

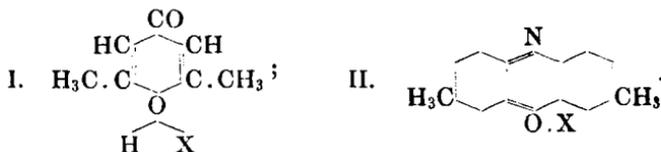
## 495. A. Werner: Ueber Carboxonium- und Carbothionium-Salze.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 2. Oct. 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Es finden sich in der Litteratur eine Anzahl salzartiger Verbindungen beschrieben, die durch Addition von Säuren an stickstofffreie Substanzen, also an solche, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, entstanden sind. Besonders zahlreich sind die aus natürlichen Substanzen gewonnenen Additionsproducte dieser Art, wie z. B. diejenigen des Morins, Quercetins, Luteolins, Fisetins, Rhamnetins u. s. w.

Ueber die Constitution solcher Verbindungen sind zwar Vermuthungen aufgestellt worden, eine exacte experimentelle Begründung der aufgestellten Formeln ist jedoch bis jetzt nicht durchgeführt worden. In den letzten Jahren sind aber Thatsachen bekannt geworden, die geeignet erscheinen, die Basis abzugeben, von der aus die Aufstellung und Discussion bestimmter Constitutionsformeln versucht werden kann. Hierher gehören die von J. N. Collie und Th. Tickle<sup>1)</sup> dargestellten Salze des Dimethylpyrons und die von Kehrmann aufgefundenen Azoxoniumsalze<sup>2)</sup>. In den Dimethylpyronsalzen liegen, nach der Formulirung von Collie und Tickle, Oxoniumsalze vor, die den Salzen tertiärer Stickstoffbasen entsprechen (I); in den von Kehrmann dargestellten Verbindungen wird die Existenz »quaternärer« Oxoniumgruppen angenommen (II):

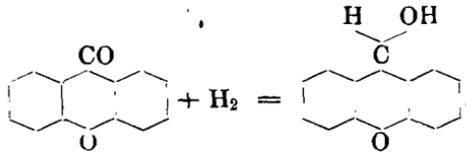


Nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen muss man annehmen, dass das Auftreten »quaternärer« Oxoniumgruppen abhängig sei von der Stellung des Sauerstoffatoms in dem, »Oxazinkern« genannten, stickstoffhaltigen Ringsystem, und es muss hiernach der Gegenwart des Stickstoffatoms eine maassgebende Bedeutung für das Zustandekommen, resp. die Existenzfähigkeit der »quaternären« Oxoniumgruppierung beigegeben werden. Es fehlt in der That noch vollständig an experimentellem Material, welches der Annahme »quaternärer« Oxoniumgruppen in stickstofffreien Verbindungen zur Stütze dienen konnte. Da die Frage, ob neben den quaternären Azoxonium-

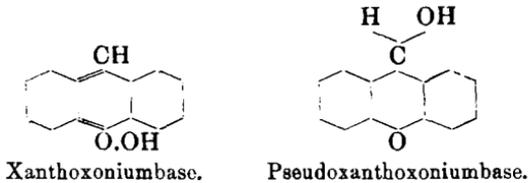
<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1899, 710.<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2610 [1899]; 34, 1623 [1901].

auch entsprechende »Carboxoniumverbindungen« existenzfähig sind, für die theoretische Deutung der einleitend erwähnten additionellen Verbindungen von grösster Bedeutung ist, so wurde die experimentelle Bearbeitung derselben in Angriff genommen. Das im Folgenden Mitgetheilte giebt einen Ueberblick über die bis jetzt erlangten Resultate. Es ergibt sich aus denselben, dass quaternäre »Carboxonium«basen« in grosser Zahl darstellbar sind, und dass dieselben in der Farbstoffchemie eine wichtige, bis jetzt vollständig unbekannte Rolle spielen.

