

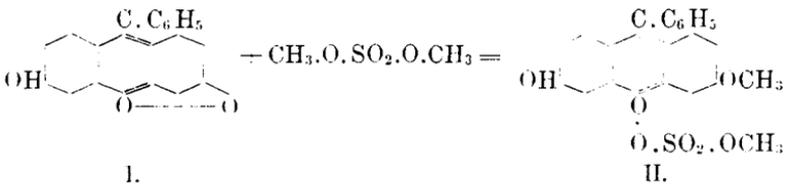
130. F. Kehrman und O. Dengler: Über stark basische, Neutralsalze bildende, stickstofffreie Oxoniumverbindungen und die Konstitution des Fluoresceins.

II. vorläufige Mitteilung über Carboxonium-Farbstoffe¹⁾.

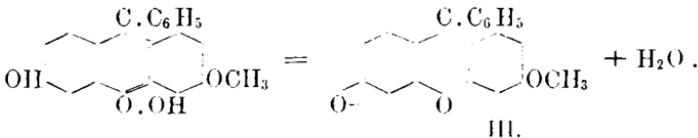
(Eingegangen am 20. Februar 1909.)

I. Über die Einwirkung des Methylsulfats auf Resorcinbenzein.

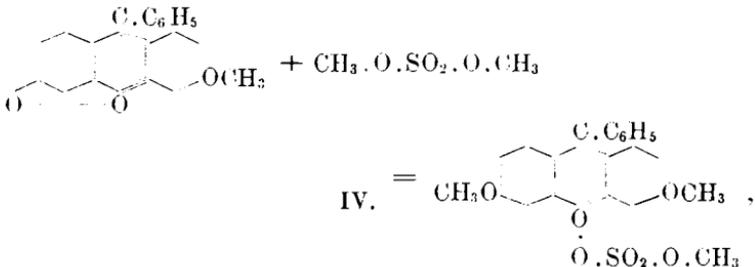
Reines, trocknes Resorcinbenzein addiert in Nitrobenzollösung bei 150° 1 Molekül Methylsulfat, entsprechend folgender Gleichung:



Das entstehende Salz der Methylschwefelsäure löst sich in Wasser unter starker partieller Hydrolyse. Durch Zusatz von Ammoniak oder Alkalien wird die Base völlig in Freiheit gesetzt, verwandelt sich aber dabei spontan in das zugehörige Phenolbetain, das 3-Methoxy-9-phenyl-fluoron:



Letzteres addiert nun seinerseits in Nitrobenzollösung glatt ein neues Molekül Methylsulfat unter Sprengung der Brückenbindung nach folgendem Schema:



indem das methylschwefelsaure Salz des 3.6-Dimethoxy-9-phenyl-xanthyliums entsteht. Dieses ist in kaltem Wasser spielend

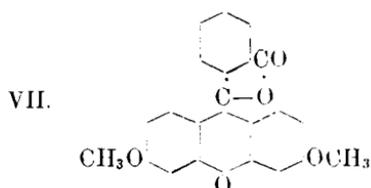
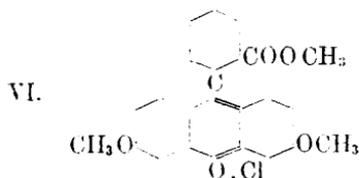
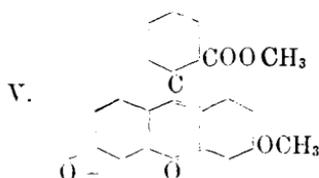
¹⁾ I. Mitteilung: diese Berichte 41, 3440 [1908].

leicht fast ohne Hydrolyse klar mit intensiv gelber Farbe löslich. Durch Aussalzen mit Natriumnitrat und mit Chlornatrium erhält man leicht die entsprechenden Salze, das Nitrat und das Chlorid, welche ebenfalls in Wasser leicht löslich sind. Platindoppelsalz, Jodid und Aurochlorat sind dagegen fast unlösliche, krystallinische Niederschläge. Zusatz von Ammoniak oder Alkalicarbonaten bewirkt rasche, aber nicht momentane Entfärbung der gelben, wäßrigen Lösung unter Ausscheidung des farblosen Carbinols. Das Bichromat ist in Wasser beträchtlich löslich.

II. Einwirkung von Methylsulfat auf Fluorescein-methylester.

Mitbearbeitet von Karl Scheunert.

Fluorescein-methylester¹⁾ verhält sich gegenüber Methylsulfat dem Resorcinbenzein ganz ähnlich. Man erhält nach einander die beiden folgenden Verbindungen (Formel V und VI).



