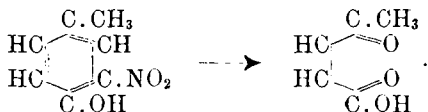
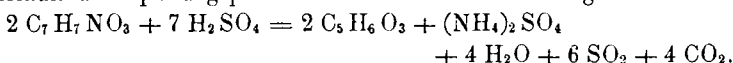


Die Spaltung des *o*-Nitro-*p*-kresols würde demnach folgendermaßen verlaufen:



Da bei der Reaktion die Entwicklung von Schwefligsäure und Kohlensäure, sowie die Bildung von Ammoniak konstatiert wurde, so verläuft der Spaltungsprozeß wohl nach der Gleichung:



Nach Beendigung unserer Versuche werden wir ausführlich berichten.

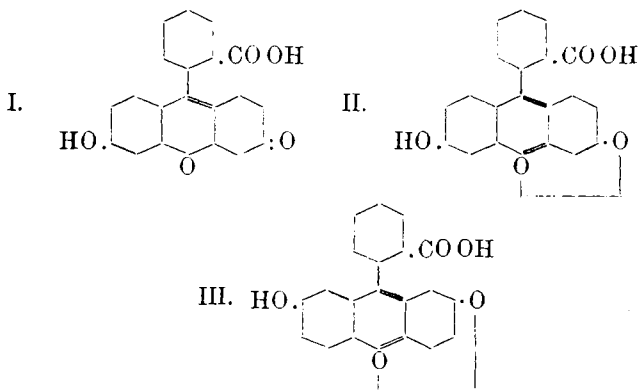
München, Chemisch-technisches Laboratorium der Technischen Hochschule, 5. Februar 1909.

87. Walter Kropp und H. Decker: Zur Konstitution der Fluoresceine und Hydrochinonphthalein-Farbstoffe.

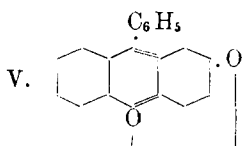
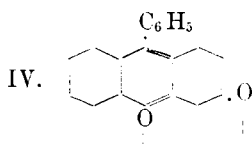
[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Februar 1909.)

Für das Fluorescein wird neben der alten parachinoiden Formel (I) eine neue orthochinoide von einem Oxoniumphenolbetain sich ableitende (II) gebraucht. Für die Alkalisalze des Hydrochinonphthaleins ist eine analoge orthochinoide Phenolbetainformel (III) aufgestellt worden, die bis jetzt die einzige plausible Erklärung für ihre Farbigkeit gibt. Eine parachinoide Formel läßt sich für Hydrochinonphthalein natürlich nicht konstruieren.



Die neuen orthochinoiden Formeln haben den Vorzug, die farbigen Fluorescein- und Hydrochinonphthalein-Derivate einheitlich zusammenzufassen und sie als innere Xanthyliumsalze erscheinen zu lassen. Phenylxanthyliumsalze sind aber in Form der mineralsauren, rotgefärbten und gelbgrün fluorescierenden Salze der Fluoresceine, Hydrochinonphthaleine und des Florans in genügender Anzahl teilweise seit langem ¹⁾ bekannt und mit Sicherheit als Derivate der gleiche Farberscheinungen aufweisenden, in neuerer Zeit ²⁾ synthetisch gewonnenen einfachsten Grundsubstanz in ihrer Konstitution festgelegt. Der eine von uns, trotzdem er seit 1904 für die Diskussion der Oxoniumformeln II und III eingetreten ist, hat mit ihrer Einführung bis zur Darstellung der einfachsten, ihnen zu grunde liegenden Phenolbetaine IV und V abwarten zu müssen geglaubt. Wie seinerzeit Decker und von Fellenberg ³⁾ angegeben haben, sind zu diesem Zwecke einige Gramm sowohl von 2-Methoxyl-, als auch vom 3-Methoxyl-phenylxanthyliumferriochlorid (Resorcin- bzw. Hydrochinon-Abkömmling) auf ziemlich umständlichem Wege dargestellt worden, deren Verseifung jene interessanten Verbindungen (IV und V) geben sollte.



