

verfärbt weiter wie oben angegeben. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst schwach, dann intensiv roth. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich das Rohproduct beim Erkalten krystallinisch aus. Zwecks Reinigung wird es in etwas Alkali gelöst und aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure ausgefällt, abgesaugt, gewaschen, getrocknet. Rohausbeute 8.5 g, 80 pCt. der theoretischen. Bei den nächsten Versuchen wurde ein kleinerer Ueberschuss an Phenyläther genommen; die Ausbeuten betragen dann ebenfalls ca. 80 pCt. Das Rohproduct schmilzt bei 157—158^o. Aus verdünntem Alkohol in schönen, grossen, glänzenden Nadeln erhältlich. Schmelzpunkt der reinen Säure 163.5^o (corr.).

0.1303 g Sbst.: 0.3610 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₄. Ber. C 75.47, H 4.40.

Gef. » 75.56, » 4.39

Die Phenoxybenzoylbenzoësäure ist sehr leicht, schon in der Kälte löslich in Benzol, Eisessig, Aether, Alkohol, in der Wärme in verdünntem Alkohol, Eisessig, unlöslich in Ligroïn. Die schwefelsaure Lösung ist von schöner rother Farbe.

437. H. Decker: Ueber die Beziehungen des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

(Eingegangen am 26. Juni 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

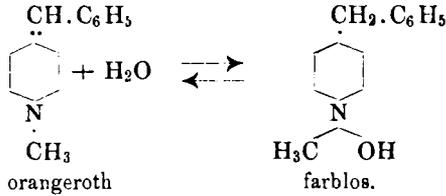
In Gemeinschaft mit Hrn. O. Klauser¹⁾ hatte ich den glatten Uebergang der substituirten Benzylidendihydroisochinoline (der sogen. Isopapaverinbasen) durch Lösen in Wasser in die quartären Ammoniumbasen erkannt und ich sprach mich dahin aus, dass dieser auffallenden Beobachtung eine allgemeine Reaction zu Grunde liegen muss, welche den in α -Stellung durch Alkyl oder Benzyl substituirten Cyclammoniumbasen zukommt. Ich habe seitdem diese Reaction bei einer Anzahl von Körpern der Isochinolinreihe, in der Pyridin-, Chinolin- und Acridin-Reihe wiedergefunden. In der Indolinreihe lagen Beobachtungen von R. Brunner²⁾, in der Chinoxalinreihe von Kehrman³⁾ vor, die sich genau in derselben Weise erklären lassen. Auch auf die Xanthon- und Thioxanthon-Reihe haben sich die Reactionen ausdehnen lassen, wobei der 4-werthige Sauerstoff und Schwefel die Rolle des 5-werthigen Stickstoffs spielt. Ueber mehr als 20 Körper liegen Beobachtungen vor, bei denen sowohl die Bildung

¹⁾ Diese Berichte 37, 524 [1904].

²⁾ Monatsh. für Chem. 21, 156 [1899].

³⁾ Diese Berichte 25, 1627 [1892].

der ungesättigten Base aus den Ammonium-, Oxonium- und Thionium-Verbindungen als die Rückbildung der Letzteren beobachtet worden ist. Es muss diese Reaction als eine ganz allgemein gültige angesehen werden. Um schematisch einen allgemeinen Fall zu nehmen, wähle ich etwa den des γ -Benzylpyridins:



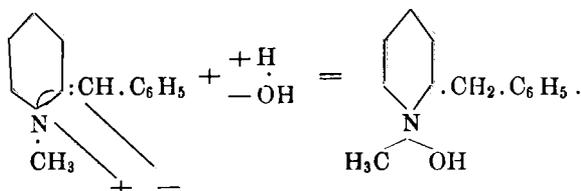
Das Benzyl kann durch einen Alkylrest, der methylierte Stickstoff durch Sauerstoff oder Schwefel, der Pyridinring durch einen der aufgezählten und schliesslich die γ -Stellung des Alkyls durch die α -Stellung ersetzt sein.

	Färbung			
	Jodide	farbneutrale Salze	Alkylidenverbindungen	
Pyridinreihe . .	hellgelb	farblos	orange	mit Wasser
Isochinolinreihe .	gelb	farblos	gelb	
Chinolinreihe . .	gelb	farblos	gelb	mit Säuren geben die ungesättigten Verbindungen in die Ammonium-, Oxonium- und Thionium-Form über.
Indolinreihe . .	gelb	farblos	?	
Chinoxalinreihe .	?	farblos	gelb	
Acridinreihe . .	rot	gelb	hellgrünlichgelb	
Xanthonreihe . .	schwarzroth	orange	hellgelb	
Thioxanthonreihe		roth	hellgelb	

Die Färbung aller dieser Körper ist durch die eigenthümliche in den Ring eingreifende Stellung der Aethylenbindung bedingt, wie sie Graebe zuerst beim rothen Kohlenwasserstoff Dibiphenylenäthen beobachtet hat.

Die Reactionen lassen sich vorzüglich mit dem Auge verfolgen, da entweder, wie aus der Tabelle zu ersehen, die Alkylidenbasen gelb gefärbt und benzollöslich sind, während die Hydroxyde resp. die Salzlösungen farblos oder in der Acridin-, Xanthon- und Thioxanthonreihe die Salze stark gefärbt, während die Alkylenkörper sehr schwach gelb gefärbt sind.

Wie ich bereits angedeutet habe, findet die auffallend leichte Addition der Bestandtheile des Wassers und der Säuren an weit auseinanderliegenden Stellen des Moleküls unter Bindungswechsel ihre einfachste Analogie in den Fällen aus der aliphatischen Reihe bei Körpern mit zwei Doppelbindungen, bei denen Addition an beiden äussersten Kohlenstoffatomen unter Eintritt einer neuen doppelten Bindung stattfindet. Diese Fälle führten Thiele zu seiner Theorie der gegenseitig in Beziehung stehenden conjugirten Partialvalenzen. Folgende schematische Formel illustriert die Anlagerung von Wasser an das γ -Benzylpyridin unter Gebrauch der von Thiele angeführten Zeichen:



Demnach sind in allen hier behandelten Fällen die Restvalenzen des Stickstoffs, Sauerstoffs und Schwefels den Partialvalenzen der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome paarweise conjugirt.

