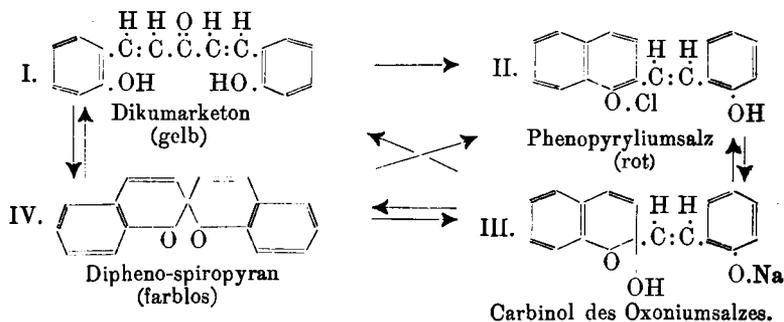


501. Herman Decker und Heinrich Felser:
Über cyclische Oxoniumsalze aus Dicumarketon und über
Spiropyran-derivate.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Juli 1908.)

Unter den zahlreichen tertiären cyclischen Oxoniumsalzen, die der eine von uns und v. Fellenberg¹⁾ nach verschiedenen Synthesen gewonnen haben, befindet sich ein Derivat des Phenopyryliums, das seiner ausgezeichneten Farbenreaktionen und seiner leichten Zugänglichkeit wegen zum Studium besonders einlud. Es handelt sich um die aus dem Dicumarketon (Disalicyliden-aceton) durch inneren Ringschluß im Sinne der Formel I \rightarrow II entstehenden Oxoniumsalze:



Diese dunkelroten²⁾ Salze des *o*-Oxystyryl-(2)-phenopyryliums sind basischer als die früher von Decker und v. Fellenberg untersuchten Phenopyryliumsalze und lassen sich noch von $\frac{1}{2}$ -prozentiger Salzsäure auflösen. Die intensive Farbe erklärt sich leicht durch den farbverstärkenden Einfluß der an dem Phenopyryliumrest hängenden, ungesättigten *o*-Oxy-styrylgruppe: $-\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$.

Beim Eingießen der Salzlösungen in überschüssige Natronlauge tritt Farbenumschlag von rot nach hellgelb ein, und das sich bildende Carbinol, das *o*-Oxystyryl-(2)-phenopyranol-(2), (III) ist nun in der Flüssigkeit vermöge seiner Phenolgruppe als Natriumsalz aufgelöst. Der eine von uns hat früher an vielen Beispielen gezeigt, daß die Carbinole, die den quartären Cyclammoniumsalzen oder den tertiären

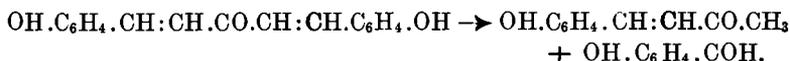
¹⁾ Diese Berichte 40, 3815 [1907].

²⁾ Höchst wahrscheinlich geht zuerst eine Anlagerung der Säuren in der Weise vor sich, daß ihre Bestandteile zuerst an den Ketonsauerstoff unter Bildung von eines dem Hydrochlorid des Dibenzalacetons entsprechenden Salzen gehen. Vergl. Perkin und Robinson, Soc. 93, 1086 [1908].

cyclischen Oxoniumsalzen entsprechen, durch Kochen mit Alkoholen in deren Äther übergehen. Dieses Verhalten haben Decker und v. Fellenberg auch in der Phenopyryliumreihe bestätigt gefunden. In Übereinstimmung damit bildet die Carbinolgruppe des Pyranols mit dem zweiten Phenolhydroxyl, sobald dieses nicht mehr durch Natrium gebunden ist, einen inneren, in Alkali und Säuren unlöslichen Äther im Sinne der Formeln III \rightarrow IV. Dieser — das Dipheno-spiropyran ¹⁾ — ist eine beständige, farblose, krystallinische Verbindung, die wir auch auf einem anderen Wege durch einfaches Erwärmen des Dicumarketons erhalten haben (I \rightarrow IV).

