

Ueber Phenopyrylium
und höhere homologe und isologe Pyryliumringe;
von *Herman Decker* und *Theodor von Fellenberg*.

(Eingelaufen am 19. Juli 1907.)

Einleitung.

1. Theoretisches.

Wenn heute eine Reihe von Verbindungen als Oxoniumverbindungen beschrieben werden, so bedarf dieser Standpunkt gewissermassen der Rechtfertigung. Seitdem nämlich die sauerstofffreien Salze des Triphenylcarbinols bekannt sind und als Carboniumverbindungen aufgefasst werden müssen, ist es zweifelhaft geworden, ob die früher beschriebenen Salze des Xanthyliums¹⁾, des Coeroxoniums²⁾ und ihrer Schwefelisologen, die des Binaphtylbioxylums und des Coerbioxylums³⁾, nicht vielleicht Carboniumverbindungen wären. Denn sie enthalten alle die Atomconfiguration, die im Diphenyl- und Triphenylcarbinol vorkommt und alle ihre Umsetzungen würden sich ebenso leicht unter der Zugrundelegung der Carboniumformel erklären lassen.

Zwei Umstände sind es gewesen, die uns veranlassten, dennoch an den Oxoniumformeln festzuhalten.

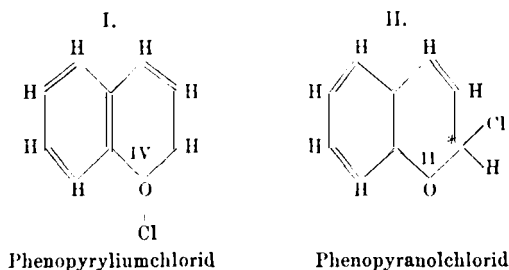
¹⁾ Bünzly und Decker, Ueber Xanthonium- und Thioxanthoniumverbindungen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2932.

²⁾ Diese Annalen **348**, 220; siehe auch Kapitel 4 dieser Abhandlung.

³⁾ Decker, Ueber conjugirte Ringsysteme, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3069.

Erstens ist es der grosse *Unterschied*, der in der *Basicität* zwischen den Triphenylcarbinolsalzen und den Derivaten des Phenylxanthenols besteht; während erstere schon in 70-procentiger Schwefelsäure nicht beständig sind und mit Salzsäure gar nicht entstehen, sind letztere noch in 10-procentiger Schwefelsäure beständig und lassen sich leicht mit Salzsäure darstellen. Ebenso sind die Coeroxonium- und Coerthioniumsalze mit verdünnter Salzsäure zu erhalten. Ueberall zeigen die Schwefel-isologen merklich basischere Eigenschaften als die Sauerstoffkörper, in Uebereinstimmung mit der bekannten Thatsache, dass Thioniumsalze beständiger sind als Oxoniumsalze.

Zweitens ist es die Darstellung der *Phenopyryliumsalze*, bei denen die Carboniumformel eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit besitzt, denn während die Oxoniumformel (I)



die Eigenschaften dieser Salze, ihre grössere Basicität und ihre Farbigkeit als durchaus verständlich erscheinen lässt, und auch warum sie die grösste Aehnlichkeit mit den Salzen des quaternären isologen Chinoliniums aufweisen, hat die Carboniumformel dieser Verbindungen das Unbequeme, dass sie uns zwingt, für das in der Formel mit einem Sternchen versehene Kohlenstoffatom basische Eigenschaften anzunehmen und zwar sehr viel stärker basische als für den Methankohlenstoff des Triphenylcarbinols. Zwischen der Structur der Triphenylcarbinolsalze und eines derartigen Körpers von der Formel II kann man nichts Gemeinsames entdecken, was den Schluss auf das analoge basische Verhalten des Kohlenstoffatoms des letzteren recht-

fertigen würde. Mit anderen Worten: würde nicht durch vorliegende Arbeit die Salznatur der hier *Phenopyrylium* genannten Verbindungen bekannt geworden sein, so würde wohl Niemand vermuthen können, dass ein Körper von der Formel II ein Salz vorstellt und gelb gefärbt ist. Nur vom Standpunkte der Oxoniumtheorie ist dieses nach der Formel I selbstverständlich und vorauszusehen; wirklich sind auch die beiden in dieser Arbeit ausgeführten Synthesen der Phenopyryliumsalze unter Anwendung der Oxoniumtheorie entworfen worden.

Ist nun aber vierwerthiger Sauerstoff für die Phenopyryliumsalze angenommen, so muss die Analogie der Eigenschaften dieser Salze mit denen des Xanthyliums, Thioxanthyliums, Coeroxoniums, Coerthioniums u. s. w. diese als höhere Glieder derselben Reihe von Ringen kennzeichnen. Wie die Phenopyryliumsalze als Isologe der Chinoliniumsalze, erscheinen also jene Reihen als Isologe der Acridinium- und Coeramidoniumsalze, eine Auffassung, die ihre vollkommene Bestätigung in dem Verhältnisse der Farbigkeit und der Basicitäten dieser drei isologen Reihen findet.

Allerdings wäre es möglich, von der unverkennbaren Zusammengehörigkeit der Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffisologen der drei Reihen ausgehend, umgekehrt in den Coeramidoniumverbindungen und in den Acridiniumverbindungen den Säurerest an das betreffende Kohlenstoffatom zu schreiben und sie alle als Carboniumverbindungen aufzufassen. Diese Annahme hat den Vortheil, einerseits den drei isologen Reihen und andererseits den Triphenylcarbinolsalzen, d. h. den wahren Carboniumverbindungen, die gleiche Structur zuzusprechen, aber sie zwingt natürlich auch zur Auffassung der Chinolinium- und Pyridiniumverbindungen als Carboniumverbindungen. Wir würden nach dieser Auffassung ein abgeschlossenes System besitzen, das zugleich mit der Verneinung des vierwerthigen Sauerstoffs und Schwefels auch auf den Gebrauch des fünfwerthigen Stickstoffs in den cyklischen Verbindungen überhaupt verzichten würde, das sich auch in Bezug auf die chemischen Reactionen

der Salze mit Erfolg vertheidigen⁴⁾ lassen und die Analogie, die in den Eigenschaften, Habitus und Verhalten aller Oniumverbindungen besteht, in verwandten Formelbildern hervorheben würde.

Doch wird durch eine weitere unvermeidliche Schlussfolgerung eine derartige Auffassung ad absurdum geführt, wenigstens so lange wir die Fesseln der Structurtheorie nicht abstreifen wollen. Zwischen den quartären Salzen des Pyridins und den quartären Salzen der aliphatischen Basen, z. B. Tetramethylammonium, besteht in Bezug auf ihre Eigenschaften und chemisches Verhalten eine derart weitgehende Aehnlichkeit, dass wir sie unmöglich zu zwei verschiedenen Körperklassen rechnen können. Wenden wir aber die abgeleitete Carboniumformel für die quaternären Salze des Pyridins auch auf das Tetramethylammoniumjodid an, und schreiben den Säurerest zum Kohlenstoff, so zerfällt unser Formelbild in zwei Moleküle. Das würde mit Worten heissen: „Die quaternären Ammoniumsalze sind molekulare Verbindungen“, wir kommen also auf den verlassenen Standpunkt zurück. Man könnte hier auch leicht, wenn man sich durch die Grenzen der Structurtheorie nicht binden lässt, Folgerungen ziehen, die dem Anschauungskreise Werner's nahe sind, und die sich auf die Natur der Ammoniumbindungen überhaupt beziehen. Dieser Weg ist auch vielleicht der richtige, um die Analogie, die zwischen all den Oniumverbindungen thatsächlich besteht, durch Formeln auszudrücken. Er führt uns aber über das Gebiet der klassischen Structurtheorie hinaus und findet in ihrer Formelsprache keine Ausdrucksmöglichkeit⁵⁾.

⁴⁾ Nicht aber was die Ursache der Basicität eines Kohlenstoffatoms anbetrifft, die in der Nähe und Anhäufung negativer Phenylreste gesucht wurde; vergl. die Carboniumformeln der Pyridin- und Chinolinsalze (siehe Formel II oben).

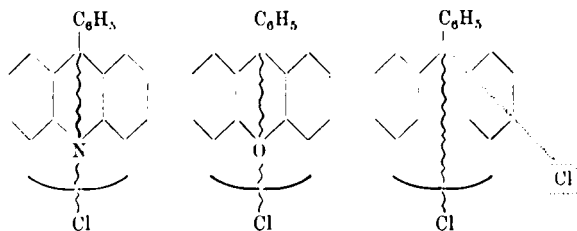
⁵⁾ Die Unzulänglichkeit der Formelsprache hat sowohl Adolf von Baeyer als auch Werner zur Einführung von neuen Zeichen geführt, welche eine besondere Art von Bindungen ausdrücken

So lange wir also in früherer Weise das Tetramethylammoniumjodid mit fünfwerthigem Stickstoff durch das alte Formelbild zum Ausdrucke bringen, müssen wir auch die Ammonium-, Oxonium- und Thioniumformeln anerkennen, wie sie bisher gebraucht worden sind, und wie ich sie auch hier anwende.

2. Ueber Oxoniumsynthesen.

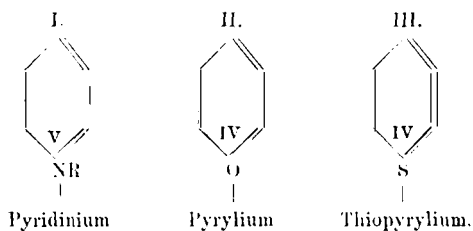
Die untersuchten Reihen enthalten alle die sauerstoff- oder schwefelhaltigen Sechsringe des *Pyryliums*⁶⁾ (I) und *Thiopyryliums* (III). Diese Ringe sind dem Benzolringe analog gebaut und dem Pyridin in seinen Salzen isolog.

sollen. Verfolgt man den oben angedeuteten Gedankenweg weiter, so kommt man zu einer Auffassung, von der aus gesehen Baeyer's und Werner's Formeln das Gleiche suchend, erscheinen. Die unverkennbare Analogie der Triphenylcarbinolsalze und der Phenylxanthyliumsalze, die mit unseren gewöhnlichen Strukturformeln nicht zum Ausdrucke gebracht werden kann, würde vielleicht hier in folgendem Bilde ihre Erklärung finden:



Man muss sich das ionisierbare Halogenatom an der Zickzackbindung ähnlich wie ein Gewicht an einer Spiralfeder hängend denken, es ragt in die zweite Sphäre (wie durch den Kreisbogen in der Formel angedeutet ist) hinaus, befindet sich aber bei den Xanthylium- und Acridiniumverbindungen auch zugleich in der Anziehungssphäre des Sauerstoff- und Stickstoffatoms. Bewegt man dieses Atom um seinen Hängepunkt um 60°, so gelangt man zur Formel von Kehrman für die Triphenylcarbinolsalze, d. h. das Chlor gelangt dann in die Sphäre des p-Kohlenstoffs.

⁶⁾ Vergl. die Tabelle.



Verbindungen, die den einfachen Pyrylium- oder Thiopyryliumring enthalten, haben wir vorläufig noch nicht darstellen können, dagegen sind die höheren complexen Ringe vertreten⁷⁾. Gleich dem Benzol- und Pyridinring zeichnet sich der Pyryliumring überall durch seine grosse Beständigkeit (aber nur in sauren Lösungen) und durch die Tendenz, sich durch Ringschliessung zu bilden, aus.

Die Oxoniumtheorie gestattet, eine Reihe von Synthesen theoretisch zu construiren, von der Voraussetzung ausgehend, dass in Gegenwart von Mineralsäuren, also z. B. in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, ein Sauerstoffatom wie ein vierwerthiges basisches Element functionirt, etwa wie die secundäre Aminogruppe, und entsprechende Condensationen unter Ringschliessungen eingeht. Die entstehenden Oxoniumsalze besitzen auch bei höherer Temperatur eine genügende Beständigkeit, um als Endproduct der Reaction aufzutreten.

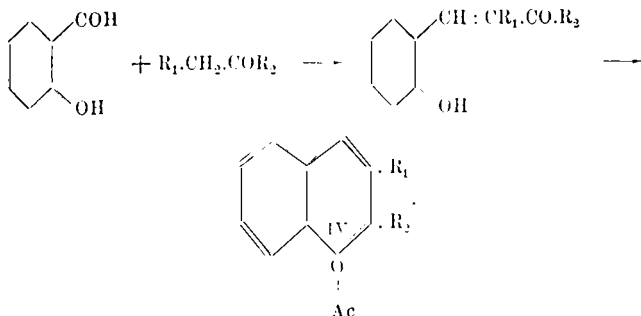
In den folgenden Kapiteln sind Beispiele zu derartigen Synthesen⁸⁾ zusammengestellt, die wir von diesem Gesichtspunkte unternommen und auch ausgeführt haben.

Im *ersten* Kapitel ist die Synthese von *Phenopyryliumderivaten*, den Sauerstoffisologen der Chinoliniumverbindungen,

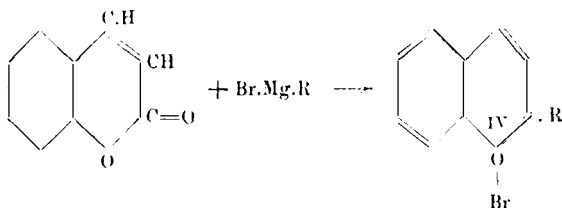
⁷⁾ Vergl. die Tabelle.

⁸⁾ Das hier mitgetheilte experimentelle Material war bereits im Sommer 1906 abgeschlossen. Obgleich es in dieser Gestalt noch manche Lücke und Ungleichmässigkeit in der Behandlung zeigt, glaub ich doch, dass es in seiner Gesamtheit einen genügenden Ueberblick über das Gebiet der stickstofffreien Oxoniumbasen gestattet, um seine Publication nicht noch weiter hinausschieben zu sollen.

durch Condensation von Salicylaldehyd mit Aldehyden und Ketonen und nachfolgender Ringschliessung, beschrieben. Diese Darstellungsweisen verlaufen glatt nach dem Schema



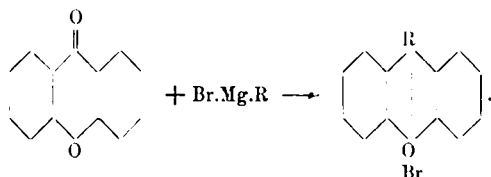
Zu den gleichen Verbindungen gelangt man durch die Einwirkung von Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogeniden auf Cumarin:



Die beiden Synthesen sind hier nur an einigen Beispielen erläutert. Es lassen sich aber durch sie eine grosse Anzahl von Derivaten, Homologen und Substitutionsproducten des neuen Ringes herstellen. Besonders die erste Synthese macht die Phenopyryliumverbindungen zu leicht zugänglichen Körpern und ist in mancher Hinsicht des Ausbaues fähig. Dieses Kapitel ist also die vorläufige Bearbeitung eines Gebietes, das noch eine reiche Ernte verspricht. Insbesondere soll die Darstellung der entsprechenden Schwefelisologen, die noch unbekannt sind, versucht werden.

