

Lösungsmitteln, selbst in siedendem Nitrobenzol und Phenol. Kry-
stallisiert erhält man den Indigo in kleinen weichen Nadeln aus Py-
ridin, in dem er in der Hitze ziemlich leicht mit grünblauer Farbe
löslich ist; besser aus Chinolin, aus dem er sich in kompakten
Nadeln abscheidet. Er gibt mit verdünnter Natronlauge ein auch in
heißem Wasser schwer lösliches Natriumsalz, auf Zusatz von Hydro-
sulfid erhält man eine sehr hellgelbe Küpe mit grüner Blume.

0.0906 g Subst.: 8.5 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

C₁₆H₆Cl₄O₄N₂. Ber. Cl 32.8. Gef. Cl 32.5.

Sein Sulfotoluol-Derivat scheidet sich bei der Darstellung mit Aceton
und Natronlauge in feinen, messinggelb glänzenden Kryställchen aus. In
konzentrierter Schwefelsäure ist es mit dunkelgrüner Farbe löslich und fällt
beim Verdünnen mit Wasser in dunkelblauen Flocken aus.

0.1032 g Subst.: 5.6 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

C₃₀H₁₈O₈Cl₄S₂N₂. Ber. Cl 19.19. Gef. Cl 19.24.

Der Dimethylester (4.4'.6.6'-Tetrachlor-7.7'-dimethoxy-indigo) löst sich
in heißem Xylol ziemlich schwer mit rotvioletter Farbe und kristallisiert aus
Nitrobenzol, in dem er leicht löslich ist, in langen, purpurrot durchscheinenden
Nadeln wieder aus.

0.1917 g Subst.: 16.5 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

C₁₈H₁₀O₄Cl₄N₂. Ber. Cl 30.81. Gef. Cl 30.71.

433. F. Kehrman und Adolf Bohn: Über Oxonium-Basen, welche den Charakter von Alkalien besitzen.

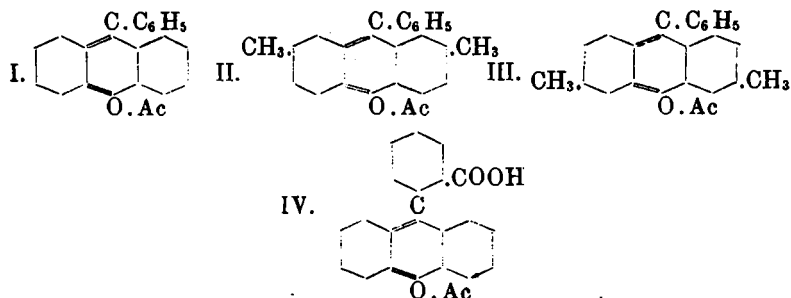
(Eingegangen am 3. November 1914.)

Wenn jemand vor 10 Jahren es als denkbar oder wahrscheinlich
erklärt hätte, daß aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff
zusammengesetzte Körper die Eigenschaften starker Basen haben
könnten, so hätte wohl kein Chemiker eine solche Prophezeiung
ernst genommen. Und doch ist es so. Die systematischen Unter-
suchungen der Oxonium-Verbindungen haben zur Auffindung derartiger
Substanzen geführt.

Vergleichendes Studium der Substitutionsprodukte des von Bünzly
und Decker synthetisch erhaltenen Phenyl-xanthoniums¹⁾ hatte er-
geben, daß die Beständigkeit von deren Salzen nicht nur von der
Natur der Substituenten, sondern auch vom chemischen Ort der Sub-
stitution abhängig ist. Die wichtigsten der betreffenden Tatsachen
sollen nachstehend übersichtlich zusammengestellt werden.

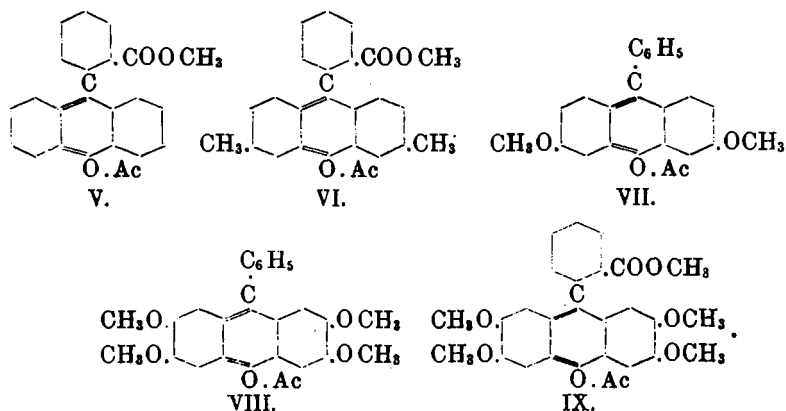
¹⁾ B. 37, 2931 [1904].