Das Dipheno-spiropyran gibt mit konzentrierten Säuren allmählich das rote Oxoniumsalz unter Öffnung des zweiten Ringes zurück (IV \rightarrow II). Durch längeres Kochen mit Alkalien können beide Ringe geöffnet werden, und man erhält das Natriumsalz des Dicumarketons (IV \rightarrow I). Letzteres entsteht leichter aus dem Natriumsalz des Carbinols unter den gleichen Umständen (III \rightarrow I). Es ist daher wahrscheinlich, daß sich das Spiropyran primär zum Carbinol öffnet (IV \rightarrow III).

Durch fortgesetzte Einwirkung von Alkali in der Wärme wird das Dicumarketon recht glatt zu Salicylaldehyd und Aceton hydrolysiert, also in die Bestandteile zerlegt, aus denen es in der Kälte vermittelst Alkali dargestellt wird ²⁾. Wir haben, als wir bei unserer Versuchsanordnung das Methylcumarketon, welches doch primär durch Abspaltung eines Moleküls Salicylaldehyds entstanden sein sollte, nicht auftreten sahen, einen Kontrollversuch angestellt: ein Präparat Methylcumarketon, von früheren Versuchen stammend, wurde unter den gleichen Bedingungen mit Alkalien behandelt; es stellte sich nun heraus, daß dieses viel leichter als das Dicumarketon in Aceton und Salicylaldehyd gespalten wird; dadurch wird sein Nichtauftreten verständlich:

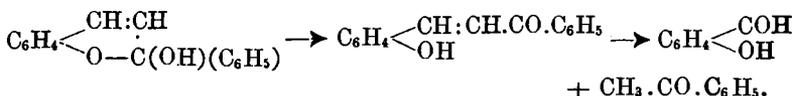


Wir fanden weiter, daß das Carbinol des 2-Phenyl-phenopyryliums, das Phenyl-(2)-phenopyranol-(2) mit Natronlauge glatt in Acetophenon und Salicylaldehyd gespalten wird. Das Phenyl-

¹⁾ Wir nennen den heterocyclischen Doppelring  Spiropyran.

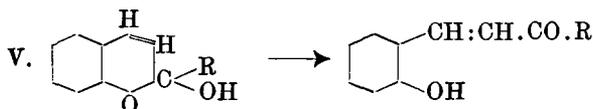
²⁾ Es muß also die Kondensation zwischen einer Aldehyd- resp. Keton- gruppe und einer sauren Methylengruppe ein umkehrbarer Prozeß sein.

cumarketon gab unter den gleichen Bedingungen die gleichen Produkte:



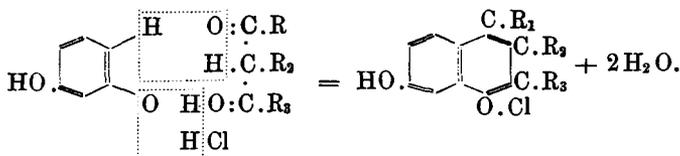
Also auch hier ist eine intermediäre Bildung des Cumarketons aus dem Carbinol anzunehmen.

Die Ringöffnung, welche die Carbinole der Phenopyryliumreihe (Phenopyranole-2) durch Hydrolyse zu den entsprechenden Ketonen bezw. deren Spaltungsprodukten erleiden, kann, wenn man die älteren Beobachtungen Bülow's und die neueren Perkins heranzieht, mit Sicherheit als eine allgemein gültige Reaktion angesprochen werden. Aus den Pyranol-(2)-Formeln der Carbinole (V.), wie sie Decker und v. Fellenberg zuerst aufgestellt haben, läßt sich diese Ringöffnung in der einfachsten Weise ableiten. Steht nämlich das Carbinolhydroxyd am Kohlenstoff 2, so haben wir die leicht hydrolysierbare Gruppierung —O.C(OH).R:



Die Bülow'sche Carbinolformel (Benzopyranolformel), welche die Oxygruppe in Stellung 4 setzt, erklärt diese glatte Hydrolyse nur gezwungen. Sie ist ja auch unter der Herrschaft der Anschauung entstanden, die Oxoniumsalze, die sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Resorcin und 1.3-Diketone bilden, enthielten noch eine Oxygruppe von ihrer Synthese her (daher »Benzopyranolsalze« genannt).

