

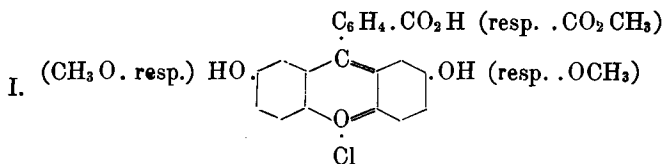
flüssige Luft gekühlt wird. In der letzteren kondensiert sich im wesentlichen das Schwefeldioxyd, das noch in der Reaktionsflüssigkeit gelöst ist. In der ersten Vorlage dagegen sammelt sich beim längeren Evakuieren eine kleine Quantität einer farblosen Flüssigkeit an, die fast ausschließlich aus Essigsäureanhydrid besteht. In dem Destillationskolben bleibt eine nicht sehr erhebliche Quantität eines Sirups zurück, der eine mehr oder minder hellbraune Farbe besitzt. Dieser Sirup wird mit wenig reinem, völlig wasserfreiem Äther durchgeschüttelt. Hierbei bleibt die gefärbte, rotbraune Verunreinigung zurück, während die Hauptmenge in Lösung geht.

Wird nunmehr die ätherische Lösung im Vakuum verdunstet, so erhält man einen nahezu farblosen Sirup, der, mit Wasser übergossen, sich stark erwärmt (ca. 55°) und in Malonsäure übergeht. Von einer Analyse, wie überhaupt einer näheren Charakterisierung dieses Sirups mußte indessen bisher abgesehen werden.

548. Arthur G. Green und Percy E. King: Über die chinoiden Estersalze des Fluorans.

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

In unseren vor einiger Zeit veröffentlichten Untersuchungen über die Phthaleine¹⁾ haben wir die Darstellung einer Reihe von gefärbten Oxoniumsalzen aus dem Hydrochinon-phthalein beschrieben, welchen wir die orthochinoide Konstitutionsformel I zu-

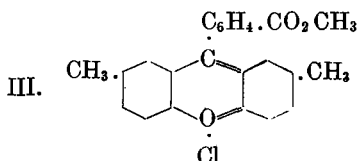
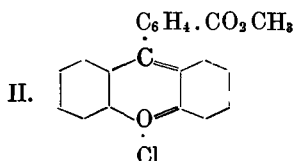


sprachen. Das Hydrochinon-phthaleinchlorid selbst bildet mit den aus ihm gewonnenen Mono-, Di- und Trialkylestern eine vollständige Reihe von Verbindungen, deren Konstitution augenscheinlich eine sehr ähnliche ist, und die auch in ihren Eigenschaften mit der oben gegebenen Formel durchaus übereinstimmen.

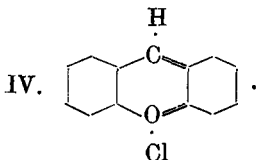
Um nun auch die letzten, in dieser Beziehung etwa noch vorhandenen Zweifel vollständig zu beseitigen, schien es uns von Interesse zu sein, auch die entsprechenden Oxoniumsalze der verwandten

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2365 [1906]; **40**, 3724 [1907].

Fluoranester darzustellen und sie mit den oben erwähnten Verbindungen zu vergleichen. Die Versuche haben uns gezeigt, daß, wenn man Fluoran und sein durch Kondensation von *p*-Kresol mit Phthalsäureanhydrid erhaltliches Dimethylderivat genau in der gleichen Weise, wie in den früher behandelten Fällen methyliert, eine Esterifikation der Lactongruppe vor sich geht und gefärbte (gelbe) Oxoniumsalze entstehen. Wegen der großen Löslichkeit dieser Salze und ihrer außerordentlichen Unbeständigkeit haben wir uns auf ihre Isolierung in Form von Doppelsalzen beschränken müssen. Unter diesen Doppelsalzen erwiesen sich die mit Zinn- und Zinkchlorid als für unsere Zwecke am geeignetsten. Abgesehen von dem in der Molekülzahl wechselnden Gehalt an gebundenem Metallchlorid stimmen die so bereiteten Doppelsalze mit den für die Chloride geltenden Formeln II und III überein.



