

feinen Nadelchen krystallisiert, die bei 168° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkel oranger Farbe lösen. Der Körper ist das 2.4-Dimethoxy-4'.5'-methylendioxy-chalkon.

0.1666 g Sbst.: 0.4426 g CO₂, 0.076 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₅. Ber. C 69.23, H 5.12.

Gef. » 69.19, » 5.10.

Bern, Universitätslaboratorium.

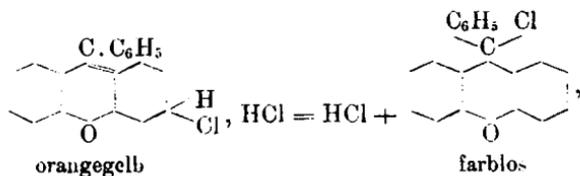
470. F. Kehrman und Joseph Knop: Über Carboxonium-Verbindungen.

(Eingegangen am 21. November 1911.)

Gomberg und Cone¹⁾ haben vor einiger Zeit die Beobachtung gemacht, daß das orangefarbene salzartige Chlorid des Phenyl-xanthydrols und eine Anzahl seiner im Kern methylierten und halogenierten Derivate im krystallisierten Zustand ein Molekül Halogenwasserstoff binden.

Erhitzt man diese farbigen Salze einige Zeit hindurch mit trockenem Benzol zum Sieden, so gehen sie farblos in Lösung, indem ein Molekül Halogenwasserstoff entweicht. Aus den farblosen Lösungen krystallisieren dann bei geeigneter Konzentration farblose, nicht salzartige Chloride vom Charakter des Triphenyl-chlor-methans.

Die genannten Forscher bringen diese Umwandlung, im Falle des Phenyl-xanthydrols beispielsweise, durch die folgende Gleichung zum Ausdruck:



indem sie dieselbe Theorie anwenden, welche Kehrman und Wentzel²⁾ früher zur Erklärung der zwei Formen des Triphenyl-methylchlorids herangezogen hatten. Sie fassen die farbigen Carbinol-Salze als chinoide Carbonium-Salze und nicht als o-chinoide Oxonium-Salze auf und neigen zu der Ansicht, daß die farbigen Formen dieser Chloride nur in Verbindung mit Mineralsäuren oder

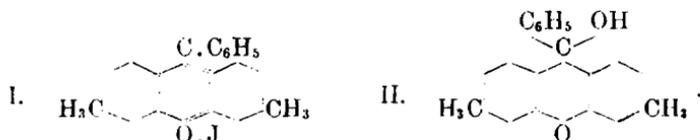
¹⁾ A. 370, 142 [1909]. ²⁾ B. 34, 3815 [1901].

als Doppelsalze existenzfähig seien, ähnlich wie dies ja auch von den Haloidsalzen des Triphenyl-carbinols bekannt ist.

Demgegenüber hat der eine von uns¹⁾ dann die Vermutung ausgesprochen, daß das 3.6-Dimethyl-phenyl-xanthydroly vielleicht auch ohne molekular gebundene Salzsäure als farbiges Haloidsalz existieren könne. Diese Vermutung stützt sich auf die Tatsache, daß sowohl das 3.6-Diacetamino-phenyl-xanthydroly, wie das 3.6-Dimethoxy-phenyl-xanthydroly²⁾ normale farbige Chloride von ausgesprochenem Salzcharakter liefern, woraus man schließen konnte, daß die Einführung von mehr oder weniger positiven Substituenten in das Molekül des Phenyl-xanthydroly in *para*-Stellung zum Fundamental-Kohlenstoff die Beständigkeit und damit die Bildung einfacher, farbiger Haloidsalze begünstige. Vielleicht konnten daher schon zwei Methyl-Gruppen in *para*-Stellung dazu ausreichend sein.

Die Versuche, die wir von dieser Überlegung ausgehend angestellt haben, bestätigten völlig ihre Richtigkeit. Nachdem uns die Synthese des bis dahin unbekanntem 3.6-Dimethyl-phenyl-xanthydroly (II) gelungen war, konnten wir feststellen, daß dieses mit Mineralsäuren leicht gelbe Salze gibt, die vielmals beständiger sind als die gewöhnlichen Phenyl-xanthydroly-Salze.