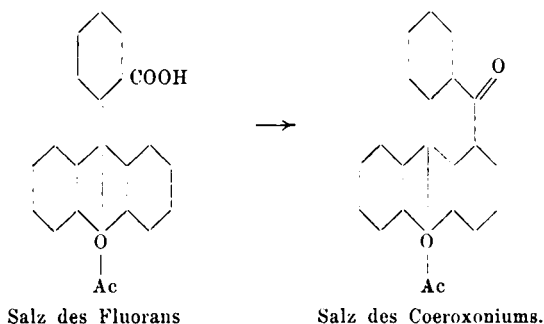
Im zweiten Kapitel sind mehrere neue Beispiele für die von Decker und Bünzly⁹⁾ früher aufgefundene Darstellung von mesosubstituirten Xanthylumderivaten angeführt:

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2932 (1904).



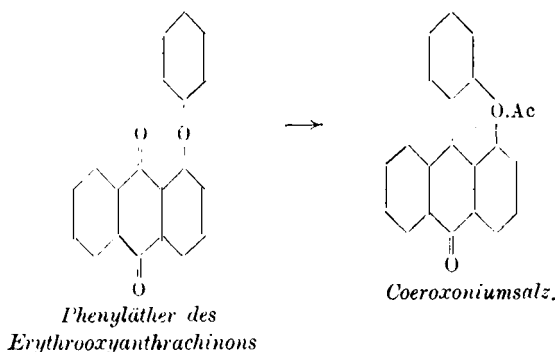
Daran anschliessend sind vom Fluoran sich ableitende Salze der *Xanthylumcarbonsäure* beschrieben und die Ursache ihrer auffallend geringen Basicität, welche eine Ausnahme in der Reihe der Oxoniumbasen zu bilden schien, zu erklären versucht.

Das dritte Kapitel bringt Versuche in der *Coeroxonium- und Coerthioniumreihe* unter Anwendung der früher mit Ferrario¹⁰⁾ gefundenen Synthese aus Fluoransalzen zur Darstellung von Dimethylcoeroxoniumsalzen:



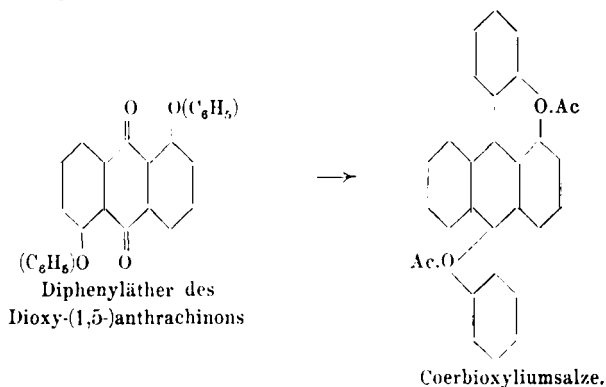
Eine andere früher¹⁰⁾ gemeinschaftlich mit Ferrario, Laube und Würsch ausgearbeitete Synthese ist ebenfalls zur Darstellung von homologen Coeroxonium- und Coerthioniumsalzen benützt worden:

¹⁰⁾ Diese Annalen **248**, 210: Decker, Ueber Coeroten.



Ausserdem sind in diesem Kapitel einige Derivate des einfachen Coeroxoniums beschrieben¹⁰⁾.

Das *vierte* Kapitel ist der weitere Ausbau der Anthrachinonaryläther- und Thioäthersynthese, welche hier zur Darstellung von hochmolekularen complexen *Dioxonium-* und *Dithioniumverbindungen* benutzt worden ist. Ein Beispiel sei durch folgende Formel gegeben:



Diese letzten interessanten Reihen sind leider nicht sehr zugänglich und ist deshalb die detaillirte Ausarbeitung nicht nach Wunsch möglich gewesen. Wir haben schliesslich auch vorläufig davon abgesehen, weil die Frage nach den springenden Bindungen in conjugirten Ringsystemen¹¹⁾, welche aus den

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3069.

Oxydations- und Reductionerscheinungen dieser Salze abgeleitet wurde, unterdessen an dem 2,6-Naphtochinon von Willstätter und an den verschiedenen complexen Anthrachinonküpenfarbstoffen von Roland Scholl eine genügende Bestätigung und ein dankbares Material gefunden hat.

Die skizzirten Oxoniumsynthesen verlaufen, sobald die richtigen Bedingungen gefunden und eingehalten werden, ausserordentlich glatt. Es ist auch anzunehmen, dass sich den beschriebenen neue Oxoniumsynthesen bald anschliessen werden. Eine Anzahl von Farbenreactionen, die Aldehyde, Ketone und Phenole mit Schwefelsäure geben und die seit langer Zeit bereits bekannt und beschrieben sind, werden ebenfalls auf derartige Oxoniumsynthesen unter Bildung von Pyryliumringen zurückzuführen sein. Verschwindet die Farbe dieser Lösungen in concentrirter Säure bei Verdünnung mit den gleichen bis doppelten Gewichte Wasser nicht, verblasst sie aber schnell oder allmählich bei einer Verdünnung mit dem 50-fachen bis 100-fachen Gewicht, so ist das Vorhandensein eines Oxoniumsalzes wahrscheinlich.

Gegenüber diesen Ausführungen hat die Frage eine Berechtigung, weshalb das Gebiet der Oxoniumverbindungen erst so spät der experimentellen Bearbeitung zugänglich geworden. Dies hatte seinen Grund darin, dass die Erkenntniss der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs in den cyklischen Verbindungen sich erst in letzter Zeit verallgemeinert hat. Zweitens ist die Isolirung der Oxoniumsalze an gewisse Vorschriften und Bedingungen geknüpft; ich möchte hier besonders die Anwendung des Eisenchlorides als Fällungsmittel hervorheben. Obgleich die Oxoniumsalze mit allen möglichen Salzen der Schwermetalle Verbindung eingehen, hat sich bis jetzt keins seiner Zugänglichkeit nach, und den Eigenschaften der entstehenden Doppelsalze wegen, ebenso praktisch zu ihrer Fällung und Isolirung erwiesen. Die Eisenchloriddoppelsalze sind meistens schwer löslich, farbig, lassen sich gut krystallisiren und sind



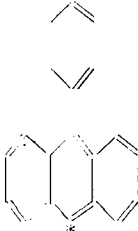
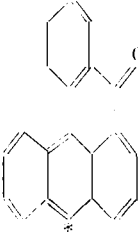
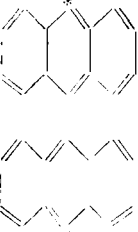
angenehm in der Analyse¹²⁾, besitzen meistens auch ziemliche scharfe Schmelzpunkte. Wir haben sie, wie aus dem experimentellen Theil zu ersehen ist, stets zur Charakterisirung benutzt und haben die oxydirenden Eigenschaften des Eisenchlorides niemals störend empfunden. Immerhin wäre es dieser Umstand, der im Falle von Amido- oder Oxyderivaten ein anderes Fällungsmittel empfehlenswerth erscheinen liesse, z. B. Quecksilberchlorid.



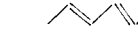
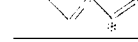
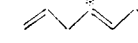
3. Ueber die Farbe der Salze in den höheren Reihen, die Porylium- oder isologe Ringe enthalten.

Die Untersuchungen haben von den einfachsten Reihen aufsteigend zu hochmolekularen complexen Ringen, die so ziemlich an der Grenze des morphologisch bekannten Gebilde liegen, hinaufgeführt. Die Farbe der entsprechenden Verbindungen vertieft sich immer mehr, und erreicht schliesslich die Stärke wirklicher Farbstoffe.

Es schien uns von Wichtigkeit, die auf Farbe bezüglichen Angaben in den verschiedenen isologen und homologen höheren Poryliumringen übersichtlich in einer Tabelle zusammenzustellen, da das hier geförderte Material eine wesentliche Ergänzung in der Kenntniss derselben bedeutet und zugleich einen Ueberblick über das ganze Gebiet, wie auch über die Nomenclatur, zu geben.

¹²⁾ Die Verbrennungen gelingen recht gut. Wir haben für die Eisen- und Chloranalyse einen gemeinsamen Weg eingeschlagen, der sich auch in anderen Fällen für die Analyse ähnlicher Eisensalze bewährt hat. Man löst etwa 0,2 g Substanz in 15 ccm Alkohol, verdünnt auf 200 ccm mit Wasser, erhitzt etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade unter Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure, um die Fällung von basischen Eisensalzen zu verhüten, filtrirt von der Base, die sich oft in Form von unlöslichen Krystallen ausgeschieden hat, ab und fällt nun in der nur noch Anorganisches enthaltenden Flüssigkeit das Eisen mit Ammoniak und in dem Filtrate das Chlor nach den üblichen Verfahren aus.

* == Ring-substituent	Oxonium-chlorid IV * O.Cl	Ammonium-chlorid V -N(CH ₃).Cl	Thionium-chlorid IV S	Kohlenwasserstoff CH
	<i>Pyrylium</i> unbekannt	<i>Pyridinium</i> farblos Jodid hellgelb	<i>Thiopyrylium</i> unbekannt	<i>Benzol</i>
	<i>Phenopyrylium</i> gelb	<i>Chinolinium</i> farblos (Jodid hellgelb)	<i>Phenothio-pyrylium</i> unbekannt	<i>Naphtalin</i>
	<i>Phenylxanthylum</i> orange fluorescirt (Jodid roth)	<i>Phenyl-acridinium</i> gelb fluoresc. (Jodid roth)	<i>Phenyl-thio-xantylum</i> roth fluoresc. (Jodid schwarz-roth)	<i>Phenyl-anthracen</i> fluoresc.
	<i>Coeroxonium</i> roth (Jodid schwarz-violett)	<i>Coeramido-nium</i> rothorange (Jodid schwarz-roth)	<i>Coer-thionium</i> violett (Jodid schwarz)	<i>Naphtanthron</i> unbekannt
	<i>Bixanthylum</i> (Werner) gelb	<i>Biacridinium</i> hochgelb	<i>Bithioxanthylum</i> unbekannt	<i>9,9-Dianthracen</i>

* = Ring-substituent	Oxonium-chlorid IV * O.Cl	Ammonium-chlorid V * N(CH ₃) ₃ .Cl	Thionium-chlorid * S	Kohlenwasserstoff * CH
	<i>Coerbioxylium</i>	<i>Coerbiamidinium</i>	<i>Coerbithylium</i>	unbekannt
	grün	blau	grün	Bianthracylen oder
	(Jodid [schwarz])	(Jodid [schwarz])	(Jodid schwarz)	Coeranthren
	<i>Binaphtylenbioxylium</i>			<i>Anthranthren</i>
	blau	unbekannt	unbekannt	unbekannt

Betrachtet man die Tabelle, so ist eine erste Regelmässigkeit in den horizontalen Reihen, welche die isologen Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen nebeneinander enthalten, zu bemerken, nämlich die zunehmende Vertiefung der Farbe, der Oxoniumverbindungen¹³⁾ gegenüber den Ammoniumverbindungen und den Thioniumverbindungen gegenüber ersteren: eine Regelmässigkeit, die in den Reihen der Phenazonium-, Azothionium- und Azoxoniumverbindungen wiederkehrt.

Betrachtet man die verticalen Reihen, so sieht man hier auch eine regelmässige Verstärkung und Vertiefung der Farbe mit der Anhäufung der Ringe Hand in Hand gehen. In der Reihe der Coeroxoniumverbindungen wirkt ausserdem die Ketongruppe farbverstärkend und die entsprechenden Salze haben schon die Farbstärke von wirklichen Farbstoffen.

¹³⁾ Die Salze sind als Chloride angeführt. Betreffs der Farbe der Jodide vergleiche H. Decker, Ueber ionisierbare Chromophore, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2938.

Die Verkuppelung der Ringe, wie sie in dem Coerbioxylium (und folgenden Ringen) auftritt, bedingt ein besonders intensives Hervortreten der Farbe. Dieser Effect wird im hohen Grade durch die *Verschweissung*¹⁴⁾ der Ringe gleichzeitig durch mehrere Bindungen hervorgerufen, wie das aus dem Vergleiche der grünen Coerbioxylium- mit den gelben Bixanthyliumsalzen hervorgeht. Diese unterscheidet sich von jenen nur durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen. Das Binaphtylenbioxylium, bei dem zwei Xanthyliumringe durch *drei* Bindungen verschweisst sind, zeigt im Verhältnisse zu seiner Kohlenstoffzahl eine äusserst intensive Farbe (Indigoblau).

Diese hier kaum angedeuteten Verhältnisse bei den mehrkernigen complexen Ringen finden ihr Gegenstück in den hochmolekularen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Auch dort scheint nicht die Anzahl der im Molekül stehenden Anthracenkerne, sondern ihre compacte Lagerung an einander, ihre *Verschweissung*, die Vertiefung der Farbe zu bedingen. Natürlich sind die hier angeführten einfachsten Körper sogenannte Chromogene, d. h. die Muttersubstanzen von viel intensiveren wirklichen Farbstoffen¹⁵⁾, welche letzteren erst durch den Eintritt von Amido- und Oxygruppen u. s. w. entstehen.

Es würde uns viel zu weit führen, hier die einzelnen bekannten Fälle auch nur anzuführen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass bereits die Oxyderivate in der Chinoliniumreihe, wo die einfachen Salze ja farblos sind, farbige Körper sind und dass die Oxyderivate in der Phenopyryliumreihe, wie aus den Untersuchungen von Bülow hervorgeht, bereits rothe Farbstoffe sind. Die Dioxyderivate des Xanthyliums sind intensiv roth. Die Oxyderivate des Phenylxanthyliums sind Farbstoffe

¹⁴⁾ Von zwei Körpern mit der gleichen Anzahl Atomen im Skelett wird stets derjenige die tiefere Farbe aufweisen, der mehr Ringe, also weniger Wasserstoff enthält.