Es ist damals nur zu einem vorläufigen Versuche der Verseifung des Resorcin-Abkömmlings gekommen. Unterdessen hat Kehrman ⁴⁾, von den gleichen Überlegungen geleitet, auf anderem Wege das gesuchte Mutterchromogen des Fluoresceins, das »Phenylfluoron«, dargestellt und uns die Mühe der Weiterarbeit in dieser Richtung erspart. Aus der Beschreibung und den Farbenreaktionen des Phenylfluorons geht zwar hervor, daß dies derselbe Körper ist, den Decker und von Fellenberg beobachtet haben; was aber die ihm von Kehrman zugeschriebene orthochinoide Formel (IV) anbetrifft, so müssen wir gestehen, daß keine Tatsache bekannt geworden ist, welche der

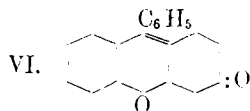
¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **7**, 1211 [1874].

²⁾ Diese Berichte **37**, 2932 [1904].

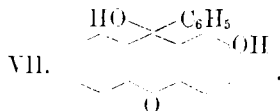
³⁾ Ann. d. Chem. **356**, 312. Beim Niederschreiben der Versuche ist in jener Abhandlung eine bedauerliche Verwechslung der Formelbilder für die beiden vom Hydrochinon und Resorcin derivierenden isomeren Reihen untergelaufen. Die beiden aufgelösten Formeln für die Methoxylxanthylium-eisendoppelsalze müssen gegenseitig ihren Platz wechseln.

⁴⁾ Diese Berichte **41**, 3441 [1908].

Oxoniumformel (IV) den Vorzug vor der parachinoiden (VI) geben könnte.



farbig, Muttersubstanz des
Fluoresceins usw.



farblos, Muttersubstanz des
Hydrochinonphthaleins.

Im Gegenteil spricht die geringe Löslichkeit in Wasser und die leichte Löslichkeit in Äther und Benzol eher für letztere. Eine bestimmte Entscheidung läßt sich jedoch hier nicht treffen. Den Knotenpunkt der Frage bildet eben der Versuch der Darstellung des isomeren Betains des Oxyphenylxanthylum (V), dessen Resultate uns auch früher fehlten, um in der Frage Stellung zu nehmen.

Es zeigte sich nun, daß aus dem durch Verseifung des Methoxylxanthylumsalzes der Hydrochinonreihe erhaltenen Oxysalzes beim Neutralisieren ein isomeres, farbiges Phenylfluoron (V) überhaupt nicht entsteht, sondern daß sich unerwarteter Weise als einziges Reaktionsprodukt die um ein Wassermolekül reichere, farblose Carbinolbase, das 3-Oxy-phenylxanthenol (VII), bildet. Zwischen dem Verhalten der beiden Oxy-xanthylumreihen besteht demnach ein prinzipieller Unterschied, den wir nur so deuten können, daß im ersten Falle der parachinoide Körper VI entsteht, im zweiten Falle aber ein Carbinol (VII), und zwar deshalb, weil hier offenbar metachinoide Verbindungen ebenso wenig wie Oxoniumphenolbetaine existenzfähig sind¹⁾. Wir halten nun aber auch bis auf weiteres den Gebrauch der Oxoniumphenolbetainformeln überhaupt, also sowohl in der Xanthylum-, als auch in der Azoxoniumreihe ebenso wenig angebracht, wie in der Phenopyryliumreihe, wo die von Decker und von Fellenberg aufgestellte Formel für die Bülow-schen Farbstoffe ihre Berechtigung verliert²⁾, so lange ein Oxoniumphenolbetain nicht in einem einfachen, unzweideutigen Falle dargestellt ist. Für das Fluorescein muß die alte Formel beibehalten werden,

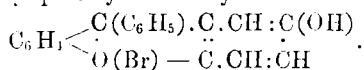
¹⁾ Aus dem gleichen Grunde ist das freie Fluorescein farbig, Hydrochinonphthalein farblos.

