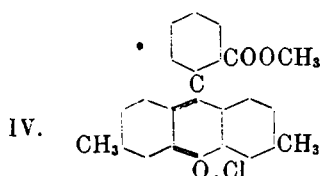
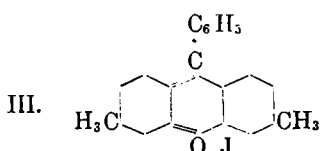
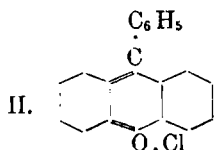
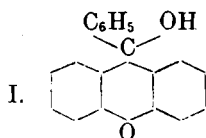


371. F. Kehrmann und M. Günther: Über die Äther des Oxy-hydrochinonbenzeins.

(Eingegangen am 30. August 1912.)

Wie frühere Untersuchungen bewiesen haben, wird die Fähigkeit des Phenyl-xanthhydrols (Formel I) zur Bildung von Oxonium-Salzen (Formel II) durch gewisse Substituenten in günstigem Sinne beeinflusst. Während z. B. das Oxoniumchlorid der Stammsubstanz



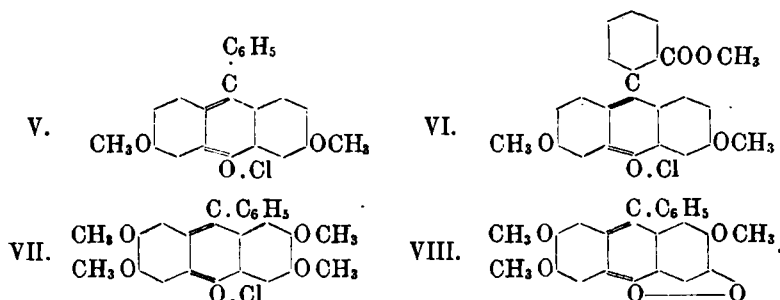
nur mit additionell gebundener Salzsäure krystallisiert erhalten worden ist¹⁾ und durch wenig Wasser völlig hydrolysiert und in das Carbinol zurückverwandelt wird, haben Kehrmann und Knop²⁾ festgestellt, daß die Einführung von zwei Methylgruppen (Formel III) in *para*-Stellung zum Fundamental-Kohlenstoff in die Phenylen-Reste die Wasserbeständigkeit der Salze bedeutend erhöht. Immerhin gelang auch hier zwar nicht die Darstellung des normalen Chlorids, wohl aber diejenige des Jodids (Formel III). Chlorid und Bromid, letzteres in geringerem Grade als ersteres, haben noch große Neigung, Halogenwasserstoffsäure additionell zu binden. Führt man aber außer den beiden Methylgruppen noch eine Carbomethoxylgruppe in das am Fundamental-Kohlenstoff gebundene Phenyl in *ortho*-Stellung zu diesem ein, oder anders ausgedrückt, esterifiziert man das entsprechende Phthalein, so geht die Erhöhung der Beständigkeit der Oxonium-Gruppe soweit, daß die Darstellung des normalen Chlorids (Formel IV), Bromids und Jodids ohne weiteres gelingt. Die wäßrigen Lösungen der Salze verraten durch ihren bitteren Geschmack, daß sie dauernd Oxonium-Ionen enthalten. Sehr wenig freie Mineralsäure vermag hier weitergehende Hydrolyse hintanzuhalten. Wesentlich stärker als Methyl wirkt Methoxyl in *para*-Stellung zum Fundamental-Kohlenstoff (Kehrmann und Dengler)³⁾. Das Chlorid

¹⁾ Gomberg und Cone, A. 370, 142 [1909].

²⁾ B. 44, 3505 [1911].

³⁾ B. 42, 870 [1909].

