

**274. F. Kehrmann und H. Decker: Über die Oxoniumsalze aus Phenol-äthern und Phenolen, I. Mitteilung: H. Decker und B. Solonina: Zur Kenntnis der Nitroso-phenol-Farbstoffe, IV.**

(Eingegangen am 12. August 1921.)

In der Einleitung ihrer Abhandlung über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol-äther erwähnen K. H. Meyer und Gottlieb-Billroth<sup>1)</sup> u. a. auch unsere erste Publikation<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand und die von uns dort aufgestellte chinoide Oxoniumformel für Kehrmann und Messingers Farbsalz aus Thymol-äthyl-äther, die seine Indophenoloxyd-Natur aufgeklärt hatte. Sie bemerken aber, wir hätten die Substanz nicht durch Krystallisieren reinigen können. Auch für das durch Reduktion erhaltene Diphenylamin-Derivat hätten wir keinen sicheren Konstitutionsbeweis erbringen können.

In der Tat würde der Leser an der zitierten Stelle unserer Arbeiten nur das Mittel mehrerer Analysen finden, das über Einheitlichkeit und Reinheit dieses metallglänzenden, prächtig krystallisierenden Salzes (die Messungen sind a. a. O. mitgeteilt) nichts aussagt. Auch wichen die Äthoxylbestimmungen um 5 % von der Theorie ab. Wieweit dies auf ein Versagen der Methode geschoben werden durfte, blieb in dieser ersten Abhandlung unaufgeklärt.

Weniger begründet sind die Zweifel an der Natur der Reduktionsprodukte. Denn bereits a. a. O. war ihre Diphenylamin-Natur durch folgende Versuche festgelegt.

1. Quantitative Reduktion nach derselben Methode, die später Meyer und Gottlieb-Billroth zum gleichen Zwecke benutzten, zum Diphenylamin-Derivat, und die vollständigen Analysen der Base und des Chlorhydrats. 2. Vollständige Analysen und Molekulargewichts-Bestimmung des Oxydationsproduktes der Base, des Mono-äthyläthers des Indothymols und Auftreten sämtlicher Indophenol-Reaktionen. 3. Auffindung des bei der Möhlauschen Indophenol-Spaltung dieser Verbindung zu erwartenden Thymochinons. 4. Reduktion und Verseifung zum Dithymolylamin,  $[(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{NH}$ , und dessen Oxydation zum Indothymol. 5. Letzteres wurde mit dem Liebermannschen Farbstoff verglichen und bestimmt für identisch befunden.

Indessen sind diese Zweifel, Einwände und Bemängelungen unserer Resultate, die Meyer und Gottlieb-Billroth Veranlassung

<sup>1)</sup> B. 54, 1477 [1921].

<sup>2)</sup> B. 35, 3217 [1902].

gegeben haben, die ganze Frage nach der Konstitution der Farbsalze und ihrer Derivate nochmals prinzipiell aufzurollen, überhaupt nur dadurch möglich geworden, daß sie eine Anzahl weiterer Publikationen über diesen Gegenstand nicht berücksichtigt haben. Nur dadurch konnten sie zu der irrthümlichen Auffassung kommen, durch die von ihnen aufgefundenen Tatsachen zur Theorie der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol-äther wesentlich Neues beigetragen zu haben.

Meyer und Gottlieb-Billroth haben nämlich folgende Arbeiten nicht zitiert.

1. Die zweite Arbeit von Decker und Solonina, B. 36, 2887 [1903]. Durch Verwendung von konz. JH-Säure und eines ganz aus Glas gebauten Apparates ist die Methode der Alkylbestimmung<sup>1)</sup> soweit verbessert, daß nun der richtige Äthoxygehalt des blauen Farbsalzes, sowie seines Reduktionsproduktes, des Diäthyläthers des Dithymolylamins, erhalten werden. Die Molekulargewichts-Bestimmung, die Analyse des Zinndoppelsalzes, die Äthylbestimmung und Analyse des Jodhydrats dieser Base vervollständigen ihre Charakteristik. Eine Mono- und eine Diacetylverbindung wurden analysiert und die Alkylbestimmungen bestätigten ihre Formeln übereinstimmend mit der Theorie. Für den aus dieser Diphenylaminbase durch Oxydation entstehenden roten Indothymoläthyläther gab die verbesserte Methode nun auch richtige Alkylzahlen.