Es gelingt ohne Schwierigkeit, ein farbiges Jodid von normaler Zusammensetzung aus wäßriger Lösung darzustellen (D).

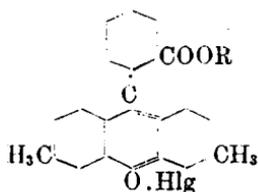


Das analoge Bromid konnte bisher nur in molekularer Verbindung oder Mischung mit dem zweisäurigen Bromid aus wäßriger Lösung erhalten werden, während die Darstellung der zwei- und dreisäurigen Salze aus stark sauren, wäßrigen Lösungen in kristallisiertem Zustande im Gegensatz zu den Salzen des Phenyl-xanthydroly keinen Schwierigkeiten begegnet. Nachdem wir einige Erfahrungen gesammelt hatten, konnten wir auch aus Phenyl-xanthydroly selbst das normale farbige Jodid erhalten.

Eine ganz außerordentliche Erhöhung der Beständigkeit der farbigen, salzartigen Form wird jedoch hier wie in früher studierten Fällen durch Einführung der esterifizierten Carboxyl-Gruppe in das an den Fundamental-Kohlenstoff gebundene Phenyl in *ortho*-Stellung zu dieser Bindung erreicht.

¹⁾ A. 372, 320 [1910]. ²⁾ B. 42, 873 [1909].

Die einfachen, farbigen Haloidsalze der Form

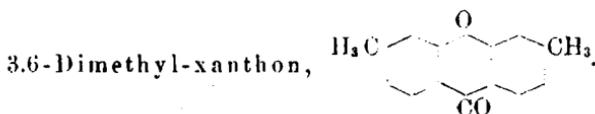


sind ganz wasserbeständig und nur wenig hydrolysierbar. Die wäßrigen Lösungen schmecken deutlich bitter und besitzen den Charakter von Oniumsalz-Lösungen starker Basen.

Die schon durch wenig Wasser völlig hydrolysierten Salze des Phenyl-xanthoniums werden also durch zweckentsprechende Substitution mittels an sich nicht basischer und indifferenten, wenn auch elektropositiv wirkender Gruppen, wie Methyl und Carboxalkyl in wasserbeständige Salze vom Charakter der Acridinium-Salze verwandelt.

Es bleibt danach nicht mehr zweifelhaft, daß sämtliche Xanthonium-Salze analog konstituiert sind. Sie müssen sämtlich entweder Carbonium- oder Oxonium-Salze sein. Da nur die Formulierung als Oxonium-Salze die völlige Analogie mit den Azoxonium-, Azthionium-, Acridinium- und Azonium-Salzen hervortreten läßt, so erscheint die noch von einigen Forschern festgehaltene Carbonium-Formulierung für diese Salze definitiv beseitigt.

Experimenteller Teil.



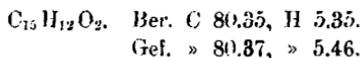
Dieses ist bereits von Oscar Weber¹⁾ in vielleicht noch nicht ganz reinem Zustande nach der Methode von Perkin und Goldschmidt aus *m*-Kresotinsäure und Essigsäureanhydrid erhalten worden. Wir haben dessen Darstellung etwas ausgearbeitet und verfahren wie folgt:

200 g *m*-Kresotinsäure vom Schmp. 177° und 200 g Acetanhydrid wurden während 24 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt und dann nach dem Abdestillieren des Eisessigs ganz langsam weiter erwärmt. Zuerst destilliert Acetanhydrid, dann beginnt Kohlensäure-Entwicklung und Kresol geht über. Nach einigen Stunden läßt die Kohlensäure-Entwicklung und gleichzeitig die Bildung von Kresol nach. Jetzt wurde nach dem Wechseln der Vorlage

¹⁾ B. 25, 1745 [1892].

möglichst rasch weiter destilliert, wobei mit Kresol gemengtes Dimethyl-xanthon in reichlicher Menge übergeht. Es wurde mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, mit Wasser gewaschen und das jetzt krystallinische Produkt aus siedendem Alkohol zweimal umkrystallisiert.