Während die einfachen Phenyl-xanthonium-Salze (Formel I) nur in fester Form, und in Lösung nur bei Gegenwart eines bedeutenden Überschusses starker Säuren existieren können, zeigen deren *C*-Methyl-Derivate verschiedene Beständigkeit. Zwei Methyl-Gruppen in 2 und 7 sind ohne nennenswerten Einfluß¹⁾ (Formel II); hingegen er-



höht deren Eintritt in 3 und 6 die Beständigkeit der Salze gegen Hydrolyse um mindestens das 100-fache²⁾.

Befindet sich ferner in dem an Fundamental-Kohlenstoff gebundenen Phenyl eine Carboxyl-Gruppe in α -Stellung zu diesem (Formel IV), so wird der basische Charakter des Komplexes deutlich abgeschwächt; wird aber die Carboxyl-Gruppe esterifiziert, so resultiert umgekehrt eine sehr erhebliche Verstärkung der Basizität³⁾ (Formel V)



Kombiniert man die beiden positiven Wirkungen, wie es in dem Körper der Formel VI⁴⁾ der Fall ist, so erhält man beispielsweise

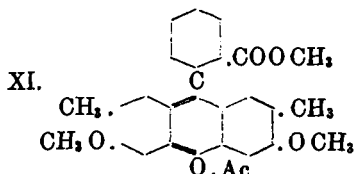
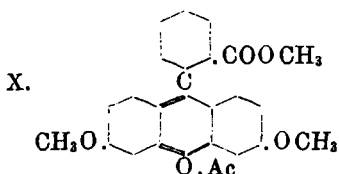
¹⁾ B. 44, 3513 [1911]. ²⁾ B. 44, 3509 [1911].

³⁾ Das kurze Wort »Basizität« ist hier und im Folgenden als gleichbedeutend mit »Beständigkeit der Salze gegen Hydrolyse« gebraucht.

⁴⁾ B. 44, 3511 [1911].

ein Chlorid, welches aus wäßriger Lösung bei Gegenwart von sehr wenig freier Salzsäure umkrystallisiert werden kann, deutlich bitter schmeckt¹⁾, also im Vergleich mit den Phenyl-xanthonium-Salzen eine ganz enorme Erhöhung der Salzbeständigkeit. Immerhin konnten auch in diesem Fall nur Salze mit starken Säuren, wie HCl, HBr, NO₂H, H₂SO₄ usw. untersucht werden.

Eine weitere sehr erhebliche Verstärkung des basischen Charakters wird durch Methoxyl erreicht, besonders dann, wenn die Stellen 3 und 6 betroffen sind²⁾. Die Wirkung ist weit stärker, wie diejenige der Methylene. Das Salz (Formel VII) löst sich in wenig Wasser anfangs klar auf und wird erst durch mehr davon nach einiger Zeit größtenteils hydrolysiert. Hingegen ist das Salz der Formel VIII³⁾ absolut wasserbeständig, schmeckt intensiv bitter und besitzt völlig den Charakter des Salzes eines stark basischen, stickstoffhaltigen Farbstoffs. Man kann es beliebig aus reinem Wasser umkrystallisieren. Während nun auch hier freies Carboxyl im Phenyl in α zum Fundamental-Kohlenstoff der Salzbeständigkeit entgegenwirkt, bewirkt das esterifizierte Carboxyl an gleicher Stelle das Umgekehrte, d. h. die Beständigkeit der Salze gegen Wasser und besonders gegen Alkalien wird erhöht. Die Verbindung⁴⁾ der Formel IX kommt an Wasser- und Soda-Beständigkeit den Salzen stark basischer Farbstoffe, wie Phenosafranin und Methylenblau schon ziemlich nahe. Die Verbindungen X und XI gehören ebenfalls, wie nach dem Gesagten voraussehen, zu den vollkommen wasserbeständigen Salzen⁵⁾.



Die Auffindung dieser beständigen Oxonium-Salze starker Säuren legte den Gedanken nahe, die Salze mit schwachen Säuren zu studieren; insbesondere wurde die Existenz von Carbonaten vermutet, da ja manche der stärker basischen, stickstoffhaltigen Farbstoffe Carbonate bilden.

¹⁾ Der bittere Geschmack ist ausschließliche Ionen-Reaktion und kommt den Carbinolen nicht zu.

²⁾ B. 42, 870 [1909]. ³⁾ B. 45, 2889 [1912]. ⁴⁾ B. 46, 8025 [1913].

⁵⁾ Abgesehen von der langsam eintretenden Verseifung der Estergruppe.

