

löslichen Calciumverbindungen, die neben Oxaluramid zur Abscheidung kommen, muss sich auch das in der Kälte nur sehr wenig lösliche oxaminsaure Calcium finden, das sich durch Ammoniumcarbonat leicht von Oxaluramid und anderen Körpern trennen lässt.

Wir möchten uns dieses Gebiet noch einige Zeit vorbehalten. Die Arbeit ist mit Mitteln angefertigt, die uns von der Akademie der Wissenschaften zu Berlin zur Verfügung gestellt worden sind.

441. H. Bünzly und H. Decker:  
Ueber Xanthonium- und Thioxanthonium-Verbindungen.  
(Eingegangen am 13. Juli 1904.)

Als wir vor einiger Zeit<sup>1)</sup> mittheilten, dass die Grignard'sche Synthese, auf das *N*-Methylacridon angewandt, zu Acridiniumverbindungen führt, zeigten wir das Studium dieser Reaction beim Xanthan an; seitdem haben wir in Gemeinschaft mit C. Wittmann auch das Thioxanthon untersucht. Wie die Theorie voraussehen liess, gelangten wir auf diesem Wege glatt zu den bis heute schwer zugänglichen Xanthonium- und Thioxanthonium-Verbindungen, deren Existenz von Hewitt<sup>2)</sup> auf Grund von Fluorescenzerscheinungen richtig gedeutet worden ist und von Werner<sup>3)</sup> weitere experimentelle Stützen erhalten hat. Dieselben bieten nicht nur als Derivate des vierwerthigen Sauerstoffs und Schwefels Interesse, sondern hauptsächlich auch als Repräsentanten des tertiar<sup>4)</sup>, d. h. also mit drei Kohlenstoffvalenzen verbundenen Sauerstoffs und Schwefels.

Der Parallelismus, der in der äusseren Erscheinung, den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten zwischen den Acridiniumverbindungen und den Thio- und Xanthonium-Verbindungen besteht, ist ein sehr grosser. Wir haben in allen drei Reihen eine Anzahl von Derivaten bereitet und in folgender Tabelle neben einander gestellt, um hauptsächlich die stufenweise Veränderung der Farben übersichtlich zu machen. Durch Ersatz von Stickstoff durch Sauerstoff und Schwefel verschiebt sich das Absorptionspectrum nach dem rothen Ende zu und zugleich nimmt die Farbstärke zu.

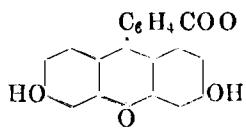
Die Phenylacridiniumsalze sind die Mutterchromogene der meisten Acridinfarbstoffe. Die Phenylxanthoniumsalze sind die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 575 [1904]. <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 34, [1900].

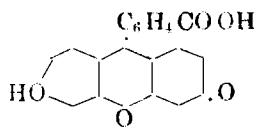
<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 3800 [1901].

<sup>4)</sup> Der in der Literatur auftretende Ausdruck »quartär« oder »quaternär«, auf diese tertären Oxoniumsalze angewendet, beruht offenbar auf einem Missverständnis, hervorgerufen dadurch, dass sie den wohlbekannten quartären Ammoniumverbindungen analog sind.

Mutterchromogene der Rosamine und Resorcinbenzeine und auch der Rhodamine und Fluoresceine, welche eine Carboxylgruppe mehr enthalten, die die innere Salzbildung im Farbstoff hervorruft, und Oxoniumbetaine bildet. Immerhin bleiben für die Fluoresceine z. B. noch die beiden Formeln zu discutiren:



Oxoniumcarboxylbetain



Oxoniumphenolbetain

Die zweite Formel erklärt die Alkalibeständigkeit der Fluoresceine gegenüber den Fluoransalzen, welche letzteren bereits durch Wasser in das Lacton (Fluoran) verwandelt werden, besser.

