

619. F. Kehrman: Ueber Asthionium-Verbindungen.

(Eingeg. am 2. Dec. 1901; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

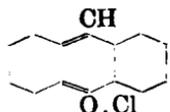
Als ich vor zwei Jahren meine erste Mittheilung¹⁾ über die Constitution der Oxazin-Farbstoffe und den 4-werthigen Sauerstoff veröffentlichte, war ich darauf gefasst, auf Widerspruch zu stossen. Diese Voraussetzung hat sich schnell als irrthümlich herausgestellt.

A. von Baeyer hat, in voller Erkenntniss der Tragweite der von Collie und Tickle aufgestellten Oxonium-Theorie, durch eine umfassende Experimental-Untersuchung²⁾ den Nachweis erbracht, dass fast alle Arten von Sauerstoffverbindungen basischen Charakter besitzen und unter geeigneten Bedingungen mit Säuren zu salzartigen Verbindungen zusammentreten.

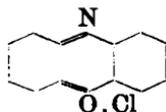
Indessen beziehen sich sämmtliche, von dem genannten Forscher, sowie von Collie und Tickle studirten Fälle von Salzbildung auf primär oder secundär gebundenen Sauerstoff, d. h. auf solchen, welcher mit einer oder mit zwei Valenzen an Kohlenstoff haftet. Die Salze solchen Sauerstoffs enthalten daher ausser dem Säure-Radical noch ein resp. zwei an Sauerstoff haftende Wasserstoffatome. Das basische Sauerstoffatom der Azoxoniumverbindungen ist dagegen tertiär (nicht quaternär, wie von Werner und Anderen unrichtig gesagt worden ist), d. h. es haftet mit drei Valenzen an Kohlenstoff und bindet ausser dem Säureradical kein Wasserstoffatom.

Während nun die primären und secundären Sauerstoffbasen den primären, secundären und tertiären Stickstoffbasen analog sind, entsprechen die tertiären Sauerstoffbasen den quartären³⁾ Ammoniumverbindungen.

Ganz neuerdings hat A. Werner⁴⁾ das Gebiet des 4-werthigen Sauerstoffs ebenfalls zu bearbeiten begonnen und die »Carboxoniumsalze« entdeckt. Dieselben enthalten genau wie die »Azoxoniumsalze« ein tertiäres basisches Sauerstoffatom:



Carboxoniumchlorid



Azoxoniumchlorid,

unterscheiden sich von diesen jedoch charakteristisch dadurch, dass an Stelle des Stickstoffs eine CH -Gruppe getreten ist.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2601 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 34, 2679 [1901].

³⁾ Die vielfach gebrauchte Bezeichnung »quaternär« ist nicht folgerichtig; man hätte dann auch binär, ternär usw. sagen müssen. Ich sage deswegen mit Nietzki »quartär«.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 3300 [1901].

Bei dieser Gelegenheit muss ich jedoch der von Werner ¹⁾ ausgesprochenen Auffassung widersprechen, »dass man nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen annehmen muss, dass das Auftreten »quaternärer« Oxoniumgruppen abhängig sei von der Stellung des Sauerstoffatoms in dem »Oxazinkern« genannten, stickstoffhaltigen Ringsystem, und dass hiernach der Gegenwart des Stickstoffatoms eine maassgebende Bedeutung für das Zustandekommen resp. die Existenzfähigkeit der »quaternären« Oxoniumgruppierung beigemessen werden müsse«.

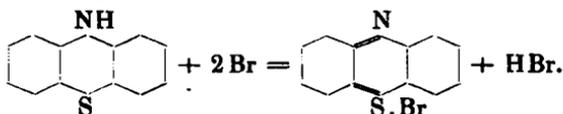
Ich meínestheils habe dieses niemals gethan. Im Gegentheil ist es mir schon seit längerer Zeit klar gewesen, dass die Pyronine, Rosamine, Rhodamine und ähnliche Farbstoffe tertiäre Oxoniumverbindungen sind, und ich habe bereits vor mehr als einem Jahre mit dem Pyronin diesbezügliche Versuche angestellt.

In Folge anderweitiger Thätigkeit sind jedoch diese Versuche nicht weit genug gediehen, um veröffentlicht werden zu können, und Hr. Werner ist mir nun mit seiner Arbeit zugekommen. Da ich voraussichtlich nächstens meine wissenschaftliche Thätigkeit auf längere Zeit werde unterbrechen müssen, so begrüsse ich den Umstand mit Freuden, dass ein so tüchtiger Forscher die Bearbeitung dieses für die Farbstoffchemie wichtigen Gebietes jetzt mit Erfolg in Angriff genommen hat.

Werner hat ausserdem gefunden, dass den »Carboxonium«-Salzen analoge »Carbothionium«-Verbindungen ²⁾ existiren und kündigt eine eingehendere Untersuchung derselben an.