Von diesen ist die erste noch ziemlich schwach basisch. Das goldgelbe Chlorid des dreifach methylierten Fluoresceins dagegen (Formel VI) ist in Wasser spielend leicht ohne Hydrolyse löslich. Die Lösung schmeckt bitter und wird durch Carbonate in der Kälte nicht sofort gefällt. Erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen entsteht eine milchweiße Trübung und schließlich ein weißer Niederschlag, indem unter Verseifung des Esters 3.6-Dimethoxy-fluoran (Formel VII) gebildet wird. Letztere Substanz, die sich übrigens immer in gewisser Menge neben dem Salz des chinoiden Derivats (Formel V) bei der Einwirkung von Methylsulfat auf Fluoresceinmethylester bildet, kann nach dem Verfahren von

¹⁾ Feuerstein und Wallach, diese Berichte **34**, 2641 [1901].

Green¹⁾ durch Esterifizierung mit Methylalkohol und Salzsäure, anscheinend nicht aber mittels trockenem Methylsulfat in Nitrobenzol-lösung, in das leicht lösliche, wasserbeständige Chlorid des dreifach methylierten Fluoresceins verwandelt werden.

Green und King²⁾ haben übrigens, wie bei dieser Gelegenheit zu erwähnen ist, aus dem lactoiden Dimethyläther des Hydrochinon-phthaleins, dem 2.7-Dimethoxy-fluoran, ein Isomeres des zuletzt erwähnten wasserbeständigen Chlorids in Form des Chlorzinkdoppelsalzes dargestellt. Nach der l. c. gegebenen Beschreibung scheint der Körper schwächer basisch, aber immerhin ziemlich wasserbeständig zu sein, jedoch durch Alkalien sofort gefällt zu werden. Die Reindarstellung eines einfachen Salzes, etwa des Nitrats, wäre zwecksgenauerer Untersuchung des Beständigkeitsgrades hier von Interesse. Wir möchten fast an eine größere Beständigkeit auch gegen kalte Alkalicarbonate glauben.

Wir möchten schließlich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß, wenn sich auch die zuerst von Nietzki und Schroeter³⁾, später auch von Richard Meyer⁴⁾ verteidigten Parachinon-Formeln der farbigen Fluoresceinderivate schließlich nicht bestätigt haben, es doch das unbestrittene und bleibende Verdienst des letztgenannten Forschers ist, zuerst die Beziehung des Fluoresceins zu dem von ihm Fluoran genannten Phenolphthaleinanhydrid v. Baeyers richtig gedeutet und durch die Festlegung der Stellung der Hydroxyle im Fluorescein den Grund zu der erst jetzt erfolgten völligen Aufklärung der Natur dieses Körpers gelegt zu haben.

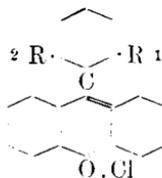
Sehr interessant ist die Tatsache, daß durch die Einführung des esterifizierten Carboxyls in das Molekül des Resorcinbenzeindimethyläthers, dessen Basizität bedeutend erhöht wird, während die Gegenwart des freien Carboxyls an derselben Stelle die Basizität sehr erheblich abschwächt. Es scheint kaum zweifelhaft, daß hier sterische Verhältnisse in Betracht kommen. Das Carbalkoxyl wirkt wegen seiner Stellung deswegen stabilisierend auf die Oxoniumform, weil es die Umlagerung in die Carbinolform sterisch behindert, während umgekehrt das freie Carboxyl wegen der Lactonbildung die Umlagerung in die Carbinolform begünstigt. Es ist ferner kaum zweifelhaft, daß ein solcher stabilisierender Einfluß der Carbalkoxyl-Gruppe

¹⁾ A. G. Green und P. E. King, diese Berichte **39**, 2365 [1906]: **40**, 3724 [1907]: **41**, 3434 [1908].

²⁾ Diese Berichte **40**, 3733 [1907]. ³⁾ Diese Berichte **28**, 44 [1895].

⁴⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **24**, 468 [1897]; diese Berichte **26**, 2969 [1903]: **38**, 1323 [1905]: **40**, 3604 [1907]: **41**, 2446 [1908].

auch in vielen analogen Verbindungen zu konstatieren sein wird, und daß auch andere indifferente Substituenten an gleicher Stelle ähnlich wirken werden. So sollten beispielsweise Oxoniumsalze der folgenden allgemeinen Formel



nur schwierig oder vielleicht überhaupt nicht zur Umlagerung in die Carbinolform befähigt sein, so daß man hier hoffen könnte, die freien Oxoniumbasen zu fassen.