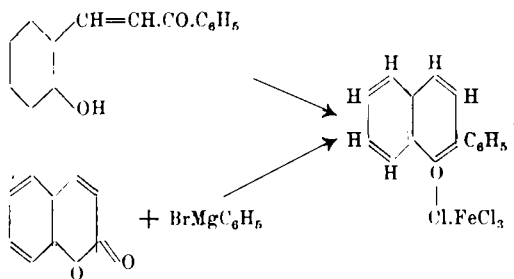
¹⁵⁾ Theilweise von technischer Bedeutung wie Rhodamin, Fluorescein, Coerulein, Pyrouin.

der Fluoresceingruppe. Ein Polyoxyderivat aus der Coer-
oxoniumgruppe ist der grüne Farbstoff Coerulein.

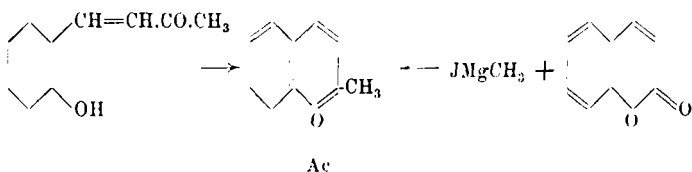
Kapitel I.

Phenopyryliumreihe.

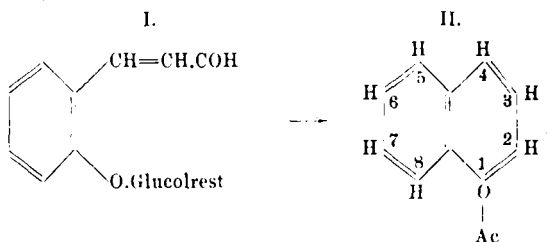
Die ersten Anzeigen von der Existenz der Phenopyrylium-
salze traten uns bei der Verarbeitung des Einwirkungsproductes
von Bromphenylmagnesium auf Cumarin in Form eines krystal-
linischen Niederschlags, den der Salzsäureauszug mit Eisen-
chlorid gab, entgegen. Es gehörte aber eine Abänderung des
gewöhnlichen Verfahrens bei der Grignard'schen Synthese
dazu, um auf diesem Wege zur Analyse genügende Mengen
des Doppelsalzes zu erhalten. Das Grignard'sche Reagens
musste tropfenweise in einen Ueberschuss der Cumarinlösung
hineingebracht werden. Als nun die Analysen gezeigt hatten,
dass der gesuchte Körper auch wirklich vorlag, haben wir
eine zweite Synthese aus Oxybenzalacetophenon ausgeführt und
auf diesem Wege eine Methode gefunden, nach der man in
kurzer Zeit beliebige Mengen von Phenopyryliumsalzen her-
stellen kann:



Darauf wurde die Synthese der Methyl-o-phenopyrylium-
salze sowohl aus dem Methyl-o-cumarketon als auch aus dem
Cumarin mit Methylmagnesiumjodid ausgeführt:



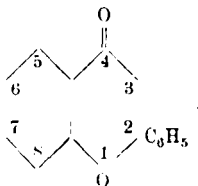
Schliesslich condensirten wir das Gluco-o-cumaraldehyd (I) und gelangten so zu den Salzen des einfachsten Phenopyryliums¹⁶⁾ (II):



Damit war endlich die Muttersubstanz der verschiedenen natürlichen und synthetischen Farbstoffe der Flavonreihe, die das Arbeitsgebiet v. Kostanecki's sind, aufgefunden worden.

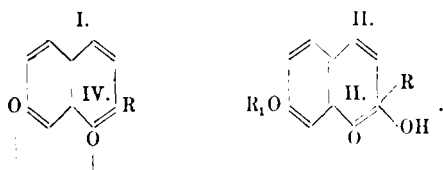
Noch näher unserem Phenopyrylium stehen die Salze der „Benzopyranole“ von Bülow, die bei der Condensation von 1,3-Diketonen mit mehrfach hydroxylierten Phenolen in grosser Zahl dargestellt worden sind. Es fehlt hier an Raum, auf die Constitutionen der einzelnen Verbindungen einzugehen, doch soviel muss gesagt werden: diese Salze sind ihrer Bildung und Beschreibung nach einfach die Substitutionsproducte der hier

¹⁶⁾ Zur Numerirung des Ringes wollen wir die in der isologen Chino-
linreihe gebräuchliche Zahlenstellung verwenden. Flavon,



wäre nach dieser Nomenclatur Phenyl-(2-)phenopyron-(4).

beschriebenen Phenopyryliumsalze. Was die Basen anbetrifft, ist ihre Constitution, falls man nicht eine chromophore Phenol-betaïnbildung (Formel I) zwischen der Hydroxylgruppe und dem vierwertigen Sauerstoff annehmen will, ebenso wie in der Chinolinreihe zu deuten, nämlich durch Annahme der Wanderung des Hydroxyls in Stellung 2 (und nicht in Stellung 4). Entsprechend der Bildung der Chinolanole (2) und Pyridanoole (2)¹⁷⁾ werden sich hier *Phenopyranole* (2) (Formel II) bilden. Die Spaltungsproducte mit Alkali stehen mit diesen neuen Formeln in bestem Einklange.



Bei dieser Auffassung fällt auch die unwahrscheinliche Formel eines α -Lactons, zu der Bülow¹⁸⁾ in einem Falle geleitet worden ist, weg. Der betreffende Körper ist vielleicht das γ -Lacton einer Benzoyloxy(7)-phenyl(2)-phenopyranol(2)-carbonsäure (4). Neuerdings scheint Gault¹⁹⁾ aus Salicylaldehyd und Oxalessigester auch ein Phenopyryliumsalz gewonnen zu haben, dem er allerdings eine andere Formel giebt. Was die Verbindungen aus der einfachen Pyryliumreihe anbetrifft, welche derselbe Forscher dargestellt haben will und denen diese Fähigkeit, Salze zu bilden, abgeht, so spricht letzterer Umstand eher dafür, dass die angenommene Structur

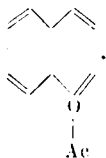
¹⁷⁾ Es ist dem Einen von uns trotz der grossen Zahl von Chinolonen-(2), die aus den Chinolinjodmethylenen dargestellt worden sind, weder in der Pyridin- noch in der Chinolinreihe gelungen, 4-Derivate zu beobachten. Das Phenyl-(2)-phenopyron-(4) (Flavon) (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1949) als Oxydationsproduct würde ja für die (4-Stellung) der Hydroxylgruppe sprechen. Doch ist zu berücksichtigen, dass die Oxydation in saurer Lösung ausgeführt wurde.

¹⁸⁾ Bülow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1949.

¹⁹⁾ Gault, Bulletins **36**, 1273 (1906).

von Pyraanderivaten diesen Körpern, entgegen der Auffassung ihres Entdeckers, nicht zukommt. Knoevenagel²⁰⁾ hat aus dem Condensationsproducte von Salicylaldehyd und substituirtem Acetylaceton mit Salzsäure eine gelbe Lösung erhalten, die ohne Zweifel ein Substitutionsproduct des Phenopyryliumchlorids enthielt.

4. Salze des Phenopyryliums,



Salicin geht durch Oxydation mit Salpetersäure, nach Schiff (diese Annalen 154, 19), in Helicin über. Dieses reagiert, nach Tiemann und Kees (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1958), mit Acetaldehyd unter Bildung von Gluco-o-cumarylaldehyd.

Frisch dargestellter, womöglich noch feuchter, oder aber fein pulverisirter Gluco-o-cumarylaldehyd wird einige Zeit mit concentrirter Salzsäure erhitzt; heftige Kohlendioxydentwicklung und Schaumbildung tritt ein. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen 15-procentiger Salzsäure, kühlt ab und filtrirt von einem ausgeschiedenen, schwarzen Körper ab. Die Lösung enthält nun das leicht lösliche *Phenopyryliumchlorid*.

Das *Eisenchloriddoppelsalz* wird aus dieser Lösung mit festem Eisenchlorid ausgefällt und als gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 199° (corrigirt) erhalten. In Salzsäure ist es sehr schwer löslich, etwas leichter in Eisessig.

Die Analyse wurde, nach dem Trocknen bis zu constantem Gewicht im Exsiccator, ausgeführt.

0,1994 g gaben 0,2395 CO₂ und 0,0421 H₂O.

0,2052 g „ 0,0496 Fe₂O₃ und 0,3503 AgCl.

²⁰⁾ Knoevenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 4499.

	Berechnet für $C_9H_7OClFeCl_3$	Gefunden
C	32,84	32,76
H	2,15	2,36
Cl	43,12	42,21
Fe	17,03	16,92

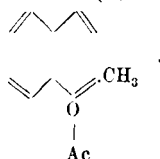
Wird das Eisensalz in wenig Aceton gelöst, mit viel Wasser versetzt und erhitzt (wie es zur Bestimmung des Eisens und Chlors geschieht), so riecht diese Lösung intensiv nach Fenchel. Das entsprechende Methylderivat liefert bei dieser Behandlung einen ähnlichen, jedoch nicht definirbaren Geruch.

Das *Goldchloriddoppelsalz* fällt aus der Oxoniumchloridlösung in bräunlichgelben, mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 198—200° (corrigirt) aus. Nach dem Trocknen im Exsiccator bis zu constantem Gewicht wird es analysirt.

0,1455 g gaben 0,1210 CO_2 , 0,0206 H_2O und 0,0613 Au.

	Berechnet für $C_9H_7OCl(AuCl_3)$	Gefunden
C	23,01	22,67
H	1,50	1,58
Au	42,02	42,10

5. Salze des Methyl(2)-phenopyryliums,



Als Ausgangsproduct dient Methyl-o-cumarketon, welches nach Harries (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3180) durch Condensation von Salicylaldehyd mit Aceton dargestellt wird. Derselbe wird mit concentrirter Salzsäure einige Minuten gekocht, mit 15-procentiger Salzsäure zur Hälfte verdünnt, von einem ausgeschiedenen rothen Farbstoff abfiltrirt und das Filtrat mit festem Eisenchlorid fractionirt gefällt. Zuerst fallen dunkel gefärbte, harzige Verunreinigungen aus und bei weiterem Zu-

satzte erhält man das *Eisenchloriddoppelsalz* in hellgelben, kleinen Nadelchen vom Schmelzp. 118—119° (corrigirt).

0,1605 g gaben 0,2061 CO₂ und 0,0379 H₂O.

0,1534 g „ 0,2453 AgCl.

0,1790 g „ 0,0419 Fe₂O₃.

	Berechnet für C ₁₀ H ₉ OCIFeCl ₃	Gefunden
C	35,00	35,02
H	2,65	2,64
Cl	41,36	39,54
Fe	16,33	16,39

Das *Cadmiumbromiddoppelsalz* wird als gelbes Krystallpulver aus einer Oxoniumbromidlösung erhalten.

0,1759 g gaben 0,1674 CO₂ und 0,0350 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₉ OBr.CdBr ₂	Gefunden
C	24,14	25,95
H	1,82	2,23

Die Carbinolbase, die man mit Wasser oder Alkalien aus den Methylphenopyryliumsalzlösungen erhält, ist äusserst leicht veränderlich und geht leicht in einen Farbstoff über. Dies darf nicht befremden, denn in der isologen Chinaldinreihe liegen die Verhältnisse ganz ähnlich und aus den quaternären Chinaldinsalzen hat man bis heute noch keine einheitliche Base mit Sicherheit isoliren können. Auch die Farbstoffbildung (Cyanine) findet dort mit derselben Leichtigkeit statt.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Cumarin.

In eine erwärmte Lösung von Cumarin in getrocknetem Benzol wird $\frac{1}{2}$ Mol. Methylmagnesiumjodid tropfenweise einfließen gelassen; eine ölige Schicht scheidet sich ab. Nach Abdestilliren des Lösungsmittels im Marienbade bleibt eine gelbe Masse zurück, die mit 15-procentiger Salzsäure geschüttelt wird, wobei sie zum Teil in Lösung geht. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit festem Eisenchlorid krystallisiren grünlichbraune Nadelchen von metallischem Schiller aus. Nach Umkrystallisiren aus Eisessig und Salzsäure schmelzen dieselben

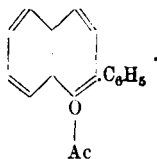
bei 56—60°. Die qualitative Analyse zeigt, dass hier ein Jodid vorliegt. Dasselbe ist nicht beständig und verliert constant Jod. Nach 24-stündigem Stehen über Natron und rothem Phosphor wurden folgende Zahlen erhalten:

0,1646 g gaben 0,2565 CO₂ und 0,0546 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₉ OJ	
C	44,13	42,50
H	3,34	3,71

Der Körper wurde noch eine Woche lang im selben Exsiccator gelassen und wieder analysirt. Der Schmelzpunkt stieg inzwischen auf 68—70° und die Analyse ergab ein Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes um 6 pC. Wird das Salz mit Wasser und etwas schwefliger Säure gekocht, so geht es theilweise in Lösung und nach dem Erkalten krystallisirt Cumarin aus. Ein ähnliches Verhalten der Chinaldinderivate hat der Eine von uns mit Remfry bei dem Nitrochinaldinjodmethylat constatirt, welches unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln in Nitromethylchinolone überging. Die aus dem Methylcumar-keton gewonnene Oxonium-Chloridlösung geht durch Zusatz von Jodkalium in ein Salz von den gleichen Eigenschaften über. Da uns einerseits die Synthese aus Cumarin gegenüber der anderen nur Nachtheile bot und andererseits der Verlauf der Grignard'schen Reaction an dem gleich im Folgenden beschriebenen Beispiele genügend aufgeklärt erschien, haben wir diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

6. Derivate des Phenyl(2)-phenopyryliums,



Darstellung aus Oxy(2)-benzalacetophenon. Oxybenzalacetophenon wird nach Bablich und Kostanecki (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 233) durch Condensation von Salicylaldehyd mit

Acetophenon dargestellt. Es condensirt sich zu Phenylphenopyryliumchlorid sowohl durch Sättigen der ätherischen oder alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas, als auch durch einfaches Erhitzen mit concentrirter Salzsäure mit oder ohne Eisessigzusatz. Wir haben uns aber in diesem Falle nicht begnügt, die Existenz des Oxoniumchlorides in Lösung durch die Fällung einer Anzahl weiter unten beschriebener Doppelsalze zu constatiren, sondern auch das einfache *Chlorid* in Substanz dargestellt.