Meine heutige Mittheilung hat hingegen den Zweck, zu zeigen, dass den einfachen »Azoxonium«-Salzen die »Azthionium«-Verbindungen an die Seite zu stellen sind. Wie die Ersteren als Grundsubstanzen der »Oxazin«-Farbstoffe, sind Letztere als Stammkörper der Farbstoffe der Thionin- und Methylenblau-Gruppe zu betrachten.

Azthioniumsalze entstehen durch gemässigte Oxydation des Thiodiphenylamins und analoger Körper mit sauren Oxydationsmitteln. So liefert Thiodiphenylamin mit Brom das Phenazthioniumbromid nach der Gleichung:



Die Homologen des Thiodiphenylamins, sowie die Thiophenyl-naphthylamine und die Thiodinaphthylamine verhalten sich analog ³⁾.

¹⁾ l. c.

²⁾ Diese Berichte 34, 3310 [1901].

³⁾ Die hierher gehörigen Beobachtungen sollen jedoch später mitgetheilt werden.

Behandelt man die Azthioniumkörper mit Aminbasen, so werden sie gerade wie die Azoxonium- und Azonium-Körper substituiert und in Thiazinfarbstoffe umgewandelt.

Salze des Phenazthioniums.

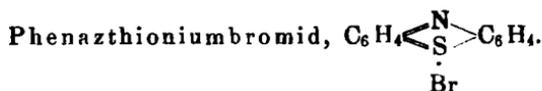
(Gemeinsam mit Hrn. V. Vesely bearbeitet.)

Eisenchlorürdoppelsalz, $2(C_{12}H_8NSCl) + FeCl_2$.

Eine kalte alkoholische Thiodiphenylaminlösung wird unter Umrühren in überschüssige, eiskalte, alkoholische Eisenchloridlösung gegossen. Der reichlich entstandene, braungrüne, krystallinische Niederschlag wird sofort abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, bis dieser farblos abläuft. Die Eisenbestimmung des bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

$2(C_{12}H_8NSCl) + FeCl_2$. Ber. Fe 9.42. Gef. Fe 9.23.

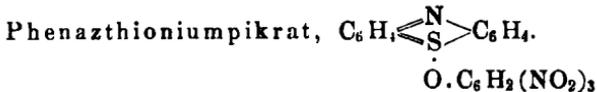
In kalter, verdünnter Salzsäure löst sich das Salz leicht mit sehr charakteristischer, grünlich-orangerother Farbe auf, welche langsam beim Stehen, rasch beim Kochen unter Bildung eines Niederschlags von Thiodiphenylamin und Rothfärbung der Lösung verschwindet. Die ebenso gefärbte Lösung in englischer Schwefelsäure hält sich dagegen bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit ohne Veränderung. In Alkohol löst sich das Salz anfangs ebenfalls mit derselben Farbe auf; die Lösung wird aber schnell grün und scheidet bei hinreichender Concentration ein undeutlich krystallinisches, dunkelgrünes Pulver ab. Anilin färbt die alkoholische Lösung in der Kälte sofort grün und beim Erwärmen blau, indem Substitution eintritt.



Man versetzt eine kalt gesättigte, alkoholische, mit einem Tropfen Bromwasserstoff versetzte Thiodiphenylaminlösung unter Kühlung durch Eiswasser ziemlich rasch unter Rühren mit einer etwas mehr als zwei Atom-Gew. Brom enthaltenden, frisch bereiteten, alkoholischen, zwei- bis drei-procentigen Bromlösung. Das Salz scheidet sich in Gestalt eines grobkristallinischen, olivengrünen Pulvers rasch ab, wird sofort abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Bei genügender Grösse der Krystalle zeigen diese stahlblauen Glanz. Im Uebrigen sind die Reactionen dieselben wie diejenigen des Eisendoppelsalzes. Zur Analyse wurde das Bromid bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{12}H_8NSBr$. Ber. C 51.76, H 2.88, N 5.03.
Gef. » 51.39, 51.78, » 4.34, 4.30, » 5.53.

Der zu hohe Wasserstoffgehalt erklärte sich durch Uebergang von Bromwasserstoff bei Beginn der Analyse in das Chlorcalcium-Rohr.



Zur Darstellung dieses relativ beständigen und leicht rein zu erhaltenden Salzes giesst man eine bei 20–30° gesättigte alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Thiodiphenylamin in auf 0° abgekühlten Alkohol, welcher 3–4 Mol.-Gew. Pikrinsäure und die 1½-fache der theoretischen Menge Eisenchlorid enthält. Der zuerst entstehende voluminöse Niederschlag gelblich-grüner, blauschimmernder Nadelchen verwandelt sich in der Flüssigkeit und noch während des Absaugens auf dem Filter rasch in derbere, stahlgänzende, dunkelgrüne Krystallkörner. Ohne Rücksicht auf diesen Vorgang saugt man sofort ab, wäscht mit Alkohol die Mutterlauge weg, suspendirt den Krystallbrei von Neuem in wenig Alkohol, der etwas Pikrinsäure enthält, saugt nochmals ab, und wäscht wieder mit Alkohol. Man erhält nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur ein glitzerndes, sandiges, gran-grünes Krystallpulver, welches durch Zerreiben gelblich-grün wird. Die Verbindung lässt sich ohne Veränderung bei 100° trocknen.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{SO}_7$. Ber. C 50.70, H 2.34, N 13.14.