Notwendigerweise müssen diese Doppelsalze und Chloride orthochinoide Struktur haben, und tatsächlich stehen ihre Eigenschaften auch durchaus mit der Annahme im Einklang, daß der Fluoranester eine dem Hydrochinon-phthaleinester verwandte Substanz ist. Von den Oxoniumsalzen des letzteren unterscheiden sich die neuen Doppelsalze lediglich durch die etwas gelbere Farbe und ihre noch größere Unbeständigkeit. Von Wasser werden sie rasch dissoziiert und gleichzeitig verseift; die ursprünglich gelben Lösungen werden dementsprechend sehr bald trübe und setzen einen weißen Niederschlag von Fluoran bzw. Dimethylfluoran ab. Auch schon durch die schwächsten Alkalien werden sie momentan zersetzt und entfärbt.

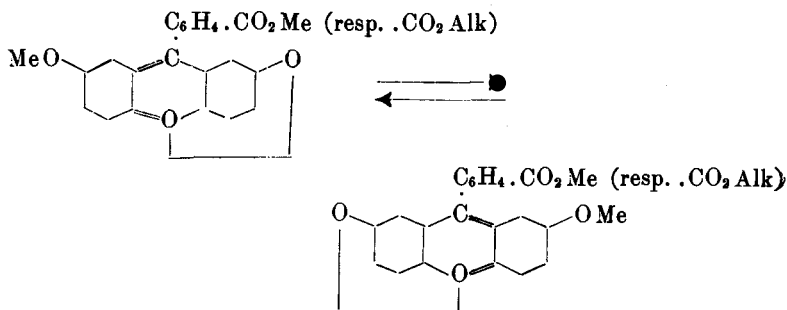


Die in Rede stehenden Salze zeigen des weiteren auch mit den von Werner¹⁾ aus dem Xanthydrol gewonnenen Oxoniumsalzen, denen ihr Entdecker die Formel IV zuspricht, große Analogie.

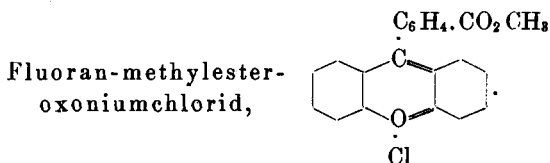
Ob diese Betrachtungen aber auch die Schlußfolgerung rechtfertigen, daß die violetten Alkalisalze des Hydrochinon-phthaleins ebenfalls orthochinoid gebaut sind, in Übereinstimmung mit der von uns in früheren Abhandlungen vertretenen Auffassung, oder aber, ob sie eine metachinoide Struktur haben, wie sie ihnen vor einiger Zeit

¹⁾ Diese Berichte 34, 3300 [1901].

von R. Meyer und Marx zugesprochen worden ist, muß vorderhand noch zweifelhaft bleiben. Die letztere Anschauung würde eine Umwandlung aus dem ortho- in den metachinoiden Typus notwendig werden lassen, sobald sich das orangerote Oxoniumchlorid des Hydrochinon-phthaleinesters unter dem Einfluß von Alkalien in das violette Alkalisalz des gleichen Esters verwandelt. Da jedoch ein solcher Übergang aus der stabilen in eine weniger beständige Form als etwas unwahrscheinlich gelten muß, so dürfte es vorzuziehen sein, auch in diesem Fall von Baeyers Theorie der chinoiden Oszillation¹⁾ Gebrauch zu machen und für die violetten Alkalisalze kinetische Existenzbedingungen anzunehmen, die sich angenähert durch das nachstehende Formelbild wiedergeben lassen:



Experimenteller Teil.