Zur Darstellung der einfachsten Carboxoniumsalze haben das Xanthon und xanthonähnliche Verbindungen als Ausgangsproducte gedient. Rich. Meyer<sup>1)</sup> und E. Saul haben gezeigt, dass das Xanthon durch Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung zu Xanthydrol reducirt wird:



Wir haben diese Verbindung nach der betreffenden Vorschrift dargestellt. Das Xanthidrol verhält sich nun, wie durch das Folgende einwandfrei bewiesen wird, als Pseudoxanthoniumbase, denn es stellt sich in Bezug auf Eigenschaften vollständig den Pseudobasen der stickstoffhaltigen Triphenylmethanfarbstoffe an die Seite.



Das Xanthidrol löst sich momentan mit intensiv gelber Farbe in Mineralsäuren auf; in diesen Lösungen ist die Existenz von Xanthoxoniumsalzen anzunehmen, wie durch Untersuchung der mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure dargestellten Lösungen sicher festgestellt werden konnte; dem Chlorid und Bromid des Xanthoxoniums kommen folgende Formeln zu:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1276 [1893].

In freiem Zustande kann man diese einfachen Salze zwar nicht isoliren, weil sie in Wasser und den entsprechenden Säuren zu leicht löslich sind und in Lösung beim längeren Stehen oder Eindunsten tiefer gehende Veränderungen erleiden. Aber in Form schwer löslicher Doppelsalze kann man die Salze aus den Lösungen ausfällen. So giebt z. B. die salzsaure Lösung mit Eisenchlorid, Platinchlorid und Quecksilberchlorid krystallinische, gelbe Niederschläge; die bromwasserstoffsäure Lösung erstarrt auf Zusatz von Brom zu einem aus Nadelchen bestehenden, gelben Krystallbrei des Perbromids, und mit Platinbromid erhält man eine quantitative Fällung des Bromoplatinats. Von den Doppelsalzen des Chlorids ist die Quecksilberchloridverbindung durch ihr Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Ueberschichtet man eine salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid mit der frisch bereiteten salzsauren Lösung von Xanthydroly, so bilden sich an der Berührungsfläche centimeterlange, gelbe, flache Spiesse des neuen Salzes.

Die Xanthoxoniumsalze, auch die Doppelsalze, sind ausserordentlich leicht hydrolysirbar, durch Wasser oder verdünnte Säuren werden die meisten sofort unter Abscheidung weisser Zersetzungsproducte verändert. Dies erschwert ihre Reindarstellung ausserordentlich, denn auch das Auswaschen mit concentrirten Säuren führt nur unvollständig zum Ziele.

Einigermaassen zufriedenstellende Resultate konnten erhalten werden durch Auflösen des Xanthydroly in Eisessig (kalt) und Zugabe der Säure (HCl oder HBr) und des nothwendigen Fällungsmittels ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Br}_2$  u. s. w.). Auf diesem Wege sind die, auch in Eisessig schwer löslichen Salze: Eisenchloriddoppelsalz und Perbromid, dargestellt worden.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Resultate:

a) Perbromid.

0.1818 g Sbst.: 0.2516 g  $\text{CO}_2$ , 0.0422 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2008 g Sbst.: 0.2666 g Ag Br.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}_3$ . Ber. C 37.0, H 2.1, Br 57.00.

Gef. » 37.7, » 2.5, » 56.48.

b) Eisenchloriddoppelsalz.

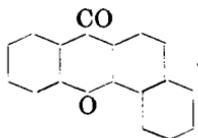
0.1916 g Sbst.: 0.2874 g  $\text{CO}_2$ , 0.0394 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OCl}_4\text{Fe}$ . Ber. C 39.6, H 2.30.

Gef. » 40.9, » 2.28.

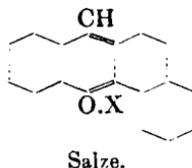
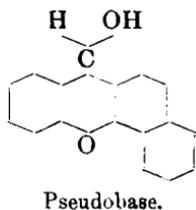
In Bezug auf das Xanthydroly ist den von R. Meyer und E. Saul mitgetheilten Eigenschaften noch hinzuzufügen, dass es, wenn aus Ligroin umkrystallisirt, beim Stehen langsam in das Xanthoxyd übergeht. Den Xanthoxoniumsalzen sehr nahe stehend, sind die viel beständigeren Pheno- $\alpha$ -naphthoxanthoxoniumsalze.