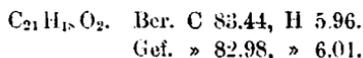
So wurden aus 200 g Kresotinsäure 14–15 g ganz reines, in gelblichweißen Nadeln krystallisiertes 3.6-Dimethyl-xanthon vom Schmp. 172° (korr.) erhalten (Weber fand 166°). Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt grünliche Fluorescenz, welche bedeutend schwächer ist, als diejenige des Xanthons. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab:



9-Phenyl-3.6-dimethyl-xanthydroI (Formel II der Einleitung).

Es wurde nach der Methode, welche Bünzli und Decker¹⁾ zur Darstellung des Phenyl-xanthydroI benutzten, nämlich durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Dimethyl-xanthon wie folgt erhalten.

Zu einer aus 1 g Magnesiumspänen, 8 g Brombeuzol, 30 ccm absolutem Äther und einer Spur Jod dargestellten Lösung von Phenyl-magnesiumbromid wurden 5 g Dimethyl-xanthon, gelöst in 250 ccm trockenem Benzol, auf einmal hinzugegeben. Nach 4-stündigem Erhitzen wurde der Äther und etwa die Hälfte des Benzols abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit Salzsäure von etwa 20% ausbezogen. Die vereinigten Auszüge wurden mit Ammoniak gefällt, der abgesaugte Niederschlag in konzentrierter kalter Salzsäure gelöst, mit dem 4–5-fachen Volumen Wasser verdünnt, wobei die schwächer basischen Nebenprodukte ausfallen, filtriert, nochmals mit Ammoniak gefällt und dieses Reinigungsverfahren nötigenfalls nochmals wiederholt, bis die Base aus der klaren, goldgelben, sauren Lösung durch Ammoniak ganz weiß und krystallinisch ausfällt. Sie schmilzt dann bei 152° (korr.) und löst sich in wäßrigen Mineralsäuren auch bei Gegenwart von ziemlich viel Wasser leicht zu rein gelben, grünlich fluoreszierenden Lösungen der Salze, die deutlich bitter schmecken. Die konzentriert salzsauren und bromwasserstoffsäuren Lösungen zersetzen sich langsam und scheiden ein harziges Produkt aus, das nicht näher untersucht wurde. Zur Analyse wurde die Base bei 110° getrocknet.



¹⁾ B. 37, 2931 [1904].

Daß die Oxonium-Salze dieser Base unvergleichlich viel wasserbeständiger sind, als diejenigen des Phenyl-xanthydrols von Bünzli und Decker, zeigt der folgende Versuch.

Eine Lösung von 0.05 g Phenyl-xanthydrol in 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure wird durch 5 ccm Wasser getrübt und durch 40—50 ccm entfärbt, während eine ebenso hergestellte Lösung von Dimethylphenyl-xanthydrol mit 5 l Wasser verdünnt werden kann, ohne daß eine merkliche Abschwächung der Farbintensität erfolgt. Die Lösung bleibt viele Stunden lang gelb und grün fluoreszierend, ohne daß ein Niederschlag entsteht.

Wir versuchten nun zunächst, das einsäurige Chlorid, dessen Gegenwart in den verdünnten sauren Lösungen vermutet wurde, krystallisiert zu erhalten; leider ohne Erfolg. Wenn man das Hydrol in konzentrierter Salzsäure bis zur Sättigung auflöst, so erhält man eine dickflüssige, orangefarbene Lösung, welche im Vakuum-Exsiccator zu langen goldgelben Prismen erstarrt; sie enthielten nach dem Trocknen auf dem Tonteller 2—3 Atome Chlor. Wir verfahren dann so, daß wir eine gesättigte Lösung in etwa 20 prozentiger Salzsäure so lange unter Schütteln mit festem Natriumbicarbonat versetzten, bis etwas Carbinol dauernd ausgeschieden wurde, dieses mit einigen Tropfen Salzsäure wieder auflösten und dann im Exsiccator krystallisieren ließen. Das auskrystallisierte Chlorid wurde analysiert und enthielt nach Abzug des darin enthaltenen Chlornatriums immer noch mehr als zwei Atome Chlor. Die Ursache des Mißerfolges ist offenbar die große Wasserlöslichkeit des Salzes, die ein Krystallisieren aus verdünnten Lösungen nicht gestattet.