	Aeridiniumreihe	Xanthoniumreihe	Thioxanthoniumreihe
Carbinolbase, farblos			
Carbinoläthyläther	140° 115°	159° 103°	106° 77°
Salze			
Lösungen der Salze	gelb	orange	roth
Chlorid (fest)	gelb	orange	roth
Bromid (fest)	orange	orangerot	dunkelrot
Jodid (fest)	schwarz	schwarz	schwarz
Cadmiumbromid- und Quecksilberbromid-Doppelsalze	gelb	roth	dunkelroth
Eisenchloriddoppelsalz	gelb	gelbbraun	dunkelroth
Tribromid	orange	roth	dunkelroth
Fluorescenz { in conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →      HNO <sub>3</sub> →      HCl	gelbgrün → →	gelbgrün → keine	gelbgrün " keine

Die Fluorescenzerscheinungen in der Xanthonreihe sind bekanntlich von Hewitt für die eine Hypothese einer besonderen Art von Tautomerie gebraucht worden. So fruchtbar dieselbe auch war, da sie eigentlich zur Entdeckung der tertiären Oxoniumbasen die erste Anregung gab, so will uns doch scheinen, dass die Thatsachen, die wir beobachtet haben, sich nicht ohne weiteres unter sie einreihen lassen. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, tritt die Fluorescenz in den drei Reihen nicht regelmässig<sup>1)</sup> auf.

### Experimenteller Theil.

#### Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Xanthon.

Xanthon, in heissem Benzol gelöst, wurde in einen Ueberschuss von ätherischem Phenylmagnesiumbromid eingetragen, eine Stunde gekocht, bis auf die Hälfte des Benzols abdestillirt und mit rauchender Salzsäure mehrere Male ausgeschüttelt, bis die zuerst tieforangefarbenen Auszüge nur noch wenig gefärbt sind. Aus der salzauren Lösung des Phenylxanthoniumchlorides fällt durch Abstumpfen bis zur schwach sauren Reaction unter Entfärbung das Carbinol rein und kristallinisch aus. Die Ausbeute beträgt 93 pCt. des in Reaction getretenen Xanthons. Weniger rein aber einfacher erhält man die Carbinolbase, wenn man alles Benzol verjagt und den Rückstand in Eisessig löst und mit Wasser fällt.

#### Phenyl-xanthenol.

(Carbinolform des Phenyl-xanthoniumhydroxyds.)

Es stellt einen in prachtvoll glänzenden, farblosen Prismen kry stallisirenden Körper dar vom Schmp. 158.5—159°. Es sublimirt unzersetzt<sup>2)</sup> und geht in geringer Menge auch mit Wasserdämpfen über. Am leichtesten ist es in Chloroform, leicht in Benzol löslich, während Petroläther es schwer löst.

<sup>1)</sup> Auch in concentrirter Schwefelsäure fehlt sie in einem Fall; so fluorescirt der Dimethyläther des Phenyleuxanthonums, das wir, von einem uns in freundlicher Weise von Graebe überlassenen Präparate ausgehend, dargestellt haben, mit Schwefelsäure nicht, ebenso wie der Dimethyläther des Euxanthons nicht fluorescirt. Demnach wäre die einzige Regel, die ausnahmslos Stich hält, folgende: »Die gelbgrüne Fluorescenz in concentrirter Schwefelsäure macht die Zugehörigkeit eines Körpers zu einer der drei Reihen wahrscheinlich, ohne dass die Abwesenheit der Fluorescenz dagegen spräche.«

<sup>2)</sup> Die entsprechende Acridinverbindung bildet beim Sublimiren Phenyl-acridin zurück. Mit Wasserdämpfen geht auch sie in geringen Mengen unzersetzt über.

0.2256 g Sbst., aus Benzol krystallisiert und bei 100° getrocknet: 0.6792 g CO<sub>2</sub>, 0.7049 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.18, H 5.14.

Gef. » 83.16, » 5.03.

Das Phenylxanthenol löst sich leicht in Eisessig mit hellgelber Farbe, die durch Zusatz von Mineralsäure tieforange wird. Es ist also in Eisessig zum grössten Theil in der Carbinolform enthalten. Verdünnte Mineralsäuren lösen es wenig mit hellgelber Farbe, concentrirte in bedeutenden Mengen unter Bildung der orangerothen Xanthoniumsalze.

Der Aethyläther des Phenyl-xanthenols entsteht ganz wie die Aether der Acridinreihe durch Krystallisation aus siedendem wasserfreiem Aethylalkohol oft flüssig, aber bald in terrassenförmig angeordneten Krystallen vom Schmp. 102—103° erstarrend. Qualitativ ist Alkohol leicht durch Bildung von Aethylacetat mit Essigsäureanhydrid nachzuweisen.