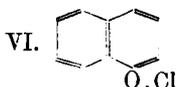
Nachdem aber Decker und v. Fellenberg gezeigt haben, daß die Bülow'schen Benzopyranolsalze nichts anderes als die 7-Oxyderivate der Phenopyryliumsalze sind, und das zur Konstitution gerechnete Wasser als sogenanntes Hydratwasser anzusehen ist¹⁾ (genauer ausgedrückt: nicht an Kohlenstoff gebunden ist), sind sowohl die Bülow'schen als auch die Pechmann'schen (Cumarin- etc.) Synthesen nach folgendem Schema zu formulieren:



¹⁾ Vergl. Perkin, Journ. Chem. Soc. 93, 1086 [1908].

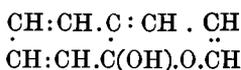
Danach sind die Formeln der »Benzopyranole« Bülow's weder zur Erklärung der von diesem Autor gefundenen und ausführlich ausgearbeiteten Synthese, die zu 7-Oxy-pyryliumsalzen führt, noch zur Erklärung der Konstitution der Carbinole (V.), denen die Formeln der Phenopyranole-2 zukommen, zu gebrauchen.

Perkin hat neuerdings die Phenopyryliumformel von Decker und v. Fellenberg durch Verschiebung der Doppelbindung dahin variiert, daß der Benzolkern orthochinoid wird und dadurch die Phenopyryliumsalze den Chinolinsalzen nicht mehr isolog erscheinen:



Decker u. v. Fellenbergs Formel. Perkins Modifikation derselben.

Nach Formel VII müßten die Salze des einfachsten Phenopyryliums viel stärker farbig sein, als sie es in Wirklichkeit sind. Auch die Bildungsweise der Phenopyryliumsalze aus Cumarin von Decker und v. Fellenberg findet in derselben keine genügende Erklärung. Die von der Formel VII abgeleitete Perkinsche Carbinolformel



erklärt die leichte Hydrolyse derselben nur unter Annahme einer Umlagerung. Die Bildung des Diphenospiropyrans läßt sich von ihr nicht ableiten. Sie steht im Widerspruch mit der Farblosigkeit der Carbinole.

Perkin meint, daß die Oxoniumsalze, wenn sie den Chinoliniumsalzen wirklich isolog wären (Formel VI), nicht farbig sein dürften, da das Chinolin kein Chromogen sei, und die Ursache der Farbe müßte also in der chinoiden Struktur nach Formel VII gesucht werden. Es genügt hier, zu bemerken, daß für den einen von uns gerade die Färbung der verschiedenen Phenopyryliumsalze und Doppelsalze eine willkommene Bestätigung gewesen ist, daß wir hier wirklich die gesuchte, den Chinoliniumsalzen isologe tiefergefärbte Oxoniumsalzreihe gefunden hatten. Es ist nämlich ein ziemlich allgemein verbreiteter Irrtum, das Chinolin sei kein Chromogen. Allerdings sind die einfachsten Salze des Chinolins für das Auge farblos; allein bereits die Salze der Oxyderivate sind in vielen Fällen als gelb beschrieben. Die einsäurigen Salze der Aminochinoline sind orange bis rot. Nun weiß man aus dem Vergleiche von Salzen der Acridiniumreihe mit isologen der Xanthylumreihe, daß der Ersatz von NCH_3 durch O im Ringe eine Farbvertiefung bedingt. Genau die gleichen Farbunterschiede haben wir ausnahmslos zwischen je zwei isologen Salzen der Chinolinium- und Phenopyryliumreihe beobachten können.