Experimenteller Teil.

Kapitel I.

Einwirkung von Methylsulfat auf Resorcin-benzein.

Resorcinbenzein, welches nach dem Verfahren von O. Doebner¹⁾ aus Benzotrichlorid und Resorcin dargestellt ist, läßt sich nach den bisher vorliegenden Angaben kaum völlig reinigen. Es entstehen in der Schmelze beträchtliche Mengen dunkelfarbiger Nebenprodukte, die auch wiederholt umkrystallisierten Präparaten hartnäckig anhaften und die Krystalle anfärben. Nach folgendem Verfahren ist es gelungen, den Körper ganz rein zu erhalten.

Nach dem Abblasen der Schmelze mit Wasserdampf wird das Ungelöste in heißem verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Essigsäure heiß gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet, mit Alkohol zum dünnen Brei angeschlämmt, nach $\frac{1}{2}$ Stunde abgesaugt und mit etwas kaltem Alkohol gewaschen. Je 20 g des gut abgesaugten Rohprodukts werden dann in 100—150 ccm Alkohol suspendiert, zum Sieden erhitzt und unter Umschwenken des Kolbeninhalts 10—15 ccm reine rauchende Salzsäure hinzugefügt. Es tritt fast sofort Lösung ein, und gleich darauf erstarrt die ganze Masse zu einem Brei des Chlorhydrats. Man kühlt ab, saugt ab und wäscht mit einem Gemisch von Salzsäure und Alkohol nach. Das Salz wird in siedendem Alkohol von 80—90% gelöst und nochmals durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur Abscheidung gebracht. Schließlich löst man wieder in verdünntem heißem Ammoniak, fällt heiß mit verdünnter Essigsäure, filtriert, trocknet und krystallisiert, falls man analysenreines Material benötigt, aus einem siedenden Gemisch von Alkohol und Benzol oder aus heißem Nitrobenzol um. Zu den nachstehend beschriebenen Operationen ist das letzte Umkrystallisieren nicht notwendig.

¹⁾ Ann. d. Chem. **217**, 234 [1883].

Man erkennt die Reinheit des Resorcin-benzeins daran, daß seine alkoholische Suspension auf Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure rein goldgelb wird und rein gelbe Krystalle des Chlorhydrats ausscheidet. Sind letztere rötlich oder bräunlich gefärbt, so ist das Produkt nicht völlig rein. Die reine Base bildet ziegelrote Krystalle, welche bei 333° schmelzen; die konzentrierten alkalischen Lösungen sind orangerot, reflektieren blau und fluorescieren fast nicht, die verdünnteren sind in dicker Schicht bei durchfallendem Licht gelb, in dünner Schicht rosarot und fluorescieren, ähnlich wie Fluorescein, aber etwas schwächer, grün. Die Analyse des bei 140° getrockneten Körpers ergab:

$C_{19}H_{12}O_3$.	Ber. C 79.16,	H 4.16.
	Gef. » 79.08, 78.87,	» 3.93, 4.01.

Salze des 3-Oxy-6-methoxy-9-phenyl-xanthyliums (Formel II der Einleitung.)

20 g Resorcinbenzein wurden in einem Glaskolben mit 100 g frisch destillierten Nitrobenzols kurze Zeit zur Entfernung von Spuren von Feuchtigkeit zum Sieden erhitzt, dann auf 150° abgekühlt und nun auf einmal unter Umschwenken des Kolbens mit 10 g ebenfalls frisch destilliertem Methylsulfat versetzt. Das Resorcinbenzein verschwindet rasch, und die Lösung wird heller gelb. Man läßt erkalten, setzt 10 ccm Methylalkohol und 1 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und destilliert das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Der klare, rötlich gelbe wäßrige Auszug wird von dem Ungelösten abfiltriert, dieses mit etwas Methylalkohol und einigen Tropfen Salzsäure in Lösung gebracht und nochmals mit Wasserdampf zur Entfernung des Alkohols behandelt. Die beiden wäßrigen sauren Extrakte werden vereinigt und mit festem Kochsalz ausgesalzen. Das ausgeschiedene kristallinische Salz besteht der Hauptmenge nach aus dem Chlorid des in der Überschrift genannten Körpers; außerdem ist etwas Resorcinbenzeinsalz und bisweilen auch eine merkliche Menge des weiter unten beschriebenen Dimethoxysalzes vorhanden. Zur Trennung erhitzt man das abgesaugte und mit Kochsalzlösung gewaschene Salz mit ziemlich viel Wasser zum Sieden. Hierbei tritt Hydrolyse des Resorcinbenzeinsalzes und teilweise auch des Salzes seines Monomethylderivates ein, indem die beiden Basen als gelbroter Niederschlag ausfallen, während die Dimethylverbindung, gemischt mit Monomethylderivat als Salz gelöst bleibt und mit Kochsalz aus dem Filtrat ausgesalzen werden kann. Der Niederschlag der beiden Basen wird mit lauwarmem, wäßrigem Ammoniak oder mit verdünnter Sodalösung ausgezogen, wodurch Resorcinbenzein in Lösung geht. Das Ungelöste wird abfiltriert,