Dieser chinoiden Äther mußte nach Möhlau außer Thymochinon als zweites Spaltstück den *p*-Amino-thymoläthyläther geben, der nun in der Tat in Form seines damals bereits bekannten Acetylderivates isoliert und analysiert werden konnte.

Weiter erhielten wir aus dem roten Indothymol-äthyläther, wie vorauszusehen war, das farblose Dithymolylamin, das in Form des Jodhydrates analysiert wurde.

Dieses reichliche und exakte Material wird durch die äußerst charakteristischen Farbreaktionen der Indophenolreihe mit Säuren und Basen, bei Oxydation und Reduktion vervollständigt.

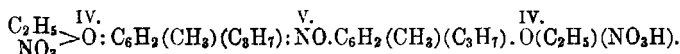
2. Eine zusammenfassende Abhandlung von Decker und Solonina, ж. 35, 725 [1903], wird ebenfalls von Meyer und Mitarbeitern nicht erwähnt. Sie enthält eine ausführliche Besprechung der Konstitutionsfragen und speziell die Ableitung der Oxonium-Formeln, der Indophenoloxyd-Formeln und der Diphenylhydroxylamin-Formeln. Den Lesern der Abhandlungen von Meyer und Mitarbeitern wird eine Anzahl der dort bereits vor 17 Jahren erledigten Fragen als erst heute von ihnen aufgeworfen und beantwortet erscheinen

<sup>1)</sup> H. Decker, Zur Praxis der Alkylbestimmung, B. 36, 2895 [1903].

müssen. Die Zweifel an der Reinheit des blauen Farbsalzes aus Thymol-äthyläther mögen durch folgende Originalzahlen behoben werden<sup>1)</sup>. Um so mehr als dieses Salz den Ausgangspunkt der ganzen Untersuchung bildet und als Repräsentant der zweisäurigen Nitrate gegenüber den einsäurigen Perchloraten seine Bedeutung behält.

Dinitrat des Diäthyl-indothymoxyds.

(Kehrmanns Blaues Farbsalz aus Thymoläther und Salpetersäure.)



Die Substanz wurde über KOH und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 24 Stdn. bei 15 mm getrocknet.

0.2098 g, 0.2459 g, 0.2096 g Sbst.: 0.4387 g, 0.5114 g, 0.4385 g CO<sub>2</sub>, 0.1346 g, 0.1566 g, 0.1359 g H<sub>2</sub>O. — 0.1477 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 721.5 mm). — 0.1005 g Sbst.: 8.3 ccm N (16°, 730.4 mm). — 0.1024 g Sbst.: 16.6 ccm N (16.5°, 730.4 mm). — 0.2012 g Sbst.: 17.5 ccm N (20.5°, 742 mm). — 0.2166 g Sbst.: 16.9 ccm N (17.5°, 727.5 mm). — 0.1207 g Sbst.: 9.85 ccm N (22°, 770.5 mm). — 0.2198 g Sbst.: 16.9 ccm N (15.5°, 736 mm). — 0.1113 g Sbst.: 8.7 ccm N (15°, 739 mm). — 0.1147 g Sbst.: 8.3 ccm N (15.5°, 717 mm). — 0.3653 g Sbst.: 28.7 ccm N (14°, 722 mm). — 0.1519 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 717.8 mm). — 0.1915 g gaben bei der Äthoxylbestimmung 0.1756 g AgJ.

C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 56.54, H 6.92.

Gef. » 57.03, 56.73, 57.07, » 7.18, 7.13, 7.26.

Ber. N 8.27,

(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 17.86.

Gef. » 9.14, 9.25, 9.38, 9.55, 8.68, 8.66, 8.59, 8.08, 8.50, 8.56, » 17.57.

3. Nicht berücksichtigt sind auch ferner unsere Publikationen B. 38, 64 und 720 [1906] und ж. 37, 126 [1905]. Sie umfassen die Einwirkung von Salpetersäure auf die homologen Äther des Thymols und des *p*-Xylenols. Aus dem Methyläther des Thymols ist das Diphenylamin-Derivat und der Methyläther des Indothymols isoliert und analysiert worden. Der *n*-Butyläther des Thymols gibt ebenfalls ein Oxoniumsalz, das Dinitrat des Dibutyl-indothymols, das seinem Homologen vollkommen gleicht und an dessen Reinheit die Analysen und Säuretitrationen keinen Zweifel lassen. Die Übergänge in die Diphenylamin-Reihe und monoalkylierte Indophenol-Reihe sind durch Darstellung der entsprechenden Derivate verfolgt. Für den Isopropyläther des Thymols sind aber die Übergänge und Farbreaktionen ebenfalls angegeben.