Die Carbinole der cyclischen Oniumsalze sind aber in allen Reihen vollkommen farblos, sobald sich nicht andere chromophore Gruppen im Molekül befinden. Die Basen aus den quartären Salzen der Benz-oxychinoline sind gleich denen aus den Oxy-phenopyryliumsalzen lebhaft gefärbt; sie sind ihnen isolog, und in beiden Fällen handelt es sich offenbar um dieselbe Erscheinung, nämlich um die Bildung von Phenolbetain. Bezüglich dieser letzten Frage, die weder mit der Formulierung der Oxoniumsalze, noch der Carbinole unmittelbar zusammenhängt, verweise ich auf die Literatur¹⁾.

Experimentelles.

Dicumarketon, $C_{17}H_{14}O_3$ (Formel I).

Diese Verbindung ist bereits von Tiemann und Kees (diese Berichte 18, 1968 [1885]) dargestellt worden, und zwar auf dem Umwege über das Diglukocumarketon²⁾, da sie damals noch der Ansicht waren, daß eine direkte Kondensation der aromatischen Oxyaldehyde mit Ketonen oder Aldehyden nicht ausführbar sei.

Die Kondensation gelingt jedoch in äußerst einfacher Weise nach folgender Vorschrift³⁾: 2 Mol. Salicylaldehyd werden mit etwas weniger als 1 Mol. Aceton in dem 6—10-fachen Volumen Alkohol gelöst und 3—4 Mol. Kaliumhydroxyd, in Alkohol gelöst, hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkelrot, und es tritt starke Erwärmung ein, so daß gekühlt werden muß. Am anderen Tage ist das Gefäß mit prachtvollen, langen, dunkelroten Nadeln von grünmetallglänzendem Oberflächenschimmer angefüllt. Es ist dieses offenbar das in Alkohol schwer lösliche, krystallwasserhaltige Kaliumsalz des Ketons; das Natriumsalz scheidet sich unter ähnlichen Umständen auch mit Krystallwasser ab. Die Alkalisalze sind im überschüssigen Alkali so gut wie unlöslich und werden aus ganz verdünnten Lösungen durch konzentriertes Alkali in Form eines grünlich schimmernden, charakteristischen Natriumsalzes quantitativ ausgefällt. In Wasser sind sie spielend leicht löslich, in der Luft verhältnismäßig beständig. Das Keton wird mittels Kohlensäure unter Entfernung der Lösung in Form eines hellgelben, krystallinischen, voluminösen Niederschlags, der in

¹⁾ Decker und Dunant, Phenolbetain aus Papaverin; Ann. d. Chem. 358, 294 [1908].

²⁾ Tiemann und Kees glaubten, den Körper nicht in reinem Zustand unter den Händen gehabt zu haben, weil die von ihnen veröffentlichte Analyse keine stimmenden Zahlen ergeben hatte. Die mangelnde Übereinstimmung hat aber ihren Grund in einem Rechenfehler, und die Verbrennung stimmt gut.

³⁾ Vergl. auch Fabinyi, D. R. P. 110521; Chem. Zentralbl. 1900, II, 302.

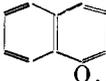
allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, sehr leicht löslich ist, ausgefällt. Am besten wird das Keton aus 30—50-prozentigem Alkohol krystallisiert.

Es bildet dann gelbe bis fleischfarbene Nadeln, die sich beim Trocknen auf 100° grünlich und an der Oberfläche rötlich färben. Schmp. 168° unter heftiger Gasentwicklung; auf die dabei stattfindende Reaktion kommen wir weiter unten zurück.

0.1714 g Sbst.: 0.4805 g CO₂, 0.0778 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.69, H 5.30.