Die Untersuchung ergab, daß die Körper der Formeln VIII, IX, X und XI, deren wäßrige Lösungen durch die Bicarbonate der Alkalien bei Zimmertemperatur nicht oder nur langsam zersetzt werden, gut krystallisierende, wasserlösliche Bicarbonate geben.

Aus der Existenzfähigkeit der letzteren in wäßriger Lösung konnte man bereits den weiteren Schluß ziehen, daß auch die entsprechenden Oxonium-Basen zum mindesten vorübergehend in freiem Zustande existieren mußten.

Dieser Schluß ist durch die Untersuchung bestätigt worden; die den Chloriden VIII, IX, X und XI entsprechenden Basen bestehen in kalter, verdünnter, wäßriger Lösung während relativ langer Zeiträume unverändert; wir treffen hier Verhältnisse an, wie sie vorher nur von organischen Onium-Basen bekannt geworden waren. Dieses trifft insbesondere zu in betreff alkalischer Reaktion, elektrolytischer Dissoziation und Farbe der Basen, welche ganz allgemein den Charakter organischer Alkalien aufweisen. Ein nicht wesentlicher Unterschied besteht bisher nur noch in der verhältnismäßig geringen Festigkeit der Moleküle, welche schon durch schwache Eingriffe zerstört werden; ein offenbar mehr zufälliger Umstand, der mit der chemischen Natur der bisher bekannten wenigen Repräsentanten zusammenhängt. Es ist kaum zweifelhaft, daß die spätere Forschung weit beständigere Komplexe ähnlichen Charakters zutage fördern wird.

Als wichtigstes Resultat unserer nunmehr zu einem gewissen Abschluß gelangten Untersuchungen über Onium-Verbindungen betrachten wir die Erkenntnis, daß nicht die Art der die Verbindung zusammensetzenden Elemente, sondern vielmehr deren molekularer Aufbau das für das Zustandekommen der alkali-ähnlichen Natur einer organischen Verbindung ausschlaggebende Moment ist. Dieses Resultat ist von irgendwelcher Theorie über die Konstitution der Onium-Körper völlig unabhängig.

Bisher konnte man immer noch glauben, daß gewisse basenbildende Elemente, wie Stickstoff, Schwefel, Jod usw. dazu notwendig seien. Jetzt wissen wir aber, daß Komplexe, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff¹⁾ oder aus diesen beiden mit Sauerstoff bestehend²⁾, dazu ausreichend sind.

Im übrigen ist ganz allgemein nicht die Natur der Elemente, sondern deren molekularer Aufbau für die chemische Natur einer Verbindung ausschlaggebend.

¹⁾ B. 34, 3815 [1901].

²⁾ B. 42, 871 [1909].

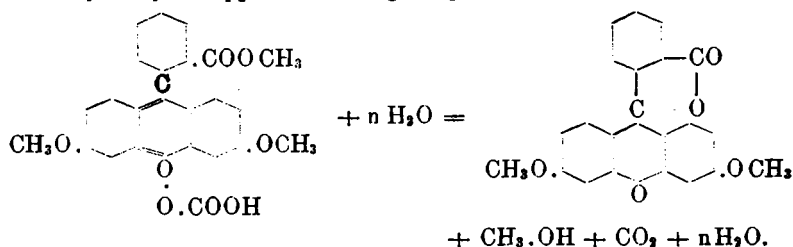
Experimenteller Teil.

Bicarbonat und Base des trimethylierten Fluoresceins
(mit M. Lada).

Wir haben am Schlusse unserer vorläufigen Mitteilung über kristallisierte Oxonium-carbonate¹⁾ bemerkt, daß ein Bicarbonat des Trimethyl-fluoresceins darstellbar sei.

Man erhält dieses Salz ohne besondere Schwierigkeit, wenn man genau das früher²⁾ beschriebene Verfahren einhält. Wesentlich zum Gelingen ist rasches Arbeiten bei 0°. Die erhaltenen, citronengelben, flachen Nadelchen wurden sofort in den früher erwähnten Apparat³⁾ gebracht und darin das Verhältnis von CO₂ zu dem bei der Zersetzung durch heißes Wasser gebildeten Lacton bestimmt. Leider ist es uns nicht möglich, die Daten hier mitzuteilen, da Fr. M. Lada, welche die Analysen ausgeführt und notiert hat, zurzeit nicht auffindbar ist. Die Zahlen beweisen mit Bestimmtheit, daß ein normal zusammengesetztes Bicarbonat vorliegt. Sollten wir bis nach Beendigung des Krieges nicht in den Besitz derselben gelangt sein, so werden wir die Analyse wiederholen.