<sup>1)</sup> Die Genauigkeit der Bestimmungen wird durch reichliche Stickoxyd-Entwicklung beeinträchtigt. In den letzten Analysen ist diese Schwierigkeit durch Verlängerung der Cu-Spiralen aufgehoben worden.

Endlich sind sowohl für den Methyl- als auch für den Äthyläther des *p*-Xylenols alle öfters erwähnten Farbreaktionen beobachtet und für den letzteren außerdem auch das Diphenylamin-Derivat und der Indoxylenoläther als krystallinisch isoliert angegeben. Aus einem isomeren schwer zugänglichen Xylenol haben später Meyer und Gottlieb-Billroth das entsprechende Perchlorat dargestellt und analysiert, ohne diese Angabe zu erwähnen.

Eine weitergehende Darstellung von Isomeren, Homologen und Analogenen der verschiedenen Reihen aus den anderen zugänglichen Phenoläthern schien uns, nachdem die Natur der entstehenden Verbindungen feststand und an der Allgemeingültigkeit der Reaktion kein Zweifel bestand, nur noch präparatives Interesse zu bieten.

4. Indessen hat aber Solonina eine weitere gleichfalls von Meyer und Mitarbeitern nicht erwähnte Arbeit 1907 ж. 39, 751—59; C. 1907, II 2043 publiziert. In dem Benzyläther des Thymols fand Solonina ein dankbares Material, das mit Salpetersäure ein beständiges blaues Farbsalz in guter Ausbeute liefert. Er stellte in gewohnter, mustergültiger, analytischer Behandlung nochmals die ganze Reihe der hier öfters aufgezählten Derivate dar.

Auch sei erwähnt, daß Decker und Solonina von Thymol und salpetriger Säure ausgehend, durch Methylierung und Äthylierung die Äther des Thymolyl-thymochinonamins (Indothymols) darstellten. Andererseits erhielten sie dieselben Äther, von Thymoläthern und Salpetersäure ausgehend. Auch die Acetylierung des nach beiden Methoden gewonnenen Indothymols gab dasselbe Acetylintothymol.

Dadurch war der Zusammenhang der Reaktionen mit Salpetersäure einerseits, salpetriger Säure andererseits und das analoge Verhalten der Phenole und der Phenoläther festgelegt. Gleichzeitig auch die Natur der Liebermannschen Farbstoffe, entsprechend der Annahme von Nietzki, bestätigt.

Aus diesen bis 1907 publizierten Tatsachen ist zu ersehen, daß an der Konstitution und Reinheit der Farbsalze und ihrer Derivate keinerlei Zweifel bestanden. Hätten wir speziell den leisesten Zweifel an ihrer Zugehörigkeit zur Diphenylamin- bzw. Indophenol-Reihe, so wäre ein Vergleich mit einem bekannten Diphenylamin-Derivat eine im Verhältnis zur analytischen Bearbeitung und Abbau der Farbsalze leichte Aufgabe.

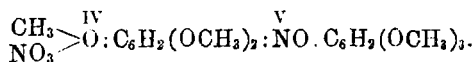
Offenbar hat nur die mangelnde Literaturkenntnis Meyer und Gottlieb-Billroth veranlaßt, in der Darstellung weiterer Homologen, Analogenen und Isomeren der Salze Beweise für die Theorie von Decker und Solonina zu suchen. Die Anwendung der vor 15 Jahren von K. Hoffmann angeführten und seitdem zur Darstel-

lung von Oxoniumsalzen so oft angewandten Perchlorat-Methode ist als durchaus richtiger Griff zu begrüßen, der es gestattet, die Salze in vielen Fällen zu isolieren, wo andere Methoden versagen. Indessen kann in Fällen, wo es sich um die Bildung von Indophenolsalzen handelt, dieselbe infolge ihrer tiefen Farbe stets quantitativ mit dem Auge verfolgt werden. Es können daher die Perchlorate gegenüber den Nitraten keine neuen Gesichtspunkte abgeben. Höchst interessant ist die Darstellung von Verbindungen mit 4-wertigem Stickstoff aus den farblosen Basen der Farbsalze. Für diese Basen hatten bereits Decker und Solonina die Formeln mit der Hydroxylamin-oxyd-Gruppierung  $\text{>N}(\text{OH})\text{:O}$  aufgestellt. Indessen konnten die abnormen Oxyde, selbst, nur nachdem 1914 Wieland das einfachste Diphenylaminoxid dargestellt hatte, glaubhaft formuliert werden. Für die Diskussion der Konstitution der Indophenolsalze kommen sie nicht in Betracht.