Gef. » 76.46, » 5.19.

o-Oxystyryl-phenopyryliumsalze, .CH:CH.C₆H₄.OH.
O.Ac

Von verdünnten Säuren wird das Dicumarketon allmählich, von konzentrierten rasch unter Rotfärbung durch Ringschließung als Oxoniumsalz in Lösung gebracht. Zur Darstellung der Salze läßt man am besten eine alkoholische Lösung des Ketons, mit Salzsäure gesättigt oder mit 50-prozentiger Schwefelsäure versetzt, über Nacht stehen oder erwärmt sie vorsichtig kürzere Zeit auf dem Wasserbade. Die klare rote Lösung läßt auf Zusatz von festem Eisenchlorid ein ziegelrot gefärbtes, schwerlösliches Eisendoppelsalz ausfallen. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig (dunkelrote Nadeln vom Schmp. 180°) wird es im Exsiccator getrocknet. Es ist luftbeständig.

0.2000 g Sbst.: 0.3366 g CO₂, 0.0569 g H₂O. — 0.2236 g Sbst.: 0.2858 g AgCl. — 0.2236 g Sbst.: 0.0356 g Fe₂O₃. — 0.0710 g Sbst.: 0.0134 g Fe₂O₃, 0.0901 g AgCl.

C₁₇H₁₃O₂Cl₄Fe. Ber. C 45.76, H 2.94, Cl 31.81, Fe 12.50.

Gef. » 45.89, » 3.16, » 31.60, 31.38, » 11.51, 13.20.

Dasselbe Salz haben wir durch Aufkochen einer alkoholischen Lösung des Diphenospiropyran mit Salzsäure und Fällen mit Eisenchlorid erhalten und analysiert.

Das Eisensalz löst sich in Wasser außerordentlich leicht zu einer blutroten Flüssigkeit, die sich erst allmählich trübt unter Ausscheidung eines etwas violett angefärbten Niederschlages von Diphenospiropyran.

Aus einer mäßig konzentrierten Oxoniumchloridlösung lassen sich mit Leichtigkeit andere krystallinische Salze und Doppelsalze gewinnen. Jodkalium gibt ein dunkelrot gefärbtes, krystallinisches Jodid. Platinchlorid gibt einen dunkelroten Niederschlag, Quecksilberchlorid ein krystallinisches Doppelsalz, das etwas heller gefärbt ist als das

Eisensalz. Pikrinsäure gibt noch in sehr verdünnten Lösungen Niederschläge des krystallinischen Pikrats.

Chlorid. Aus konzentrierten, wäßrigen Lösungen des Chlorids erhält man durch Abkühlen oder durch Aussalzen mit Chlornatrium das Chlorid in roten Nadeln mit grün-bronzefarbigem Oberflächenschimmer. Dieses Salz läßt sich aus 12-prozentiger Salzsäure leicht umkrystallisieren. Es scheint 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten, denn 0.1915 g verlieren im Vakuum 0.0107 g. (Gef. 5.5, ber. 5.9 % Wasser). Dabei treten aber keine Verwitterungserscheinungen ein.

0.1893 g einer so getrockneten Substanz brauchen 6.61 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Soda-lösung.

$C_{17}H_{13}O_2Cl$. Ber. Cl 12.46. Gef. Cl 12.38.

Übergießt man das krystallinische Chlorid mit Äther oder Benzol, so bleiben diese Lösungsmittel farblos, während $\frac{1}{4}$ -prozentige Salzsäure oder mit ein paar Tropfen Salzsäure versetzter Alkohol das Oxoniumchlorid mit tieferer Farbe aufnimmt. Diese Versuche sind sehr geeignet zur Demonstration der Salznatur der Oxoniumsalze.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in alkoholische, ätherische oder Eisessiglösungen von Dicumarketon erhält man prachtvolle, metallglänzende Krystalle, die durch Umkrystallisieren in Wasser in das beschriebene Chlorid übergehen. Wir kommen auf diese Salze bei Gelegenheit zurück.

Reaktionen der Oxoniumsalze und des Carbinols.