Der Eintritt des Naphtalinkerns in das xanthonartig gebaute Atomsystem erhöht die Beständigkeit der Carboxoniumgruppierung in ganz bedeutendem Maasse. Als Ausgangsmaterial diente Pheno- $\alpha$ -naphtoxanthon,



Dieses Xanthon kann in stark alkoholischer Lösung mit Kalihydrat und Zinkstaub reducirt werden. Die alkoholische Lösung färbt sich vorübergehend grün; sobald sie wieder, bei genügendem Zinkstaubzusatz, eine hellgelbe Farbe angenommen hat, ist die Reduction beendet. Man fällt mit Wasser und lässt den abgesaugten, voluminösen Niederschlag, der grosse Mengen Wasser zurückhält, auf Thonplatten trocknen.

Das Pheno- $\alpha$ -naphtoxanthidrol kann aus Ligroin umkrystallisirt werden, verwandelt sich aber hierbei wahrscheinlich zum Theil in Oxyd. Es löst sich in Mineralsäuren mit intensiv braungelber Farbe auf, verhält sich somit als Pseudobase der Phenylen- $\alpha$ -naphtylencarboxoniumsalze<sup>1)</sup>.

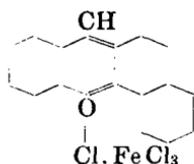


Die so entstandenen Lösungen sind viel beständiger als diejenigen des gewöhnlichen Xanthidrols. Durch Eisenchlorid fällt aus der salzsauren Lösung quantitativ das Eisensalz aus, welches intensiv rothbraun gefärbt ist. Mit Brom erhält man aus der bromwasserstoffsäuren Lösung das Perbromid in braunen Flocken.

Die Salze werden auch hier am besten in der Weise bereitet, dass man das Hydrol mit kaltem Eisessig überschichtet, durch Zusatz der Mineralsäure löst und der Lösung das fällende Reagens zusetzt.

<sup>1)</sup> Es ist wahrscheinlich, dass die von R. Fosse (Compt. rend. 133, 100) untersuchten Halogennaphtoxanthene Salze des Naphtoxoniums sind.

Die Analyse des Eisensalzes hat gezeigt, dass es in seiner Zusammensetzung der folgenden Formel entspricht.



Eisenchloridsalz.

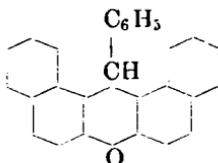
0.1265 g Subst.: 0.2231 g  $\text{CO}_2$ , 0.3008 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{OCl}_4\text{Fe}$ . Ber. C 47.5, H 2.5.

Gef. » 48.0, » 2.7.

Noch viel beständigere und deshalb für die Untersuchung geeignete Carboxoniumsalze werden erhalten, wenn das Mesowasserstoffatom in den bis jetzt beschriebenen Substanzen durch einen aromatischen Rest ersetzt wird.

Als Ausgangsmaterial habe ich das Benzal- $\beta$ -dinaphtyloxyd,

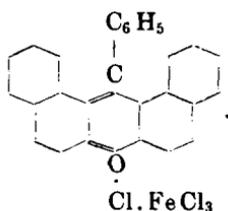


verwendet, welches nach dem Verfahren von Claisen<sup>1)</sup> leicht in grosser Menge zugänglich ist. Das Benzal- $\beta$ -dinaphtyloxyd wird in essigsaurer Lösung durch die verschiedensten Oxydationsmittel oxydirt. Es soll hier nur eine der Arbeitsmethoden, die sehr bequem ist, näher erläutert werden.

Zu einer kochenden, einige Cubikcentimeter concentrirte Salzsäure enthaltenden, eisessigsäuren Lösung des Benzal- $\beta$ -dinaphtyloxydes setzt man in kleinen Portionen Braunstein zu. Die Lösung wird intensiv gelb; sobald die Oxydation vollendet ist, filtrirt man die heisse, rothgelbe Eisessiglösung ab und setzt derselben festes Eisenchlorid zu. Das Filtrat erstarrt dann zu einem Krystallbrei, den man absaugt. Das so gewonnene, rothgelbe Eisensalz, das durch seine schöne Oberflächenfarbe auffällt, kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig in centimeterlangen, orangefarbigen Nadeln, die bei auffallendem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 237, 265.