Etwas besseren Erfolg hatten wir beim Bromid, welches etwas weniger, aber doch immer noch sehr löslich ist. Unter Anwendung des zuletzt für die Darstellung des Chlorids beschriebenen Verfahrens erhielten wir aus dem Hydrol und konzentrierter Bromwasserstoffsäure ein in dicken, orangeroten Prismen krystallisiertes Bromid, welches 26.80% Brom enthielt, während sich für das normale einsäurige Salz 21.91%, für das zweisäurige 35.87% Brom berechnen.

Es gelang schließlich, ein gut krystallisiertes Bromid aus verdünnt-bromwasserstoffsaurer Lösung mittels gesättigter, wäßriger Bromnatrium-Lösung auszusalzen. Die gesättigte Lösung des Hydrols in konzentrierter Bromwasserstoffsäure wurde bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, filtriert und festes Bromnatrium bis fast zur Sättigung darin aufgelöst; dann mit einem großen Überschuß gesättigter Bromnatrium-Lösung vermischt. Es begann bald eine Krystallisation schimmernder, goldgelber Nadeln, die sich langsam in ziemlich dicke Prismen verwandelten. Sie wurden abgesaugt, mit halbgesättigter eiskalter Bromnatrium-Lösung auf dem Saugfilter schnell gewaschen und auf Tontellern getrocknet. Brom-Bestimmungen in zwei Präparaten ergaben auf je 100 Tle. Hydrol einmal 35.65, das zweite Mal 35.75 Tle. Brom, während sich für das normale Bromid auf 100 Tle. Hydrol 26.5 Tle., für das zweisäurige dagegen 52.94 berechnen. Danach liegt anscheinend eine Mischung von etwa 2 Tln. normalem mit 1 Tl. zweisäurigem Bromid vor.

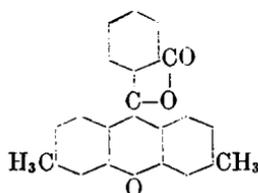
Ganz zufriedenstellende Resultate gab Darstellung und Analyse des normalen farbigen Jodids. Es krystallisiert auf Zusatz von wäßriger Jodkalium-Lösung zur ziemlich verdünnten, nicht zu stark sauren Chlorid-Lösung in schwärzlichgrünen, glänzenden, blättrigen Krystallen, die sich absaugen und ohne Zersetzung mit sehr verdünnter wäßriger Jodwasserstoffsäure waschen lassen, wobei ein kleiner Teil mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in Lösung geht. Im Exsiccator getrocknet und analysiert, gab das Jodid folgende Zahlen.

$C_{21}H_{17}OJ$. Ber. Base 73.32, J 30.78.

Gef. » 73.10, » 30.52.

Es liegt also das normale wasserfreie Jodid in der Salzform vor.

Esterifizierung des
3.6-Dimethyl-fluorans,



Das 3.6-Dimethyl-fluoran ist bereits wiederholt studiert worden, so von Bentley, Gardner und Weizemann¹⁾, von Walther Lambrecht²⁾ und schließlich im Laboratorium der Chemie-Schule in Mülhausen (Els.) von Noelting und Leonhart³⁾. Während Lambrecht durch Behandeln desselben mit Zinntetrachlorid, Salzsäure und Methylalkohol merkwürdigerweise ein Zinndoppelsalz des nicht esterifizierten Fluorans erhalten zu haben glaubte, zeigte Leonhart, daß man durch Behandeln des Fluorans mit Äthylalkohol und Salzsäure leicht zum Äthylester gelangen kann, welcher ein gegen Wasser ziemlich beständiges Chlorzink-Doppelsalz und ein schön krystallisiertes Platin-Doppelsalz liefert.

Nach Rücksprache mit Hrn. Noelting haben wir mit dessen gütiger Erlaubnis das Studium der Ester des 3.6-Dimethyl-fluorans fortgesetzt, da wir uns von einem Vergleich derselben mit dem vorstehend beschriebenen 3.6-Dimethyl-xanthydroly wertvolle Aufschlüsse versprochen.

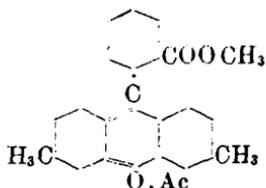
Zur Darstellung dieses Fluorans haben wir ein Gemisch von 40 g Phthalsäureanhydrid, 72 g *m*-Kresol und 40 g Chlorzink im Ölbad während 5 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Schmelze wurde in Wasser gegossen, zerrieben, mit Wasserdampf und Natronlange behandelt, filtriert, gewaschen, getrocknet, in kalter konzen-

¹⁾ Soc. 91, 1636 [1907]. ²⁾ B. 12, 3591 [1909].