Es ist mir unmöglich, auf die weitgehenden Folgerungen der Annahme, dass der tertiäre Stickstoff und der Sauerstoff in den unzähligen ungesättigten, aliphatischen und aromatischen Verbindungen auf den Verlauf der Reactionen Einfluss ausüben kann, einzugehen.

Ich möchte nur hervorheben, dass in den hier behandelten Fällen die eine Restvalenz des Stickstoffs, Sauerstoffs und Schwefels mit einer Partialvalenz des doppelt gebundenen Kohlenstoffs gesättigt ist, während die andere mit der Restvalenz des zweiten Kohlenstoffatoms ein conjugirtes Paar bildet, an das die Addition stattfindet. Und zwar scheint die Kohlenstoffpartialvalenz stets den positiven Bestandtheil (H) anzuziehen, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel aber den negativen Bestandtheil (Hydroxyl, Halogen). Es sieht also so aus, als ob dieses Paar je eine positiv und negativ geladene Partialvalenz enthält, wie ich es durch das Plus- und Minus-Zeichen angezeigt habe.

Zur Nomenclatur: 1. Fosse hat für den Rest, in dem der Sauerstoff als vierwerthig angenommen wird, den Namen »Pyrilium« von »Pyron« abgeleitet, gewählt. Mir scheint es zweckmässig zu sein, in entsprechender Weise die Bezeichnung »Xanthylum« an Stelle des früher von mir vorgeschlagenen »Xanthonium« anzuwenden, da in demselben gleichfalls kein Keton-sauerstoff mehr vorhanden ist.



2. Zur Abkürzung der Bezeichnungen schlage ich ferner — in Anlehnung an den Namen »Pyran« — vor, für Dihydroacridin: »Acridan«, für Dihydrochinolin: »Chinolan«, für Dihydropyridin: »Pyridan« u. s. w. zu sagen. Die Oxydihydrobasen würden dann »Acridanol«, »Chinolanol«, »Pyridanol« etc. heissen.

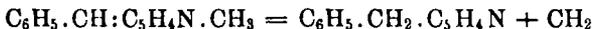
Spezieller Theil.

Pyridinreihe.

Mitbearbeitet von Waslaw Wislocki.

Zur Darstellung des α -Benzyliden-*N*-Methyldihydropyridins wurde zuerst versucht, Benzylmagnesiumchlorid auf α -Methylpyridon einwirken zu lassen. Es erwies sich bald, dass wegen der geringen Ausbeuten die Gewinnung dieser äusserst zersetzlichen Basis und der entsprechenden quartären Salze nach dieser Methode weniger bequem ist, als aus dem nach der Methode von Tschitschibabin¹⁾ dargestellten α -Benzylpyridin.

Indessen seien hier die gewonnenen Resultate, welche nachweisen, dass die Grignard'sche Reaction hier denselben Verlauf nimmt wie bei den übrigen von Pschorr und dem Einen von uns untersuchten Cyclaminonen, mitgetheilt. Das Reactionsproduct aus einem bedeutenden Ueberschuss von Benzylmagnesiumchlorid und *N*-Methyl- α -Pyridon wird nach dem Abdestilliren des Aethers noch einige Zeit auf 150° im Oelbade erwärmt. Die Reactionsmasse nimmt die orange gelbe Farbe der Benzylidenbase an. Die Masse wird angesäuert, wobei die Farbe verschwindet; man befreit von den Kohlenwasserstoffen, fällt mit Potasche das Magnesium aus, versetzt das Filtrat mit festem Natron, bis etwa eine 30-procentige Lösung entsteht, und schüttelt mit Benzol aus. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein orangerothes Oel, das die rohe Benzylidenbase vorstellt. Bei der Destillation geht ein Theil in Form von rothgelben Dämpfen über. Zugleich findet aber eine Zersetzung in der Hitze unter Gasentwicklung statt, die zum α -Benzylpyridin führt. Die Reaction kann durch die Formel:



ausgedrückt werden.

Wird das Rohproduct bei gewöhnlichem Druck fractionirt, so erhält man zuletzt farblose reine α -Benzylbase vom Sdp. 278° (bei 730 mm Therm. im D.). Tschitschibabin giebt 276° bei 742 mm an.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1901 II, 127.

Das Platinat hatte, aus Wasser krystallisirt, den Schmp. 182° (Tsch. 183°) und wurde bei 120° getrocknet, ohne dass es Wasser verlor:

0.1876 g Sbst.: 0.2667 g CO₂, 0.0540 g H₂O.

(C₁₂H₁₁N.HCl)₂PtCl₄. Ber. C 38.8, H 3.20.

Gef. » 38.7, » 3.15.

Das Pikrat der Base ist ebenfalls identisch mit dem Pikrat des α -Benzylpyridins von Tschitschibabin und schmilzt bei 140° (Tsch. 140°).

0.1341 g aus Alkohol krystallisirt gaben 17.2 ccm N (15°, 718 mm).

C₁₈H₁₃N₄O₇. Ber. N 14.1. Gef. N 14.4.

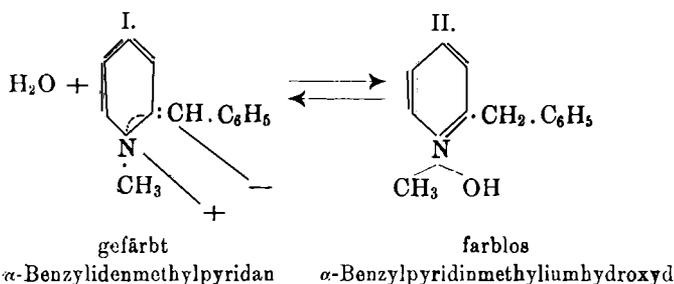
Nach Tschitschibabin¹⁾ liessen wir Benzylchlorid auf Pyridin bei 260° einwirken und destillirten das Rohproduct der Benzylpyridine mit Wasserdämpfen. Die Kohlenwasserstoffe gehen leicht mit den ersten Fractionen über, die Dibenzylpyridine bleiben im Destillationskolben, während die Mittelpartien ausschliesslich ein Gemenge von α - und γ -Benzylpyridin enthalten, das vermittelst der Pikrate getrennt werden konnte.