Chlorid, $C_{15}H_{11}O.Cl$. Oxybenzalacetophenon (gut getrocknetes) wird in über Natrium getrocknetem Aether gelöst und in die Lösung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Erkalten krystallisirt das Chlorid in hellgelben, glitzernden Blättchen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei $69-70^{\circ}$ (corrigirt), wenn einige Krystalle der Lösung entnommen, auf Thon gepresst, sogleich ins Schmelzröhrchen gebracht und rasch erhitzt werden. Der Körper ist hygroskopisch; überlässt man ihn sich selbst an der Luft, so beginnt er schon nach einigen Secunden in Folge von Wasseranziehung und Zersetzung zu sintern, deshalb wurde von einer Analyse abgesehen.

Um die Geschwindigkeit der Condensation mit Salzsäuregas auch in der Kälte festzustellen, wurden 5 g Oxybenzalacetophenon in 25—30 ccm Alkohol gelöst und unter Kühlung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Beim Verdünnen mit Wasser und Zusetzen von Natronlauge tritt die orangerothe Färbung des Oxybenzalacetophenonnatriumsalzes in geringem Maasse auf, ohne dass jedoch mit Säure ein Niederschlag dieses Körpers entsteht. Bis auf Spuren ist also das Ausgangsmaterial in etwa zehn Minuten verändert worden.

Aus der so gewonnenen alkoholisch salzsauren Lösung in frischem Zustande können Phenylphenopyryliumdoppelsalze dargestellt werden. Die Lösung verändert sich jedoch ziemlich rasch beim Stehen, so dass die Salze schon am nächsten Tage unrein ausfallen.

Eine bessere Darstellung der Salze ist folgende: Oxybenzalacetophenon wird in wenig rauchender Salzsäure unter

Zusatz von $\frac{1}{5}$ des Volumens Eisessig gelöst und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Darauf wird das Metallchlorid in Ueberschuss fest oder in concentrirter Lösung zugefügt. Das Doppelsalz fällt als dicker Krystallbrei aus, welcher sich in der Kälte noch bedeutend vermehrt.

Das *Eisenchloriddoppelsalz*. Dieses am leichtesten zu erhaltende Salz kann auch folgendermassen dargestellt werden: Oxybenzalacetophenon wird in Alkohol gelöst, in die Lösung viel festes Eisenchlorid eingetragen, auf dem Wasserbade erhitzt und unter allmählicher Kühlung Salzsäuregas eingeleitet, bis die Lösung in der Kälte damit gesättigt ist. Ein dicker Brei des Doppelsalzes fällt aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig zeigt dasselbe den Schmelzp. $125-129^{\circ}$ (corrigirt).

Ein Teil wird bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknet und verbrannt.

0,2003 g gaben 0,3274 CO_2 und 0,0542 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OCl.FeCl}_3$	Gefunden
C	44,46	44,57
H	2,74	3,03

Das *Goldchloriddoppelsalz* bildet braungelbe Kryställchen, die nach vorhergehendem Sintern bei $200-202^{\circ}$ schmelzen. Der Körper wird bis zu constantem Gewicht im Exsiccator getrocknet und analysirt.

0,1657 g gaben 0,1912 CO_2 , 0,0355 H_2O und 0,0599 Au.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OCl.AuCl}_3$	Gefunden
C	32,96	31,47
H	2,03	2,40
Au	36,11	36,15

Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* bildet braungelbe Nadeln vom Schmelzp. $183-185^{\circ}$

Das *Cadmiumbromiddoppelsalz*, aus einer bromwasserstoffsauren Lösung des Phenylphenopyryliums gefällt, bildet braun-

gelbe Nadelchen, die nach vorhergehendem Sintern bei 190° bis 192° schmelzen.

0,1932 g gaben 0,1758 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{11}OBr.CdBr_2$	
Br	42,91	39,78

Das *Perbromid*, $C_{15}H_{11}OBr.(Br_2)$, ist äusserst schwerlöslich und fällt aus sehr verdünnten Lösungen aus. Es wird dargestellt durch Lösen von Oxybenzalacetophenon in concentrirter Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Eisessig und Versetzen der Lösung mit Brom. Das feinkrystallisirte, orangeroth gefärbte Product schmilzt bei 122° (corrigirt). Es wird über festem Natronhydrat bis zum constanten Gewicht getrocknet und analysirt.

0,2575 g gaben 0,3751 CO_2 und 0,0556 H_2O .

0,2002 g „ 0,2495 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{11}OBr(Br_2)$	
C	40,27	39,73
H	2,48	2,42
Br	53,67	53,04

Das *Perjodid*, dem aller Wahrscheinlichkeit nach die entsprechende Formel $C_{15}H_{11}OJ(J_2)$ zukommt, wird durch Füllen mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure und Verdünnen mit Salzsäure dargestellt. Es besitzt die Farbe des rothen Phosphors, riecht nach Jod und schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 147—148°.

0,1322 g gaben 0,1557 CO_2 und 0,0254 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{11}OJ.(J_2)$	
C	30,63	32,12
H	1,89	2,15

Das *Jodid* erhält man als orangerothe Kryställchen, wenn man eine concentrirte Lösung von Chlorid in Eisessig mit Jodkalium in der Wärme versetzt, nach dem Erkalten. Es

ist etwas tiefer gefärbt als das Jodmethylat des α -Phenylchinolins, welches gelb ist. Es ist ziemlich leicht löslich.

Phenylphenopyryliumsalze aus Cumarin. Eine erwärmte Lösung von 10 g Cumarin in 60 ccm Aether wird unter Anwendung von Druckluft tropfenweise mit $\frac{1}{2}$ Mol. einer ätherischen Lösung von Magnesiumbrombenzol versetzt. Jeder Tropfen erzeugt sofort einen gelben Niederschlag, die Lösung geräth in heftiges Sieden. Zum Schlusse wird der Aether im Wasserbade abdestillirt, wobei das gelbe Product zu einer dickflüssigen, orange gefärbten Masse zusammenschmilzt. Dieselbe wird mit viel Wasser geschüttelt, abfiltrirt und so das Magnesium zum grossen Theile entfernt. Der Rückstand wird mit 35 ccm rauchender HCl unter Erhitzen kräftig geschüttelt und nach dem Erkalten vom harzigen Rückstande, der zum Theil aus unverändertem Cumarin besteht, abfiltrirt. Die so erhaltene salzsaure Lösung wird mit etwas Eisessig geklärt und mit festem Eisenchlorid in grossen Ueberschuss versetzt.

Das *Phenyl(2)-phenopyryliumchlorideisenchloriddoppelsalz* fällt in glänzenden, gelben Nadeln aus; umkrystallisirt aus Eisessig schmelzen dieselben nach vorhergehendem Sintern bei 126—128° (corrigirt). Das Salz ist in jeder Beziehung mit dem aus Salicylaldehyd dargestellten und oben beschriebenen identisch. Das Präparat wurde im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet und analysirt.

0,1684 g gaben 0,2728 CO₂ und 0,0438 H₂O.

0,1954 g „ 0,0386 Fe₂O₃.

0,1800 g „ 0,2544 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₁ OCl ₂ ·FeCl ₃	
C	44,46	44,18
H	2,74	2,91
Fe	13,81	13,82
Cl	35,04	35,08

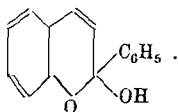
Auf analoge Weise wird das *Phenylphenopyryliumchlorid-quecksilberchlorid* in langen, bräunlichgelben Nadeln vom

Schmelzp. 183—185° erhalten. Auch dieses Salz ist dem nach der anderen Synthese dargestellten identisch.

Ueber ein in Salzsäure unlösliches, höher schmelzendes Nebenproduct dieser Reaction, das ebenfalls aus Cumarin entsteht und die Analysen auf ein Diphenylpyran stimmen, wird später berichtet werden.

J. Houben²¹⁾ hat die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf Cumarin bereits untersucht und erhielt unter anderen Versuchsbedingungen abweichende Resultate. Wir sind übereingekommen, die verschiedenen Producte gemeinsam zu studiren, um ihre Beziehungen unter einander aufzuklären.

Phenyl(2)-phenopyranol(2) (Carbinolbase des Oxoniumsalzes),



Die direct bei der Synthese erhaltene alkoholische Lösung des Chlorides wird in viel Wasser gegossen und mit Natronlauge etwas abgestumpft. Ein grünlichbrauner, krystallinischer Körper fällt aus. Derselbe wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst, durch Ausschütteln mit etwas Benzol gewisse Verunreinigungen entfernt und mit festem Eisenchlorid das Doppelsalz ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig zeigt es den richtigen Schmelzpunkt. Dadurch ist der Beweis geliefert, dass die Carbinolbase in dem Niederschlage vorhanden war. Es gelingt jedoch nicht, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, da sie zu veränderlich ist. Auch bei dem isologen, zu diesem Zwecke dargestellten Phenyl(2)-chinolinjodmethylat konnte der Eine von uns das entsprechende Chinolanol nicht im analysenreinen Zustande erhalten.

Beim Kochen einer sehr kleinen Probe von Quecksilberchloriddoppelsalz mit Wasser ging es in Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich die Base in ziemlich reinem Zustande

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 489, 502.

ab; sie giebt ohne Weiteres ein Eisensalz von reiner Farbe und richtigem Schmelzpunkt. Wird der Versuch jedoch mit einer etwas grösseren Menge (2 g) Quecksilbersalz angestellt, so wird nur ein harziges Product erhalten, da offenbar das Anwärmen der Lösung zu lange dauert.

Wird das in ätherischer Lösung dargestellte Phenyl(2)-phenopyryliumchlorid mit NH_3 übergossen, mit Wasser ausgewaschen und das so erhaltene dickflüssige und gefärbte Product im Schiffchen bei 130° getrocknet und verbrannt, so erhält man auf das Phenylphenopyranol stimmende Zahlen.

0,1247 g gaben 0,3658 CO_2 und 0,0585 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$	
C	80,36	80,01
H	5,40	5,25

Kapitel II.

Xanthylumreihe.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Xanthon führte Bünzly²²⁾ und Decker zu den (9)-Phenylxanthylum-salzen. Diese Synthese ist später durch v. Fellenberg²³⁾ für die Darstellung von (9)-Methyl- und (9)-Benzylderivaten angewandt worden.

Hier haben wir (9)-Tolylderivate aus Xanthon und o-Bromtoluol erhalten und zweitens aus zwei isomeren Methoxylxanthonen und Brombenzol isomere Methoxylphenylxanthylum-salze dargestellt. Weiter sind zwei Eisendoppelsalze von Fluoran und Dimethylfluoran beschrieben, die zum Vergleiche mit den übrigen Oxoniumdoppelsalzen dargestellt wurden. Unseren heutigen Anschauungen nach sind es Salze der Xanthylumcarbonsäure. Derartige Salze sind ja der Ausgangspunkt einer Betrachtung

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2932.

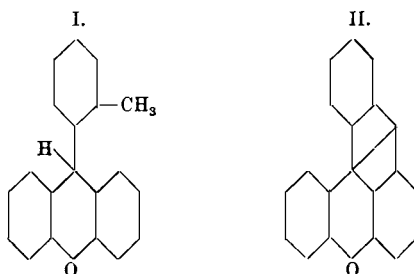
²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2494.

gewesen, von der aus Hewitt die Anwesenheit des vierwerthigen Sauerstoffes in den Xanthylumverbindungen zuerst erkannte und formulirte, und so den Grundstein zu der hier befolgten Theorie legte.

7. Derivate des o-Tolylxanthens (Formel I);

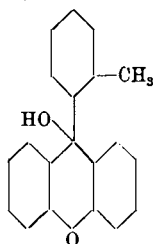
mitbearbeitet von *Fritz Dinner*.

Es sollte die Synthese des Coeroxens (Formel II) von einem o-Tolylxanthen ausgehend versucht werden,



analog der Synthese des Anthracens aus o-Benzyltoluol. Die vorläufigen Versuche, das Xanthen oder die Carbinolbase durch Erhitzen oder Durchleiten durch ein erhitztes Rohr zu erhalten, haben noch keine deutlichen Resultate ergeben. Im Folgenden sind nun die bei dieser Gelegenheit aus Xanthon und Magnesiumbromtoluol gewonnenen Verbindungen beschrieben worden.

o-Tolylxanthanol-(9) (Carbinolbase des Tolylxanthyliums),



o-Bromtoluol, aus o-Toluidin dargestellt, wird in die Magnesiumverbindung, was unter stürmischer Reaction sich voll-

zieht, verwandelt, und auf diese Xanthone einwirken gelassen. Das normale Product der Reaction wird nach dem Abdestilliren des zur Lösung gebrauchten Aethers und Benzols durch Auflösen der Reactionsmasse in Eisessig und Versetzen mit wenig Salzsäure und viel festem Eisenchlorid als Eisendoppelsalz der Oxoniumbase in Form einer krystallinischen, olivbraunen Masse isolirt.

Dieselbe kann durch Waschen mit warmem Eisessig gereinigt und dann durch Lösen in wenig Aceton und Fällen mit der sechsfachen Menge Wasser daraus die Carbinolbase gewonnen werden. Aus Benzol krystallisirt die Base in feinen, farblosen Nadelchen, die sich zu warzenförmigen Aggregaten vereinigen. Die Krystalle enthalten $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol, das bei 110° fortgeht, um undurchsichtige Pseudokrystalle vom Schmelzpunkt $150,5^{\circ}$ zu hinterlassen.

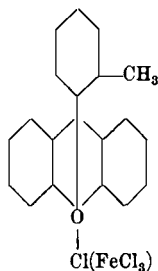
1,0224 g verlieren, bei 110° bis zum constanten Gewicht erhitzt, 0,1289 g Benzol.

Berechnet für		Gefunden
$C_{20}H_{16}O_2 + \frac{1}{2}C_6H_6$ oder $C_{23}H_{19}O_2$		
$\frac{1}{2}C_6H_6$	11,93	12,51

0,1818 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,5569 CO_2 und 0,0938 H_2O .