(Formel V) löst sich in Wasser bei Gegenwart von ganz wenig Salzsäure klar auf, hat aber doch die Tendenz, beim Krystallisieren ein Molekül davon additionell aufzunehmen¹⁾. Carbomethoxyl im Phenyl in *ortho*-Stellung zum Fundamental-Kohlenstoff erhöht dann die Beständigkeit der Oxonium-Form soweit, daß das leicht erhaltliche normale Chlorid (Formel VI) in Wasser ohne Hydrolyse löslich ist.



Die Lösung schmeckt bitter und verhält sich physikalisch²⁾ und chemisch wie diejenige des Chlorids einer starken Base. Wir können übrigens nicht umhin, unserem Befremden darüber Ausdruck zu geben, wie v. Liebig³⁾ die Resultate anderer Forscher behandelt, wenn sie seinen Theorien im Wege sind.

So sagt er l. c. S. 124: »Kehrmann glaubt auch den Trimethylester des Fluoresceins aufgefunden zu haben«, woraus man schließen muß, daß v. Liebig dessen Existenz nicht für erwiesen hält. Einige Seiten weiter sind seine Zweifel wieder geschwunden, denn er sagt, nachdem er mitgeteilt hat, daß das Chlorid des Dimethylresorcinbenzeins (Formel V) mit einem Molekül Salzsäure krystallisiert, S. 135: »Vermutlich ist das bei den Trimethyl-Verbindungen auch der Fall« (d. h. des Fluoresceins). Wir stellen demgegenüber hier fest, daß Zweifel an der chemischen Natur und der Zusammensetzung des Ester-Chlorids des Dimethyl-fluoresceins nicht mehr gestattet sind, nachdem durch Chlorbestimmung und Leitfähigkeitsmessungen die experimentellen Grundlagen gegeben waren. Bevor v. Liebig in dieser Weise an den Arbeiten anderer Fachgenossen Kritik übt, sollte er sich doch die Mühe geben, die betreffenden Versuche nachzumachen. Er hätte sich so leicht von der Richtigkeit unserer Angaben, den Trimethylester betreffend, überzeugen können. Im übrigen möchten wir schon heute bemerken, daß der eine von uns demnächst Gelegenheit haben

¹⁾ Bisher unveröffentlichte Beobachtung von Kehrmann und Loth.

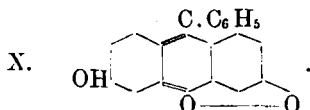
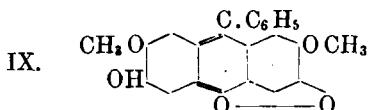
²⁾ A. 372, 328 [1910].

³⁾ J. pr. [2], 85, 135 [1912].

wird, auch auf den sonstigen Inhalt der erwähnten Arbeit v. Liebig's zurückzukommen.

Man könnte nun durch die bisher mitgeteilten Tatsachen zu der Meinung verleitet werden, daß die Gegenwart einer esterifizierten Carboxyl-Gruppe im Phenyl in *ortho*-Stellung zum Fundamental-Kohlenstoff für die Existenzfähigkeit der normalen Haloid-Salze wesentlich sei. Daß dieses indessen nicht der Fall ist, haben die nachstehend beschriebenen Versuche ergeben. Wir haben nämlich das von Liebermann und Lindenbaum¹⁾ entdeckte Benzein des Oxy-hydrochinons in den Kreis der Untersuchung gezogen, um zu sehen, wie sich sein noch unbeschriebener Tetramethyläther als Base verhalten würde. Die Methylierung des Oxy-hydrochinonbenzeins ist bereits von E. Wallach²⁾ auf Veranlassung des einen von uns studiert worden. Er erhielt einen Tri- und einen Tetraäther, deren hauptsächlichste Eigenschaften er feststellte; insbesondere die auffallend starke Basizität des letzteren. Leider war Hr. Wallach infolge Übergangs in die Industrie nicht in der Lage, die Untersuchung zum Abschluß zu bringen.