#### Das Farbsalz aus Trimethyl-phloroglucin und Salpetersäure

ist zuerst von Jobst und Hesse<sup>1)</sup> erhalten worden. Sie hielten es jedoch für eine Nitroverbindung von der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}$  — das »Nitrocoton« —, bemerken aber ausdrücklich, daß die Analyse besser auf eine um 2 H-Atome ärmere Formel stimmt. Sie beobachteten ein farbloses Reduktionsprodukt und als Zersetzungsprodukt Dimethoxychinon. Will<sup>2)</sup>, der dieselbe Verbindung, ohne Hesses Arbeit zu kennen, erhielt, beschreibt sie als salpetersaures Salz einer farblosen Base, goldglänzend und in verd. Säuren mit blauer Farbe löslich, Angaben, die also ebensogut auch auf das blaue metallglänzende Nitrat aus Thymoläther passen würden.

Nachdem die Natur der Thymol-Verbindung 1903 von uns aufgeklärt war, lag der Schluß von der analogen Bildungsweise und übereinstimmenden Eigenschaften auf die analoge Konstitution nahe, zumal das von uns erhaltene Thymochinon dem Dimethoxychinon entsprach. Nun stimmt auch die Analyse Hesses aufs beste zur Formel eines Oxoniumnitrats: des Nitrats des Hexamethyl-Indophloroglucinoxids oder Methylnitrat des Tetramethoxy-indophenoloxymethyläthers:



$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}$ . Ber. C 50.57, H 5.17.  
Gef. » 50.70, » 5.2.

<sup>1)</sup> A. 199, 47; 276, 338.

<sup>2)</sup> B. 21, 602 [1888].

Die Beobachtungen der älteren Forscher sind also durchaus exakt und sie hatten reine Substanzen unter den Händen. Aus dieser unerwarteten Übereinstimmung ist auch zu ersehen, daß die Einwirkung der Salpetersäure auf Resorcin, die Äther des Thymols, Xylenols und Phloroglucins durchaus analog verläuft und an ihrer Allgemeinheit zu zweifeln keine Veranlassung vorliegt. Wir sagen unerwartet, denn Mannich <sup>1)</sup>, der 1904 anscheinend ohne unsere Publikationen zu kennen, die Arbeiten Hesses wieder aufnahm, bezeichnete dessen und Wills Angaben als recht verworren. Er kommt zum Schluß, daß das Reduktionsprodukt ohne Zweifel ein Diphenylamin-Derivat ist und sieht in den Farbsalzen Indophenol-Derivate. Dies stimmt soweit mit den damals schon publizierten Resultaten unserer beiden ersten Abhandlungen. Aber auch Meyer und Gottlieb-Billroth bemängeln später die Reinheit von Hesses Präparat, wie aus obiger Analyse zu ersehen ist, zu Unrecht. Dem von ihnen später aus Hesses Nitrat dargestellten Perchlorat kommt daher lediglich die Bedeutung zu, nochmals die Formel zu bestätigen, die aus Hesses Analyse folgt.

Mannich analysierte eine aus »Nitrocoton« mit alkoholischem Kali erhaltene Verbindung, die beim Erwärmen Äthylalkohol abspaltet. Für die sich dabei bildende, nicht isolierte, hypothetische Base, die  $C_2H_5.OH$  weniger als die ursprüngliche krystallinische Verbindung enthält, stellt er eine Strukturformel auf. Diese Formel greift nun Meyer heraus, um zu zeigen, daß 1904 von unseren abweichende Formeln gebraucht wurden. Dies ist aber durchaus unangebracht. Denn erstens: kannte Mannich unsere Arbeit offenbar nicht; zweitens: ist die Formel an und für sich unzulässig, da sie eine 3-atomige Brücke in *para*-Stellung enthält (unrealisierbarer Terephthalsäure-anhydrid-Typus!) und drittens: stellt die Formel das innere Anhydrid eines Diphenyl-hydroxylamins dar, ist also in keinem prinzipiellen Gegensatz zu unseren Resultaten, da sie die Diphenylamingruppierung enthält. Wir sind auf die Arbeit Mannichs nicht näher eingegangen, da die experimentellen Resultate nicht abgeschlossen erscheinen.