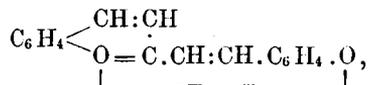
Gießt man die rote Chloridlösung in 10-prozentige Natronlauge, so schlägt die Farbe in ein helles Gelb um, und bis auf geringe Spuren eines weißen, in Natronlauge unlöslichen Körpers bleibt alles in Lösung. Die alkalische Lösung enthält nun das Natriumsalz des Carbinols (s. S. 2997, Formel III), was aus folgenden Reaktionen zu ersehen ist. 1. Durch gelindes Erwärmen geht die Lösung in die dunkelrote Lösung des Natriumsalzes des Dicumarketons über, welches durch Zusatz von festem Natriumhydroxyd krystallinisch abgeschieden werden kann. Das freie Keton ist ebenfalls daraus gewonnen worden. 2. Gießt man die alkalische Carbinollösung in überschüssige konzentrierte Säure, so entsteht sofort wieder die rote Oxoniumsalzlösung, aus der man das charakteristische Eisensalz ausfällen kann. 3. Neutralisiert man dagegen vorsichtig mit Kohlensäure oder Essigsäure, so tritt vollständige Entfärbung ein, und es scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der hauptsächlich aus Diphenospiropyran besteht.

Das freie Carbinol konnte nicht isoliert werden, da es aus den im theoretischen Teil besprochenen Gründen sich sofort unter

Wasserabspaltung zum Diphenospiropyran schließt. Es wird aber evtl. möglich sein, das Natriumsalz oder einen Äther des Carbinols zu isolieren.

Versetzt man die saure Oxoniumsalzlösung mit viel Wasser, so daß der Salzsäuregehalt unter 2% hinuntergeht, so fällt langsam unter gleichzeitiger Entfärbung, mit Natriumacetat oder Natriumbicarbonat dagegen rasch, ein in Natronlauge unlöslicher Niederschlag, der aus Diphenospiropyran besteht, aus.

Es erscheint auf den ersten Blick befremdend, daß, während das kristallisierte Chlorid sich leicht und rückstandslos in schwacher 1/4-prozentiger Salzsäure löst, sich diese Lösung nach einigen Stunden in der Kälte, viel schneller beim Erwärmen, trübt und Spiropyran abgeschieden wird. Dies wird aber leicht verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß bei dieser Verdünnung ein Gleichgewicht zwischen Salzsäure, Wasser, dem Carbinol, dem Oxoniumhydroxyd und dem Oxoniumchlorid besteht, dieses aber dadurch gestört wird, daß die Carbinolform, welche bei diesen Verdünnungen in äußerst geringer Menge vorhanden ist, sich zu Spiropyran schließt. Eine Konzentration von 2% genügt aber nicht, um das letztere wieder zum Oxoniumsalz zu öffnen. Infolgedessen wird es dem Gleichgewicht entzogen, und es verwandelt sich alles schließlich in Spiropyran. Es bleibt eine offene Frage, ob in den verdünnten Lösungen ein Oxoniumbetain,

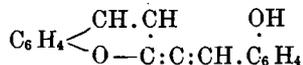


auftritt; mit dem Auge ist eine Farbvertiefung beim Versetzen der Oxoniumsalze mit Wasser, wie sie bei den 7-Oxyphenopyryliumsalzen zu beobachten ist, und auf die Betainbildung zurückzuführen ist, nicht zu erkennen.

Eine andere, recht eigentümliche Erscheinung ist eine intensive Grünfärbung, die wenige Augenblicke anhält, wenn man die Chloridlösung mit Soda oder mit Natronlauge vorsichtig neutralisiert (nicht aber mit Bicarbonat oder Acetat). Mit Ammoniak tritt eine Grünfärbung ebenfalls auf. Dagegen erhält man mit frisch gefälltem Silberoxyd keine Grünfärbung, sondern Entfärbung unter Bildung des Spiropyrans.