Berechnet für		Gefunden
$C_{20}H_{16}O_2$		
C	83,30	83,54
H	5,60	5,77

Eisendoppelsalz des o-Tolylxanthyliums,



Dieses Salz erhält man analysenrein, wenn man das oben be-

schriebene Rohsalz fortgesetzt mit warmem Eisessig digerirt, in Form eines gelben, krystallinischen Pulvers. Es schmilzt bei 208—209°. Aus Eisessig unter Zusatz von etwas Eisenchlorid lässt es sich zu feinglänzenden, gelbbraunen Nadelchen vom gleichen Schmelzpunkt umkrystallisiren. In seinen Eigenschaften gleicht es durchaus dem früher von Bünzly und Decker beschriebenen Eisendoppelsalz des Phenylxanthyliums.

0,1824 g gaben 0,3418 CO₂ und 0,0531 H₂O.

0,2229 g „ 0,0383 Fe₂O₃ und 0,2706 AgCl.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₅ OCl(FeCl ₃)	Gefunden
C	51,18	51,12
H	3,22	3,26
Fe	11,94	12,03
Cl	30,24	30,03

Nebenproducte der Grignard'schen Reaction.

Das o-Tolylxanthenol scheint nicht die einzige Substanz zu sein, welche bei dieser Synthese sich bildet. Zieht man das Rohproduct der Grignard'schen Reaction mit Petroläther aus, so erhält man aus diesem einen Körper vom Schmelzp. 162°, der sich durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether nicht verändert. Sowohl der Schmelzpunkt als auch der Umstand, dass der Körper mit Benzol keine Krystallverbindung eingeht, sondern daraus ohne Veränderung in grossen Tafeln krystallisirt, lassen mit Sicherheit erkennen, dass es sich hier nicht etwa um o-Tolylxanthenol handeln kann.

Zwei Analysen, die wir machten, stimmen gut mit einander überein, aber die Formel und Constitution können nur weitere Untersuchungen entscheiden.

0,1813 g gaben 0,5589 CO₂ und 0,0944 H₂O.

0,1517 g „ 0,4686 CO₂ „ 0,0788 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₂₃ H ₁₉ O ₂	C ₂₃ H ₂₀ O ₂	I.	II.
C	84,37	84,18	84,07	84,24
H	5,85	6,10	5,82	5,81

In den Mutterlaugen findet man noch glitzernde Blättchen einer Verbindung vom Schmelzp. 170°.

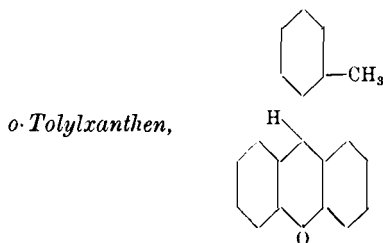
Ausserdem findet sich in dem Rohproducte der Grignard'schen Reaction ein hochschmelzender *Kohlenwasserstoff*, dessen Bildung ebenfalls

zur eingehenden Untersuchung auffordert. Man erhält ihn, wenn man das Rohproduct in Eisessig umkrystallisirt, als weniger löslichen Theil. Es muss jedoch in recht concentrirten Lösungen gearbeitet werden. Er scheidet sich in schönen Krystallen vom Schmelzp. 214° aus. In Benzol ist er sehr löslich und wird deshalb aus Alkohol krystallisirt.

0,1352 g gaben 0,4599 CO_2 und 0,0822 H_2O .

	Berechnet für			Gefunden
	$(\text{C}_{14}\text{H}_{14})_n$	$(\text{C}_9\text{H}_8)_n$	$(\text{C}_{14}\text{H}_{13})_n$	
C	92,30	93,06	92,70	92,70
H	7,77	6,95	7,20	6,80

Danach scheint dieses Product am wahrscheinlichsten durch Zusammentreten von vier Bromtoluolresten entstanden zu sein unter Austritt von zwei At. Brom und zwei Mol. Bromwasserstoffsäure.



Das Tolyloxanthenol lässt sich leicht in kochender Essigsäureanhydridlösung mittelst Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor reduciren. Beim Erkalten krystallisirt das Xanthen in Nadeln aus und wird aus Alkohol dreimal bis zum constanten Schmelzp. 119° umkrystallisirt. Farblose Nadelchen.

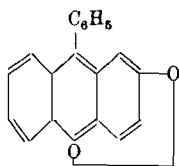
0,1604 g gaben 0,5213 CO_2 und 0,0850 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}$	
C	88,20	88,64
H	5,93	5,93

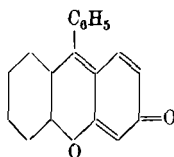
In Schwefelsäure löst es sich in der Kälte kaum auf, in der Wärme findet Lösung unter Färbung und Entstehung des Oxoniumsalzes statt, genau wie bei dem früher von uns untersuchten Benzylxanthen.

8. **Methoxyl-phenyl(9)-xanthyliumsalze;**von *Fritz Dinner*.

Diese Verbindungen sind dargestellt worden, um der Frage nach der Constitution der Fluoresceine näher zu kommen. Sollten nämlich *beide* Verseifungsproducte, die an Stelle von Methoxyl Hydroxyl enthalten, durch Verlust von Wasser in farbige Verbindungen von unter einander ähnlichen Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung sich verwandeln und demnach für beide die gleiche Structur anzunehmen sein, so würde dadurch die Oxoniumbetainformel (Brückenformel) für beide bewiesen (und dann auch für Fluorescein, Rhodamin u. s. w.), denn ein chinoider Körper könnte nur aus dem zweiten Isomeren entstehen.

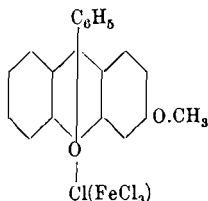


(Brückenformel)
einzig mögliche Form
des 3-Oxyderivates.



(Chinoide Form)
eine der beiden möglichen
Formeln des 2-Oxyderivates.

Wir berichten hier über die als Ausgangsproduct bereiteten Methoxylderivate.

Methoxyl(2)-phenyl(9)-xanthylium,

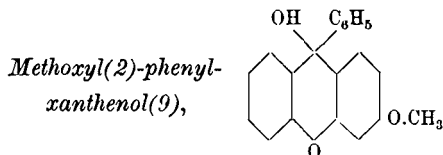
Das Einwirkungsproduct von 2-Methoxylxanthon auf Phenylmagnesiumbromid (im geringen Ueberschusse) in Gegenwart von Benzol und Aether wird mit concentrirter Salzsäure mehr-

fach ausgezogen. Die saure Lösung ist dunkelroth mit deutlicher Fluorescenz gefärbt. Nach Zusatz von Essigsäure fällt man mit festem Eisenchlorid. Sofort scheiden sich voluminöse, krystallinische, rothe Fällungen des Eisendoppelsalzes aus.

Nach Abpressen krystallisirt man aus einem Gemisch von Eisessig und concentrirter Salzsäure und erhält so schöne, grosse, dunkelrothe Krystalle, die bei 124° schmelzen. Mit Wasser tritt Entfärbung ein unter Bildung der Carbinolbase.

0,2236 g gaben 0,4035 CO₂ und 0,0602 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₆ H ₁₈ O ₂ Cl ₂ FeCl ₃	
C	49,50	49,22
H	3,12	3,04



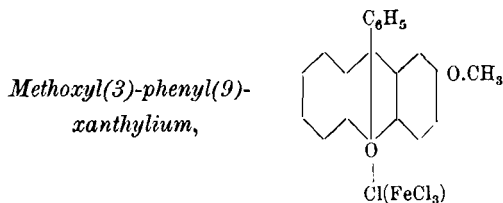
Am einfachsten erhält man diese Carbinolbase durch Verreiben des Oxoniumeisendoppelsalzes mit Wasser bis zur Entfärbung. Man wäscht mit Wasser gut aus, trocknet und hat nun die Base analysenrein. Der Schmelzpunkt liegt bei 133°. In den kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Mit Säuren erhält man die tiefrothen, fluorescirenden Lösungen der Oxoniumsalze, die in zehnprocentiger Salzsäure noch vollkommen beständig sind und erst bei weiterem Verdünnen mit Wasser sich wieder entfärben.

0,1672 g gaben 0,4846 CO₂ und 0,0780 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₁₆ O ₃	
C	78,91	79,09
H	5,30	5,23

Ueber das entsprechende Xanthen und die Verbindungen, die durch Abspaltung der Methylgruppe entstehen, soll berichtet werden.

Der Eintritt der Methoxylgruppe verursacht also hier die Vertiefung der Farbe bis zu roth vom orangegelb des einfachen Phenylxanthyliumeisendoppelsalzes.



Die Verwandlung des 3-Methoxylxanthons in das Eisendoppelsalz des phenylirten Oxoniumkörpers unterscheidet sich nicht von der soeben beschriebenen Synthese seines Stellungsisomeren.

Das gewonnene Doppelsalz unterscheidet sich von dem eben beschriebenen durch seine viel tiefere Rothfärbung. Es krystallisirt in grossen Nadeln vom Schmelzp. 154°.

0,1451 g gaben 0,2620 CO₂ und 0,0435 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₃ FeCl ₃	
C	49,50	49,25
H	3,12	3,31

Die mineralsauren Salze sind farbstärker als die des Isomeren und brauchen zur Zersetzung mehr Wasser als diese.

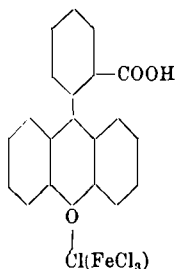
9. Derivate der Phenyl(9)-xanthylumcarbonsäure(11); von E. Ferrario.

Das Fluoran löst sich bekanntlich in Schwefelsäure und zwar mit stark grünlicher Fluorescenz. Im Gegensatz zu den früheren und den in dieser Abhandlung beschriebenen Phenylxanthyliumsalzen ist dieses schwefelsaure Salz bloss in concentrirter schwefelsaurer Lösung beständig. Auch in concentrirter rauchender Salzsäure ist das Fluoran nicht löslich. Ich komme gleich auf die Ursache dieses auffallend verschiedenen Verhaltens zurück. Die Darstellung der Salze des Fluorans mit

Säuren lässt sich jedoch unschwer erreichen, wenn man in alkoholischer oder noch besser essigsaurer Lösung operirt. Einige Salze sind auch bereits von Hewitt im festen Zustande dargestellt worden.

Die Ursache der *geringen Basicität der Fluoransalze* im Vergleiche mit den Phenylxanthyliumsalzen ist kaum in dem Vorhandensein einer sauren Carboxylgruppe zu suchen, vielmehr ist sie durch den Umstand bedingt, dass hier ein dritter Körper auftritt, indem das zuerst entstehende Carbinol mit der Carboxylgruppe sich sofort zum Lactonring — dem Fluoran — unter Wasseraustritt schliesst. Während also bei den übrigen Phenylxanthyliumsalzen eine Salzsäure von wenigen Procenten genügt, um das Xanthenol in die Oxoniumsalze zurückzuverwandeln, ist hier eine Sprengung des Lactonringes nothwendig, und dieser Prozess verlangt eben die Anwendung einer concentrirten Säure. Es ist deshalb verständlich, dass bei einem Gleichgewicht zwischen der Carbinolbase und dem Oxoniumsalze, wie es sich in mässig verdünnter Salzsäure bei nicht carboxylirten Oxoniumbasen einstellt, in diesem Falle das ganze Xanthenol und somit auch das ganze Xanthyliumsalz in das in Salzsäure nicht lösliche Fluoran verwandelt wird.

Eisenchloriddoppelsalz des Fluorans,



Zum Vergleiche mit den verschiedenen anderen Eisendoppelsalzen haben wir auch das vom Fluoran, durch Zusatz von festes Eisenchlorid enthaltender Salzsäure zur heissen essigsauren Fluoranlösung, erhalten. Es krystallisirt in *gelben* Nadeln vom Schmelzp. 200°.

0,2347 g gaben 0,0375 Fe_2O_3 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}.\text{FeCl}_3$	
Fe	11,21	11,18

Darstellung von Dimethylfluoran (Lacton der Dimethylphenylxanthenoncarbonsäure). Zur Darstellung des von Baeyer und Drewsen entdeckten Dimethylfluorans benutzten wir folgende Vorschrift: 20 Theile p-Kresol, 15 Theile Phtalsäureanhydrid werden mit 7 Theilen Zinkchlorid zwei Stunden auf 210° erwärmt. Die schwarze Schmelze wird nach dem Erkalten in dem doppelten Volumen Alkohol digerirt und abgesogen. Auf dem Saugfilter bleibt das Dimethylfluoran nach Auswaschen mit Alkohol in analysenreinen, weissen Krystallen zurück. Die Ausbeute ist leidlich.

Eisenchloriddoppelsalz. Wie das Fluoransalz wird dieses auch in essigsaurer Lösung bereitet. Es schmilzt bei 215° und repräsentirt glänzende, orangegelbe, prismatische Nadeln. Es wird bei 130° scharf getrocknet.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Cl}.\text{FeCl}_3$	
Fe	10,61	10,63

Beide Fluoransalze sind auch an der feuchten Luft bedeutend weniger beständig als die oben beschriebenen Xanthylumeisendoppelsalze.

Kapitel III.

Coeroxonium- und Coerthioniumreihe.

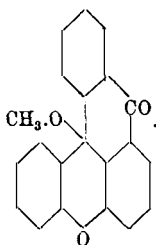
Zur Darstellung der Verbindungen dieser Reihen wurden die beiden in der Einleitung besprochenen Synthesen benutzt.

10. Derivate des Coeroxoniums;

von *Enos Ferrario*.

Die Synthese aus dem Phenyläther des Erythrooxyanthrachinons hat sich unter Einhaltung bestimmter Temperaturgrenzen und Benutzung von Rührwerk zu einer Darstellungsweise ausarbeiten lassen, die über 80 pC. der Theorie an Oxoniumsalz liefert. Nichtsdestoweniger ist es im Laboratorium bei weitem bequemer, die Synthese aus Fluoran, die quantitativ verläuft, auszuführen. Die hier beschriebenen Derivate des Coeroxonols-(9) sind theilweise auf dem einen Wege, theilweise auf dem anderen dargestellt worden. Von den Aethern des Coeroxonols ist bis jetzt nur das Aethylderivat beschrieben worden.

Methyläther,



Wird durch Aufkochen von 5 g des früher beschriebenen Coeroxonols mit 20 ccm absolutem Methylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 133° erhalten.

0,2424 g gaben 0,7122 CO₂ und 0,0886 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₁ H ₁₄ O ₃	
C	80,23	80,13
H	4,49	4,55

n-Propyläther. Durch Aufkochen des Carbinols mit Normalpropylalkohol enthält man prächtige Krystalle, die bei 151° schmelzen.