Das frisch dargestellte Salz löst sich schon in kaltem Wasser klar zu einer grün fluoreszierenden gelben, deutlich alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Langsam schon beim Stehen bei Zimmertemperatur, viel schneller beim Erwärmen zum Sieden tritt Entfärbung ein, die Fluorescenz verschwindet fast völlig und es bildet sich eine reichliche, flockig krystallinische Ausscheidung des durch Verseifung der Carboxymethyl-Gruppe und Umlagerung entstandenen Lactons:



Die Wasserbeständigkeit dieses Carbonats ist wesentlich geringer, wie diejenige des früher beschriebenen Dimethyl-Homologen (F. XI). Trotzdem kann man die Existenzfähigkeit der freien Base nach folgendem Verfahren nachweisen. Man versetzt bei 0° eine [höchstens 1-proz. Lösung des Chlorids mit in Wasser suspendiertem,

¹⁾ B. 47, 82 [1914].

²⁾ l. c.

³⁾ Dieser ist in der demnächst im Druck erscheinenden Dissertation von Hrn. A. Bohn beschrieben.

frisch gefälltem durch Dekantation gut ausgewaschenem Silberoxyd im Überschuß und schüttelt etwa eine Minute lang kräftig durch. Läßt man dann absetzen, so zeigt sich die gelbe fluorescierende Lösung frei von Chlor, schmeckt bitter und reagiert deutlich alkalisch auf Lackmus¹⁾. Läßt man die gelbe Lösung einige Zeit stehen, so tritt bald Entfärbung und Ausscheidung weißer Flocken des Lactons ein; ebenso tritt Entfärbung ein, wenn man versucht, durch gewöhnliches Filtrierpapier zu filtrieren. Versetzt man die vom Silberniederschlag abdekantierte, gelbe Lösung der Base mit etwas Salzsäure, so wird sofort Chlorid zurückgebildet. Obwohl danach an der Existenz der den Salzen in der Konstitution entsprechenden Base nicht zu zweifeln ist, erlauben deren Eigenschaften nicht die Isolierung in fester Form.

Bicarbonat und Base des Trimethyl-Kresorcinn-phthaleins.

Zur Darstellung des dem Fluorescein entsprechenden Kresorcinn-phthaleins wurde ein molekulares Gemisch von Kresorcinn²⁾ und Phthalsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Chlorzink im Ölbade langsam ansteigend bis auf 200° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur erhalten, bis die Schmelze zu erstarren anfangt.

Nach dem Erkalten wurde die gepulverte Masse mit siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure in Lösung gebracht und dann vorsichtig in Anteilen mit kochendem Wasser versetzt, wodurch braune, flockige Verunreinigungen ausfallen. Wenn man die Verhältnisse richtig getroffen hat, so gelingt es, diese Verunreinigung sehr vollkommen zu entfernen, ohne daß Fluorescein mit auskristallisiert. Man filtriert schließlich noch lauwarm, versetzt das Filtrat, welches intensiv orangegelb sein soll, mit etwas konzentrierter Salzsäure und läßt erkalten. Gewöhnlich scheidet sich sehr bald eine beträchtliche Menge des Fluoresceins in Form von Chlorhydrat in glänzenden Kristallen aus, welche abfiltriert werden. Das Filtrat resp. die ursprüngliche Lösung liefert den Rest resp. die Hauptmenge in der gleichen Form nach entsprechendem Einengen auf dem Wasserbade.

Zur Reindarstellung versetzt man die heiß gesättigte, alkoholische Lösung mit etwas konzentrierter Salzsäure und läßt erkalten. Man erhält so schöne orangefarbene, glänzende, blau reflektierende Kristalle des reinen Chlorids, welche dem Chlorhydrat des gewöhnlichen Fluoresceins sehr ähnlich sind. Die aus diesem Salz dargestellte freie

¹⁾ Auch spektroskopisch sind die Lösungen des Chlorids und der Base identisch.

²⁾ O. Wallach, B. 15, 2831 [1882].

Base wurde aus Alkohol umkrystallisiert, bei 120° getrocknet und analysiert.

$C_{22}H_{16}O_5$. Ber. C 73.33, H 4.44.

Gef. » 73.04, » 4.27.

Die Umwandlung dieses Dimethyl-Homologen des Fluoresceins in das zugehörige Esterchlorid des Trimethyläthers bereitet größere Schwierigkeiten, da bei Anwendung des früher beim Fluorescein beschriebenen Verfahrens, Einwirkung von Dimethylsulfat auf die in Nitrobenzol suspendierte resp. gelöste Substanz, die Umwandlung immer recht unvollständig bleibt und beträchtliche Mengen Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen werden, die von neuem der gleichen Behandlung unterworfen werden müssen, wenn eine genügende Ausbeute an Endprodukt erzielt werden soll.

Wir haben schließlich das folgende Verfahren eingehalten, wobei auf die Isolierung und Reindarstellung der Mono- und Diäther verzichtet wurde, da diese kein besonderes Interesse bieten.