mit verdünnter Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen und schließlich aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so prächtig chromrote Nadelbüschel des der Monomethylesterbase entsprechenden Phenolbetains (Formel III der Einleitung) vom Schmp. 202° , welche in Wasser und Laugen unlöslich, in überschüssiger verdünnter Mineralsäure, besonders in der Hitze, leicht unter Bildung der orangegelben Salze löslich sind. Der Körper ist merklich basischer als Resorcinbenzein. Die konzentrierte Lösung in heißer verdünnter Salzsäure scheidet beim Erkalten das Chlorid in blau reflektierenden, rotgelben Prismen aus. Die Base wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{20}H_{14}O_3$. Ber. C 79.47, H 4.63.

Gef. » 79.63, » 4.69.

Das Platindoppelsalz fällt als orangeroter, schwerer, kristallinischer Niederschlag auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur Lösung des Chlorids aus:

$(C_{20}H_{13}O_3Cl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 19.25. Gef. Pt 19.07.

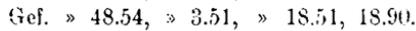
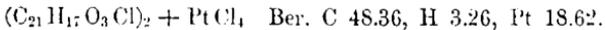
Englische Schwefelsäure löst mit goldgelber Farbe und hellgrüner Fluoreszenz. Auf Eiszusatz tritt keine merkliche Farbänderung ein. Das oben erwähnte, aus dem Filtrat der durch Hydrolyse der Chloride gefällten beiden Basen mit Kochsalz ausgesalzene Dimethylderivat enthält noch ziemlich viel Monomethylderivat beigemischt, welches durch nochmaliges Aufkochen der gemischten Chloride mit viel Wasser nun fast völlig als Base ausgeschieden wird, und wie vorstehend angegeben gereinigt werden kann. Das hierbei resultierende saure Filtrat scheidet nach dem Sättigen mit Kochsalz fast reines Dimethylderivat als Chlorid aus. Dessen Reindarstellung ist im nächsten Abschnitt mitgeteilt.

Salze des 3.6-Dimethoxy-9-phenyl-xanthyliums (Formel IV der Einleitung.)

10 g des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Phenolbetains wurden in 50 ccm Nitrobenzol heiß gelöst und die 150° warme Lösung mit 5 g Dimethylsulfat vermischt, wodurch die rote Farbe der Flüssigkeit schnell in gelb umschlägt. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Wasserdampf das Nitrobenzol abgeblasen und die goldgelbe wäßrige Lösung des methylschwefelsauren Salzes nach dem Filtrieren mit verdünnter Sodalösung gefällt. Das in gelblichen Flocken ausgeschiedene Carbinol wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol in Gestalt des bei 112° schmelzenden farblosen Methyläthers erhalten. Letzterer ging durch kurzes Erwärmen mit methylalkoholischer Salzsäure in das Chlorid des 3.6-Dimethoxy-

9-phenyl-xanthyliums über, welches nach dem Abdestillieren des Alkohols in blau reflektierenden, flachen Prismen oder Blättern von rein gelber Farbe auskrystallisierte. In Wasser ist dieses Salz spielend leicht mit goldgelber Farbe klar auflöslich, denuoch ist es in allerdings sehr geringem Betrage hydrolysiert, da Äther der wäßrigen Lösung etwas farbloses Carbinol entzieht, was durch Zusatz von ganz wenig verdünnter Salzsäure verhindert wird. In Alkohol und Methylalkohol zerfließt das Chlorid zu einer orangegelben, dicken Flüssigkeit, aus welcher es durch Äther fast völlig als gelbes, flimmerndes Krystallpulver ausgeschieden wird.