Infolgedessen haben wir uns vereinigt, um dieselbe weiter zu führen. Außer den von Wallach bereits erhaltenen Äthern (Formel VII und VIII) haben wir noch einen Diäther (Formel IX) beobachtet, der in jeder Beziehung dem Resorcinbenzein (Formel X) analog ist, weswegen wir nicht zögern, ihm die Formel IX zu geben.



Das leicht darstellbare Chlorid des Tetraäthers (Formel VII) ist nun genau wie das vollkommen methylierte Fluorescein in Wasser ohne jede Hydrolyse löslich. Die Lösungen schmecken bitter und bleiben auf Zusatz von Natriumacetat und sogar von Natriumbicarbonat klar und bitter schmeckend bei gleichzeitiger deutlich alkalischer Reaktion der Lösung. Wir konnten sogar beweisen, daß das Carbonat in Lösung existiert.

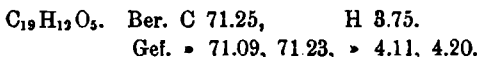
Experimenteller Teil.

Wir haben es vorteilhaft gefunden, das Benzein des Oxy-hydrochinons nicht, wie Liebermann und Lindenbaum, und

¹⁾ B. 37, 1171 [1904].

²⁾ E. Wallach, Diplomarbeit über das Benzein des Oxyhydrochinons, Mülhausen i. Els. 1910.

nach deren Vorgange E. Wallach, mit Hilfe von Benzaldehyd und Schwefelsäure, sondern mittels Benzotrichlorids darzustellen. Wir verfahren folgendermaßen: Gleiche Gewichtsteile Oxy-hydrochinon¹⁾ und Benzotrichlorid wurden gemischt und zunächst 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, dann während 18 Stunden auf 60—70° und schließlich noch während einer Stunde auf 100° erhitzt. Die Schmelze wurde in Alkohol gelöst, mit ziemlich viel konzentrierter Salzsäure versetzt und der Alkohol durch längeres Destillieren mit Wasserdampf vollkommen entfernt. Aus der heiß filtrierten Lösung schied sich während des Erkaltes ein Teil des Benzeins in Form seines Chlorhydrats in Gestalt orangegelber Nadeln ab, während ein anderer Teil in der auf dem Filter befindlichen harzigen Masse verblieb. Durch wiederholtes Auskochen derselben mit nicht zu verdünnter Salzsäure geht der Rest in Lösung und krystallisiert aus den Filtraten als Chlorhydrat. Zur völligen Reinigung kann man dieses sehr gut aus heißer 5—10-prozentiger Salzsäure umkrystallisieren. Zur Verwandlung des Salzes in das Benzein genügt Aufkochen mit viel Wasser, Abkühlen und Absaugen. Die Ausbeuten betragen bis 70% der theoretischen. Sie sind um so höher, je reiner das Oxy-hydrochinon ist. Sowohl Hr. Wallach wie der eine von uns haben das Benzein des Oxy-hydrochinons nochmals analysiert. Es wurde bei 110—120° getrocknet.



Die früher von Liebermann und Lindenbaum gefundene Zusammensetzung erscheint somit bestätigt. Auch den übrigen Angaben dieser Forscher haben wir nichts hinzuzufügen. Da sie den rationalen Namen »Phenyl-trioxy-fluoron« bereits in Vorschlag gebracht haben, so werden wir uns dessen in der Folge bedienen.

Dimethyläther des Phenyl-trioxy-fluorons (Formel IX).

Die nach dem Absaugen des rohen Trimethyläthers (vgl. dessen Darstellung) verbleibenden roten Mutterlaugen wurden erwärmt und mit verdünnter Essigsäure vorsichtig angesäuert. Nach längerem Stehen wurde die bisweilen krystallinisch gewordene Fällung abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in verdünnter Salzsäure suspendiert und kurze Zeit Wasserdampf hindurchgeleitet. Man ließ etwas abkühlen, filtrierte noch warm durch ein Faltenfilter und ließ 24 Stdn. stehen. Das in orangeroten Blättchen auskrystallisierte Chlorhydrat wurde mit siedendem Wasser hydrolysiert und der Niederschlag aus

¹⁾ J. Thiele, B. 31, 1247 [1898].