0,2211 g gaben 0,6534 CO₂ und 0,1028 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₃ H ₁₈ O ₃	
C	80,68	80,60
H	5,30	5,20

Isobutyläther. Durch Kochen des Carbinols (3 g) mit Isobutylalkohol (6,5 g) (Siedep. 106—108°) entsteht dieser Aether und kommt nach dem Erkalten in weissen Krystallen vom Schmelzp. 132° heraus. Er ist sehr viel löslicher im Isobutylalkohol als der Aethyläther in dem ihm entsprechenden Alkohol.

0,2104 g gaben 0,6226 CO₂ und 0,1027 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₄ H ₂₀ O ₃	
C	80,90	80,70
H	5,66	5,69

Verwandlung eines Carbinoläthers in einen anderen durch Aufkochen mit dem entsprechenden Alkohol. Dieser Vorgang, den Decker²⁴⁾ zuerst bei den Aethern eines Nitro-(5)-brom-(3)-chinolanols beobachtet hat, und der dann bei einer grossen Zahl anderer Carbinole nachgewiesen worden ist, lässt sich auch in diesem Falle durchführen. Kocht man z. B. den früher beschriebenen Aethyläther vom Schmelzp. 148° mit einer grösseren Menge Methylalkohol auf, so krystallisirt der Aether die letzteren vom Schmelzp. 133° aus.

Einwirkungsproduct von Aceton auf Coeroxonol (Acetonylcoeroxon). Eine eigenthümliche Beobachtung haben wir gemacht, als wir versuchten, grössere Mengen der Carbinolbase aus Aceton umzukrystallisiren. Der sonst aus anderen Lösungsmitteln schnell und schön sich ausscheidende Körper hinterblieb als zähflüssiges, dunkelroth gefärbtes Harz, aus dem erst nach

²⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. **45**, 185 (1892).

wochenlangem Stehen sich Krystalle abschieden. Mit Aether kann der rothe Farbstoff ausgewaschen werden und man erhält so ein Product, das in Benzol und Chloroform leicht löslich, in Petroläther schwer löslich ist und sich vom Coeroxonol und seinen Aethern hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass seine Lösung in kaltem Eisessig sich mit Salzsäure nicht färbt, während durch die Einwirkung von heisser Salzsäure oder Schwefelsäure sich Coeroxoniumsalze zurückbilden. Die Analyse ergab, dass sich die Carbinolbase mit einem Mol. Aceton unter Austritt von Wasser vereinigt hat, was auf die aldehydische Function des Carbinolhydroxyls zurückzuführen ist. Fosse hat in letzter Zeit ähnliche Beobachtungen gemacht.

0,1421 g gaben 0,4228 CO_2 und 0,0588 H_2O .

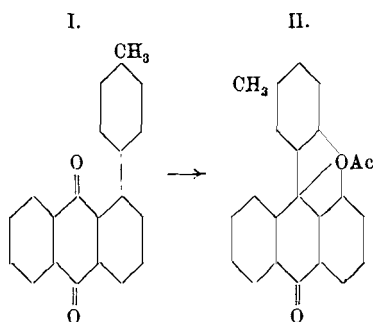
	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{10}\text{O}_3$	Gefunden
C	81,15	81,15
H	4,74	4,63

Der Schmelzpunkt liegt bei 146° .

11. Derivate des Methyl(14)-coeroxoniums (Formel II); von Leo Stern.

Die nachstehenden Versuche sind in der Absicht unternommen, die von Decker und Ferrario aufgefundene und dann mit Laube ausgearbeitete Synthese von Coeroxoniumsalzen aus dem Phenyläther des Erythrooxyanthrachinons auf ihre weitere Verwendbarkeit zu prüfen.

An Stelle des Phenyläthers wurde der p-Kresyläther-(1) genommen. Die Synthese verläuft genau in derselben Weise, nur, wie es scheint, weniger glatt, unter Bildung der Methyl(14)-coeroxoniumsalze (Formel II).



Die Derivate, Carbinol und Carbinoläther und Reduktionsproducte zeigen ähnliche Eigenschaften wie die Stammsubstanz. Auch in der Färbung der Oxoniumsalze ist kaum ein Unterschied zu bemerken. Bei dem hohen Molekulargewicht ist eben der Einfluss einer Methylgruppe sehr gering. Haben auch diese Versuche nichts wesentlich Neues in Bezug auf den Reactionsverlauf zu Tage gefördert, so ist doch dadurch ein weiteres wünschenswerthes Beispiel zur Coeroxoniumsynthese geliefert worden.

p-Kresyläther des Erythrooxyanthrachinons (Formel I). Diese Verbindung ist nach D. R. P. Nr. 158 531 von Friedrich Bayer & Co. dargestellt worden. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln etwas leichter löslich als das niedere Phenolhomologe. Aus Petroläther erhält man hellgelbe Nadelchen vom Schmelzp. 128,5°.

0,1945 g gaben 0,5732 CO₂ und 0,0829 H₂O.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₄ O ₃	Gefunden
C	80,25	80,08
H	4,48	4,70

Eisendoppelsalz des Methyl(14)-coeroxoniums²⁵⁾ (Formel II). Die Darstellung des Coeroxoniums erfolgt nach der Synthese von Decker und Ferrario durch stundenlanges Erwärmen

²⁵⁾ Betreffend die Numerirung der Coeroxoniumderivate vergleiche diese Annalen **348**, 212.

des soeben beschriebenen Anthrachinonderivates mit 65—70 pC. Monohydrat haltender Schwefelsäure. Zweckmässig verwendet man hierbei einen Rührer. Sobald der grösste Theil des Anthrachinonäthers verschwunden ist, giesst man die dunkel-rotthe Masse auf Eis und in 15-procentige Salzsäure, filtrirt und versetzt das noch immer tiefroth gefärbte Filtrat mit festem Eisenchlorid, bald fällt das Eisendoppelsalz als rothbrauner, krystallinischer Niederschlag aus, der auf der Thonplatte getrocknet bereits sehr rein ist. Aus Eisessig lässt er sich in rothbraunen, metallisch schillernden, mikroskopischen Kryställchen erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 232,5—235,5°. Das Eisensalz zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Coeroxoniumsalze; es verliert beim Zusammenbringen mit Wasser seine Farbe.

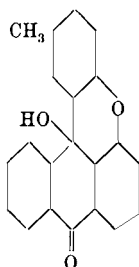
0,1213 g gaben 0,2279 CO₂ und 0,0286 H₂O.

0,2299 g „ 0,0371 F₂O₃.

0,0983 g „ 0,1141 AgCl.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₃ O ₂ Cl.FeCl ₃	Gefunden
C	50,93	51,22
H	2,65	2,63
Fe	11,29	11,29
Cl	28,53	28,04

Methyl(14)-coeroxonol(9),



Quantitativ erhält man dieses Carbinol beim Zersetzen irgend einer entsprechenden Oxoniumsalzlösung mit Wasser oder beim Uebergiessen des Eisensalzes mit Wasser. Man sieht die

dunkelrothe Farbe schwinden und es hinterbleibt das farblose, krystallinische Carbinol. In den verdünnten Lösungen ist dieser Vorgang so aufzufassen wie alle ihn ähnlichen Fällen, dass sich durch Hydrolyse zuerst das noch rothgefärbte und wasserlösliche Oxoniumhydroxyd bildet; dies ist eine äusserst unbeständige Verbindung und wird sofort in das Carbinol umgelagert. Das rohe Carbinol repräsentirt ein graues, manchmal durch gleichzeitig in geringer Menge entstandene Farbstoffe roth oder violett gefärbtes krystallinisches Product, das am besten aus Benzol unter Zusatz von Petroläther krystallisirt wird, dann bildet es farblose, glänzende Kryställchen vom Schmelzp. 176°. In den kohlenstoffhaltigen Lösungen ist der Körper leicht, in Wasser nicht löslich. Mit Säuren giebt er die dunkelrothen Oxoniumsalze zurück.

0,1235 g gaben 0,3574 CO₂ und 0,0538 H₂O.

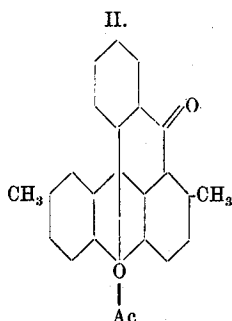
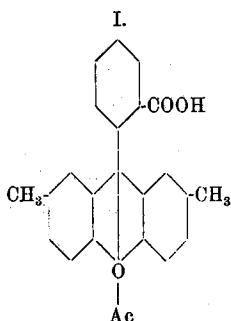
	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₁ H ₁₄ O ₃	
C	80,23	79,99
H	4,48	4,49

Aethyläther. Krystallisirt man die Carbinolbase aus kochendem Aethylalkohol, so erhält man Nadeln dieses bei 139° schmelzenden Körpers.

0,1266 g gaben 0,3715 CO₂ und 0,0611 H₂O.

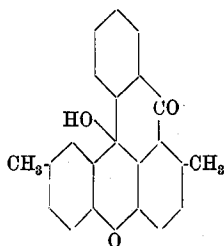
	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₃ H ₁₈ O ₃	
C	80,67	80,10
H	5,20	5,39

12. Derivate des Dimethyl(4,14)-coeroxoniums (Formel II);

von *Enos Ferrario*.

Das leicht zugängliche Dimethylfluoran ist das Ausgangsproduct zu einer Coeroxoniumsynthese, wie sie obenstehende Formeln illustriren, benutzt worden.

Dimethyl(4,14)-coeroxonol-(9) (Carbinolbase der Oxoniumsalze),



Diese Carbinolbase ist früher nur kurz erwähnt²⁶⁾ und irrthümlich als 3,13 statt 4,14 bezeichnet worden. Zu ihrer Bereitung ist zu bemerken, dass die Condensation des Dimethylfluorans von Baeyer & Drewsen am besten mit einer Schwefelsäure von 20 pC. Anhydridgehalt ausgeführt wird. Man wartet einige Minuten, bis sich eine Glasstabprobe vollkommen in zehnpcentiger Schwefelsäure löst. Die Farbe der nun Dimethylcoeroxoniumsalz enthaltenden Schwefelsäureschmelze ist

²⁶⁾ Diese Annalen **348**, 224.

dann ein reines Kirschroth ohne Fluorescenz²⁷⁾. Die Fluorescenz rührt von dem Oxoniumsulfat des Dimethylfluorans her. Operirt man unter Einhaltung dieser Bedingung und unter Eiskühlung, so erhält man nach dem Eingiessen in englische Schwefelsäure, Verdünnung mit Wasser und Abstumpfen der Säure mit Ammoniak unter guter Kühlung einen grünlichen Niederschlag, der nach mehrfacher Krystallisation aus Benzol den Schmelzp. 170° (früher 152° angegeben) zeigt. Das Carbinol ist in den kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln leicht, in Wasser nicht löslich. Anilin nimmt es in der Wärme mit blauer Farbe auf, Mineralsäuren lösen es mit prächtiger, rother Farbe, die beim Verdünnen der Säuren unter 5 pC. allmählich verblasst. Es entsteht eine Trübung, und die benzol-lösliche, farblose Carbinolbase fällt aus, die sich aus Benzol krystallisiren lässt.

0,2019 g gaben 0,5979 CO₂ und 0,0866 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₃ H ₁₈ O ₃	
C	80,46	80,74
H	4,91	4,79

Methyläther des Dimethyl(4,14)-coeroxonols(9), C₂₃H₁₈O₃. Durch Aufkochen der Carbinolbase mit absolutem Methylalkohol erhält man den in kleinen, farblosen Krystallen herauskommenden Methyläther vom Schmelzp. 105°.

Aethyläther. Denselben erhält man durch Krystallisation des Carbinols aus Aethylalkohol; kleine Krystalle vom Schmelzpunkt 145°.

0,2130 g gaben 0,6260 CO₂ und 0,1077 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₄ H ₂₀ O ₃	
C	80,88	80,80
H	5,65	5,70

²⁷⁾ Die Fluorescenz rührt von dem Oxoniumsulfat des Dimethylfluorans her.

Die Salze des *Dimethylcoeroxoniums* (Formel II). Das Carbinol zeigt mit Mineralsäuren eine prächtige himbeerrothe Färbung und ist verhältnissmässig basisch; mit zehnpcentiger Salzsäure erhält man leicht Salzlösungen. Das Sulfat ist in concentrirter Schwefelsäure schwer löslich und fällt in dunkelrothen Krystallen aus. Das aus dem reinen Producte gewonnene *Eisendoppelsalz* zeigt eine purpurrothe Farbe und schmilzt bei 210° . Die Verbrennung ist früher mitgetheilt worden.

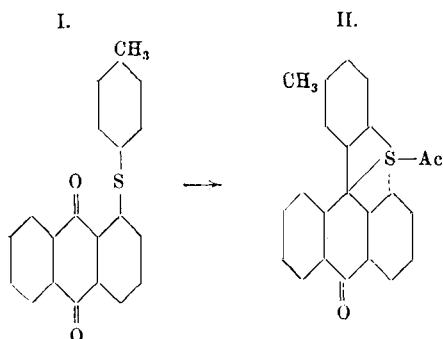
0,3003 g gaben 0,0449 Fe_2O_3 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}.\text{FeCl}_3$	
Fe	10,77	10,36

Dimethyl(4,14)-coeroxenol(10)-acetat. Reducirt man die Carbinolbase oder das entsprechende Oxoniumsalz, so erhält man das stark grün fluorescirende, mit orangerother Farbe in Natronlauge lösliche Coeroxenol (10), das aber in Folge seiner grossen Oxydirbarkeit nicht leicht zu isoliren ist. Viel leichter ist das Acetat zu erhalten, das man durch Reduction in Essigsäureanhydridlösung mittelst Zinkstaub erhält. Dieser Körper hat eine gelbe Farbe; er schmilzt, aus Essigsäure krystallisirt, bei 230° . Die Lösung ist gelb mit schön grüner Fluorescenz. In Natronlauge ist der Körper nur durch Kochen unter Verseifung als Coeroxenol in Lösung zu bringen. Es sieht, wie alle die hier beschriebenen Verbindungen, seinen niederen Homologen täuschend ähnlich.

13. Derivate des Methyl(14)-coerthioniums (Formel II);
von August Würsch.

In derselben Weise wie Decker und Würsch vom Thiophenoläther des Anthrachinons zum Coerthionium gelangt sind, wurde die Synthese mit dem homologen p-Thiokresoläther ausgeführt.