²⁾ Decker und Würsch, diese Berichte **39**, 2654 [1906] sind beim Isorosindon für die orthochinoide Formel eingetreten. Heute erscheint uns auch hier die parachinoide wahrscheinlicher, wie auch für die analogen Farbstoffe der Phenazonium- und Phenazoxoniumreihe. Die Versuche von Decker und Würsch müssen so gedeutet werden, daß Phenylmagnesiumbromid sich primär unter Bildung eines Salzes der Oxyazoniumform anlagert und die Grignardsche Reaktion infolgedessen nicht eintreten kann.

für die Alkalisalze des Hydrochinonphthaleins ist aber die einzige Formel, die ihre Farbigkeit erklärt, nicht mehr aufrecht zu erhalten. Auch wenn man notgedrungen die Hypothese aufstellen würde, die Bildung der Alkalisalze erhöhe die positiven Eigenschaften des Moleküls so weit, daß dennoch die bei der Stammsubstanz nicht zu beobachtende Phenolbetainbildung eintreten oder Metachinoide sich bilden, so würde man sich in beiden Fällen auf unsicheren Boden begeben.

Experimentelles.

Oxy-phenyl-xanthylumbromid,



1.5 g Methoxyl-phenyl-xanthenol vom Schmp. 133°¹⁾ werden in 5—6 ccm 48-prozentiger Bromwasserstoffsäure gelöst. Die rote Lösung erhitzt man im Einschlußrohr, aus dem die Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, 3 Stunden auf 120°. Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit von schönen, dunkelroten Krystallen erfüllt. Man filtriert durch Nitrocellulose und wäscht mit etwas 48-prozentiger Bromwasserstoffsäure nach. Die Krystalle werden auf Ton abgepreßt und schließlich über Ätznatron getrocknet. Längliche Platten, meist zentrisch verwachsen. Beim Erwärmen färben sie sich dunkler und schmelzen unter Zersetzung unscharf über 300°.

So wurden 1.5 g erhalten; aus der Mutterlauge ließ sich noch eine kleine Menge gewinnen, so daß die Ausbeute ca. 90 % der Theorie betrug.

Für die Analyse wurde im Vakuum über Natronkalk bis zur Konstanz getrocknet.

0.0780 g Sbst.: 0.1839 g CO₂, 0.0267 g H₂O. — 0.2104 g Sbst.: 0.1116 g AgBr.

C₁₉H₁₃O₂Br (353.06). Ber. C 64.57, H 3.71, Br 22.65.

Gef. » 64.30, » 3.83, » 22.57.

In Benzol, Essigester und Äther ist die Substanz unlöslich. Dagegen wird sie von Chloroform mit schön roter Farbe aufgenommen und daraus durch Ligroin krystallinisch gefällt. In Eisessig löst sie sich gleichfalls. Zusatz von Wasser bewirkt eine teilweise Entfärbung und Fällung der Carbinolbase; unter sofortiger vollständiger Entfärbung wird letztere durch noch so verdünnte Lösungen von Natriumcarbonat und -acetat gefällt; dagegen ruft ein Überschuß von Alkali eine Entfärbung, aber keine Fällung hervor. Um die Grenze der Säurekonzentration, bei der die Farbe der wäßrigen Lösungen

¹⁾ Ann. d. Chem. **356**, 312 [1907].

verschwindet, festzustellen, werden einige Milligramme des roten Bromids in 20 ccm 0.1-prozentiger Salzsäure in der Kälte gelöst. Die Farbe der Lösung ist ein Himbeerrot, die Fluorescenz rosenfarbig-gelb. Beim Verdünnen auf 0.01 % Salzsäure wird die Lösung zum größten Teil entfärbt, es bleibt aber noch ein deutlicher Rest von Farbe und eine sehr deutliche Fluorescenz; erst mit einer Verdünnung von 0.001 % ist man an die Grenze des Wahrnehmbaren gelangt.