Methylalkohol umkrystallisiert. So wurden dunkelrote metallischblau-glänzende kurzprismatische Kryställchen erhalten, welche bei 287—288° etwas unscharf schmolzen, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Essigsäure und heißer verdünnter Natronlauge waren. Die verdünnte alkalische Lösung ist eosinartig und stark gelbgrün fluoreszierend. Versetzt man sie mit etwas konzentrierter Lauge, so fällt ein Natriumsalz in Gestalt eines zinnoberroten flockigen Niederschlags aus; erhitzt man nun zum Sieden, so verwandelt sich der Niederschlag in flimmernde violettschimmernde Kryställchen. Der Versuch gelingt nur mit völlig reinem Diäther. Die goldgelbe, grün fluoreszierende Eisessiglösung enthält ein Acetat, welches durch Wasser hydrolysiert wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst grünlich-gelb mit intensiver grüner Fluorescenz.

Trimethyläther des Phenyl-trioxy-fluorons (Formel VIII).

Durch längeres Erhitzen einer Lösung des Benzins in der gerade ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge mit überschüssigem Jodmethyl wird eine krystallinische Ausscheidung erhalten, die größtenteils aus dem Triäther besteht. Die feste Substanz wurde abgesaugt, zerrieben, wiederholt mit sehr verdünnter warmer Lauge und schließlich mit Wasser behandelt, dann das Ungelöste mit sehr verdünnter Salzsäure unter Einleiten von Dampf ausgezogen, filtriert und mit festem Kochsalz bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wurde das Chlorhydrat abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure etwas abgewaschen und schließlich durch Erhitzen mit viel Wasser, wenn nötig, unter Neutralisation der Salzsäure mit etwas Natriumcarbonat oder etwas Ammoniak, hydrolysiert. Die ausgeschiedene Base wurde nach dem Waschen und Trocknen aus einem Gemisch von Methylalkohol und Benzol umkrystallisiert. So wurden goldglänzende Schuppen erhalten, die bei 100° getrocknet und dann analysiert wurden; ebenso wurde der oben beschriebene Dimethyläther analysiert.

$C_{21}H_{16}O_5$ (Diäther). Ber. C 72.41, H 4.59.
Gef. » 72.52, » 5.24.

$C_{22}H_{18}O_5$ (Triäther). Ber. C 72.93, H 4.97.
Gef. » 72.82, 72.88, » 5.40, 5.29.

Den Schmelzpunkt reinen Triäthers fanden wir bei 277°. In Wasser und Lauge völlig unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich mit goldgelber Farbe und mehr oder weniger starker gelbgrüner Fluorescenz. Verhält sich zur konzentrierten Schwefelsäure wie der Diäther; die basischen Eigenschaften sind

jedoch etwas stärker entwickelt, die essigsäure Lösung wird durch Wasser nicht gefällt.

2 3.6.7-Tetramethoxy-9-phenyl-xanthonium-Salze (Formel VII).

10 g bei 100° getrockneter Triäther wurden in 50 g trockenem Nitrobenzol siedend gelöst, auf 150° abgekühlt und mit etwas mehr als 1 Molekül Dimethylsulfat versetzt; die Lösung wurde während 3 Minuten bei 150° gehalten, dann abgekühlt und mit Äther gefällt.