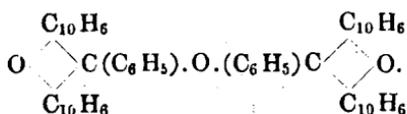
Licht cantharidenglänzend erscheinen, erhalten werden. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



0.1660 g Sbst.: 0.3478 g CO<sub>2</sub>, 0.0556 g H<sub>2</sub>O. — 0.1232 g Sbst.: 0.1306 g AgCl.

C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>OFeCl<sub>4</sub>. Ber. C 57.40, H 3.15, Cl 26.15.  
Gef. » 57.16, » 3.70, » 26.17.

Das Eisensalz ist in Wasser unlöslich, und die Darstellung anderer Salze würde infolgedessen Schwierigkeiten begegnen, wenn man nicht auf einem eigenthümlichen Wege zur Pseudobase der Verbindung resp. deren Anhydrid gelangen könnte. Das Eisensalz löst sich mit rothgelber Farbe spielend in Aceton auf; enthält das letztere Wasser, so verblasst die Farbe sehr schnell und verschwindet zum Schluss vollständig. War die Lösung sehr concentrirt, so scheiden sich bald weisse Krystalle aus; durch Vermischen der Acetonlösung mit Wasser erhält man einen Brei farbloser Krystalle. Diese können durch Auflösen in heissem Aceton und Verdünnen der heissen Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, gereinigt werden. Beim Abkühlen scheidet sich die neue Verbindung in centrisch vereinigten, farblosen, flachen Nadelchen ab, die bei 248° unter Bräunung schmelzen. Die Analyse hat gezeigt, dass das Anhydrid der Pseudobase, also das Carbinoloxyd vorliegt:



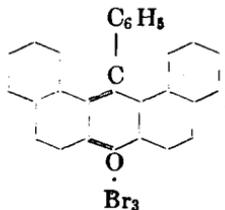
0.1218 g Sbst.: 0.3934 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>54</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 88.30, H 4.80.  
Gef. » 88.10, » 4.74.

Durch Säuren geht das Oxyd in die rothgelben Oxoniumsalze über, aber wegen der Schwerlöslichkeit der Letzteren bleibt stets etwas eingeschlossenes Oxyd unangegriffen. Eine glatte Salzbildung erfolgt, wenn man das Anhydrid in Eisessig aufnimmt und der nur schwach gelb gefärbten Eisessiglösung die nothwendige Mineralsäure zusetzt. Beim Verdunsten des Eisessigs erhält man die Salze in gut ausgebildeten Krystallen.

Die mit Bromwasserstoffsäure versetzte Eisessiglösung wurde zur Darstellung des sehr schwer löslichen Perbromids verwendet; dasselbe scheidet sich beim Einleiten von Bromdämpfen in goldschillernden Blättchen ab, die beim Verreiben ein rothgelbes Pulver geben.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

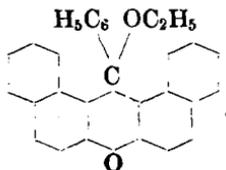


0.1588 g Sbst.: 0.152 g AgBr.

$C_{27}H_{17}OBr_3$ . Ber. Br 41.02. Gef. Br 40.80.

Beim Erwärmen des Eisenchloriddoppelsalzes mit absolutem Alkohol verwandelt sich dasselbe, während Eisenchlorid in Lösung geht, in eine weisse Krystallmasse. Aus siedendem Benzol umkrystallisirt, wird die Substanz in weissen, schief abgeschnittenen, breiten Prismen erhalten, die vielfach in Drusen vereinigt sind und den Schmelzpunkt  $218-219^{\circ}$  zeigen.

Die neue Substanz ist das Alkoholat der Pseudobase.



0.1227 g Sbst.: 0.3896 g  $CO_2$ , 0.0582 g  $H_2O$ .

$C_{29}H_{22}O_2$ . Ber. C 86.6, H 5.4.

