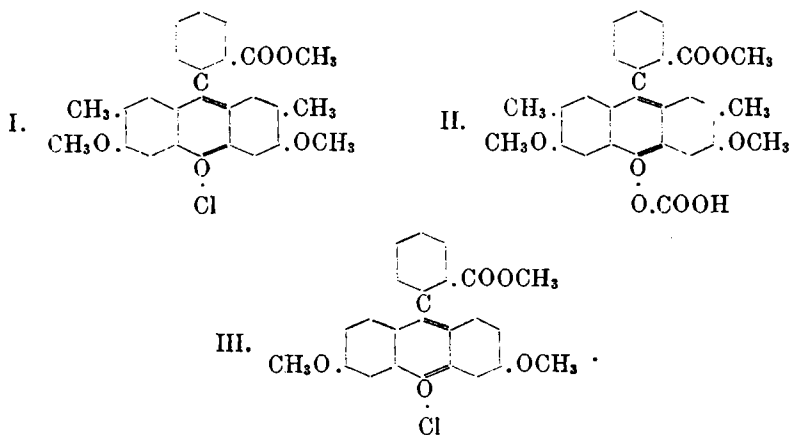


Weitere, zum Teil bereits ausgeführte Versuche beschäftigen sich sowohl mit einer Anzahl neuer auf dem beschriebenen Wege erhältlicher Hydraminäther wie mit ihrer Überführung in Cholinbasen und sollen baldmöglichst mitgeteilt werden.

9. F. Kehrmann und Adolf Bohn: Über kristallisierte Oxonium-carbonate. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 13. Dezember 1913.)

Der Trimethyläther-ester des aus Krescorcin und Phthalsäureanhydrid dargestellten Fluoresceins¹⁾ liefert ein in Wasser leicht lösliches, stark bitter schmeckendes Chlorid, welchem die Formel I zukommt.



Man stellt aus diesem Salz eine bei Zimmertemperatur gesättigte wäßrige Lösung her, filtriert, falls nicht ganz klar, kühlt auf 0° ab, leitet während 10 Minuten mittels Bicarbonat-Lösung gewaschenes Kohlensäure-anhydrid ein und versetzt nun mit dem etwa gleichen Volumen einer durch längeres Schütteln mit dem Salz bereiteten, ebenfalls mit Kohlensäure gesättigten wäßrigen Lösung von reinem Kaliumbicarbonat, während man durch andauerndes Kühlen mit Eiswasser die Temperatur in der Nähe von 0° hält.

Aus der sich sofort trübenden Flüssigkeit scheiden sich sehr rasch, besonders schnell beim Reiben mit einem Glasstab, in reichlicher

¹⁾ E. Knecht, A. 215, 83.

Menge goldgelbe, glänzende Kryställchen aus. Diese erweisen sich nach dem Absaugen und wiederholtem Decken mit kleinen Mengen Eiswasser als frei von Chlor und Kaliumbicarbonat und entwickeln, mit verdünnter Salzsäure übergossen, reichlich Kohlensäure-Gas.

Diese Beobachtungen und die übrigen Resultate der Untersuchung lassen keinen Zweifel daran bestehen, daß es sich hier um ein kohlen-saures Salz einer Alkali-ähnlichen Oxonium-Base handelt. In kaltem Wasser ist dasselbe klar mit derselben goldgelben Farbe und dem gleichen bitteren Geschmack löslich, wie das Chlorid, jedoch ist diese Löslichkeit bei 0° nicht groß genug, um ein völliges Auswaschen mit Eiswasser ohne allzu großen Verlust zu verhindern. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch auf Lackmus und hält sich bei 0° ziemlich lange und auch noch bei Zimmertemperatur einige Zeit hindurch fast unverändert. Erwärmt man aber während einiger Minuten zum Sieden, so tritt bald Entfärbung und Ausscheidung eines fast weißen, krystallinischen Niederschlags ein, welcher zum größten Teil aus dem infolge Verseifung der Carbomethoxyl-Gruppe gebildeten Lacton besteht. Das Salz läßt sich im Exsiccator nicht ohne Zersetzung bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Diese Zersetzung besteht in einer fast völligen Selbstverseifung des festen, wahrscheinlich Krystallwasser enthaltenden Salzes innerhalb 24 Stunden.