Darstellung von p-Thiokresol, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$. Das Arbeiten mit Thiophenol ist im Laboratorium wegen seines unangenehmen und durchdringenden Geruches nicht angenehm. Seine Verwendung im Grossen ist aus demselben Grunde unmöglich. Es ist deshalb interessant zu constatiren, dass das homologe p-Thiokresol, das zu vielen Zwecken als Ersatz dienen kann, diese unangenehmen Eigenschaften nicht besitzt. Im Laboratorium kann es offen tagelang stehen, ohne dass sich jemand über Belästigung beklagt. Als fester Körper ist es auch handlicher als sein flüssiges Homologe. Es ist auch bei weitem zugänglicher als das Thiophenol, da es in beliebiger Menge aus dem werthlosen Nebenproducte der Saccharinfabrikation, dem p-Toluolsulfonsäurechlorid, dargestellt werden kann.

An Stelle von Zinn und Salzsäure haben wir Zink oder Eisen und Salzsäure angewandt. Wir benutzten gewöhnlich auf 20 Theile Sulfonsäurechlorid 74 g Eisenfeile, 30 g Essigsäure und fügten allmählich zu der auf dem Wasserbade siedenden Masse noch 200 ccm 15-procentige Salzsäure zu. Nach fünf Stunden langem Digeriren wurde das Thiokresol im Dampfströme abgetrieben und durch Filtration isolirt. So erhält man ein reines Product in einer Ausbeute von etwa 50 pC. der Theorie. Wir begnügten uns damit bei der grossen Billigkeit des Ausgangsproductes, glauben aber, dass durch Abänderung der Verhältnisse eine höhere Ausbeute erzielt werden kann.

p-Kresyläther des Thio(1)-anthrachinons (Formel I), $C_{14}O_2H_7 \cdot S \cdot C_6H_4CH_3$. 8 g Kaliumhydroxyd und 10 g Thiokresol löst man in absolutem Alkohol; nach Abtreiben des Alkohols erhitzt man das Kaliumsalz noch auf 150° und zerreibt es in einem Mörser innigst mit 24 g α -anthrachinonsulfonsaurem Kalium. Die Masse wird nun zwei Stunden auf 180° erwärmt, dann mit Wasser ausgekocht. Der unlösliche Rückstand ist der Thioäther. Ausbeute 20 g. (Nach dem Patent von Fr. Bayer & Co. dargestellt.)

Besser geht die Darstellung mit Nitroanthrachinon (10 g), das mit Kaliumhydrat (5,6 g), Thiokresol (5,6 g) und 50 g Alkohol auf dem Wasserbade zwei Stunden erhitzt wird. Ausbeute 75 pC. der Theorie. Aus Eisessig oder Benzol erhält man schöne, orangerote Nadeln, die bei $223\text{--}225^\circ$ schmelzen.

0,1420 g gaben 0,3965 CO_2 und 0,0520 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{21}H_{14}SO_3$	
C	76,37	75,68
H	4,34	4,16

Methyl(14)-coerthioniumsalze (Formel II). 13 g des Thioanthrachinonäthers werden fein zerrieben und unter Rühren in 200 g 85 pC. Monohydrat enthaltende Schwefelsäure auf 180° erhitzt. Der Aether löst sich grün und nach etwa 24 Stunden nimmt die Schmelze die violette dichroitische Farbe der Coerthioniumsalze an. Man lässt erkalten, filtrirt durch Glaswolle, wobei der unveränderte Aether auf dem Filter bleibt. Es empfiehlt sich, Borsäure zuzugeben, welche die Sulfonsäurebildung zurückzudrängen scheint. Die Thioniumsalzlösung giesst man in 600 ccm 15-procentige Salzsäure.

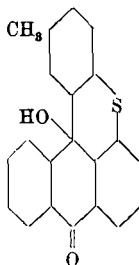
Die Lösungen des Thioniumsalzes sind in grosser Verdünnung rein grün, in dicker Schicht sehen sie kupferroth aus. Fluorescenz kommt ihnen nicht zu. Man fällt mit Eisenchlorid das schwarzgrüne *Eisendoppelsalz* aus und krystallisirt es aus Eisessig um. Sein Schmelzpunkt liegt bei 240° . Mit

Wasser wird das Salz hellgrün und dann farblos unter Bildung von Carbinolbase.

0,2506 g gaben 0,4484 CO₂ und 0,0606 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₁ H ₁₃ OSFeCl ₄	
C	49,30	48,80
H	2,62	2,68

Methyl(14)-coerthionol(9),



Die rohe Fällung der Carbinolbase, wie man sie aus den Oxo-niumsalzen mit Wasser und Alkalien erhält, die noch dunkel gefärbt ist, wird wiederholt in Salzsäure gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Man trocknet schliesslich den Niederschlag recht gut im Exsiccator und krystallisirt aus Benzol um. Er stellt ein fast weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 235° dar.

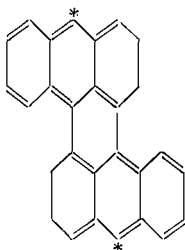
0,2044 g gaben 0,5349 CO₂ und 0,0783 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₁ H ₁₄ O ₂ S	
C	76,36	76,30
H	4,24	4,27

Die Lösungen des Coerthioniumsalzes werden durch alle sauren und basischen Reductionsmittel in das *Methyl(14)-coerthiënol(10)* (C₂₁H₁₄SO) umgewandelt, einen gelben Körper, der von den kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und stark grünlicher Fluorescenz aufgenommen wird. In Wasser unlöslich, geht er in Alkalien als blaugrünes Phenolsalz in Lösung. In saurer Lösung oxydirt giebt er die Thioniumsalze zurück. Sein Schmelzpunkt liegt bei 247°.

Kapitel IV.

Coerbioxylum und Isologe.



* = O.Ac = Coerbioxylumsalze,

* = S.Ac = Coerbithylumsalze,

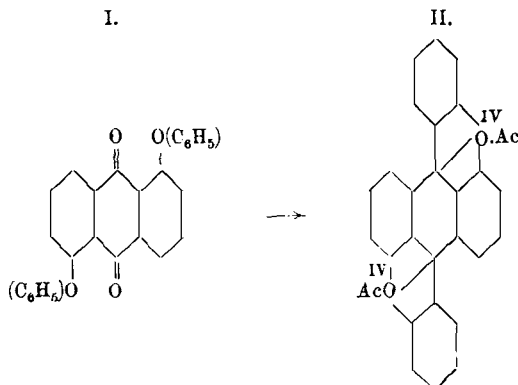
* = $\text{N} \begin{matrix} \text{Ac} \\ \text{H} \end{matrix}$ = Coerbiamidiniumsalze.

Diese gleichzeitig zwei hetherocyklischen Ringe enthaltenden Körper unterscheiden sich von dem Coeroxonium u. s. w. durch den Ersatz der Carbonylgruppe durch einen zweiten „angeschweissten“ Phenopyryliumring²⁸⁾.

Das Stickstoffisologe der unter der Formel (III) angeführten Körper ist zuerst von den Farbenfabriken Bayer & Co. gewonnen worden. D. R. P. 126 444. Wir nennen es hier unter gleicher Ableitung *Coerbiamidin*.

²⁸⁾ Für die Namen ist die Endung „ylum“ statt „onium“ genommen worden, da sie im letzten Falle das Vorhandensein einer Carbonylgruppe andeutet. Es mag jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass man sich diese complexen Ringe durch Verschweissen von zwei Xanthylum- oder Thioxanthylumringen in die Stellung 9 und 4 unter Austritt von vier Wasserstoffatomen entstanden denken kann. Eine derartige Ableitung ist zu dem Verständniss ihrer Eigenart von Belang. Bei dieser Formulierung kommt jedoch nicht zur Geltung, dass das Reductionsproduct, das „Coerbioxen“ u. s. w., ein richtiges Anthracenderivat ist [Diphenyl(9,10)-anthracenbioxyl], und würde die Ableitung des letzteren vom Xanthen durch Austreten von sechs Wasserstoffatomen gesucht erscheinen.

14. Coerbioxylumderivate;

von *Enos Ferrario*.

Weniger befriedigende Resultate als bei der Condensation des Phenyläthers des Erythrooxyanthrachinons hatten wir aufzuweisen, als wir einen Diphenyläther des Anthrarufins (I) durch innere Ringschliessung zu einem Salz condensiren wollten. Auch bei Anwendung von nur 65—70 pC. Monohydrat haltender Schwefelsäure und von Temperaturen, die noch nicht 150° übersteigen, ist der grösste Theil des Diäthers sehr bald verschwunden, während sich nur eine geringe Menge eines in Form von Eisendoppelsalz fällbaren Oxoniumsalzes (II) gebildet hat. Der Freundlichkeit der Direction der Farbfabriken Friedrich Bayer & Co. verdanken wir eine grössere Menge des Diäthers und konnten in Folge dessen trotz der ungünstigen Ausbeute die Reaction studiren. Unter Anwendung von Phosphorsäure allein oder zusammen mit Schwefelsäure lässt sich das Condensationsproduct einheitlich fassen.

Die Lösungen der Coerbioxoniumsalze in Säuren sind rein grün. Es durchläuft also die Schmelze während des Condensationsprozesses alle olivenfarbigen und grünen Nüancen, die zwischen der rothen Lösungsfarbe des Anthrarufinäthers in Schwefelsäure und rein grün liegen. Ist letztere Farbe er-

reicht, so giesst man die Schmelze in die 10- bis 20-fache Menge 15-procentiger Salzsäure, womöglich in der Wärme (da sonst das schwer lösliche Sulfat sich ausscheiden würde), filtrirt von dem etwa ausfallenden unveränderten Anthrarufinäther ab und fällt mit festem Eisenchlorid. Die Flüssigkeit färbt sich sofort schwarz, und es fällt ein krystallinischer, schwarzer Niederschlag aus, der abgesogen und aus salzsäurehaltigem Eisessig umkrystallisirt werden kann. Es ist dieses das *Eisendoppelsalz des Coerbioxoniums*²⁹⁾ (Formel II).

0,1609 g gaben 0,2455 CO₂ und 0,0034 H₂O.

0,1731 g „ 0,1996 AgCl.

0,3140 g „ 0,0676 Fe₂O₃.

	Berechnet für C ₂₅ H ₁₄ O ₂ Cl ₈ Fe ₂	Gefunden
C	41,38	41,59
H	1,87	2,42
Fe	14,80	14,94
Cl	28,02	28,07

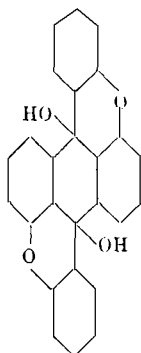
Die Salze der Bioxoniumbase sind dunkelgrün. Das *Sulfat* ist ein schwarzgrünes, krystallinisches Pulver; das *Hexabromid* ein rothbrauner Niederschlag; das *Jodid* ein schwarzer Niederschlag, der sehr leicht in das Coerbioxen übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht in den grünen Lösungen zuerst eine vorübergehende röthliche Färbung, die vielleicht von der halb umgelagerten Verbindung, die gleichzeitig Carbinolbase als Oxoniumsalz ist, herrührt.

Wir halten es nicht für unwahrscheinlich, dass die Con-

²⁹⁾ Durch diese Analysen ist die Thatsache der doppelten Ringschliessung festgelegt; das mögliche Zwischenproduct mit nur einmal geschlossenem Ringe, das *5-Phenoxylcoeroxonium*, haben wir nicht fassen können; seine Carbinolbase würde sowohl dem Phenyläther, als auch der Bioxenolbase isomer sein, sein Eisen-salz aber bedeutend abweichende Zahlen zeigen. Vielleicht bringt die Aufklärung über das Verbleiben des grössten Theils des Anthrarufinäthers während der Condensation auch eine Aufklärung über diesen Punkt.

densation eine vorübergehende Reduction der Carbonylgruppe verlangt.

Coerbioxendiol (Carbinolbase des Coerbioxoniums).



Behandelt man das Eisensalz mit Wasser oder irgend eine grüne Coerbioxoniumlösung mit viel Wasser oder Alkalien, so erhält man ein violettes, krystallinisches Pulver, das sich aus den verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiren lässt.

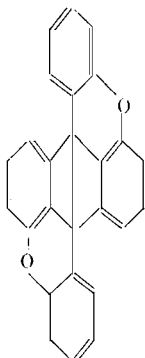
0,1907 g gaben 0,5550 CO₂ und 0,0724 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₆ H ₁₆ O ₄	
C	79,56	79,42
H	4,11	4,24

Es treten dabei prachtvolle Farberscheinungen zu Tage. Je nach der Natur des Lösungsmittels variirt die Farbe der Flüssigkeit von violettblau bis violettroth mit einer intensiven, sehr charakteristischen, kupferbraunrothen Fluorescenz, die den Lösungen bei einer Verdünnung, wo die Farbe bereits nicht mehr zu bemerken ist, noch anhaftet.

Möglicherweise rühren die Farberscheinungen in der Lösung der Carbinolbase von stets auftretenden Zersetzungsproducten her, und es ist nicht ausgeschlossen, ja wahrscheinlich, dass dieser Körper in vollkommen reinem Zustande farblos ist.

Coerbioxen, $C_{26}H_{14}O_2$ (Leukokörper des Coerbioxyliums),



Reducirt³⁰⁾ man irgend eine grüne Coerbioxylumlösung in Säure, so fällt ein orangerother Körper aus, der in Aether, Benzol u. s. w. mit orangerother Farbe und intensiver grüner Fluorescenz löslich ist.

Schüttelt man eine derartige Lösung mit oxydirenden Säuren: Salpetersäure, arsensäurehaltiger Schwefelsäure u. s. w., so bildet sich momentan grünes Coeroxoniumsalz zurück, während das kohlenstoffhaltige Lösungsmittel farblos wird. Dieses durch Oxydation und Reduction bedingte Farbenspiel kann beliebig oft wiederholt werden und hat seinen Grund in den conjugirten Doppelbindungen der beiden entstehenden Körper³¹⁾, die eine Umlagerung ausserordentlich leicht machen.

Zur Beurtheilung der Constitution des Coerbioxens ist der Umstand massgebend, dass ihm die Fähigkeit des Sublimirens zukommt. Das krystallinische, rothe Sublimat, das sich aus den farbigen Dämpfen condensirt, zeigt alle Reactionen des gefällten Körpers. Diese hohe Beständigkeit steht im besten Ein-

³⁰⁾ Ein alkalilösliches, dem Coeroxenol-(10) analoges Product entsteht nicht, da hier keine Carbonylgruppe entstanden ist.