Das α -Benzylpyridin verbindet sich leicht mit Jodmethyl (2 Std. bei 100°) zu einem gelben krystallinischen Jodmethylat, das aus absolutem Alkohol in grossen gelben, äusserst löslichen Nadeln krystallisirt. Es ist sehr zerfliesslich an der Luft, und schon geringe Mengen Wasser im Alkohol verhindern seine Krystallisation. Lässt man seine alkoholische Lösung an der Luft stehen, so findet innerhalb 24 Stunden vollständige Zersetzung statt unter Bildung von Aethyl- oder Methyl-Benzoat und nicht näher untersuchten Producten. Mit Methylsulfat erhält man ebenfalls leicht ein Additionsproduct. Wir konnten weder Pikrat noch Platinat in analysenreinem Zustande erhalten, da ersteres stets flüssig ausfällt, letzteres sich an der Luft sehr rasch unter Zersetzung schwarz färbt.

In ausgezeichneter Weise zeigen die frisch bereiteten Lösungen der quartären Salze die Farbenreactionen, die die Bildung der ungesättigten Benzylidencyclaminane charakterisiren, wie sie zuerst bei den Papaverinjodmethylaten beschrieben wurden. Die ersten Tropfen Natronlauge bringen keine Veränderung hervor, erst wenn die Concentration über 20 pCt. steigt, tritt die Gelbfärbung intensiver hervor; weiterer Zusatz von festem Kali lässt das orange gefärbte Benzylidenmethylpyridan in Form von Oeltropfen ausfallen. Beim Versetzen mit Wasser, bis die Concentration auf 5 pCt. fällt, tritt langsam wieder vollständige Entfärbung ein. Durch nochmaligen Zusatz von Natronstücken kann wiederum die Gelbfärbung hervorgerufen werden. Ebenso kann die Base unter Entfärbung der Flüssigkeit vermittelst Benzol ausgeschüttelt werden. Die filtrirte und gut

¹⁾ Chem. Centralblatt 1901 II, 127.

getrocknete Benzol-Lösung wird mit der 10-fachen Menge Wasser durchgeschüttelt; nach einigen Augenblicken tritt vollkommene Entfärbung ein, und das Wasser nimmt die stark alkalische Reaction der quartären Ammoniumbasen an. Zusatz von festem Alkali ruft wiederum die Abscheidung der gelben benzollöslichen Benzylidenbase hervor u. s. w. Die Reactionen lassen sich also durch das Gleichgewicht ausdrücken:



Concentration und Zusatz von Natronlauge begünstigen die Reaction II \rightarrow I, während Verdünnung die Reaction I \rightarrow II begünstigt. Das jeweilige Verhältniss der Verbindungen in der Lösung lässt sich an der Intensität der Färbung erkennen. Gegenüber den analogen Papaverinjodmethylat-Reactionen sind die Erscheinungen viel charakteristischer, da hier das Gleichgewicht mehr zu Gunsten der Ammoniumform liegt, das Verschwinden der Färbung bedeutend schneller und mit weniger Wasser erreicht werden kann, andererseits die Farbe intensiver auftritt.

Was nun die Isolirung der Base in Substanz anbetriift, so ist dieselbe wegen der grossen Oxydirbarkeit und Unbeständigkeit mit Schwierigkeiten verbunden. Mit Benzoldämpfen destillirt die Base über in Form der gelben benzolischen Lösung, die sich mit Wasser entfärbt. Unter vermindertem Druck geht sie als rothe Flüssigkeit über, die sich im Wasser entfärbt. Dabei findet aber gewöhnlich eine spontane Zersetzung statt, wobei sich alles entfärbt und nun hauptsächlich α -Benzylpyridin destillirt.

Das γ -Benzylpyridin und die Dibenzylpyridine, die nach Tschitschibabin's Methode entstehen, geben ebenfalls diese charakteristischen Farbenreactionen. Dies kann im ersten Falle kaum befremden, da nach den Arbeiten von v. Pechmann und Baltzer¹⁾ sich vom Pyridin sowohl α - als auch γ -Pyridone ableiten. Es entsteht das Isomere des γ -Benzyliden-*N*-Methylpyridans. (Formel im allgemeinen Theil).

Die Untersuchung dieser Pyridane wird fortgesetzt.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3152 [1891].

Isochinolinreihe.

Mitarbeitet von Oskar Klauser.

Es ist mir früher gelungen, mit O. Klauser¹⁾ und M. Girard²⁾ die Methyl- und Benzyl-Basen des Isopapaverins und Bromisopapaverins zu isoliren und zu analysiren, während die Reactionen qualitativ bei der Aethyl-, Propyl- und *iso*-Propyl-, normal- und *iso*-Butyl-Base verfolgt werden konnten.

Die verschiedenen Halogenalkylate zeigen einen mit aufsteigendem Molekulargewicht des Alkyls zunehmende Begünstigung der Cyclaminanform, wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist.

Halogenalkylate des Papaverins	Concentration der Natronlauge				
	1 pCt.	2½ pCt.	5 pCt.	10 pCt.	18 pCt.
Methylat	—	—	—	Trübung	dicker Niederschlag
Aethylat	—	—	—	Gelbfärbung	dicker Niederschlag
Butylat	schwache Gelbfärbung	Gelbfärbung	Gelbfärbung	schwacher Niederschlag	Niederschlag
Isobutylat	schwache Gelbfärbung	Gelbfärbung	Gelbfärbung	Trübung	Niederschlag
Benzylat	schwache Gelbfärbung	schwacher Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag

Eine Serie von Versuchen wurde unternommen, um zu bestimmen, wie viel bei variirenden Concentrationen der Natronlauge unter sonst gleichen Bedingungen der Papaverinbromäthylat-Lösung an Isopapaverinbase entzogen werden kann; man operirte mit einer $\frac{1}{3}$ -Normallösung des Bromäthylats, schüttelte nach Zusatz der titrirten Natronlauge 3 Mal mit je 20 ccm Benzol aus, versetzte dieses mit Salzsäure und titrirte zurück. Controlltitrationen mit dem wässrigen Theil ergaben, dass die Genauigkeit der Methode unter 1 pCt. liegt.