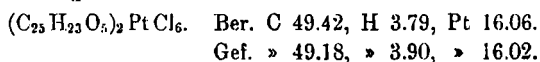
Scharf getrocknetes Kresorcin-phthalein wird in der 20-fachen Menge trocknen Nitrobenzols suspendiert und auf 150° erhitzt. Nach Zusatz von etwas mehr als 1 Mol. Dimethylsulfat läßt man erkalten, vermischt die Lösung mit der mehrfachen Menge Äther und schüttelt im Scheidetrichter so oft wiederholt mit kleinen Mengen Wasser aus, als dieses noch deutlich gelbe Farbe und grüne Fluorescenz annimmt. Das Gemisch von Äther und Nitrobenzol wird mit Wasserdampf abgeblasen und der im Kolben verbleibende, nach dem Erkalten festgewordene Rückstand abfiltriert, getrocknet und von neuem in Nitrobenzol-Lösung der gleichen Behandlung unterworfen, wobei beim Ausschütteln der Nitrobenzol-Äther-Lösung mit Wasser wieder ein beträchtlicher Anteil in dieses übergeht. Man setzt dieses Verfahren fort, bis alles wasserlöslich geworden ist und hat nun einerseits die wäßrigen Extrakte der Äther-Lösungen A, welche vereinigt werden, andererseits die von den Dampfdestillationen herrührenden wäßrigen Extrakte B, welche ebenfalls unter sich vereinigt werden.

A. Die vereinigten wäßrigen Äther-Extrakte schüttelt man so oft wiederholt mit nicht zu großen Mengen Äther aus, bis dieser fast farblos erscheint, vertreibt den gelösten Äther durch Luftdurchsaugen und salzt mit festem Kochsalz möglichst vollkommen aus. Der abgesaugte Niederschlag enthält neben dem Endprodukt noch Diäther. Um diesen völlig zu entfernen, nimmt man neuerdings in wenig Wasser auf und schüttelt den abdissoziierten Diäther mit Äther aus. Die verbleibende wäßrige Lösung wird nochmals durch Luft vom gelösten Äther befreit und nochmals ausgesalzen. Das nunmehr hellgelbe Chlorid wird abgesaugt und durch vorsichtiges Waschen mit Eiswasser vom Kochsalz befreit.

Aus der Waschlüssigkeit kann der gelöste Anteil mit NaCl niederschlagen werden. Sollte sich das Chlorid noch nicht ganz klar in wenig reinem kaltem Wasser lösen, oder diese Lösung an Äther noch etwas abgeben, so muß das angegebene Verfahren wiederholt werden.

Ist das Chlorid ganz rein, so zeigt es das nachstehende Verhalten. Es löst sich ohne Rückstand in Wasser mit intensiv gelber Farbe und mit besonders beim Verdünnen hervortretender, blaugrüner Fluorescenz. Diese Lösung ist intensiv bitter und reagiert völlig neutral auf Lackmus. Bei 0° wird sie durch stark überschüssiges Kaliumbicarbonat lange Zeit hindurch nicht verändert; erwärmt man, so tritt Trübung und Ausscheidung des nach Verseifung der Ester-Gruppe gebildeten Lactons ein, welches seinerseits durch Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure wieder in das Esterchlorid verwandelt werden kann.

Die konzentrierte wäßrige Lösung gibt mit festem Bromnatrium einen orangegelben krystallinischen Niederschlag des Bromids. Das Jodid ist rot, krystallinisch und in Wasser schwer löslich, das Bichromat ebenfalls schwer löslich und braunrot gefärbt. Das Platin-Doppelsalz krystallisiert nach Zusatz der genügenden Menge Platinchlorwasserstoff und Chlornatrium langsam, aber ziemlich vollständig in kleinen orangefarbenen Krystallen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.



Die relative Bestimmung von Chlor und Lacton mit dem noch feuchten, frisch dargestellten Chlorid nach dem früher¹⁾ beschriebenen Verfahren ergab $AgCl:Lacton = 0.1344:0.3640$; daraus berechnet sich $Cl:Lacton = 1:1$.

Das Bicarbonat ist bereits früher beschrieben. Es ist das erste feste Bicarbonat der Oxonium-Reihe, dessen Darstellung uns gelungen war, und relativ beständig. Ergänzend bemerken wir hier, daß man es auch aus nicht völlig reinem Chlorid darstellen kann, wenn man dessen genügend starke, wäßrige Lösung so oft mit Äther ausschüttelt, bis dieser farblos bleibt. Man stellt in Eiswasser und vertreibt den gelösten Äther durch mit Kaliumbicarbonat-Lösung gewaschene Kohlensäure. Die Lösung ist dann zur Darstellung des Bicarbonats geeignet.