Der krystallinische Niederschlag wurde nach 1 Stunde abgesaugt, mit Äther gewaschen, in heißem Wasser gelöst, filtriert und nach Verjagen von etwas gelöstem Äther und Nitrobenzol mittels Durchleiten von Wasserdampf mit Kochsalz ausgesalzen. Der Niederschlag, ein Gemisch von Triäther- und Tetraäther-Salz, wurde in heißem Wasser gelöst, nochmals filtriert und mit einem Viertel des Gesamtvolumens konzentrierter Salzsäure versetzt. Die nach 24 Stunden reichlich ausgeschiedenen braunroten blättrigen Krystalle enthalten immer noch Triäther. Dessen völlige Entfernung gelingt, wenn man die verdünnte wäßrige Lösung der Krystalle enthaltend 5 g Salz im Liter, so oft wiederholt im Scheidetrichter mit Äther ausschüttelt, bis dieser fast ungefärbt bleibt. Das Salz des Triäthers erleidet hierbei Hydrolyse und die Base wird mit dem Äther entfernt, während das Tetraäther-Salz völlig in der wäßrigen Lösung zurückbleibt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird zur Entfernung des gelösten Äthers auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit soviel Kochsalz heiß versetzt, bis Krystalle erscheinen. Man läßt nun krystallisieren, saugt nach 2 Stunden ab, wäscht vorsichtig mit kaltem Wasser, bis die Krystalle sich beträchtlich zu lösen beginnen, wonach das anhängende Kochsalz fast ganz entfernt ist, trocknet an der Luft, löst in möglichst wenig kaltem reinem Methylalkohol, worin das Salz zerfließt, und fällt durch langsamen Zusatz von viel Äther das reine Chlorid in Gestalt ziegelroter glänzender schwerer blättriger Krystalle fast völlig aus. Man saugt nun sofort ab, wäscht mit reinem Äther, trocknet an der Luft und dann im Exsiccator über Schwefelsäure. Das so dargestellte Chlorid ist analysenrein. Es besitzt die folgenden Eigenschaften. In Wasser ist es leicht mit orangeroter Farbe löslich. Konzentrierte Lösungen besitzen die Farbe des Kaliumbichromats, verdünnte sind gelb und fluorescieren stark gelblichgrün. Der Geschmack ist intensiv bitter. Schüttelt man die wäßrige Lösung mit Äther, so bleibt dieser farblos und nimmt nichts auf. Zusatz von Natriumbicarbonat-Lösung in geringem Überschuß läßt die Lösung anfangs unverändert; bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur trat zunehmende Trübung und Entfärbung ein, indem das durch Umlagerung gebildete Carbinol in

farblosen Nadelchen krystallisiert, die von Äther farblos aufgenommen werden. Natriumcarbonat zersetzt weit schneller, Ätznatron in einigen Sekunden unter Bildung des Carbinols. Leitet man in die ätherische Lösung Kohlensäuregas, welches man durch gründliches Waschen mit Natriumbicarbonat-Lösung von etwa mitgerissenen Spuren Mineralsäure befreit hat, so wird sie gelb und fluorescierend. Noch besser gelingt der Versuch mit der farblosen Lösung des Carbinols in Methylalkohol. Kein Zweifel also, daß Carbonat gebildet wird. In festem Zustande gelingt jedoch dessen Isolierung nicht, da es beim Verdunsten seiner Lösungen rückwärts in Carbinol und Kohlensäure zerfällt.

Platinchlorwasserstoff, Bichromate und Jodkalium erzeugen in der wäßrigen Lösung des Chlorids dunkelrote krystallinische Ausscheidungen der betreffenden Salze resp. Doppelsalze. Erhitzt man das an der Luft getrocknete Chlorid längere Zeit auf 100°, so zerfällt es langsam in Chlormethyl und reinen Triäther.

0.1755 g hinterließen nach 2 Stunden 0.1400 g bei 275–277° schmelzenden Triäthers.

Die Analyse des Chlorids wurde nach zwei Methoden ausgeführt, nämlich durch Fällen der Base mit reinem Kaliumbichromat und mit Natriumcarbonat. In beiden Fällen wurde, ausgehend von im Exsiccator getrockneter Substanz, der Prozentgehalt an Chlor, sowie das Verhältnis des Chlors zum Bichromat resp. zum Carbinol bestimmt. Es ergab sich, daß das Chlorid wasser- und alkoholfrei war.