Gehalt der Lösung an Ueberschuss von NaOH	in Procenten				
	0.8	1.0	1.2	15	19
In Benzol gingen von der Base	23.7	31.5	33	54	71

Geht man mit der Concentration der Natronlauge bis 30 pCt., so können etwa 90 pCt. der Base in Form der Isopapaverinbase entzogen werden.

¹⁾ Diese Berichte 37, 520 [1903].

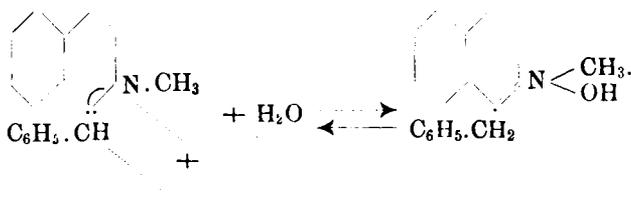
²⁾ Diese Berichte 37, 3810 [1904].

In einer zweiten Serie von Versuchen haben wir den Uebergang der in Benzol gelösten Aethyl-Isopapaverinbase in das Ammoniumhydroxyd verfolgt. Zu diesem Zwecke wurde eine unter 1 pCt. verdünnte benzolische Lösung (60 ccm) mit 100 ccm Wasser ausgeschüttelt und nach einer Stunde die wässrige Schicht getrennt und titriert, sodann wiederum mit 100 ccm Wasser geschüttelt, nach 3 Stunden titriert. Dasselbe wurde nach 16 Stunden wiederholt und schliesslich der im Benzol verbliebene Rest zurücktitriert.

Das Mittel einer Anzahl von Versuchen zeigte, dass von der tertiären sich in quartäre Base verwandelt hatten:

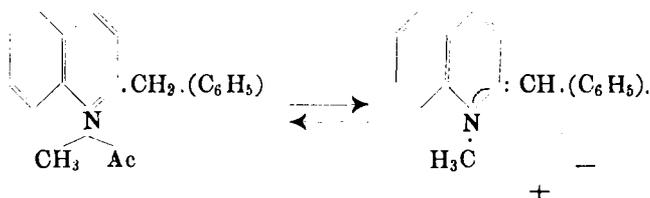
Nach	1 Std.	3 Std.	16 Std.	Rückstand
pCt. der Gesamtmenge	65—70	12—15	9—10	10—14

Durch die Grignard'sche Synthese sind von Pschorr¹⁾ und mir das Benzylisochinolinjodmethylat, das Dimethoxybenzylisochinolinjodmethylat und das Dimethoxybenzylisochinolinchlorbenzylat gewonnen worden. Alle geben wie die Papaverinderivate mit Natronlauge die tertiäre gelbe Base, die mit Wasser in das farblose quartäre Ammoniumhydroxyd übergeht. Demnach ist die Gleichung für Isochinolinderivate allgemein folgendermassen zu formulieren:



Chinolinreihe.

Das aus Benzylchlorid und *N*-Methyl- α -chinolon gewonnene Jodmethylat des α -Benzylchinolins zeigt in ausgezeichneter Weise das Auftreten des gelben Benzylidenmethylchinolans²⁾, welches beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Natronlauge als gelbes Oel auszufällt.



¹⁾ Diese Berichte 37, 3398 [1904].

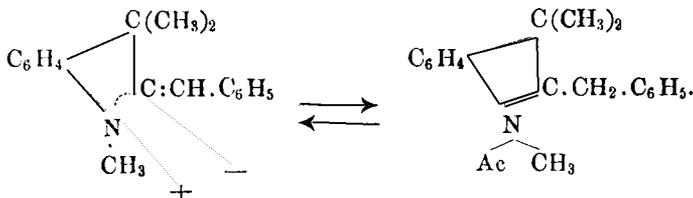
²⁾ Pschorr, diese Berichte 37, 3396 [1904].

Im Gegensatz zu den isomeren Isochinolinderivaten wird aber diese Benzylidenbase nicht vermittelt Wasser, wenigstens nicht innerhalb 15 Minuten, in die Ammoniumbase übergeführt. Deshalb erfährt eine gelbe, benzolische Lösung der Base durch Wasser keine Entfärbung. Natürlich erhält man mit Säuren sofort die Ammoniumsalze. Das Chinolin reiht sich in dieser Beziehung dem Acridin an, während sich das Isochinolin dem Pyridin ähnlich verhält.

Indolinreihe.

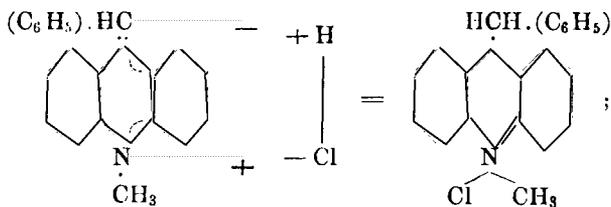
Gleich nachdem die Constitution der Isopapaverinbasen¹⁾ erkannt wurde, habe ich die Analogie mit den Indolinen von R. Brunner und mit der E. Fischer'schen Base hervorgehoben. Die Richtigkeit dieser Auffassung ist durch eine weitere Arbeit von R. Brunner²⁾ über die Ueberführung von Indolinone in Alkylenindolinane mit Hilfe der Grignard'schen Reaction bestätigt worden.

Er fand auch hier den Uebergang:



Acridinreihe.

Das mit Hock³⁾ und Bünzly auf zwei Wegen dargestellte Benzylidenmethylacridan geht mit Säuren glatt in die Ammoniumsalze des *N*-Methylacridins über. Im Sinne der Thiele'schen Theorie wäre dieser Vorgang so zu formuliren:



¹⁾ Diese Berichte 37, 524 [1904].

²⁾ Diese Berichte 38, 1358 [1904].

³⁾ Diese Berichte 37, 1565 [1904].

0.0965 g Sbst.: 0.2055 g CO₂, 0.0333 g H₂O.

C₂₁H₁₄N₄O₇. Ber. C 57.76, H 3.69.

Gef. » 58.08, » 3.86.