Läßt man einen Strom von Chlorwasserstoffgas durch eine erwärmte Mischung von 2 g Fluoran und 50 ccm Methylalkohol hindurchstreichen und fügt allmählich 100-prozentige Schwefelsäure hinzu, so geht das Lacton langsam in Lösung, während sich die Flüssigkeit tief orange-gelb färbt und gleichzeitig eine grünlichgelbe Fluorescenz auftritt. Nach dem Eingießen in Wasser und Abfiltrieren von einer kleinen Menge unveränderten Fluorans ergab sich eine gelbe Lösung, die beim Stehen trübe wurde und einen Niederschlag ausschied, der den Schmelzpunkt des Fluorans besaß. Das in der Lösung ursprünglich vorhandene Oxoniumsalz konnte jedoch nicht isoliert werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 354, 164 [1907].

Die Esterifizierung des Fluorans gelang ebenfalls, als an Stelle der Schwefelsäure Chlorzink benutzt wurde; aber auch in diesem Fall war das Produkt wegen seiner außerordentlichen Leichtlöslichkeit nicht zu fassen. Bei der Verwendung von Stannichlorid als wasserentziehendes Mittel entstand eine Flüssigkeit von ähnlicher orangegelber Farbe, aus der sich aber das entstehende Doppelsalz beim Stehen in krystallinischer Form abschied.

Die von uns angewandte Arbeitsmethode gestaltete sich demnach wie folgt: Auf 3 g Fluoran kamen 60 ccm Methylalkohol und 39 g wasserfreies Zinnchlorid zur Anwendung; der Alkohol und das Chlorid wurden portionsweise hinzugegeben, während das Gemisch abwechselnd auf dem Sandbade erhitzt und mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde. Als die Lösung hiernach einige Tage stehen blieb, schied sie orangefarbene, prismatische Krystalle des Zinndoppelsalzes aus. Diese wurden mit starker Salzsäure gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und festem Ätzkali getrocknet.

Die so gewonnene Substanz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

$[\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{OCl}(\text{COOCH}_3)_2\text{SnCl}_4]$. Ber. CH_3 3.12, Cl 22.14, Sn 12.37.
Gef. » 2.85, 2.89, » 23.71, » 12.62.

Das Oxoniumsalz gibt mit Wasser eine klare, gelbe Lösung; beim Stehen oder Erwärmen tritt jedoch bald Verseifung ein, und es scheidet sich ein weißer Niederschlag von Fluoran ab. Mit konzentrierter Salzsäure läßt sich eine erheblich beständigere Lösung herstellen.

Fluoran-äthylester-oxoniumchlorid.

Dieser Ester wurde in der gleichen Weise wie der voranstehend beschriebene dargestellt: auf 3 g Fluoran wurden 45 g Stannichlorid und 60 ccm absoluter Alkohol verwendet. Die orange gefärbte Flüssigkeit schied beim Abkühlen große, gelbe, prismatische Krystalle ab, die mit starker Salzsäure abgewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. Das entstandene Doppelsalz enthielt 1 Mol. Krystall-Alkohol und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{OCl}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{SnCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.
Ber. C_2H_5 8.63, Cl 26.42, Sn 17.71.
Gef. » 7.54, 7.35, 7.81, » 26.29, 26.38, 26.65, » 17.78, 16.44.

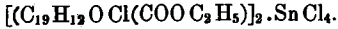
Eine Bestimmung des durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure wieder zu erhaltenden Fluorans hatte nachstehendes Ergebnis:

Fluoran. Ber. 44.68. Gef. 44.58, 43.77.

Der Krystall-Alkohol wurde durch mehrstündiges Erhitzen der Substanz auf 60–80° ermittelt:

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Ber. 6.84. Gef. 6.15.

Nach dem Austreiben des Krystall-Alkohols lieferte der Rückstand für Äthyl- und Chlor die folgenden Zahlen:

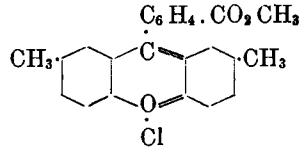


Ber. C_2H_5 4.63, Cl 28.38.

Gef. » 4.73, » 26.40, 25.94, 27.04.

Der zu niedrig gefundene Chlorgehalt ist zweifellos auf den Verlust von etwas Salzsäure während des Trocknens zurückzuführen; Äthylchlorid wurde dagegen augenscheinlich nicht abgespalten.