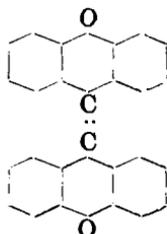
Gef. » 86.5, » 5.4.

Es verhalten sich somit die Carboxoniumpseudobasen in Bezug auf ihren leichten Uebergang in Alkoholderivate genau wie diejenigen der Triphenylmethanfarbstoffe. Auch in Bezug auf andere Umsetzungen zeigen die Carboxoniumsalze und ihre Pseudobasen eine bis in die Einzelheiten gehende Analogie mit entsprechenden Ammoniumverbindungen, wie später eingehend gezeigt werden soll.

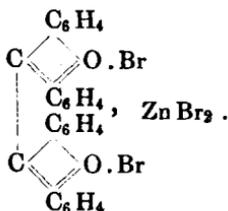
Die beständigsten Repräsentanten der Carboxoniumsalze habe ich in einer Klasse von Dioxoniumsalzen aufgefunden.

Wird Xanthon nicht in alkoholischer, sondern in saurer Lösung, z. B. in Eisessiglösung, mit Salzsäure und Zinkstaub, reducirt, so ent-

steht kein Xanthhydrol, sondern, wie St. v. Kostanecki und G. Gurgenzan<sup>1)</sup> gezeigt haben, Dixanthylen:



Diese Reduction, bei der intermediär eine Art Pinakonreduction anzunehmen ist, kann man auch so leiten, dass man das Zwischenproduct isoliren kann. Verwendet man nämlich zur Reduction an Stelle von Salzsäure Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich ein Brei intensiv braunrother Krystalle aus; diese sind in Wasser mit gelber Farbe löslich und werden durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure wieder ausgefällt. Durch die Analyse hat sich ergeben, dass das Zinkbromiddoppelsalz des Dixanthoxoniumbromids vorliegt:



0.1485 g Sbst.: 0.2250 g CO<sub>2</sub>. — 0.2114 g Sbst.: 0.212 g AgBr. —  
0.1406 g Sbst.: 0.1411 g AgBr.

C<sub>76</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>Zn. Ber. C 41.8, Br 42.9.

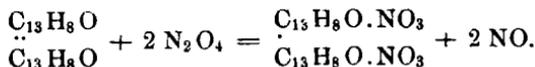
Gef. » 41.2, » 42.6, 42.7.

Durch Verreiben der in salzsäurehaltigem Wasser aufgeschlämmten Verbindung mit Silberchlorid kann man eine Lösung des Dixanthoxoniumchlorids darstellen, die beim Versetzen mit Eisenchlorid das schön krystallisirte, starken Oberflächenglanz zeigende Eisensalz, welches in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich ist, ausfallen lässt. Das Eisensalz kann als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Salze verwendet werden.

Dixanthoxoniumsalze kann man noch auf einem zweiten Wege darstellen, nämlich ausgehend vom Dixanthylen. Wird diese Substanz, als Aufschlammung in heissem Eisessig, mit etwas Natriumnitrit behandelt, so löst sie sich auf und verwandelt sich dabei in eine weisse Verbindung, die beim Kochen mit Säuren Salze der Di-

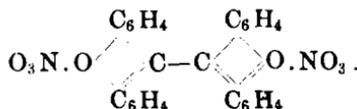
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2310 [1895].

xanthoxoniumreihe giebt. Viel einfacher gestaltet sich die Ueberführung des Dixanthylen in Dixanthoxoniumsalze auf folgende Weise: Das Dixanthylen wird in Benzol aufgeschlämmt, und in die auf etwa 60—70° erwärmte Benzollösung werden salpetrige Dämpfe eingeleitet. Es scheidet sich sofort ein hochroth gefärbter Niederschlag aus, und nach einiger Zeit hat sich sämmtliches Dixanthylen in die neue Substanz umgewandelt. Diese ist in der Hauptsache Dixanthoxoniumnitrat; bei der Bildung entweicht Stickoxyd, sodass die Hauptreaction folgendermaassen formulirt werden kann:



Man filtrirt das Benzol ab und nimmt den rothen Rückstand in verdünnter Salzsäure, in der er leicht löslich ist, auf. Durch Zusatz von Eisenchlorid fällt man das Eisensalz aus der salzsauren Lösung aus. Dieses ist identisch mit dem oben aus dem Zinkbromiddoppelsalz erhaltenen. Aus dem Eisensalz ist besonders das Nitrat sehr leicht darstellbar.