Verschiedene Versuche, die Carbinolbase oder die Methylenbase in analysenreiner Form zu gewinnen, scheiterten an der grossen Oxydirbarkeit dieser Verbindungen. In der That kann man stets in den Präparaten *N*-Methylacridon (Schmp. 201°), das an seiner charakteristischen Fluorescenz und Schmelzpunkt erkannt werden kann, nachweisen. Andererseits scheint aber diese Base noch Condensationen zu erleiden, denn man erhält mit Säure blos immer nur einen Theil der Ammoniumsalze zurück. Die Analysen der verschiedenen Präparate schwanken zwischen Werthen für die beiden Basen, ohne dass man durch Erwärmen der Substanz zu denen des Methylen-Methylacridins gelangen kann. Zu gleicher Zeit bildet sich ein Condensationsproduct, das sich in Salzsäure zu einem grünen Farbstoff löst. Wir versuchten die Rohbase direct zu destilliren. Als Resultat erhielten wir hauptsächlich Methylacridin, was der Bildung beim Benzylpyridin aus der Benzylidenbase entspricht. Ausserdem findet sich aber im Destillat ein intensiv roth gefärbter Körper, der in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist, leicht löslich dagegen in kaltem Benzol. Er krystallisirt in kleinen, dunkelrothen Polyedern, die einen ausgesprochenen blauen Oberflächenglanz besitzen, und schmilzt glatt bei 250—251°. Er lässt sich auch sublimiren. Die Menge des entstandenen Körpers war zur Analyse zu gering. Unter Umständen entstehen durch Fällung in verdünnter Lösung der quartären Salze feine, lange Nadeln, die rasch abgesogen und getrocknet werden müssen, da sie sonst zusammengehen und ein gelbes Harz bilden. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf bei 84—88°, die Analysen stimmen auf ein Product, das aus zwei Molekülen der Carbinolbase unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden sein könnte.

(C₁₅H₁₄N₂)₂O. Ber. C 83.33, H 6.48.

Gef. » 82.96, » 6.32.

Xanthenreihe.

Ausgeführt von H. Bünzly und Th. v. Fellenberg.



Wir liessen auf die ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid (5.7 g) eine heisse benzolische von Xanthon (5 g) einwirken. Der zuerst ausfallende farblose Niederschlag scheint ein Additionsproduct der beiden Ingredientien zu sein, bei dessen Bildung die Grig-

nard'sche Reaction noch nicht stattgefunden hat. Beim weiteren Kochen auf dem Wasserbade geht er wieder in Lösung, und man erhält eine beinahe farblose Flüssigkeit, welche, mit Wasser oder Säuren versetzt, die intensive Farbenreaction der Xanthyliumchloride giebt. Nach Abdestilliren des Aethers und des Benzols färbt sich die Flüssigkeit orangeroth, und es fällt ein krystallinischer rother Niederschlag aus, der ein Gemisch von Oxoniumchlorid mit grösseren oder geringeren Mengen der Benzylidenbase und des Carbinols darstellt. Dieses Rohproduct wird, je nachdem man die Salze des Benzylxanthyliums oder die Basen erhalten will, verschieden behandelt. Im ersten Falle löst man am besten in warmer Essigsäure und versetzt mit concentrirter Salzsäure und fällt mit den entsprechenden Metallchloriden.

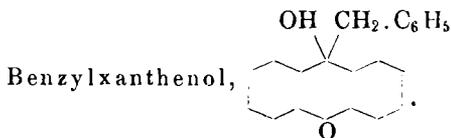
Das Eisenchloriddoppelsalz des Benzylxanthyliums wird durch einen bedeutenden Ueberschuss von krystallisirtem Eisenchlorid aus der Lösung des Benzylxanthyliums in concentrirter Salzsäure in Form braungelber, metallglänzender Krystalle gefällt, die aus chlorwasserstoffhaltigen Eisessig umkrystallisirt werden und den Schmp. 148—150° zeigen (unter Zersetzung); einige Grade niedriger färben sie sich schwarz. Da bei längerem Kochen auf 100° sich das Salz grün färbte, wurde es im Exsiccator getrocknet.

0.2450 g Sbst.: 0.2991 g Chlorsilber.

$C_{20}H_{15}OCl \cdot FeCl_3$. Ber. Cl 30.25. Gef. Cl 30.18.

In Aceton ist das Salz leicht löslich; Wasser fällt daraus hauptsächlich Benzylidenxanthen.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz krystallisirt in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 144—146°.



Man erhält das Carbinol in guter Ausbeute und rein, wenn man das dunkle Rohproduct der Grignard'schen Reaction, das nicht über 105° erhitzt worden war, vorsichtig mit geringen (um die Bildung von Magnesiumoxychlorid zu vermeiden) Mengen Eis versetzt, wobei es sich hell färbt und krystallinisch wird. Es wird mit Petroläther wiederholt ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man ein Gemisch des Carbinols und wenig Benzylidenverbindung (aus 5 g Xanthon — 6 g). Die Benzylidenbase ist in Petroläther 15 Mal löslicher als das Carbinol. Kocht man das Gemisch mit der 5—6-fachen Menge dieses Lösungsmittels, so bleibt reines Carbinol

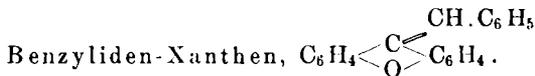
ungelöst, das nach dem Umkrystallisiren lange, feine, seidenartige, farblose Nadeln bildet, die bei 132° schmelzen.

0.1212 g Sbst. (im Exsiccator getrocknet): 0.3706 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₂. Ber. C 83.30, H 5.59.

Gef. » 83.39, » 5.79.

Das Carbinol ist in Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, schwerer in Petroläther und Ligroin. In Essigsäure ist es farblos löslich, ein Tropfen Salzsäure ruft die orange Farbe der Xanthylumsalze hervor. Ebenso löslich ist das Benzylxanthenol in allen Mineralsäuren in Form der Oxoniumsalze.



Diese Substanz bildet sich bei der Neutralisation der Benzylxanthylumsalze mit Alkalien, aber auch, wenn man die sauren Lösungen mit viel Wasser versetzt. Das Rohproduct der Grignard'schen Reaction enthält ebenfalls geringe Mengen davon. Aus der acetonischen Lösung des Eisendoppelsalzes wird es durch Versetzen mit Wasser erhalten. Beim Erhitzen des Carbinols in neutralen Lösungsmitteln oder Essigsäure bildet sich ebenfalls der Benzylidenkörper. Die Wasserabspaltung lässt sich sehr schön quantitativ verfolgen:

0.1782 g Benzylxanthenol wurden bei 140° bis zum constanten Gewicht erwärmt und verloren 0.0114 g Wasser.