Dimethyl-fluoranmethylester-
oxoniumchlorid,



Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Methylalkohol und Stannichlorid auf Dimethyl-fluoran (aus Phthalsäureanhydrid und *p*-Kresol) unter Anwendung der gleichen proportionalen Gewichtsmengen wie in den weiter oben mitgeteilten Beispielen dargestellt. Die dunkelgelbe Lösung wurde nach dem Stehen über Nacht mit 100 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure vermischt, worauf die Krystallisation begann und das Zinnsalz sich in schönen, glänzenden, gelben Blättchen ausschied. Dieses Salz wird von Wasser ziemlich leicht aufgenommen, wobei eine gelbe Lösung entsteht, die sich jedoch rasch trübt und Dimethyl-fluoran ausfallen läßt.



Ber. CH_3 2.34,

Cl 27.76,

Sn 18.61.

Gef. » 2.29, 2.42, 2.13, » 26.95, 28.0, » 17.42, 17.26.

Bemerkenswert erscheint, daß in diesem Fall Oxoniumchlorid und Zinntetrachlorid im Verhältnis von 1 : 1 stehen, während in den beiden vorher beschriebenen Salzen aus Fluoran selbst dieses Verhältnis 2 : 1 ist. Wahrscheinlich existieren aber diese beiden Salzreihen bei allen hier in Betracht kommenden Verbindungen, und es hängt lediglich von der Löslichkeit ab, ob sich das eine oder das andere Salz ausscheidet. Dies zeigt sich auch bei dem Zinkchlorid-Doppelsalz des Dimethyl-fluoranmethylesters, bei welchem beide Salztypen isoliert werden konnten.

Ein Salz der Zusammensetzung $C_{21}H_{16}OCl(COOCH_3) \cdot ZnCl_2$ ließ sich wie folgt darstellen:

2 g Dimethyl-fluoran wurden mit 50 ccm Methylalkohol und 25 g Zinkchlorid zur Umsetzung gebracht, die portionsweise hinzugegeben wurden, während das Gemisch abwechselnd mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und erhitzt wurde. Die sich so ergebende bräunlichgelbe Lösung setzte dann bei 2- oder 3-tägigem Stehen orangefarbene Würfel und Prismen ab, die mit

konzentrierter Salzsäure gewaschen und über Pottasche im Exsiccator getrocknet wurden. Das gleiche Salz ließ sich auch durch Esterifizieren von Dimethyl-fluoran in derselben Weise, jedoch unter Anwendung von 40 ccm Methylalkohol und 40 g Zinkchlorid auf 2 g Dimethyl-fluoran erhalten, worauf das Produkt mit einem Gemisch gleicher Volumina gesättigter Kochsalz-lösung und konzentrierter Chlorwasserstoffsäure verdünnt wurde. Die sich bei dieser Arbeitsweise abscheidenden orangefarbenen Krystalle wurden mit 15-prozentiger Salzsäure ausgewaschen und wie zuvor getrocknet.

Die Analysen der beiden Präparate gaben folgende Zahlen:

$C_{21}H_{16}OCl(COOCH_3)_2 \cdot ZnCl_2$. Ber. CH_3 2.91, Cl 20.70, Zn 12.64.

Präparat I. Gef. » 2.79, » 20.66, » 12.96.

Präparat II. » » 2.77, » 20.24.

Ein Salz von der Zusammensetzung $[(C_{21}H_{16}OCl(COOCH_3))_2 \cdot ZnCl_2]$ wird dagegen nach folgendem Verfahren erhalten:

2 g Dimethyl-fluoran wurden mit je 20 ccm Methylalkohol und 100-prozentiger Schwefelsäure behandelt, während ein Strom von Chlorwasserstoff durch das erhitzte Gemisch hindurchstrich. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Ganze in 200 ccm gesättigter Kochsalz-Lösung eingegossen, die von außen mit Eis gekühlt war. Zu der filtrierten Flüssigkeit wurde dann sirupöse Zinkchlorid-Lösung hinzugegeben, worauf sich beim Stehen orangefarbene Krystalle ausschieden, die mit kleinen Mengen 15-prozentiger Salzsäure ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden.