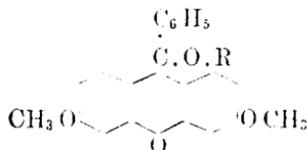
Das Chloroplatinat fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wäßrigen Lösung des Chlorids in Gestalt kanariengelber Flocken aus, die sich nach einigen Minuten unter der Flüssigkeit in ein schweres, sandiges, orangegelbes, in kaltem Wasser fast unlösliches Krystallpulver verwandeln. Es wurde bei 120° zur Analyse getrocknet.



Chlorid und Nitrat können aus den nicht zu verdünnten wäßrigen Salzlösungen durch festes Chlornatrium oder Natriumnitrat leicht fast völlig ausgesalzen werden. Stark verdünnte, wäßrige oder alkoholische Lösungen fluorescieren deutlich gelbgrün. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rein gelb und zeigt deutliche hellgrüne Fluorescenz.

Das Bichromat fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen in goldgelben Nadeln aus, das Jodid unter denselben Bedingungen als orangegelbe Körnchen.

Alkalien, Ammoniak und Carbonate im Überschuß fällen nach einigen Augenblicken die Carbinolbase in weißen Flocken, welche durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol in das bei 158° schmelzende, in dicken, farblosen Prismen krystallisierende Äthylat, durch siedenden Methylalkohol in das bereits erwähnte Methylat verwandelt wird. Denselben kommt offenbar die folgende Formel zu, in welcher R Methyl bezw. Äthyl bedeutet.



Vielleicht ist das Methylat mit einem kürzlich von Hrn. von Liebig¹⁾ kurz beschriebenen einmal erhaltenen Körper identisch?

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 78, 534 [1908].

Nach dem Trocknen bei 100° ergab die Elementaranalyse die folgenden Zahlen:

$C_{22}H_{20}O_4$. Ber. C 75.86, H 5.75.
Gef. » 75.66, » 5.64.

Kapitel II.

Einwirkung von Methylsulfat auf Fluorescein-methylester.

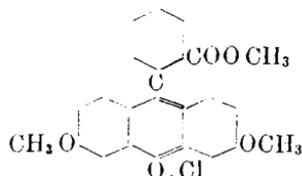
20 g Fluoresceinmethylester wurden mit 150 g Nitrobenzol zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen auf 150° mit 8 g Methylsulfat vermischt. Die Temperatur wurde hierauf solange in der Nähe des Siedepunktes gehalten, bis sich nach Verlauf einiger Minuten der Ester gelöst hatte, und hierauf abgekühlt. Die Schmelze wurde alsdann in einem großen Scheidetrichter gleichzeitig mit viel Äther und mit wäßriger Natriumcarbonatlösung geschüttelt, bis zwei klare Flüssigkeitsschichten entstanden waren, was ziemlich lange Zeit, etwa 1—1½ Stunden, dauerte. Die untere wäßrige Schicht besteht aus einer Lösung des nicht angegriffenen Anteils des Esters in der Soda; die obere ätherische dagegen enthält zwei Methylierungsprodukte, nämlich das rote Phenolbetain des Methoxy-fluoresceinmethylesters (Formel V der Einleitung) und das farblose 3.6-Dimethoxy-fluoran (Formel VII der Einleitung). Zur Trennung der beiden letztgenannten wäscht man die wäßrige Lösung zuerst mit Wasser und schüttelt dieselbe dann so oft wiederholt mit 5-prozentiger, und falls sich Krystalle ausscheiden, mit 1-prozentiger Salzsäure aus, bis sich die Säure nur mehr schwach gelb färbt. Hierbei geht alles Phenolbetain nebst wenig Fluoranderivat in die Salzsäure über und wird daraus durch Übersättigen mit verdünnter Sodalösung als roter Niederschlag erhalten. Die so vom Phenolbetain befreite, fast farblos gewordene, ätherische Lösung schüttelt man nun wiederholt mit kleinen Mengen 30-prozentiger Salzsäure, bis diese nur mehr schwach gelb wird. Die vereinigten, stark sauren Extrakte scheiden auf genügenden Wasserzusatz das 3.6-Dimethoxy-fluoran in hellgelben, körnigen Krystallen ab. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man fast farblose Tafeln vom Schmp. 197°. Wurde bei 120° getrocknet und analysiert.

$C_{22}H_{16}O_5$. Ber. C 73.33, H 4.44.
Gef. » 72.65, » 4.28.