Schweilige Säure bewirkt in konzentrierten Bromidlösungen Entfärbung, und es fällt ein krystallinischer, farbloser Körper aus. Sehr bemerkenswert ist das Verhalten der farblosen Lösung, die beim Erwärmen sich rot färbt, beim Abkühlen wieder entfärbt¹⁾.

Oxy-phenyl-xanthenol (Formel VII).

1 g des Bromids wird mit 3 ccm 15-prozentiger Natronlauge und 45 ccm Wasser eben auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt vollständige Lösung und Entfärbung ein. Man leitet in der Kälte Kohlensäure in die Flüssigkeit und äthert die gefällte, weiße Base aus. Die ätherische Lösung trocknet man über Natriumsulfat und verdampft. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt.

0.1943 g (bei 70° im Vakuum über P_2O_5 bis zur Konstanz getrocknete)
 Stbst.: 0.5602 g CO_2 , 0.0873 g H_2O .

$C_{19}H_{14}O_3$ (290.11). Ber. C 78.59, H 4.86.

Gef. » 78.63, » 5.03.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester, Alkohol und Äther. Schwer löslich in Ligroin. In Wasser ist sie in der Wärme merkbar löslich. Sie wird von verdünnter Natronlauge aufgenommen und beim Abstumpfen des Alkalis mit Essigsäure oder Kohlensäure wieder gefällt; ebenso mit Salzsäure, doch bewirkt hier jeder Überschuß eine Lösung unter Rotfärbung. Die alkalische Lösung ist vollständig farblos. Setzt man noch weiter konzentrierte Natronlauge zu, so entsteht eine krystallinische Fällung des Natriumsalzes. In sehr starkem Ammoniak löst sich die Base in der Kälte auf, in verdünntem nur wenig.

¹⁾ Die Beständigkeit dieses Oxoniumsalzes in so schwach säurehaltigen Lösungen ist zum Teil auf die durch Eintritt einer Oxygruppe erhöhte Basizität zurückzuführen, zum Teil darauf, daß infolge der Löslichkeit der Carbinolbase in Wasser dieselbe nicht sofort ausgefällt wird und ein für die Oxoniumform günstiges Gleichgewicht entsteht. Es ist anzunehmen, daß durch weitere Einführung von Oxygruppen die Beständigkeit und Basizität der Salze wächst.

Aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin krystallisiert die Substanz in rhombischen, farblosen Prismen, die vielfach verwachsen sind. Sie schmilzt bei ganz raschem Erhitzen bei 158—160° (korr.) unter Gasentwicklung zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, der ein kaum merkbarer grüngelber Stich zukommt, und die sich glatt in Säuren wieder zu den roten Oxoniumsalzen löst.

Dieses Verhalten wird näher untersucht; ebenso die schön krystallisierenden Salze und Doppelsalze, die dem beschriebenen Bromid entsprechen. Wir haben davon dargestellt:

Das Chlorid, rote, meist längliche Platten, die zu Rosetten verwachsen sind; in kalter, konzentrierter Salzsäure schwer, in heißer, verdünnter leicht löslich.

Das Jodid fällt aus den Lösungen der anderen Salze mittels Jodkalium aus und ist in der einen Überschuß des letzteren enthaltenden Lösung unlöslich; es bildet schwarzrote, zentrisch verwachsene, langgestreckte Platten, die wie Nadeln aussehen.

Das Platinat: große, dunkelrote langgestreckte Nadeln, zentrisch verwachsen. Das Ferriehlorid: dunkelrote Krystalle vom Schmp. 193—194° (korr.).

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf die anderen Oxyderivate des Phenylxanthyliums ausgedehnt.

Isomeres Oxy-phenyl-xanthylum-chlorid und Phenylfluoron (Formel VI).