³⁾ Leonhart, Dissertation, Zürich, Seemann & Co.

trierter Schwefelsäure gelöst und daraus das Fluoran durch Fällen mit Wasser in fein zerteilter, zur Esterifizierung geeigneter Form erhalten. Die Ausbeuten ließen nichts zu wünschen übrig.

Salze des 3,6-Dimethyl-
9-phenyl-xanthonium-*o*-carbon-
säure-methylesters,



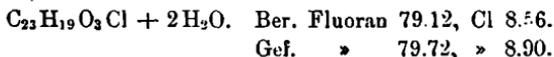
Je 2 g 3,6-Dimethyl-fluoran wurden in 20 ccm Methylalkohol suspendiert und trocknes Salzsäure-Gas unter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt 24 Stunden gut verstopft stehen und sättigt von neuem mit Salzsäure-Gas. Wenn nach einigen Tagen eine herausgenommene Probe der gelben Lösung mit Wasser nur noch eine schwache Trübung erzeugt, gießt man auf große Uhrgläser oder flache Porzellanschalen und läßt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft eintrocknen, wobei man eine gelbe, krystallinische Masse erhält. Sie wird zunächst mit wenig Wasser und einem Tropfen verdünnter Salzsäure zum Brei verrieben, dann mit mehr Wasser verdünnt, filtriert und mit Wasser so lange nachgewaschen, als das Filtrat noch intensiv gelb abläuft. Das gesamte, intensiv gelbe, grünlich fluoreszierende, bitter schmeckende Filtrat wird sofort mit viel gesättigter, filtrierter Kochsalzlösung vermischt, wonach es ziemlich rasch zum Brei feiner gelber Nadeln erstarrt. Diese werden abgesaugt, wiederholt mit kleinen Mengen schwach mit Salzsäure angesäuerten Eiswassers gewaschen, wobei ein großer Teil in Lösung geht, zuerst zwischen Filtrierpapier und dann im Exsiccator über Natronkalk getrocknet.

Zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Base und Chlor wurde eine abgewogene Menge durch Kochen mit Natriumcarbonat-Lösung zersetzt, das ausgeschiedene Fluoran abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen und im Filtrat das Chlor als Chlorsilber bestimmt.



Es handelt sich daher um das normale farbige Chlorid.

Eine andere Probe, nach 14-tägigem Trocknen in gleicher Weise analysiert, ergab:



Das Chlorid bildet orangegelbe, lange, glänzende Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Lösungen trüben sich bald infolge von geringer Hydrolyse, die durch Zusatz eines Tropfens

verdünnter Salzsäure verhindert wird. Bei längerem Stehen scheidet sich etwas durch Verseifung entstandenes Fluoran krystallinisch aus.

Aus den Mutterlaugen des Chlorids kann man mit festem Bromnatrium leicht das Bromid aussalzen, welches in Wasser leicht lösliche, orangegelbe Krystalle bildet.

Das Jodid fällt auf Zusatz von Jodkalium-Lösung aus den ziemlich verdünnten, wäßrigen Lösungen der vorigen Salze in Gestalt dunkelgrüner Nadeln, die in viel Wasser mit gelber Farbe löslich sind. Es wurde mit kaltem Wasser gewaschen und zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{23}H_{19}O_3J$. Ber. Fluoran 69.80, J 27.00.

Gef. » 70.48, » 26.06.

Das Chloroplatinat wurde erhalten, indem 1 g Chlorid in etwa 100 ccm Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure gelöst, filtriert und mit Platinechlorwasserstoff gefällt wurde. Der anfangs flockige, goldgelbe Niederschlag verwandelte sich innerhalb einiger Minuten in ein dichtes, schweres Krystallpulver, welches abgesaugt und zur Analyse bei 110—115° getrocknet wurde.

$(C_{22}H_{19}O_3Cl)_2PtCl_6$. Ber. C 50.46, H 3.47, Pt 17.82.

Gef. » 50.45, » 3.37, » 18.08.

Salze des 3.6-Dimethyl-9-phenyl-xanthonium- o-carbonsäure-äthylesters

sind teilweise bereits von Leonhart beschrieben worden.