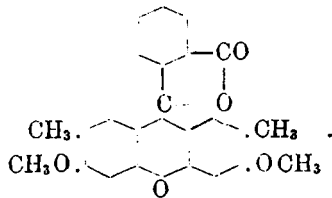
B. Die hier erhaltenen wäßrigen Lösungen enthalten immer gewisse Mengen Mono- und Di-äther, welche durch Zusatz von etwas Natriumacetat gefällt werden und dann nach dem Abfiltrieren und Trocknen zugleich mit der Hauptmenge weiter methyliert werden.

Die freie Base kann in Gestalt ihrer verdünnten, wäßrigen Lösung erhalten werden, wenn man die etwa 1-proz. wäßrige Lösung des Chlorids bei 0° durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd entchlort. Die Lösung schmeckt intensiv bitter, reagiert deutlich al-

¹⁾ B. 46, 3031 [1913].

kalisch auf Lackmus, besitzt dieselbe Farbe wie die Salzlösungen und hält sich bei 0° etwas länger wie die analoge Verbindung aus Fluorescein. Beim Erwärmen zersetzt sie sich unter Entfärbung und Ausscheidung des durch Verseifung der Ester-Gruppe und Umlagerung gebildeten Lactons, des:

3.6-Dimethoxy-2.7-dimethylfluorans,



Diese Verbindung, welche wir im Texte der Kürze halber als »Lacton« bezeichnet haben, wird, wie bereits mitgeteilt, durch Zersetzung der Salze und der Base der Trimethyl-Verbindung durch Alkalien in der Wärme als fast weißes, krystallinisches Pulver erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man weiße, glänzende Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei 278° gefunden wurde. Mit konzentrierter Säure entstehen orangegelbe Oxonium-Salze,[†] welche durch Wasser völlig hydrolysiert werden. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

$C_{24}H_{30}O_5$. Ber. C 74.22, H 5.15.
Gef. » 74.04, » 4.93.

Bicarbonat und Base des 2.3.6.7-Tetramethoxy-phenyl-xanthoniums.

Chlorid und einige andre Salze dieses Xanthonium-Derivates sind früher beschrieben worden. Die Existenz eines Carbonats ist dort bereits sehr wahrscheinlich gemacht worden. Wie wir gefunden haben, läßt sich ein wohlcharakterisiertes Bicarbonat ohne jede Schwierigkeit isolieren, wenn man eine kalte, wäßrige Lösung des reinen Chlorids mit Kaliumbicarbonat-Lösung nach der wiederholt beschriebenen Methode umsetzt. Es scheidet sich in goldgelben, glänzenden Blättchen fast quantitativ aus und läßt sich durch Waschen mit Eiswasser recht gut von der Mutterlauge befreien, da es bei 0° in Wasser nicht sehr leicht löslich ist. Seine wäßrige Lösung ist orangegelb und stark fluorescierend, schmeckt bitter wie diejenige des Chlorids und reagiert auf Lackmus deutlich alkalisch. Sie entfärbt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, viel schneller beim Kochen unter Ausscheidung von farblosem Carbinol. Das feste Salz läßt sich im Exsiccator trocknen und zersetzt sich in diesem Zustande nur

sehr langsam. Wahrscheinlich ist es, wie das Chlorid¹⁾, frei von Krystallwasser. Feuchte Luft verwandelt es ziemlich rasch in Carbinol.

Die relative Bestimmung von CO₂ und Carbinol durch Zersetzung von frisch dargestellten Proben in dem erwähnten Apparat ergab:

I. Carbinol: CO₂ = 0.1162:0.0136.

II. » : » = 0.1866:0.0197.

Hieraus berechnet sich

I. Carbinol: CO₂ = 1.00:1.05,

II. » : » = 1.00:0.94,

so daß also bestimmt ein Bicarbonat verliert.

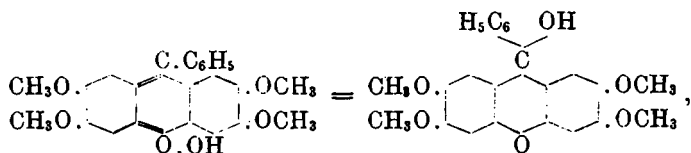
Die Elementar-Analyse des nicht weiter gereinigten Carbinols ergab:

C₂₃H₂₂O₆. Ber. C 70.05, H 5.58.

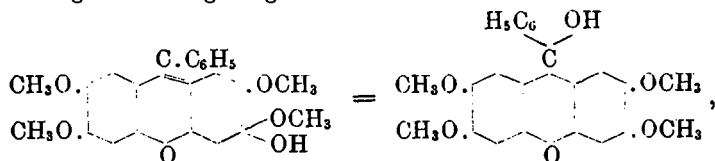
Gef. » 70.64, » 5.95.