³¹⁾ Wir haben es hier mit einer „umgekehrten Kuppe“ zu thun, insofern als der unlösliche Körper sich nicht durch Oxydation, sondern durch Reduction ausscheidet und der Prozess nicht in alkalischer Lösung, sondern in saurer verläuft.

klänge mit dem einfachen Bau der Verbindung, die dem früher beschriebenen Coeroxen an die Seite gestellt werden kann. Wie dieses sich vom Phenyl-(9-)anthracen ableitet, leitet sich jenes vom Diphenyl-(9,10-)anthracen ab; allen vier Verbindungen kommt die Fluorescenz zu.

15. Coerbithyliumderivate;

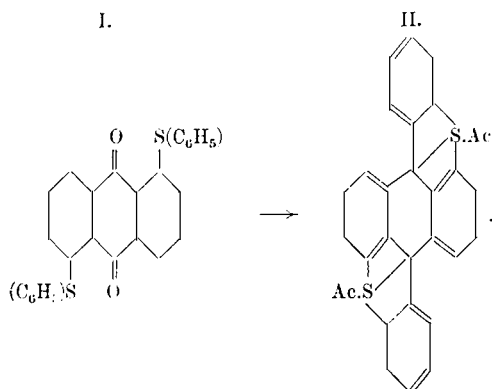
von *August Würsch*.

Diphenyläther des Dithio-(1,5-)anthrachinons (Formel I). Dieser Aether ist bereits in der Patentschrift von Friedrich Bayer & Co. beschrieben. Danach haben wir 10 g Kaliumhydroxyd, 12 g Thiophenol, 15 g Dinitroanthrachinon-(1,5) (in fein vertheiltem Zustande) in alkoholischer Lösung während zwei Stunden im Sieden erhalten. Zuerst färbt sich das Gemisch grünlich, schliesslich wird es braun. Die Umsetzung erfolgt quantitativ und man bekommt fast die theoretische Ausbeute des Aethers, der sich krystallinisch ausscheidet. Zum Umkrystallisiren des schwer löslichen Aethers ist Xylol den anderen Lösungsmitteln vorzuziehen. Orangerothe Tafeln vom Schmelzp. 247°.

0,2098 g gaben 0,5680 CO₂ und 0,0720 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₆ H ₁₆ O ₂ S ₂	
	73,05	73,29
H	3,77	3,81

Condensation zu Coerbithioniumsalzen (Formel II),



Die bei der Coerbithioniumsynthese angegebenen Vorschriften bewähren sich in diesem Falle nicht. Man ist entweder genöthigt, mit 90 pC. Monohydrat haltender Schwefelsäure mehrere Stunden auf 200° zu erhitzen, wobei sich jedoch erhebliche Mengen Sulfonsäure bilden, oder mit Phosphorsäure zu arbeiten, die reine Producte liefert, aber mehrere Tage lang dauerndes Erwärmen auf über 200° erfordert. Man giesst die möglichst reingrüne Schmelze, nachdem sie von Kohletheilchen und unverändertem Diäther durch Filtriren über Glaswolle befreit worden ist, in die zehnfache Menge 15-procentiger Salzsäure aus und fällt mit Eisenchlorid, oder man isolirt das schwer lösliche, dnnkelgrüne, krystallinische Sulfat durch Verdünnen der Schmelze mit dem zweifachen Volumen Wasser. Die mit Salzsäure und Eisenchlorid in der Wärme versetzte, dunkelgrüne Lösung eines Coerbithioniumsalzes liefert ein schwarzes, krystallinisches, sehr schwer lösliches, allmählich ausfallendes Eisendoppelsalz, das mit 15-procentiger Salzsäure vom Eisenchlorid reingewaschen und bei 130° getrocknet wird.

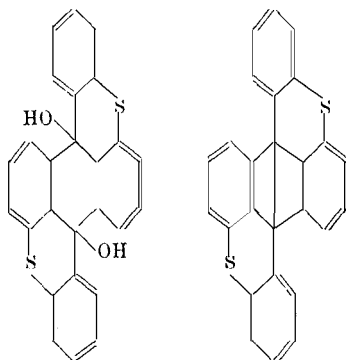
0,1715 g gaben 0,2465 CO_2 und 0,0270 H_2O .

0,1713 g „ 0,2463 AgCl .

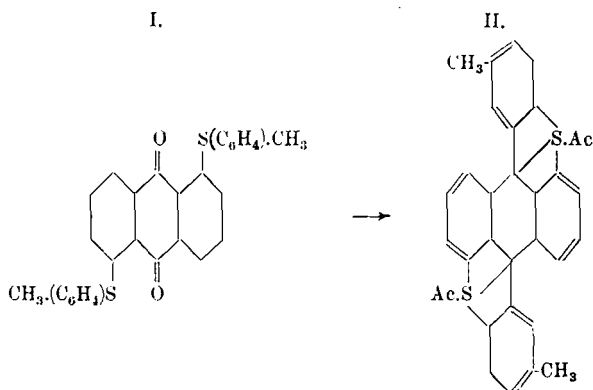
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{Cl}_3\text{Fe}_2$	
C	39,48	39,58
H	1,77	1,78
Cl	35,95	35,54

Die schwarze, krystallinische Substanz zeigt beim Zerreiben einen grünen Stich und schmilzt bei 258—260°. Das Hexabromid ist ein olivenfarbiger Niederschlag.

Coerbithiëndiol und Coerbithiën,



Die mit Phosphorsäure dargestellten grünen Coerbithioniumsalze gehen bei reichlichem Zusatz von Wasser allmählich in einen farblosen Körper über, den man aus Eisessig krystallisiren kann und der den Schmelzp. 248° besitzt. Es ist jedoch beim Ausfällen und Umkrystallisiren jedes überflüssige Erwärmen zu vermeiden, sonst stellen sich äusserst intensive Färbungen und Fluorescenzerscheinungen ein. Dieses Verhalten bestätigt auch die Vermuthung, dass das oben beschriebene isologe Coerbioxendiol ebenfalls ein farbloser Körper ist und die auftretenden Farberscheinungen von Nebenproducten herrühren. Reducirt man die Salze in saurer Lösung, so fällt sofort ein orangerother Körper aus, der in verdünnten Säuren, Wasser und Alkalien unlöslich ist, von den kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln aber leicht unter intensiver, gelbrother Fluorescenz aufgenommen wird. Oxydirende Säuren schütteln aus diesen letzteren Lösungen wieder die grünlich fluorescirenden Coerbithioniumsalze aus. Das Coerbithiën lässt sich unzersetzt sublimiren. Für diese Erscheinung hat der Eine von uns eine Erklärung in der Theorie der conjugirten Oniumsysteme gegeben.

Di-p-kresyläther des Dithio-(1,5-)anthrachinons,

10 g Thiokresol, 8 g Kaliumhydroxyd und 12 g Dinitroanthrachinon-(1,5) werden in circa 175 ccm Alkohol zwei Stunden lang gekocht. Das Gemisch wird zuerst gelb, dann grün, während der Diäther sich als krystallinisch wohl unterscheidbares, rothbraunes Pulver ausscheidet. Man saugt ab, trocknet und krystallisirt aus Xylol; prächtige, rothbraune Krystalle vom Schmelzp. 249°.

0,2120 g gaben 0,5775 CO_2 und 0,0837 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_3$	
C	74,36	74,31
H	4,20	4,40

Dimethylcoerbithyliumsalze (Formel II). Die intramolekulare Wasserabspaltung aus dem soeben beschriebenen Anthrachinonderivat geht nicht glatt mit Schwefelsäure der verschiedensten Concentrationen. Wir haben schliesslich 90 Stunden mit einem Gemisch concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäure auf 200° erhitzen müssen. Die erkaltete Schmelze wird, sobald sie rein grüne Farbe besitzt, in eine Salzsäure von 15 pC. Gehalt, die man vorher auf 50° erwärmt hat, eingegossen, nach einiger Zeit wieder filtrirt und mit Eisenchlorid gefällt. Nach dem Abkühlen erhält man glänzende, schwarze Krystalle.

des *Eisendoppelsalzes von Dimethylbithylium*, die sich aus Eisessig umkrystallisiren lassen und bei 204° schmelzen.

0,1580 g gaben 0,2812 CO₂ und 0,0378 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₈ H ₁₈ S ₂ Cl ₈ Fe ₂	
C	41,28	41,48
H	2,21	2,28

Mit Wasser tritt Entfärbung des Salzes ein, denn das *Dimethylcoerbithiëndiol*, C₂₈H₂₀S₂O₂, ist ein farbloser Körper. Das Reactionsproduct *Dimethylcoerbithiën*, C₂₈H₁₈S₂, ist ein gelbrother Körper, der sich mit starker, grüner Fluorescenz löst und leicht wieder zu den Coerbithioniumsalzen oxydiren lässt. Die früher beschriebenen Erscheinungen wiederholen sich genau in der gleichen Weise, indem man die gefärbten Verbindungen bald in die wasserlösliche Salzform, bald in die ätherlösliche Bithiënform überführen kann.

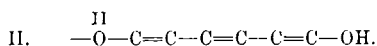
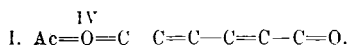
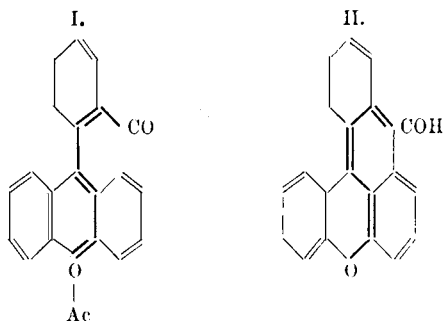
Was das *Coerdiamidin* von Bayer & Co. anbetrifft, so haben wir sämtliche Angaben bei Wiederholung der Patentvorschrift bestätigt gefunden auch eine stimmende Analyse der Base erhalten. Die Salze sind blau, die Base violettroth. Das um zwei Wasserstoffatome reichere Reductionsproduct orange mit starker Fluorescenz und geht leicht an der Luft in das Coerbiamidin zurück; es ist weder in Alkalien noch in Säuren löslich. Die Bildung des Stickstoffisologen bei der Synthese erfolgt in weit besseren Ausbeuten als die der Oxonium- und Thioniumisologen.

16. Zur Theorie der conjugirten Ringsysteme und der springenden Bindungen;

von H. Decker.

In der Abhandlung über die Beziehungen des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel I (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 2494) habe ich eine Anwendung

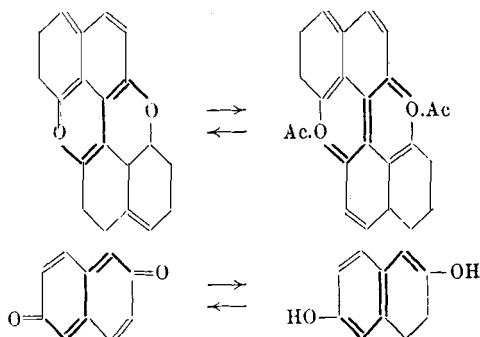
der Thiele'schen Anschauung auf die Addition von Säuren an zwei im Molekül weit auseinanderliegende Atome unter innerem Bindungswechsel versucht. Verhältnisse, die auf ähnliche Ursachen zurückzuführen waren, traten bei den Uebergängen der Coeroxoniumsalze (I) in Coeroxenole (II) (und den gleichen Vorgängen in den isologen Reihen) unter dem Einflusse von Oxydations- und Reduktionsmitteln auf.



Noch auffallender und durchsichtiger traten diese Erscheinungen aus dem Rahmen der gewöhnlich bei den hochmolekularen Körpern so träge verlaufenden Reactionen bei dem Uebergange der soeben geschilderten Coerbioxen, Coerbi-thiënen und dem Binaphtylenbioxyd zu den entsprechenden Bioxonium- und Bithioniumsalzen (und umgekehrt) hervor. Ich habe die Erklärung dieser Erscheinungen in einer kurzen Notiz über conjugirte Dioniumsysteme⁸²⁾ publicirt, auf welche hier verwiesen sein soll, da sie die Ergänzung des mitgetheilten Versuchsmaterials bildet. Seit ihrem Erscheinen sind aber neue Thatsachen bekannt geworden, die ein höchst willkommenes Material zur Bestätigung der Theorie der conjugirten Ring-systeme bilden.

⁸²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3069-71.

Es ist dies erstens die Darstellung des 2,6-Naphtochinons durch Willstätter. Vergleicht man das Atomskelett des Binaphtylenbioxyds mit dem des 2,6-Naphtochinons und ihre Uebergänge zum Hydrochinon einerseits und zum Bioxoniumkörper andererseits, so sieht man, dass in der complexen Reihe sich das Skelett der einfachen jedesmal wiederholt und das Umspringen der entsprechenden Bindungen nach dem gleichen Schema erfolgt.



Ich hatte auch auf Grund der Betrachtungen der Umwandlungen des Dinaphtylenoxyds die Wahrscheinlichkeit der Existenz des Zweikernnaphtochinons (2:6) abgeleitet und darin die Erklärung für die eigenthümlichen Beziehungen, die bei den Substitutionerscheinungen der 2-Derivate des Chinolins und des Naphtalins zu Tage treten und zwischen der 2,6-Stellung eine ähnliche Beziehung wie die Parastellung im Benzol erkennen lassen, gefunden. Durch die schönen Versuche von Willstätter ist die Conjugation der 2,6-Stellung in einfachster Weise zur Darstellung gebracht.

Ich hatte auch angedeutet, dass in den höheren complexen Ringen sich die Conjugation von weit auseinanderstehenden Gruppen durch ein System von Ringen hindurch auffinden lassen wird. Ich habe hier im Auge eine Anzahl von Küpenfarbstoffen, mehrere Anthracenringe zusammengeschweisst enthaltend, die nach René Bohn's Vorgange sowohl von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, als auch von den Farbenfabriken vorm.

molekularen, stickstofffreien Küpenfarbstoffe und der höheren complexen, aromatischen Reihen überhaupt, diese Theorie weiter bestätigen wird, und dass weder durch das wachsende Molekulargewicht noch durch die Anzahl der zwischen die reagirenden Gruppen tretender Ringe die Geschwindigkeit noch der glatte Verlauf der intramolekularen Reactionen Einbusse erleiden wird.



(Geschlossen den 9. October 1907.)