Durch Erhitzen des isomeren Methoxyl(3)-phenylxanthylumchlorids der Resorcinreihe (s. a. a. O.) mit Salzsäure im Rohr auf 170° entsteht eine rote, gelb fluorescierende Lösung des in der Überschrift genannten Salzes, die sich in der Nuance wenig von der des oben beschriebenen Isomeren unterscheidet. Ganz verschieden ist aber das Verhalten gegen Alkalilaugen: es tritt nicht Entfärbung, sondern Umschlag der Farbe nach gelb ein, und ein ebenso gefärbter Niederschlag fällt aus, der von Benzol und Äther zu einer gelben, grünlichgelb fluorescierenden Lösung aufgenommen wird; in Natronlauge ist er unlöslich. In Säuren löst er sich wieder zu den roten Oxoniumsalzen. Die Menge des Körpers war zur weiteren Untersuchung zu gering, doch stimmen alle Beobachtungen auf das Phenylfluoron. Wir fügen noch hinzu, daß in alkoholischer Natronlauge die Verbindung beim Anwärmen die Farbe verliert, offenbar infolge der Bildung von Carbinol resp. dessen Äthyläther; mit Säuren entstehen wieder die roten Oxoniumsalze. Ein Phenolbetain sollte in Wasser löslich sein und sich daraus nicht durch Äther oder Benzol ausschütteln lassen. Vor allen Dingen aber sollte es viel intensiver, oder wenigstens ebenso stark farbig sein, wie die Oxoniumsalze. Das orangegebe

Phenylfluoron ist aber viel schwächer farbig als die roten zugehörigen Salze.

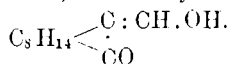
Es liegt diesem Körper, wie allen Phenolphthaleinen und Fluoresceinen als Chromogen das Fuchson zugrunde. Damit stimmt die Beobachtung von R. Meyer über die Übereinstimmung der Spektralkurven von Fluoresceinen und Phthaleinen. Seine Farbe entspricht der, die man von einem »Fuchson-oxyd« erwarten sollte.

88. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weiterer Abbau des Eksantalals; Enolisierung der Aldehyde durch Überführung in die zugehörigen ungesättigten Ester; über *enol*-Phenylacetaldehyd-monoacetat.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Februar 1909; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß sich Ketone und Aldehyde in die Enolform umwandeln lassen, resp. in der Enolform reagieren. Wir kennen demnach sowohl Ketone und Aldehyde in freiem Zustande in dieser Form, wonach das Sauerstoffatom doppelt gebunden auftritt, als auch in der tautomeren Enolform, wo der zweiwertig an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff eine Valenz vom Kohlenstoffatom abtrennt und sie mit Wasserstoff absättigt, also in die Hydroxyform übergeht; alsdann muß ein ungesättigter Alkohol entstehen. Die Enolform der Ketone stellt demnach ungesättigte, tertiäre Alkohole, die Enolform der Aldehyde ungesättigte sekundäre Alkohole dar; die Enolformen der Aldehyde lassen sich auch als substituierte Vinylalkohole auffassen. In freiem Zustande jedoch sind die Enolformen der Ketone und Aldehyde immerhin selten; ich zeigte, daß der Buccocampher, $C_{10}H_{16}O_2$, ein derartiges Keto-Enol ist, also gleichzeitig ein Keton und ungesättigter tertiärer Alkohol. Als klassisches Beispiel für die Aldehyde in Enolform werden immer die Oxymethylenverbindungen Claisens angesehen, z. B. Oxymethylen-campher



Häufiger sind Derivate der Enolform der Ketone bekannt; ich erinnere an die Arbeiten v. Pechmanns, an die Ester der Enolform der cyclischen Ketone, z. B. des Buccocampfers, des Menthons¹⁾ usw. Ich erhielt s. Zt. die Ester des Buccocampfers durch Kochen

¹⁾ Vergl. Mannich und Hänen, diese Berichte **41**, 564 [1908].