Eine wäßrige, verdünnte Lösung der Base läßt sich ebenfalls leicht aus dem Chlorid mit Hilfe von Silberoxyd darstellen. Sie zeigt, abgesehen von der deutlichen alkalischen Reaktion, die Eigenschaften ihrer Salze, d. h. goldgelbe Farbe, bitteren Geschmack, starke Fluorescenz usw. Langsam beim Stehen, schnell beim Erwärmen tritt Entfärbung und Ausscheidung des Carbinols ein, indem gleichzeitig die alkalische Reaktion verschwindet.

Nebenprodukte entstehen hierbei nur in Spuren. Nach der Oxonium-Theorie erklärt sich diese Reaktion durch Wanderung des Hydroxyls vom Sauerstoff zum Kohlenstoff und Übergang der chinoiden, farbigen Gruppierung in die farblose, benzoide:



nach der viel unwahrscheinlicheren Carbonium-Theorie hingegen durch folgende Umlagerung:



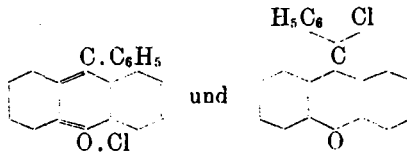
wobei dasselbe Carbinol resultiert.

Abgesehen aber von diesen beiden Theorien scheint uns das Wesentliche die Tatsache, daß von beiden isomeren Formen die

¹⁾ B. 45, 2890 [1912].

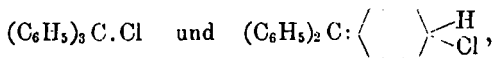
eine eine starke Base, also ionogen ist, während das Carbinol nicht ionogen ist.

Nehmen wir die von Gomberg gemachte Beobachtung¹⁾ hinzu, daß auch Xanthonium-Haloide, insbesondere Chloride, in einer ionogenen und nicht ionogenen Form existieren, was beispielsweise die Oxonium-Theorie durch die Formeln:



zum Ausdruck bringt;

daß ferner Triphenylmethylchlorid ebenfalls in zwei Formen, einer farbigen, salzartigen, ionogenen und einer indifferenten, farblosen, nicht ionogenen existiert, was die Carbonium-Theorie²⁾ wie folgt zu erklären sucht:



so läßt sich die Überzeugung nicht abweisen, daß hier Analogie-Fälle vorliegen, daß also eine gemeinsame Ursache den Erscheinungen zugrunde liegen muß. Das Gemeinsame in den Erscheinungen ist die Koexistenz je zweier chemisch und physikalisch total verschiedener und zwar in gleicher Art verschiedener isomerer Formen.

Carbonate und Base des 2.3.6.7-Tetramethoxy-phenyl-xanthonium-11-carbonsäure-esters.

Während bisher³⁾ nur eine Anzahl weniger leicht löslicher Salze, wie Nitrat, Perchlorat, Chloroplatinat, Chlorat, Persulfat und Bichromat in festem, krystallisiertem Zustande erhalten werden konnte, ist nunmehr auch die Darstellung der krystallisierten Haloid-Salze⁴⁾ sowie eines Carbonats gelungen.

Das Chlorid läßt sich, wenn auch recht unvollständig, aus der lauwarmen, gesättigten, wäßrigen Lösung des Nitrats mit festem Kochsalz ausfällen.

Es krystallisiert in goldgelben Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

In gleicher Weise erhält man mit Bromnatrium das etwas dunklere, ebenfalls in Wasser sehr lösliche Bromid, orangegelbe Krystalle.

¹⁾ A. 370, 142 [1909].

²⁾ Kehrman und Wentzel, B. 34, 3815 [1901].

³⁾ B. 46, 3026 [1913].

⁴⁾ Entgegen der früheren Angabe l. c.

Das Jodid hingegen wird durch Jodkalium zwar langsam, aber recht vollständig ausgesalzen. Es ist bräunlichrot, krystallinisch und in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich.

Durch Zusatz von festem, gepulvertem Kaliumbicarbonat zur konzentrierten, wäßrigen Chlorid-Lösung gelang es bisher in keiner Weise, krystallisiertes Bicarbonat zur Ausscheidung zu bringen; versetzt man aber die mit Kaliumbicarbonat gesättigte Lösung tropfenweise unter Umschütteln mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von normalem Kaliumcarbonat, so entsteht schnell ein schließlich sehr vollständig ausfallender, fein krystallinischer, orangefarbener Niederschlag eines Carbonates, der sich auf dem Filter durch Auswaschen mit einer Mischung von Bicarbonat und Carbonat-Lösung von Chlor fast völlig befreien läßt und sich in Wasser spielend leicht löst. Leider ließ sich durch Waschen mit Eiswasser das Alkalicarbonat nicht entfernen, ohne daß völlige Lösung eintrat. Wahrscheinlich liegt das normale Carbonat vor, dessen Analyse auszuführen uns jedoch wegen des angegebenen Verhaltens nicht möglich war.