Giebt man zu einer frisch bereiteten, wässrigen Lösung des Eisensalzes etwas gewöhnliche concentrirte Salpetersäure hinzu, so krystallisiren sehr bald derbe, braune, bläulich glänzende Krystalle aus; diese sind das Nitrat:



0.0983 g Subst.: 0.2308 g CO<sub>2</sub>. — 0.1272 g Subst.: 6.8 ccm N (18.5°, 718 mm).

C<sub>76</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 63.9, N 5.73.

Gef. » 64.0, » 5.80.

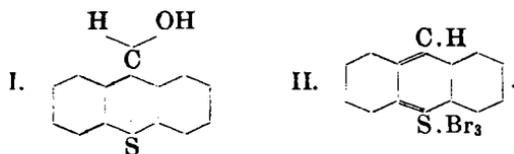
In Wasser sind sie schwer löslich; aus der frisch bereiteten wässrigen Lösung wird das Salz durch Salpetersäurezusatz wieder ausgefällt.

Von anderen Salzen dieser Reihe möge noch das Bromid erwähnt werden, welches besonders charakteristisch ist. Es entsteht aus dem Nitrat durch Verreiben mit etwas concentrirter Bromwasserstoffsäure. Das Nitrat löst sich hierbei einen Moment auf, und es bildet sich eine gelbbraune Lösung, die gleich nachher einen Krystallbrei des Bromids ausscheidet. Das Bromid ist in Wasser mit gelber Farbe löslich; seine auffallendste Eigenschaft ist die Fähigkeit zur Bildung eines Additionsproductes mit Alkohol. Dieses bildet sich sehr leicht beim Verreiben des trocknen Salzes mit Alkohol; es ist ganz schwarz





bezeichnendes Reductionsproduct übergeführt werden. Demselben kommt Formel I zu:



Das Thioxanthidrol zeigt genau wie das Xanthidrol das Verhalten einer Pseudobase. Es löst sich in Mineralsäuren mit intensiver, orangerother Farbe auf; die Lösungen sind viel beständiger und viel stärker gefärbt als diejenigen des Xanthidrols.

Aus der bromwasserstoffsäuren Lösung entsteht durch Einleiten von Bromdämpfen das in kupferrothen, prachtvoll goldglänzenden Blättchen ausfallende Perbromid. Demselben kommt Formel II zu.

Bemerkenswerth ist noch die Thatsache, dass der Ersatz des Oxoniumsauerstoffs durch den Thioniumschwefel eine ganz bedeutende Verstärkung des chromophoren Charakters des betreffenden Moleküls bedingt.

Ich hoffe, bald Eingehenderes über die Carbothioniumsalze mittheilen zu können.

Da mit Beginn des Semesters eine grössere Anzahl von Arbeiten über »quaternäre« Carboxonium- und Carbothionium-Salze in Angriff genommen werden, so möchte ich bitten, mir die Bearbeitung dieses Gegenstandes einige Zeit zu überlassen oder mich von einschlägigen Arbeiten benachrichtigen zu wollen.

Meinen Assistenten, den Herren Dr. Berl und Dr. Bindschedler, die mir bei dieser Untersuchung behülflich waren, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, September 1901.

**496. O. Kym: Ueber die Einwirkung von Natriumnitrit auf  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid.**

(Eingegangen am 1. October 1901.)

Gelegentlich der Vermengung einer alkoholischen Lösung von Dinitrochlorbenzol (1 : 3 : 4) mit einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit im Reagensglase wurde beobachtet, dass die anfangs farblose Mischung sich bald intensiv gelb färbte und bei weiterem Stehen tiefgelb gefärbte, lange Krystallnadeln absetzte, die vom angewandten Dinitrochlorbenzol durchaus verschieden waren. Die nächstliegende Vermuthung, es möchte sich unter diesen Verhältnissen Trinitrobenzol