Ber. Wassermenge 6.39. Gef. Wassermenge 6.40.

Der gelbe flüssige Rest ist reines Benzylidenxanthen, welches leicht beim Erkalten erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in gelben Nadeln vom Schmp. 114—115°. Sie lässt sich, wenn auch unter Zersetzung, sublimiren. Von Alkohol, Benzol und Chloroform wird sie leicht aufgenommen; schwerer aber immerhin leicht löslich ist sie in Aether und Petroläther. Ein Präparat, aus Alkohol krystallisirt und bei 100° getrocknet, wurde analysirt

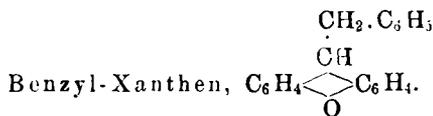
0.1005 g Sbst.: 0.3273 g CO₂, 0.0481 g H₂O.

C₂₀H₁₄O. Ber. C 88.85, H 5.22.

Gef. » 88.82, » 5.36.

Beim Destilliren mit Wasserdämpfen in Gegenwart von Luft wird sie genau wie der Eine von uns das in Gemeinschaft mit Hock für das analoge Benzylidenmethylacridan nachgewiesen hat, zu Xanthon und Benzaldehyd oxydirt; doch findet diese Oxydation erst beim Erwärmen und nicht mit derselben Leichtigkeit, wie in der Acridinreihe statt.

Mit allen Mineralsäuren oder ihren Dämpfen färbt sich das feste Benzylidenxanthen genau wie die Carbinole der Xanthenreihe.



Bringt man Benzyliden-Xanthen oder das Carbinol in Essigsäure-anhydridlösung mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 126°) zusammen, so findet lebhaftere Reaction unter Wärmeentwicklung statt, während Jod dampfförmig entweicht. Durch Erwärmen wird die Reaction zu Ende geführt; die Flüssigkeit ist nun farblos und setzt beim Erkalten glänzende Nadeln des reducirten Körpers ab, die bei 71—72° schmelzen. Die Substanz wurde im Exsiccator getrocknet.

0.1103 g Subst.: 0.3556 g CO₂, 0.0629 g H₂O.

C₂₀H₁₆O. Ber. C 88.20, H 5.92.

Gef. » 87.92, » 6.38.

In Alkohol und Petroläther ist das Xanthen nicht leicht löslich. Essigsäure und Salzsäure lösen es beim Erwärmen ohne Färbung. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte kaum. Erwärmt man, so tritt erst bei 70° Gelbfärbung und Fluorescenz auf. Durch Zusatz von Oxydationsmitteln kann leicht Alles in das orangerothe Salz des Benzyl-Xanthyliums verwandelt werden.

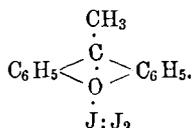
Uebergang des Benzyliden-Xanthens in die Benzyl-Xanthyliumsalze.

Am besten kann man die Geschwindigkeit und Vollständigkeit dieser uns hier speciell interessirenden Reaction verfolgen, wenn man in eine farblose Lösung des Xanthens in Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine Mineralsäure bringt; sofort tritt die gelbrothe Farbe der Xanthyliumsalze auf, welche nach einigen Minuten die maximale Intensität erreicht.

Aus einer derartigen mit Salzsäure versetzten Lösung lässt sich das Eisendoppelsalz vom Schmp. 148—152° fällen.

9-Methyl-Xanthyliumsalze.

In der Absicht, Methylen-Xanthen darzustellen, liessen wir Methylmagnesiumjodid auf Xanthon einwirken. Die Reaktionsmasse färbte sich bald und es fällt ein orangefarbener krystallinischer Körper aus. Wird die ganze Masse mit Salzsäure behandelt, so scheiden sich voluminöse, krystallinische, violetschwarze Massen eines Jodsalzes aus. Die Analyse liess es als Trijodid erkennen.



0.1143 g Sbst.: 0.1265 g CO₂, 0.0283 g H₂O.

C₁₄H₁₁OJ₃. Ber. C 29.19, H 1.92.

Gef. » 30.18, » 2.70.

Die Substanz ist in Aceten und Chloroform leicht löslich, lässt sich aber nicht gut umkrystallisiren. Nach den Beobachtungen über die Wirkungsweise von Jodwasserstoffsäure auf Benzylxanthyliumsälze war es nicht auffallend, wenn das normale Jodid unter den Reactionsbedingungen in ein Molekül Methylxanthylen und ein Molekül Trijodid verwandelt wird.

Eisenchloriddoppelsalz: Die Rohmasse der Grignard'schen Reaction wird mit Petroläther ausgezogen und nach Verjagen desselben das Extract in Salzsäure gelöst und mit Eisenchlorid gefällt. Es entstehen kleine gelbbraune Nadeln, die bei 160° halbfest werden und erst bei 240° schmelzen. Wie unten näher angeführt werden soll, ist die Methylbase sehr leicht oxydabel. Dies ist auch am Eisensalz zu bemerken, welches stets etwas Xanthon enthält und nach Benzaldehyd riecht. Doch zeigen die Verbrennungen immerhin, dass wir es mit der Verbindung C₁₄H₁₁OCl, FeCl₃ zu thun haben.

Das Quecksilberdoppelsalz ist reiner als das Eisensalz zu erhalten, da dem Mercurichlorid nicht die oxydirende Wirkung des Ferrisälzes zukommt. Es krystallisirt in hübschen gelbrothen Nadeln vom Schmp. 189—190°.

0.1704 g Sbst. (im Exsiccator getrocknet): 0.1458 g Silberchlorid.

C₁₄H₁₁OCl, HgCl₂. Ber. Cl 21.19. Gef. Cl 21.15.