Gef. » 50.60, » 2.63, » 13.09, 13.08.

Auch dieses Salz löst sich in englischer Schwefelsäure und in verdünnter Salzsäure mit der den Salzen des Phenazthioniums eigenthümlichen, grünlich-orangerothern Farbe, welche auf Wasserzusatz sich nicht ändert, was beweist, dass nur eine Salzreihe existirt.

Die Lösung des Thiodiphenylamins in englischer Schwefelsäure ist ebenso gefärbt. Dieselbe enthält in der That Phenazthioniumsulfat, welches seine Entstehung der oxydirenden Wirkung der Schwefelsäure verdankt.

Die vorstehend beschriebenen Salze des Phenazthioniums geben beim Verreiben mit Anilin schnell einen metallglänzenden Krystallbrei eines methylenblauartigen Farbstoffs, welcher nichts anderes als diphenylirtes Lauth'sches Violet ist. Treffen die gleichen Salze dagegen auch mit überschüssigem Anilin in saurer Lösung zusammen, so entsteht das Monophenyl-Derivat des von Bernthsen »Iminothiodiphenylimid« genannten Körpers, welcher heute als Monoaminophenazthionium aufzufassen ist. Die Beschreibung der hier erwähnten Farbstoffe, sowie die Würdigung des Antheils, welchen Bernthsen¹⁾, Unger und Hofmann²⁾, sowie andere Forscher an der Auffindung

¹⁾ Ann. d. Chem. 230. 82.

²⁾ Diese Berichte 29, 1362 [1896].

der Azthioniumkörper gehabt haben, bleibt späterer ausführlicher Mittheilung vorbehalten.

Zum Schlusse mag hier noch erwähnt werden, dass aus Azoxonium- und Azthionium-Salzen durch energische Oxydation die Azoxone und Azothione entstehen, welche vollkommene Analoga des Aposafranons sind. Diese interessanten Körper werden ebenfalls später beschrieben werden.

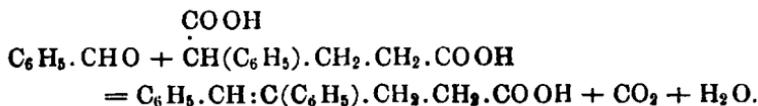
Genf, November 1901. Chem. Universitätslaboratorium.

620. Fr. Fichter und Otto Merckens: Ueber die α -Phenylglutarsäure und die $\gamma\delta$ -Diphenyl-allylessigsäure.

(Eingegangen am 3. December 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels).

Bei Gelegenheit der Beschreibung der α -Aethylidenglutarsäure¹⁾ wurde erwähnt, dass Versuche zu einer directen Darstellung dieser Säure durch Condensation von Glutarsäure mit Acetaldehyd resultatlos verliefen. Auch Fittig²⁾ hat bei Condensation des sonst so leicht reagirenden Benzaldehyds und Isovaleraldehyds mit Glutarsäure nur sehr mässige Ausbeuten erzielt.

Ausgehend von der Ansicht, dass die Reactionsträgheit der Glutarsäure behoben werden könne durch die Einführung negativer Reste in die α -Stellung, haben wir nun die α -Phenylglutarsäure dargestellt und in Form ihres Natriumsalzes mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid in Reaction gebracht. Dabei entstand unter Kohlendioxydabspaltung eine einbasische $\gamma\delta$ -ungesättigte Säure, die als $\gamma\delta$ -Diphenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure oder $\gamma\delta$ -Diphenyl-allylessigsäure zu bezeichnen ist:



Die Bildung der $\gamma\delta$ -Diphenylallylessigsäure repräsentirt die einfachste, auf dem Wege der Condensation mit Aldehyden zu erzielende Synthese einer $\gamma\delta$ -ungesättigten Säure und ist der directen, von Perkin ausgeführten Synthese der $\beta\gamma$ -ungesättigten Phenylisocrotonsäure aus Benzaldehyd mit Bernsteinsäure an die Seite zu stellen. Bei jener Synthese freilich entsteht in erster Linie die von Fittig und Jayne³⁾ entdeckte Phenylparaconsäure, während wir — wenigstens in unseren

¹⁾ Fichter und Eggert, diese Berichte **31**, 1998 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. **282**, 334 [1894]. ³⁾ Ann. d. Chem. **216**, 97 [1883].