#### Mechanismus der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenole.

Nietzki <sup>2)</sup> hat 1891 zur Erklärung des Mechanismus der Einwirkung von Salpetersäure auf Resorcin, die zum Resazurin, einem cyclischen Indophenoloxyd führte, die Theorie der katalytischen Einwirkung von salpetriger Säure aufgestellt, wonach das intermediäre auftretende Nitroso-resorcin bzw. dessen Isoform, Indo-

<sup>1)</sup> Ar. 242, 501 [1904].

<sup>2)</sup> B. 24, 3368 [1891].

phenole erzeugt. Diese werden dann unter Ringschluß zu den Oxyden durch Salpetersäure oxydiert, wobei wieder salpetrige Säure frei wird.

Wir<sup>1)</sup> haben diese Theorie auf die Reaktion zwischen Salpetersäure und Thymoläthern übertragen, auf die Analogie der Reaktion hinweisend. Es haben Hesse, Nietzki, Kehrmann und wir rauchende Salpetersäure benutzt und teilweise ausdrücklich empfohlen, was für obige Theorie spricht. Auch hat man bei der Darstellung der Farbsalze aus Phenoläthern den Eindruck, daß im ersten Moment die Reaktion nicht einsetzt, da die Lösung minutenlang farblos bleibt, sobald die Farbstoffbildung einmal begonnen, so geht sie mit fortschreitender Geschwindigkeit vor sich.

Meyer und Mitarbeiter benutzten nun reine Salpetersäure und fassen die Reaktion, ohne die älteren theoretischen Erörterungen darüber zu beachten, als Einwirkung der Salpetersäure als solche auf. Indessen ist diese Möglichkeit bereits von uns<sup>2)</sup> diskutiert worden und auch schon der Einwand gegen den dimolekularen Verlauf durch Annahme der Isonitroform aufgehoben, da auch wir vergebens versucht hatten, Nitrophenol mit Phenolen in Reaktion zu bringen. Der zur Bestätigung seiner Auffassung von Meyer und Ehlers<sup>3)</sup> beigebrachte Versuch, die Geschwindigkeit der Farbbildung bei verschiedenen Konzentrationen zu messen, erscheint uns nicht überzeugend, da eine Kurve nicht aufgestellt werden konnte, und in der Lösung Oxoniumnitrate der Phenole, die sich unlagern können, und manche andere Komplikationen auftreten können. Besonderes Bedenken erweckt aber die Angabe, daß die Gegenwart von salpetriger Säure die Reaktion stark beschleunige, was eben für Nietzki's Theorie spricht.

Meyer gibt an, er hätte nie eine direkte Oxydation der Indophenole zu den Indophenoloxyden beobachten können. Dem steht aber Nietzki's Darstellung des Resazurins, also der Oxydstufe, aus Nitroso-resorcin, Braunstein und Resorcin entgegen. Auch erhielt Kehrmann<sup>4)</sup> aus Resorufin durch alkalische Oxydation Resazurin.

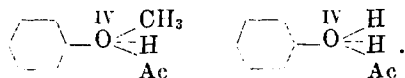
#### Oxoniumsalze der Phenol-äther.

Wir haben die Arbeiten über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenoläther als Teil der Studien »Zur Kenntnis der Nitrosophenolfarbstoffe publiziert. Von vornherein sahen wir sowohl zwischen Phenolen und deren Äthern, als auch zwischen Salpetersäure und salpetriger Säure, keinen prinzipiellen Unterschied. In der

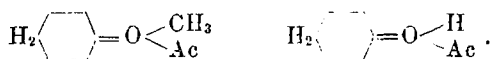
<sup>1)</sup> B. 35, 3222 [1902].    <sup>2)</sup> B. 35, 3222 [1902].

<sup>3)</sup> B. 54, 346 [1921].    <sup>4)</sup> B. 39, 1404 [1906].

Bildung von Indophenol aus salpetriger Säure und Phenol sahen wir den Prototypus der Reaktion. Der Unterschied zwischen Phenolen und ihren Äthern, der allerdings nach der älteren Anschauung, die wir aber damals bereits verlassen hatten, in dem Fehlen des zur Formulierung vieler Reaktionen notwendigen Wasserstoffatoms der Phenolgruppe hervortritt, besteht gemäß der Oxoniumtheorie in saurer Lösung nicht, da die Salze analog gebaut sind:



Als Oxoniumsalz kann das Anisol genau wie Phenol in der Ketoform auftreten:



Somit hatte die Oxoniumtheorie in der Frage des analogen Verhaltens der Phenole und ihrer Äther, das früher unverständlich war, Antwort gegeben. Reaktionen, in denen das Phenol in Ketoform auftritt, oder mittels des Hydroxyl-Wasserstoffs reagiert, sind in saurer Lösung auch bei den Äthern zu erwarten.