Bei den Versuchen, das 9-Methylxanthenol oder das Methylxanthen aus den Oxoniumsalzen zu gewinnen, machten wir dieselben Erfahrungen, wie bei der Zersetzung des analogen 9-Methylacridinjodmethylats. Die entstandenen Basen stellen ein gelbgrünlisches Gemisch von mehreren Körpern dar, aus denen nach kurzer Zeit nur ein Theil des Oxoniumsalzes regenerirt werden kann. Der Grund dazu ist, soweit unsere Beobachtungen reichen, erstens die leichte Oxydirbarkeit an der Luft zu Xanthon, das stets aus den Präparaten, dank seiner Schwerlöslichkeit in Petroläther, isolirt werden kann; ausserdem erleiden die Basen noch eine andere Veränderung, wie es scheint, eine Condensation zu höher molekularen Gebilden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass dem Formaldehyd, der sich hier analog der Entstehung des Benzaldehyds aus dem Benzylkörper bilden sollte, eine Rolle zukommt. Nicht destoweniger gelang es uns, als wir eine kalte, verdünnte Lösung des Oxoniumsalzes in verdünnte, kalte Natronlauge einfließen liessen, hellgelb gefärbte, lange Nadeln vom Schmp. 96—99° zu isoliren, die, rasch im Vacuum getrocknet, die Analysenzahlen des Methylxanthenols gaben.

0.1310 g Sbst.: 0.3821 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.21, H 5.71.

Gef. » 79.53, » 5.36.

Dieses Präparat enthielt geringe Mengen von Xanthon, während sich der grösste Theil in Säuren zum orangefarbenen Oxoniumsalze löste. Lässt man den Niederschlag einige Zeit in der Flüssigkeit oder an der Luft stehen, so färbt er sich bald stark gelb und fliesst zu einem ebensogefärbten Harz zusammen. Aus diesem Harze lässt sich stets durch Petroläther Xanthon isoliren, neben

einem gelben, leicht veränderlichen, äusserst leicht löslichen Oele, das wahrscheinlich das durch Zersetzungs- und Condensations-Producte verunreinigte Methylenxanthen $C_{14}H_{10}O$, welches einen sehr niedrigen Schmelzpunkt haben muss, vorstellt, da man mit Säuren daraus neben einem grünen Farbstoff stets Xanthyliumsals gewinnen kann. Diese Verwandlung lässt sich genau wie der Uebergang des Benzylidenxanthen in die Xanthyliumsals im Sinne der Restvalenztheorie deuten.

Thioxanthenreihe

von Theodor v. Fellenberg.

9-Benzylthioxanthenol.

Die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Thioxanthon verläuft einerseits der von Bünzly und Decker¹⁾ beschriebenen Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids, andererseits der Darstellung des oben beschriebenen Xanthen analog. Wir brauchten 100 pCt. Ueberschuss des Chlorids und erwärmten nicht höher als 108°. Die chocoladenbraune Masse wird mit wenig Eis versetzt und wiederholt, wie oben angegeben, mit Petroläther ausgezogen. Wir erhielten aus 5 g Thioxanthon 6.2 g des Gemisches von Carbinol und Benzylidenkörper. Das trockene schwachgelbe Extract wird zur Trennung der beiden Körper mit der 12-fachen Menge Petroläther während 5—10 Minuten gekocht. Das Thioxanthenol bleibt ungelöst und wird durch abwechselndes Krystallisiren in Petroläther und Alkohol gereinigt. Es stellt farblose Nadelchen vom Schmp. 133° dar. Es wurde im Exsiccator getrocknet.

0.1277 g Sbst.: 0.3692 g CO_2 , 0.0806 g H_2O .

$C_{20}H_{16}OS$. Ber. C 78.90, H 5.30.

Gef. » 78.85, » 5.31.

Das Carbinol ist in Chloroform und in Benzol leicht löslich, ziemlich löslich in Alkohol und schwer löslich in Petroläther. In Eisessig wird es leicht farblos aufgenommen. Mineralsäuren lösen es mit der intensiv rothen Farbe der Thioxanthyliumsals, concentrirte Säuren mit der prachtvollen, gelbgrünen Fluorescenz. Alle Versuche, den Aethyläther durch Kochen mit absolutem Alkohol darzustellen, misslingen.



Diese Verbindung entsteht theilweise bei der Grignard'schen Synthese. Auch entsteht sie glatt aus dem Carbinol, wenn man es einige Zeit auf 140° erwärmt.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2936 [1905].

0.4212 g Sbst. verlieren, bis zum constanten Gewicht auf diese Temperatur erwärmt, 0.0245 g H₂O.

C₂₀H₁₆OS. Ber. H₂O 5.91. Gef. H₂O 5.82.

Ferner kann man die Wasserabspaltung auch aus dem Carbinol durch Kochen in Eisessig bewirken, deshalb erhält man beim Aufkochen der rohen Grignard'schen Reactionsmasse mit Eisessig ausschliesslich die ungesättigte Verbindung.

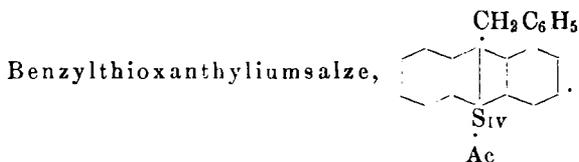
Mit Petroläther erhält man aus dem Rückstand den reinen Körper in Form von kaum gefärbten Nadeln vom Schmp. 114—115°, die sich unzersetzt sublimiren lassen.

0.1143 g Sbst.: 0.3503 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

C₂₀H₁₄S. Ber. C 83.86, H 4.93.

Gef. » 83.58, » 5.11.

In Petroläther ist die Substanz etwa 20 Mal leichter löslich als das Carbinol, von den übrigen Lösungsmitteln wird sie auch bedeutend leichter aufgenommen. In Mineralsäuren löst sie sich sofort mit der Farbe der Thioxanthylumsalze. Die farblose Lösung in Essigsäure erzeugt mit einem Tropfen Salzsäure sofort die Oxoniumsalzfärbung. Dieser Vorgang ist genau wie bei den Xanthenkörpern vom Standpunkt der Restvalenztheorie leicht zu erklären.



Sowohl die Benzyliden- als auch die Carbinol-Verbindung geben mit allen Mineralsäuren von genügender Concentration der Oxoniumsalze rothe Lösungen, die den homologen Phenylxanthylumlösungen gegenüber etwas heller gefärbt sind, sich sonst denselben vollständig gleich verhalten. In krystallinischem Zustande haben wir das Eisenchloriddoppelsalz dargestellt, das aber in Folge der Oxydation, zu Benzaldehyd und Thioxanthon, sich nicht gut umkrystallisiren lässt. Es bildet glänzende, zinnberrothe Blättchen, die bei 120° sich bräunen, bei 135° sintern und bei 155° vollkommen schmelzen.