0.1234 g Sbst.: 0.0907 g AgJ.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 74.90. Gef. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 74.72.

Den Methyläther, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, erhält man ebenfalls durch Kochen mit dem entsprechenden Alkohol in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 96—97°.

Mit Säuren geben die Aether glatt die Xanthoniumsalze.

#### Salze des Phenyl-xanthoniums.

In Mineralsäuren löst sich die Carbinolbase mit orangerother Farbe. Versetzt man eine derartige Lösung auf einmal mit einer grossen Quantität Wasser, so wird die Farbe im ersten Moment nur entsprechend der Verdünnung schwächer, darauf kann man aber sehr schön ein allmähliches Verblasen der Farbe, das unter Umständen mehr als eine Minute dauern kann, wahrnehmen, und die Lösung ist unter Ausscheidung des Carbinols beinahe entfärbt; mithin besteht auch in halbprozentiger Salzsäure noch eine schwache Farbe, welche zeigt, dass auch hier noch etwas Xanthoniumsalz in Lösung bleibt.

Wie der Eine von uns früher bei den Phenylacridiniumsalzen angab, ist die Umlagerung des Phenylxanthoniumhydroxyds in die isomere, farblose Carbinolbase ein Process, der sich innerhalb des nicht ionisierten Xanthoniumhydroxydmoleküls abspielt. Die Phenylxanthoniumionen sind dieser Umlagerung direct nicht unterworfen. Die Wirkung des Wassers ist also hier auf die Hydrolyse der Phenylxanthoniumsalze zurückzuführen, d. h. auf den Umstand, dass in schwach sauren Lösungen neben dem nicht ionisierten Oxoniumsalz das nicht ionisierte Oxoniumhydroxyd auftritt und dieses die Umla-

gerung erleidet. Bei den quartären Ammoniumverbindungen dagegen ist Wasser nicht im Stande, die Salze zu hydrolysiren, und in der sauren Lösung ist kein Ammoniumhydroxyd vorhanden. Die Rückbildung der Salze und der Gleichgewichtszustand in der Lösung lassen sich im übrigen genau wie bei den Acridiniumverbindungen deuten.

Eine Erhöhung der Temperatur begünstigt die Oxoniumform; erwärmt man eine schwach salzsaure Lösung, die noch eine Trübung von ausgefällt Carbinol enthält, so geht alles in dunkler gefärbte Lösung über. In einer eisessigsauren Lösung kann man durch Steigerung der Farbe beim Erwärmen die Abhängigkeit des Gleichgewichts zwischen Oxo-nium- und Carbinol-Form von der Temperatur mit dem Auge verfolgen.

Verdunstet man die sauren Lösungen der Xanthoniumsalze, so erhält man die orangerothen Krystalle der Salze, die aber leicht durch Carbinolbase verunreinigt sind. Reiner erhält man sie durch Einleiten von gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren in eine Lösung der Carbinolbasis von Eisessig oder Chloroform krystallisiert; doch ist auch hier die Entfernung des sich bildenden Wassers nicht sehr bequem, da diese Salze beim Erwärmen eine Veränderung erleiden. Das schwer lösliche Jodid erhält man ferner durch Versetzen der Carbinolbase in Essigsäure oder Salzsäure mit Jodkalium in grün schimmernden, schwarzen Nadeln, die sich in Chloroform rothviolet lösen.

Wir beabsichtigen, die Einwirkung der Wärme auf diese Salze näher zu studireu, um zu sehen, ob nicht dabei die farblosen Carbinolchloride (nach Baeyer's Nomenclatur) entstehen.

Viel beständiger und zur Analyse geeigneter sind die Doppel-salze des Phenyl-xanthoniums.

Das Eisenchloriddoppelsalz fällt aus den Chloridlösungen auf Zusatz von festem Eisenchlorid aus und kann aus heissem, salzsäurehaltigem Eisessig in glänzenden, rothbraunen Schuppen krystallisiert werden, die nach vorausgegangener Bräunung bei  $174^{\circ}$  zu schmelzen beginnen.