I. Ungefähr 0.2 g wurden in der ausreichenden Menge kalten Wassers gelöst, mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt und mit einer wäßrigen Lösung von chemisch reinem Kaliumbichromat in geringem Ueberschuß gefällt. Das in Gestalt eines ziegelroten, schweren krystallinischen Niederschlages ausgefallene Bichromat wurde auf einem im Exsiccator getrockneten gewogenen Filter abfiltriert und so lange mit sehr verdünnter Kaliumbichromatlösung gewaschen, bis sämtliches Chlor im Filtrat war. Dann wurde zur Entfernung des Kaliumbichromats mit Wasser gewaschen, wobei eine geringe Spur des organischen Bichromats in Lösung geht, und der Niederschlag samt Filter im Exsiccator konstant getrocknet. Im Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

0.1694 g Chlorid: 0.2039 g Bichromat, 0.1694 g Ag Cl.

$C_{23}H_{21}O_5Cl$. Ber. Cl 8.61. Gef. Cl 8.70.

Hieraus berechnet sich ferner auf 1 Atom Chlor 1.01 Mol. Base.

II. Die wäßrige Lösung des Chlorids wurde mit chemisch reinem Natriumcarbonat in deutlichem Ueberschuß versetzt und bis zur Entfärbung bei Zimmertemperatur digeriert. Dann wurde die ausgeschiedene Base auf gewogenem Filter abfiltriert, mit Wasser gewaschen, wobei eine Spur als Carbonat in das Filtrat überging und diesem grüne Fluorescenz erteilte, und im Exsiccator getrocknet. Im Filtrat wurde wie gewöhnlich das Chlor bestimmt.

0.1994 g Chlorid: 0.1664 g Carbinol, 0.0642 g AgCl.

$C_{23}H_{21}O_5Cl$. Ber. Cl 8.61. Gef. Cl 7.96.

Hieraus berechnet sich auf 1 Atom Chlor 0.95 Mol. Base. Die Bestimmung des Chroms im Bichromat ergab:

$(C_{23}H_{21}O_5)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 15.67. Gef. Cr_2O_3 15.79.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur Lösung des Chlorids als ziegelroter, blättrig-krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe ist in kaltem Wasser etwas löslich. Zur Analyse wurde er bei 120° getrocknet.

$(C_{23}H_{21}O_5Cl)_2PtCl_4$. Ber. C 47.50, H 3.61, Pt 16.78.

Gef. » 47.36, » 4.09, » 16.77.

Das Carbinol, durch Fällen der Lösung des Chlorids mit verdünnter Natronlauge als weißer, zunächst flockiger, beim Verweilen in der Flüssigkeit in feine Nadelchen übergehender Niederschlag erhalten, geht beim Auswaschen mit reinem Wasser etwas als Carbonat mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in Lösung. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man das Methylat in kompakten, glasglänzenden, farblosen Krystallen vom Schmp. $171-172^\circ$.

Lausanne, 14. August 1912. Organ. Lab. der Universität.

372. F. Kehrman und A. Masslenikoff: Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1-Amino-aposafuranon.

(Eingegangen am 30. August 1912.)

In der Mitteilung von Kehrman und Kramer¹⁾ über ein Isomeres des Phenosafranins ist das 1-Amino-aposafuranon (Formel I), damals als »Iso-Safraninon« bezeichnet, beschrieben worden.

Es wird leicht in Form seines Sulfats erhalten, wenn man das Sulfat oder Chlorid des 1,3-Diamino-phenazoniums mit 5-proz. Schwefelsäure einige Zeit zum Sieden erhitzt. In derselben Arbeit ist mitgeteilt (l. c. S. 3077 oben), daß das Chlorid des Amino-aposafuranons (Formel II),



¹⁾ B. 33, 3074 [1900].