Die Analyse wurde daher so ausgeführt, daß frisch dargestelltes, noch feuchtes Salz sofort in einem geeigneten Apparat¹⁾ durch Erwärmen mit Wasser zersetzt und einerseits die entwickelte Kohlensäure durch Auffangen in einem Kaliapparat, andererseits das gebildete Lacton durch direkte Wägung bestimmt wurden. So ergaben sich die folgenden Zahlen:

I. 0.0164 g CO₂, 0.1415 g Lacton. — II. 0.0215 g CO₂, 0.1954 g Lacton (bei 100° getrocknet).

Hieraus berechnet sich Lacton:CO₂. I. 1:1.025. II. 1:0.970.

Das Salz ist demnach ein Bicarbonat und besitzt, abgesehen von wahrscheinlichem Wassergehalt, die Formel II.

Da beim Kochen seiner wäßrigen Lösung ein Teil der Kohlensäure sehr rasch, ein anderer langsam entweicht, und die Lösung nach kurzem Erwärmen noch stärker alkalisch reagiert als vorher, so ist es wahrscheinlich, daß auch ein normales Carbonat existiert.

In ganz entsprechender Weise, aber auch durch Aussalzen einer bei 0° gesättigten wäßrigen Lösung mit festem gepulvertem Kaliumcarbonat, konnte nun auch ein krystallisiertes Carbonat aus dem bereits vor mehreren Jahren von dem einen von uns beschriebenen normalen Chlorid des Dimethyl-fluorescein-methylesters, Formel III (demselben, dessen Existenz Hr. v. Liebig zuerst angezweifelt hat und

¹⁾ Hr. Bohm wird ihn später in seiner Dissertation beschreiben.

von dem er jetzt behauptet, man könne es nach meiner Methode nicht erhalten. K.) dargestellt werden. Es bildet hellgelbe, in kaltem Wasser leicht lösliche, alkalisch reagierende Blättchen, die sich in Mineralsäuren unter Aufbrausen lösen. Die wäßrige Lösung ist aber weit weniger beständig, wie diejenige des Kresorcin-phthalein-Derivats und trübt sich schnell bei Zimmertemperatur unter Ausscheidung des Lactons resp. des Carbinols. Immerhin bietet seine Darstellung nach dem mitgeteilten Verfahren keine besonderen Schwierigkeiten, sobald man von völlig reinem, von Dimethyläthern des Fluoresceins befreitem Chlorid ausgeht. Die Verbindung läßt sich ebensowenig wie die vorige unzersetzt aufbewahren.

Wir betrachten jetzt die Frage nach der Existenzfähigkeit kali-ähnlicher Oxonium-Basen als im bejahenden Sinne beantwortet, da solche in den wäßrigen immer zum Teil hydrolysierten Lösungen der Carbonate als existierend angenommen werden müssen.

Trotzdem werden wir versuchen, noch weiteres Beweismaterial zu sammeln.

Lausanne, 8. Dezember 1913. Organ. Laborat. der Universität.

10. F. Kehrman: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 13. Dezember 1913.)

In direktem Anschluß an vorstehende Mitteilung und unter Bezug auf eine kürzlich erschienene »Erwiderung« v. Liebig's¹⁾ sehe ich mich leider gezwungen, nochmals mit einigen Worten den Sachverhalt richtig zu stellen:

v. Liebig beginnt seine Erwiderung mit folgenden Worten: »Die mir gewidmete Abhandlung Kehrman's im letzten Heft der Berichte versucht den Anschein zu erwecken usw. Ich lege hier aufs allerentschiedenste Verwahrung gegen diese Äußerung ein; ich habe an der Erweckung irgend welchen Anscheins nicht das allergeringste Interesse und bin mir bewußt, loyal vorzugehen.

Um aber zu zeigen, auf welchen Füßen die Argumente v. Liebig's stehen, ist es notwendig, auf einige von ihnen näher einzugehen. Beginnen möchte ich mit dem mir wichtigsten Punkt 3²⁾, und es ist zweckmäßig, zunächst das zu zitieren, was dort v. Liebig schreibt:

»Kehrman und Scheunert finden den Chlorgehalt (bei 100⁰) des Chlorids zu 8.78 %.

Ich finde 8.63, 9.33 (exsiccator-trocken).

¹⁾ B. 46, 3593 [1913].

²⁾ l. c. 3594.