0.4768 g Sbst. (bei  $105^{\circ}$  getrocknet): 0.3267 g  $\text{CO}_2$ , 0.0473 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{OCl}_2\text{FeCl}_3$ . Ber. C 50.73, H 2.88.

Gef. » 50.39, » 2.99.

Das Quecksilbersalz wird auf ähnliche Weise gewonnen. Es krystallisiert in grossen, rothen Prismen, die bei  $220^{\circ}$  dunkel werden und bei  $230^{\circ}$  zu schmelzen beginnen; bei  $235^{\circ}$  tritt unter Gasentwickelung Zersetzung ein.

0.0930 g Sbst. (bei  $110^{\circ}$  getrocknet): 0.0386 g  $\text{HgS}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{OCl}_2\text{HgCl}_2$ . Ber. Hg 35.53. Gef. Hg 35.78.

Das Cadmiumbromiddoppelsalz krystallisiert aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig in purpurrothen Platten. Das Golddoppel-salz krystallisiert in goldgelben Nadeln.

Alle diese Doppelsalze sind luftbeständig. Durch Wasser werden sie langsam in der Kälte, schnell in der Wärme unter Abscheidung des Carbinols zersetzt, was zur Reindarstellung der Base benutzt werden kann.



Aus allen Lösungen, die durch ihre orange Farbe die Gegenwart von Xanthoniumsalzen verrathen, wird durch Bromwasser das Tribromid in Form eines rothen Niederschlages gefällt. Man erhält es leicht rein, wenn man Chloroform- oder Eisessig-Lösungen von Oxo-niumbromid mit Bromlösungen in der Wärme zusammenbringt. Es krystallisiert in rothen, glänzenden Schuppen beim Erkalten aus und wird auf dem Thonteller neben Aetzkali getrocknet. Nach vorausgegangener Bräunung schmilzt es bei 168—170° unter Gasentwickelung. Es ist luftbeständig und verliert auch nach 48 Stunden nicht an Gewicht. Zur Analyse wurde mit schwefliger Säure und Ammoniak bis zur Entfärbung digerirt. Der Carbinol scheidet sich quantitativ und krystallisiert aus; im Filtrat wurde das Brom bestimmt.

0.1000 g Sbst.: 0.1128 g Ag Br.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{OBr}_3$ . Ber. Ag 48.27. Gef. Ag 48.00.

Das Perjodid des Phenylxanthonums wurde in derselben Weise wie das Tribromid gewonnen und scheidet sich in glänzenden schwarzen Nadeln aus, die sich in Chloroform und Eisessig mit tief-violetter Farbe lösen.

#### Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Thioxanthon, ausgeführt von C. Wittmann.

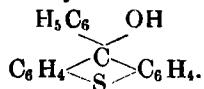
Diese Reaction verläuft wie beim Xanthon. Die benzolische Lösung der Magnesiumverbindung des Phenylthioxanthenols ist nach vollendeter Einwirkung kaum gefärbt und klar; nur beim Abdestilliren des Benzols tritt Ausscheidung eines rothen Phenylthioxanthoniumsalzes ein, das gut das Bromid sein könnte<sup>1)</sup>). Zur Reinigung zogen wir stets den Umweg über das schwer lösliche Eisendoppelsalz vor, das mit Wasser zerlegt wurde.



Sowohl in der Acridinium- als in der Xanthonium-Reihe ist Entsprechendes beobachtet worden.

### Phenyl-thioxanthenol.

(Carbinolform des Phenyl-thioxanthoniumhydroxyds.)



Dieser Körper scheidet sich aus seinen benzolischen, mit Petroläther versetzten Lösungen in Form von compacten Drusen vom Schmp. 105—106° ab. Er ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als die entsprechenden Carbinole der beiden anderen Reihen; er sublimirt unzersetzt. In Eisessig löst er sich mit schön rother Farbe, die durch Zusatz von Mineralsäuren gelber und dunkler wird. Mit Säuren giebt das Thioxanthenol die prachtvollen Farbenreactionen der Phenylthioxanthoniumsalze.

0.1022 g Sbst.: 0.2956 g CO<sub>2</sub>, 0.0457 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>OS. Ber. C 78.57, H 4.86.