In den verschiedenen Präparaten des Spiropyrans, die aus den Oxoniumsalzen gewonnen waren, haben wir Cumarin, das sich auch stets durch den Geruch bemerkbar machte, isolieren können. Daneben entstehen neutrale, höher schmelzende, farblose Verbindungen, die evtl. mit der Bildung des Cumarins in Zusammenhang zu bringen

sein werden. Die Bildung des Cumarins würde auf die intermediäre Entstehung einer Verbindung von der Formel



zurückzuführen sein, denn solche inneren Wasserabspaltungen und Spaltungen des Moleküls an der entstehenden doppelten Bindung hat der eine von uns früher verschiedentlich¹⁾ beobachtet, und die Entstehung des Cumarins aus dem Oxoniumsalz würde z. B. ihre direkte Analogie in der Bildung des Xanthons aus Benzylxanthylumchlorid und Natronlauge unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes finden.

Diphenospiropyran, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3$ (Formel IV).

Darstellung aus Oxoniumchlorid. Eine 10-prozentige Sodalösung wird mit reinem Äther überschichtet und eine Oxoniumsalzlösung unter Schütteln zugesetzt. Das Spiropyran hinterbleibt nach Abtreiben des Äthers als ein fester Krystallkuchen.

Darstellung aus Dicumarketon. Das Keton wird etwa 10 Minuten über seinen Schmelzpunkt bis zur Beendigung der Wasserdampfentwicklung erhitzt. Aus dem braun gefärbten Harze läßt sich im Kempfschen Apparate leicht Spiropyran sublimieren oder durch Destillation mit Wasserdämpfen isolieren.

In den organischen Lösungsmitteln ist das Spiropyran sehr leicht löslich, nur in Ligroin etwas weniger. Aus mit Wasser versetztem Alkohol erhält man es nach längerem Stehen in gut ausgebildeten Krystallen. Das reine Diphenospiropyran bildet glänzende, vollkommen farblose Krystalle vom Schmp. 102°. Es kommt ihm ein cumarinartiger, speziell an Weichselholz erinnernder Geruch zu, der besonders beim Anwärmen hervortritt.

Zur Analyse hatte Hr. Kempf die Freundlichkeit, in seinem Vakuumsublimationsapparate²⁾ mehrere Dezigramme zu sublimieren. Sie gingen rückstandslos in Form von großen glänzenden Blättern über. Auch an dieser Stelle sprechen wir Hrn. Kempf unseren besten Dank aus.

¹⁾ Vergl. H. Decker, diese Berichte 38, 2494, 2505 [1905].

²⁾ Der Kempfsche Apparat, wie der eine von uns sich mehrfach zu überzeugen die Gelegenheit hatte, leistet unschätzbare Dienste, wenn es sich darum handelt, kleine Mengen (Dezigramme) sublimierter Substanzen aus großen Mengen von Verunreinigungen zu isolieren. In manchen Fällen ist sogar sehr gut eine vollständige qualitative Trennung zweier Substanzen auszuführen, wo sämtliche anderen Methoden versagen.

0.1511 g Sbst.: 0.5443 g CO₂, 0.0673 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 82.22, H 4.98.

Gef. » 82.00, » 4.87.

I. 0.1264 g Sbst. gaben in 26.3 g Benzol eine Depression von 0.104°. —

II. 0.2466 g Sbst. gaben in 26.3 g Benzol eine Depression von 0.209°.

C₁₇H₁₂O₂. Mol.-Gew. Ber. 248. Gef. I. 241, II. 228.

Mit gasförmiger Salzsäure wird das Spiropyran sofort in das rote Oxoniumchlorid verwandelt. Kalte und verdünnte Salzsäure ist zuerst ohne Einwirkung. Mit konzentrierter Salzsäure oder alkoholischer, ätherischer und Eisessiglösung von Chlorwasserstoff kann man bald die Salzbildung an der roten Färbung beobachten. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Spiropyran sofort zum Salz.

Oben sind Analysen eines Oxonium-Eisenchloriddoppelsalzes angeführt, das auf diesem Wege aus dem Spiropyran bereitet worden ist (die letzte Chlor- und Eisenbestimmung).

Mit alkoholischer Natronlauge läßt sich das Diphenospiropyran nach kurzem Kochen in eine rote alkalische Lösung des Dicumarketons verwandeln, aus welcher das Keton isoliert werden kann. Bei längerem Kochen mit Natronlauge oder Sodalösung tritt dieselbe Ringöffnung auf.