Eine Chlorbestimmung gab bei diesem Präparat folgendes Resultat:

$[(C_{21}H_{16}OCl(COOCH_3))_2 \cdot ZnCl_2]$. Ber. Cl 15.9. Gef. Cl 15.81.

Dimethyl-fluoranäthylester-oxoniumchlorid.

Dieses Produkt, das den im Voranstehenden beschriebenen in jeder Beziehung gleicht, wurde in völlig analoger Weise in Form seines Zinn- und Zinkchlorid-Doppelsalzes isoliert.

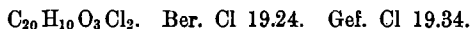
Esterifizierung des 3.3'-Dichlor- und 3.3'-Dinitro-fluorans.

Unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen der Esterifizierung unterworfen, gab das Dichlor-fluoran eine gelbe Lösung; die Veresterung war jedoch sehr unvollständig, und ein großer Teil des Ausgangsmaterials blieb ungelöst. Die gewonnene Lösung wurde allmählich farblos und schied zurückgebildetes Dichlor-fluoran ab.

Das Dinitro-fluoran löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe; auf Zugabe von Alkohol entfärbte sich die Flüssigkeit, ohne daß der Eintritt einer Esterifizierung festgestellt werden konnte. Es scheint demnach, daß bei den Fluoran-Derivaten die Leichtigkeit, mit welcher die Veresterung vor sich geht, von der Tendenz der betreffenden Verbindungen abhängt, Oxoniumsalze zu bilden.

Das für diese Versuche erforderliche 3,3'-Dichlor-fluoran wurde durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *p*-Chlorphenol, und zwar durch mehrstündiges Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 150—160°, dargestellt. Die Schmelze wurde dann in Wasser eingegossen und der ausfallende Niederschlag, nachdem etwas unverändertes *p*-Chlorphenol durch Destillieren im Wasserdampfstrom entfernt war, mittels verdünnter Kalilauge ausgezogen und schließlich aus Pyridin umkrystallisiert.

Die auf diese Weise erhaltenen farblosen Krystalle schmolzen bei 256—258° und gaben bei einer Halogenbestimmung nach Carius:



Die Substanz unterscheidet sich von dem isomeren 4,4'-Dichlorfluoran (Fluoresceinchlorid) durch die geringere Beweglichkeit ihrer Halogenatome: Weder beim Erwärmen mit Alkalien, noch mit alkoholischer Dimethylamin-Lösung konnte ein Austausch des Chlors erzielt werden.

Zum Schluß möchten wir auch an dieser Stelle der Firma E. Merck in Darmstadt unseren Dank für die Liebenswürdigkeit aussprechen, mit welcher sie uns reines Fluoran zur Verfügung stellte.

Abteilung für Färberei-Chemie der Universität Leeds.

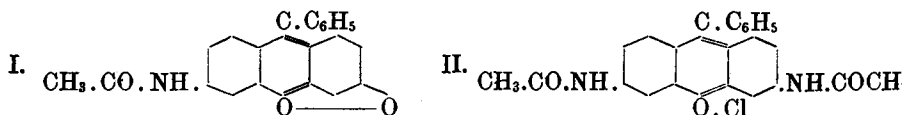
549. F. Kehrmann und O. Dengler: Über das Chromogen des Fluoresceins und das einfachste Rosamin.

I. Vorläufige Mitteilung über Carboxonium-Farbstoffe.

(Eingeg. am 1. Oktober 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Allgemeiner Teil.

Wir haben durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Acetyl-*m*-aminophenol¹⁾, neben großen Mengen bisher nicht untersuchter farbloser Substanzen, die beiden folgenden Körper in reinem Zustande mit etwa 10% vom Gewicht des angewandten Aminophenols erhalten (Formel I und II):



¹⁾ Vergl. Heumann und Rey, diese Berichte 22, 3001 [1889].