0.1324 g Sbst.: 0.2462 g CO₂, 0.0403 g H₂O.

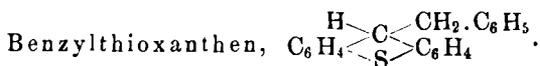
C₂₀H₁₅SCl, FeCl₃. Ber. C 49.48, H 3.12.

Gef. » 50.71, » 3.32.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz fällt als carminrothes, krystallinisches Pulver aus, welches bei 148—149° unter Bräunung schmilzt.

0.1207 g Sbst.: 0.0887 g AgCl.

Ber. Cl 17.91. Gef. Cl 18.17.



3 g Carbinolbase werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und die gut erkaltete Lösung mit Jodwasserstoffsäure versetzt. Nach Beendigung der Reaction und Verjagung des Jods scheidet sich aus der farblos gewordenen Lösung das Reductionsproduct in glänzenden Nadeln ab, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol 2.7 g wiegen und bei 127° schmelzen.

0.0912 g Sbst.: 0.2784 g CO₂, 0.0462 g H₂O.

C₂₀H₁₆S. Ber. C 83.28, H 5.59.

Gef. » 83.26, » 5.66.

Das Benzylthioxanthen ist in Petroläther und kaltem Alkohol schwer löslich. Leicht löst es sich in Essigsäure und concentrirter Salzsäure vollkommen farblos. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird es kaum aufgenommen, diese Lösung färbt sich erst bei 75° roth unter Bildung des Benzylthioxanthylumsalzes. Die alkoholische oder essigsäure Lösung kann man mit FeCl₃ zuerst zum rothen Thioxanthylum oxydiren, beim Erwärmen tritt Benzaldehydgeruch und Thioxanthon auf.

Methylthioxanthylum.

Die Reaction zwischen Thioxanthon und Methylmagnesiumjodid führte zu Thioxanthylumverbindungen, von denen wir das Quecksilberchloridsalz als braunrothe Krystalle, die zwischen 156—160° schmolzen, analysirt haben.

0.1351 g Sbst.: 0.1137 g Chlorsilber.

C₁₄H₁₁SCl.HgCl₂. Ber. Cl 20.54. Gef. Cl 20.81.

Das Eisendoppelsalz stellt ein braunrothes, krystallinisches Pulver dar, das bei 200° unter Zersetzung schmilzt. Die Versuche, das Carbinol zu gewinnen, haben kein befriedigendes Resultat ergeben, weil der Körper äusserst leicht Wasser abspaltet. Nach den beschriebenen Methoden durch Extraction mit Petroläther erhält man neben nicht krystallisirenden Oelen, die die Methylthioxanthylumbase vorstellen, da sie sich glatt in Säuren zu den Thioniumsalzen lösen, den Methyläther des Methylthioxanthenols, der offenbar während der Grignard'schen Reaction entstanden ist, wie leicht verständlich. Im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0.1207 g Sbst.: 0.3289 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1119 g Sbst.: 0.3042 g CO₂, 0.0604 g H₂O.

C₁₅H₁₄OS. Ber. C 74.38, H 5.78.

Gef. » 74.32, 74.14, » 5.03, 6.03.

Der Körper stellt vollkommen farblose, durchsichtige, hexagonale Tafeln vom Schmp. 98—99°, unter Gasentwicklung, dar. Dieser Methyläther zeigt die unerwartete Eigenschaft, auf 50—60° erhitzt, den Methylalkohol zu ver-

lieren, deshalb kann er bloss aus niedrig siedenden Lösungsmitteln krystallisiert werden. Es scheint dies eine allgemeine Reaction derartiger Aether zu sein; dieser Gegenstand soll verfolgt werden.

Die Menge des sich entwickelnden Alkohols haben wir bestimmt.

0.2219 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0289 g. — 0.1907 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0245 g.

$C_{15}H_{14}SO$. Ber. CH_3OH 13.22. Gef. CH_3OH 13.02, 12.85.

Das 9-Methylthioxanthen, $C_{14}H_{10}S$, ist ein gelbes, leicht durch Luft zu Thioxanthon sich oxydirendes Oel, das schwer rein zu erhalten ist. Es wird unter -17° theilweise fest und ein Theil schmilzt erst wieder bei 45° . Mineralsäuren erzeugen Lösungen der rothen Methylthioxanthyliumsalsze.

9-Methylthioxanthen, $C_{14}H_{12}S$.

Die Reduction des Methylkörpers mit Jodwasserstoffsäure gelingt nicht; denn die Halogene oxydiren nicht nur diesen Körper wieder zu Thioxanthyliumsalszen, sondern Letztere sogar zu Thioxanthon, das in reichlicher Menge als Endproduct der Reaction auftritt. Setzt man Phosphor zu und hält die Temperatur unterhalb 45° , so erhält man neben einer Menge unlöslicher Polyjodide ein farbloses, bei 74° schmelzendes Reductionsproduct. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich nicht in der Kälte, aber bereits bei 45° . In Gegenwart von Halogen oxydirt es verdünnte Salpetersäure zuerst zum Thioniumsalsze und dann zu Thioxanthon. Auch an der Luft oxydirt es sich allmählich und löst sich nun in Säuren mit der Thioniumsalszefärbung.

438. John Cannell Cain: Zur Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalsze.

(Eingegangen am 29. Juni 1905.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung »Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorids«¹⁾ spricht Hr. C. Schwalbe die Vermuthung aus, dass die von Frank Nicoll und mir²⁾ veröffentlichten Untersuchungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen mit absolut reinen Basen angestellt worden, und deshalb unsere Schlussfolgerungen für technische Diazolösungen nicht zutreffend seien. Hr. Schwalbe macht ferner darauf aufmerksam, dass für die Technik Versuche über die Beständigkeit von Diazosalszen in Gegenwart von Essigsäure von grossem Interesse wären.

Ich möchte dazu bemerken, dass unsere Versuche — entgegen der Vermuthung des Hrn. Schwalbe — mit technischem Material an-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2196 [1905].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 81, 1412 [1902].