Wir hatten zuerst in den rohen nach Liebermann dargestellten Nitrosfarbstoffen als Verunreinigung die Indophenoloxylde vermutet. Später in der zweiten Abhandlung aber dem experimentellen Befunde gegenüber äußerten wir uns dahin, daß diese Verunreinigung nicht in nennenswerter Menge vorhanden sein kann. Mit Freuden begrüßen wir daher die gelungene Darstellung dieser einfachsten Oxyde durch Meyer bezw. Meyer und Ehlers. Dieselben geben die Farbe der Oxyde in konz. Schwefelsäure als rotviolett an, während die Farbe der Indophenole ein reines Blau ist. Da wir bei den Liebermannschen Farbstoffen ein reines Blau beobachteten, schlossen wir schon damals, daß eine merkbare Beimengung nicht vorliegt, was nun jetzt seine Bestätigung findet.

#### Salpetrige Säure und Phenol-äther.

Will man Anhaltspunkte für die spezielle Frage nach dem Mechanismus der Indophenoloxylde-Bildung gewinnen, so erscheint es geboten, die nach Nietzki und der Oxoniumtheorie zu erwartende Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Äther zu studieren.

Bringt man einen Tropfen Thymol-äthyläther, der in Eisessig gelöst und mit reiner Salpetersäure versetzt war, zwischen zwei Objektivgläser, so tritt bei geeigneter Verdünnung innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. keine merkbare Färbung auf. Streut man aber vorher einige Stäub-



eben Naturkupfer ein, so findet sofort um diese Punkte Farbstoffbildung statt und schreitet konzentrisch fort.

Damit war also eine Farbstoffbildung mittels salpetriger Säure nachgewiesen; es blieb zu konstatieren, ob nicht die Reaktion auch ohne Salpetersäure geht.

Es wird eine Lösung von 1 Tl. Thymol-äthyläther in 20 Tln. Eisessig auf 6° abgekühlt und in dieselbe tropfenweise eine Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit in Essigsäure, die mit einem Überschuß von 20-proz. Überchlorsäure versetzt war, eingetragen. Die Farbstoffbildung setzt mit dem ersten Tropfen ein, und nach einigen Minuten fällt ein reichlicher Krystallniederschlag eines metallglänzenden dunkelblauen Perchlorats aus, der bald nicht mehr zunimmt.

Die Oxoniumsalzbildung findet hier also bedeutend schneller statt, als bei Benutzung von Salpetersäure.

Die Analyse des Salzes, sowie sein Verhalten gegen reine Salpetersäure wird die Anhaltspunkte zur Entscheidung, ob Nietzki's Theorie genügt, bringen. Aber auch diese Form des Versuches macht es sehr wahrscheinlich, daß das primäre Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf die Phenoläther, wie die Oxoniumtheorie es voraussieht, ein Salz des Indophenoläthers ist.

**275. F. Kehrman und H. Decker: Über die Oxoniumsalze aus Phenol-äthern und Phenolen, II. Mitteilung: F. Kehrman und Ch. Schmajewski: Über die Zersetzung der Oxoniumsalze aus Thymol-äthyläther und aus Anisol durch Wasser oder alkalisch reagierende Stoffe.**

(Eingegangen am 12. August 1921.)

Die neueren Untersuchungen von Kurt H. Meyer und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> über diese Körperklasse, die der eine von uns als zu den Oxoniumverbindungen gehörend erkannt hat<sup>2)</sup>, sind die Veranlassung gewesen, unsere älteren Beobachtungen weiter zu verfolgen.

Da wir den Eindruck haben, daß die Fruktifizierung unserer Entdeckung bei Hrn. Meyer in guten Händen ist, so möchten wir hier nur einige unserer Resultate, die als Ergänzungen zu betrachten sind, mitteilen.

Es handelt sich um die bereits von H. Decker und B. Solonina<sup>3)</sup> erwähnten roten Produkte, die aus den Oxoniumsalzen durch Zersetzung mit basischen Stoffen oder auch mit Wasser allein erhalten werden.

<sup>1)</sup> B. 52, 1476 [1919]; 54, 327, 337 [1921].

<sup>2)</sup> B. 34, 1626 [1901]; 52, 2119 [1919].

<sup>3)</sup> B. 35, 3217 [1902].