Hydrolyse der Cumarketone.

Kocht man Methyl-cumarketon, Dicumarketon, ein *o*-Oxy-styryl-phenopyryliumsalz oder dessen Carbinol oder Diphenospiropyran mit 10-prozentiger Natronlauge, so findet Hydrolyse, wie im theoretische Teile näher ausgeführt worden ist, statt, und wenn man nun destilliert, so findet man im Destillat leicht Aceton. Nachdem dieses übergegangen ist, säuert man an und setzt die Destillation fort. Im Destillat scheidet sich Salicylaldehyd in Tropfen aus. Die verschiedenen, oben angeführten Verbindungen werden, soweit wir es übersehen können, was Geschwindigkeit der Hydrolyse anbetrifft, etwa in der Reihenfolge, in der sie angeführt sind, zersetzt. Doch kann hier die Konzentration der Natronlauge oder die Verwendung alkoholischer Lauge einen großen Einfluß auf die Resultate haben.

Ein synthetisches Präparat des Phenyl-cumarketons wurde mit 10-prozentiger Natronlauge etwa 10 Minuten am absteigenden Kühler gekocht. Die Orangefarbe der Alkalisalze dieses Phenols ist nun in die hellgelbe des Salicylaldehyds übergegangen; mit Wasserdämpfen geht Acetophenon über, und nach dem Ansäuern Salicylaldehyd. Dieselben Spaltungsprodukte erhält man, wenn man die Carbinolbase des 2-Phenyl-phenopyryliums, das Phenyl-(2)-pyranol-(2),

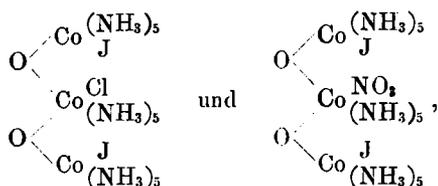
in derselben Weise behandelt. Dabei haben wir die Beobachtung gemacht, daß bei der Carbinolbase, die aus 12 Monate alten¹⁾ Eisendoppelsalz-Präparaten stammte, im Destillationsrückstande ein schön krystallinischer Körper in geringer Menge sich gebildet hatte.

502. A. Werner: Über Jodopentamminkobaltisalze,



(Eingegangen am 11. August 1908.)

J. Sand und G. Böckmann²⁾ haben vor einiger Zeit neue Kobaltiakverbindungen beschrieben, die sie durch Einwirkung von Jod auf die schwarzen Nitrosopentamminkobaltsalze erhalten haben und als mehrkernige Kobaltiake auffassen. Sie nehmen in den neuen Verbindungen folgende komplexen Radikale an:



in denen zwei Kobaltatome die Koordinationszahl sieben und ein Kobaltatom die Koordinationszahl acht hat. Diese Formeln waren auf Grund des über die Konstitution der Kobaltiake bekannten Tatsachenmaterials sehr unwahrscheinlich und hätten, wenn sie richtig gewesen wären, eine tiefgreifende Änderung in unseren heutigen Anschauungen über die Konstitution und die räumlichen Isomerieverhältnisse der Koordinationsverbindungen des Kobalts verlangt. Ferner nehmen die beiden Autoren an, daß die Brückensauerstoffe in obigen Formeln die Fähigkeit haben, zwei Nebervalenzen zu betätigen, z. B. zwei Moleküle einbasischer Säuren zu addieren, was im Widerspruch mit dem bei den Hydroxo- und Ol-Metallsalzen festgestellten Verhalten des Sauerstoffs steht, der koordinativ höchstens dreiwertig sein, also im Maximum mit drei anderen Atomen in Bindung stehen kann.

¹⁾ Die alten Eisenpräparate zeigen an den Oberflächen farblose Krystalle, welche sich erst mit der Zeit gebildet haben. Bei neuen Präparaten konnten diese Beobachtungen, auf die wir zurückkommen werden, nicht gemacht werden.

²⁾ Diese Berichte 40, 4497 [1907].