Das Chlorid kann nach gleichen Verfahren dargestellt werden wie das Methylesterchlorid, unter Verwendung von Äthylalkohol. Es ist in Wasser zerfließlich und läßt sich nicht aussalzen; dagegen erhielten wir leicht das Jodid als dunkelgrünen, schweren, krystallinischen Niederschlag durch Fällen mit Jodkalium, welcher abgesaugt und exsiccator-trocken analysiert wurde.

$C_{21}H_{21}O_3J$. Ber. Fluoran 67.80, J 26.24.

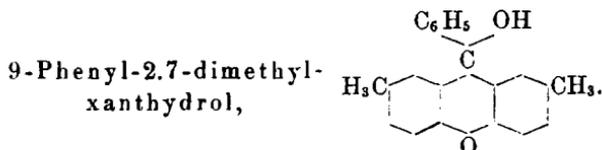
Gef. » 68.09, » 25.94.

Das Bromid ließ sich aussalzen, ging jedoch beim Versuch des Auswaschens völlig in Lösung.

Das Chloroplatinat, schon von Leonhart dargestellt, gab bei 115° folgende Zahlen:

$(C_{21}H_{21}O_3Cl)_2PtCl_6$. Ber. C 51.34, H 3.74, Pt 17.37.

Gef. » 50.92, » 3.74, » 17.52.



Bevor das Studium des Phenyl-3.6-dimethyl-xanthydroIs begonnen worden war, hatte der eine von uns gemeinsam mit Karl Scheunert¹⁾

¹⁾ Thèse de docteur, Grenoble 1910, Allier Frères.

das isomere 2.7-Dimethyl-Derivat durch Oxydation des von W. Feuerstein und Anton Lipp¹⁾ beschriebenen 2.7-Dimethyl-phenyl-xanthenes mit Eisenchlorid erhalten. Es bildet Oxonium-Salze, welche wesentlich rotstichiger sind, als diejenigen des 3.6-Isomeren und welche ferner schon durch wenig Wasser vollkommen hydrolysiert werden. Sie unterscheiden sich nicht merklich in dieser Hinsicht von den Salzen des Phenyl-xanthoniums von Bünzli und Decker.

Das Eisenchlorid-Doppelsalz wurde in orangeroten, dicken, glänzenden Prismen erhalten, wenn die mit 3 Mol.-Gew. Eisenchlorid versetzte konzentrierte Eisessig-Lösung des Xanthenes nach 3-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur eben bis zur Auflösung des Niederschlages erwärmt und dann abgekühlt wurde. Nach 24 Stunden wurden die Krystalle abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und zur Analyse bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet.

$C_{21}H_{17}OCl, FeCl_3$. Ber. Cl 29.40, Fe 11.59.

Gef. » 28.68, » 11.62.

Durch Wasser wird das Salz sofort zersetzt. Um aus ihm das Xanthidrol zu erhalten, wurde es fein gepulvert, in Wasser suspendiert, mit Soda alkalisch gemacht, der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol ausgezogen, mit Wasser gefällt, in kalter, konzentrierter Salzsäure gelöst und nochmals mit Wasser gefällt. Der weiße, flockigkrystallinische Niederschlag des Hydrols wurde dann zur Analyse bei 120° getrocknet.

$C_{21}H_{18}O_2$. Ber. C 83.44, H 5.96.

Gef. » 82.94, » 6.12.

Die Lösung von 0.05 g in 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv orangerot und fluoresciert sehr stark grünlichgelb. Auf Zusatz von 10 ccm Eiswasser tritt starke Trübung unter teilweiser Fällung des Carbinols, von 50 ccm fast völlige Ausscheidung unter Entfärbung ein.

Wir möchten noch im Anschlusse an Vorstehendes bemerken, daß die Oxonium-Salze des 2.7-Dimethyl-phenyl-xanthonium-carbonsäure-methylesters, welche von A. G. Green und P. E. King²⁾ studiert worden sind, ebenfalls viel weniger wasserbeständig zu sein scheinen; als die in dieser Abhandlung beschriebenen isomeren 3.6-Derivate.

Lausanne, 19. November 1911, Organ. Lab. der Universität.

¹⁾ B. 35, 3255 [1902]. ²⁾ B. 41, 3438 [1908].