Gef. » 78.88, » 5.02.

### Aethyläther des Phenyl-thioxanthenols.

In derselben Weise wie die Carbinoläther in den analogen Reihen dargestellt, ist er ein in derben Kernen krystallisirender, leicht löslicher Körper vom Schmp. 76—77°. Es begünstigt also hier der Schwefel die Alkoholbindung, die unter diesen Umständen beim Triphenylcarbinol nicht eintritt, wie der Sauerstoff und die Imido-gruppe dies gethan haben.

### Phenyl-thioxanthoniumsalze.

Diese Thioniumsalze sind durch ihre schöne Färbung ausgezeichnet, die in verdünnten Lösungen ein Dunkelroth mit einem Stich in's Bläuliche in dünner Schicht darstellt, in concentrirter mit einem Stich in's Röthliche; in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt die rothe Lösung leuchtend gelb. Die Färbungen übertreffen an Kraft bei weitem die der Acridinium- und Xanthonium-Reihe. Das Phenylthioxanthonium ist als mächtiger Chromophor zu betrachten. Es scheint, dass die Thioniumsalze stärkere basische Eigenschaften besitzen, als die Oxoniumsalze in dieser Reihe, dass also die Carbinolform in den Lösungen weniger begünstigt ist. Im übrigen sind die Eigenschaften denen der Oxoniumsalze so ähnlich, dass man, soweit in der Tabelle kein Unterschied angegeben, die Beschreibung der Oxoniumsalze auch auf die schwefelhaltigen Derivate beziehen kann.

Das Eisenchloriddoppelsalz, das schwer löslich ist und selbst aus verdünnten Thioxanthoniumlösungen ausfällt, krystallisiert in salzsäurehaltigem Eisessig in dunkelrothen Nadeln vom Schmp. 169°.

Es lässt sich leicht erwärmen, ohne ein Sublimat zu geben. Wasser zersetzt es unter Bildung des Carbinols.

0.1619 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1973 g AgCl nach der Kalkmethode. — 0.2013 g Sbst.: 0.3569 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>SCl.FeCl<sub>3</sub>. Ber. C 48.47, H 2.76, Cl 30.15.  
Gef. » 48.34, » 3.05, » 30.46.

Das Cadmiumbromiddoppelsalz krystallisiert in dunkelrothen breiten Nadeln, das Quecksilberchloridsalz in ebenso gefärbten Prismen.

Das Tribromid krystallisiert sehr leicht in dunkelrothen Nadeln vom Schmp. ca. 180°.

Wir dehnen die Untersuchung auf Oxy- und Amido-Derivate der beschriebenen Körper aus. Die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid führt zu den quartären und tertiären Salzen, deren Basen in Form von Benzyliden-Dihydroacridin und -Xanthen auftreten, und im ersten Falle mit der von Decker und Hock<sup>1)</sup> aus den Benzyl-Acridinhalogenalkylaten gewonnenen identisch ist, worüber wir demnächst berichten werden. Mit Methylmagnesiumjodid entsteht Methylxanthoniumjodid u. s. w.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 442. H. Decker: Ionisation von Chromophoren.

(Eingegangen am 16. Juli 1904.)

Auf dem Gebiete der anorganischen Chemie ist eine Anzahl von Elementen bekannt, deren Jodide stärker und lebhafte gefärbt sind als die Bromide und diese ihrerseits als die Chloride. Ist das Halogenid ein wasserlösliches, ionisirbares Salz, so müssen die Lösungen bei genügender Verdünnung, da die Jod- und Brom-Ionen nicht gefärbt sind, die Farbe des Metallions haben und farblos sein, wenn dieses nicht gefärbt ist. In letzterem Falle lässt sich die Menge des nicht ionisierten Salzes bei jeder Verdünnung und Temperatur in der Lösung colorimetrisch bestimmen. Es wäre eine dankbare Aufgabe, die zahlreichen bekannten Fälle, wo gefärbte anorganische Jodide und Bromide in Wasser farblose oder schwächer gefärbte Lösungen geben, von diesem Gesichtspunkte aus zu ordnen und durch Stichproben nach einer der bekannten Methoden zur Bestimmung des Dissociationsgrades zu kontrolliren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1564 [1904].