Eine Lösung der Base läßt sich leicht darstellen, wenn man die nicht zu konzentrierte Lösung des Chlorids oder Bromids mit Silberoxyd bei 0° entchlort bzw. entbromt. Sie hat die Farbe der Salze, reagiert und schmeckt alkalisch und schwach bitter und hält sich bei 0° länger unverändert als irgend eine der bisber dargestellten Basen dieser Gruppe. Der Versuch, aus der wäßrigen Lösung dieser Base durch sofortiges Sättigen mit Kohlendioxyd eine Lösung von Carbonat resp. Bicarbonat zu erhalten, gelang ohne Schwierigkeit. Da sich diese Lösung bei Zimmertemperatur ziemlich haltbar zeigte, so wurde sie im Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet. Hierbei schied sich viel Lacton aus, jedoch am Rande des Uhrglases bildeten sich schließlich in geringer Menge goldgelbe Kryställchen, welche in Wasser gelb löslich und in Äther unlöslich, mit Salzsäure CO_2 entwickelten, also wohl bestimmt ein kohlen-saures Salz waren.

Sowohl die wäßrige Lösung der Base, wie diejenige der Carbonate zersetzt sich beim Kochen schnell unter Ausscheidung von Lacton und Entfärbung.

Zum Schluß möchten wir ausdrücklich betonen, daß bisher keinerlei Veranlassung vorliegt, die Oxonium-Theorie zugunsten irgend einer andren zu verlassen, obwohl wir uns wohl bewußt sind, daß sie nicht mehr als eine Brücke zu besserer Einsicht bedeutet. Sie hat sich insbesondere in ihrer Anwendung auf die tertiären Oxonium-Verbindungen bis heute zum mindesten als eine sehr wertvolle Arbeits-Hypothese erwiesen, was man von der Carbonium-

Theorie, zum wenigsten in der Ausdehnung, die ihr von Gomberg und Cone gegeben wurde, keineswegs behaupten kann¹⁾.

Wie der eine von uns früher²⁾ auszuführen Gelegenheit hatte, führt die Carbonium-Theorie in der ihr durch Gomberg gegebenen Verallgemeinerung zu gänzlich unannehmbaren Folgerungen.

Diese Ausführungen sind bisher nicht widerlegt worden, und kürzlich haben H. Decker und Paul Becker³⁾ darauf hingewiesen, daß man alle Cycloxonium-Salze als Derivate des Carbonyls, dessen chromophore Wirkung durch die Salzbildung und den Übergang in die Oxonium-Form verstärkt werden muß, auffassen kann. Die Farbe der Oxonium-Salze hätte danach denselben Grund, wie die Farbe der Salze der einfachen Chinone⁴⁾.

Lausanne, 30. Oktober 1914, Organisches Laboratorium der Universität.

434. H. Rupe und W. Tomi: Über höher molekulare optisch-aktive Kohlenwasserstoffe und Ketone aus Carvon.

(Eingegangen am 2. November 1914.)

Vor einigen Jahren haben Rupe und Liechtenhan⁵⁾, Rupe und Emmerich⁶⁾, Klages und Sommer⁷⁾ durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Carvon ein Carbinol dargestellt, welches nach Abspaltung von Wasser einen sehr merkwürdigen Kohlenwasserstoff lieferte, eine stark optisch-aktive Substanz mit 3 doppelten Bindungen. Später hat sich Auwers⁸⁾ bei Gelegenheit seiner interessanten Untersuchung über das Brechungsvermögen ungesättigter Körper mit dieser Substanz beschäftigt. Ihre Konstitution ist aber immer noch nicht ganz sicher. Wir beabsichtigen die Untersuchung dieses Körpers wieder vorzunehmen, haben aber zunächst noch einige andre analoge Carvonderivate darzustellen versucht. Schon Klages⁹⁾ erhielt durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Carvon ein Carbinol, aus dem er unter Abspaltung von Wasser zu einem Phenyl-menthatrien gelangte. Da uns besonders die

¹⁾ Von den Ansichten v. Liebigs soll hier abgesehen werden.

²⁾ A. 372, 314 [1910]. ³⁾ B. 47, 2291 [1914].

⁴⁾ B. 35, 343 [1902]. Man beachte den Schlußsatz dieser Mitteilung.

⁵⁾ B. 39, 1119 [1906]. ⁶⁾ B. 41, 1393 [1908]. ⁷⁾ B. 39, 2310 [1906]

⁸⁾ B. 43, 827 [1910]. ⁹⁾ B. 39, 2306 [1906].