Zur Reindarstellung des roten Phenolbetains zieht man den oben erwähnten, durch Soda aus dem ersten verdünnt-salzsauren Extrakt gefällten, ziegelroten, flockigen Niederschlag wiederholt mit 1- bis 2-prozentiger, 70—80° warmer Salzsäure aus, wodurch noch etwas Fluoranderivat zurückbleibt, fällt neuerdings durch Übersättigen mit

Soda, saugt ab, wäscht mit verdünnter Sodalösung, dann mit destilliertem Wasser und krystallisiert schließlich aus Methylalkohol um. Man erhält so den Körper rein in ziegelroten, verfilzten Nadeln vom Schmp. 176—177°, welche sich etwas in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe auflösen. Die verdünnten Lösungen zeigen starke gelbgrüne Fluorescenz. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist goldgelb mit starker grüner Fluorescenz. Durch Wasserzusatz trat keine wesentliche Farbänderung ein. Die basischen Eigenschaften dieser Verbindung sind bereits so stark entwickelt, daß sie sich in ganz verdünnten warmen Mineralsäuren leicht löst. Das Chlorid bildet orangerote, glänzende Körner, welche sich in viel kaltem Wasser zunächst klar auflösen und erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen der Lösung teilweise Hydrolyse erleiden.

Salze des 3,6-Dimethoxy-9-phenyl-xanthylium-11-carbonsäuremethylesters.



10 g des im vorhergehenden Absatz beschriebenen Phenolbetainesters werden in 50 g Nitrobenzol siedend gelöst und nach dem Abkühlen auf 150° mit 5 g Methylsulfat versetzt. Auf Zusatz von viel Äther zur erkalteten braungelben Lösung scheidet sich das methylschwefelsaure Salz des neuen Körpers fast völlig aus. Ohne Rücksicht darauf vermischt man das Ganze mit 50 ccm kaltem Wasser und schüttelt im Scheidetrichter gut durch, wobei sich das Salz in dem Wasser löst, während der Äther kleine Mengen unangegriffenen Ausgangsmaterials aufnimmt. Man trennt die Schichten und schüttelt den Äther noch zweimal mit je 20 ccm Wasser aus. Die so erhaltene goldgelbe, wäßrige Lösung wird schließlich 5—6-mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, um das darin noch in geringer Menge enthaltene Phenolbetain möglichst vollständig zu entfernen, und dann mit festem Kochsalz ausgesalzen. Das Chlorid scheidet sich so fast völlig in gelben, blaufflimmernden Krystallblättchen aus. Zur Reinigung löst man es in möglichst wenig lauwarmer Wasser von etwa 50—60°, versetzt mit etwas konzentrierter Salzsäure und läßt krystallisieren. Man erhält so dicke, bernsteingelbe Prismen, deren Flächen zarten, blauvioletten Metallschimmer zeigen. In Wasser und Alkohol lösen

sich die Krystalle spielend leicht zu einer klaren, goldgelben, grün fluorescierenden Flüssigkeit, in Äther sind sie völlig unlöslich. Aus konzentrierter methylalkoholischer Lösung fällt Äther das Salz in Musivgold-ähnlichen, blättrigen Gebilden. Auf Zusatz von Alkali-carbonaten und von Ammoniak in geringem Überschuß bleibt die wäßrige Lösung anfangs unverändert. Erst nach längerem Stehen trübt sie sich langsam unter Ausscheidung eines weißen Niederschlages von Dimethoxyfluoran, indem die Carboxylester-Gruppe verseift wird.

Festes Natriumnitrat fällt aus der Lösung des methylschwefelsauren Salzes das in Wasser leicht lösliche Nitrat in gelben, glänzenden Blättern.

Das Bichromat scheidet sich langsam nur aus ziemlich konzentrierter Lösung in Gestalt orangeroter, in heißem Wasser löslicher Nadeln aus.

Das Jodid ist ebenfalls in heißem Wasser ziemlich löslich und bildet kleine, goldgelbe Nadelchen.

Das Chloroplatinat fällt mit Platinchlorwasserstoff in Gestalt gelber Flocken aus, welche sich in der Flüssigkeit schnell in orangefarbene, schwere Körner verwandeln. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.



Sämtliche Salzlösungen schmeckten deutlich bitter und erinnern auch darin an Ammoniumsalze.

Der Nachweis der Existenz wasserbeständiger, neutraler, tertiärer Carboxoniumsalze ist von erheblicher theoretischer Bedeutung. Wir wollen indessen an dieser Stelle hierauf nicht eingehen.

Mülhausen i. E., 14. Februar 1909. Städt. Chemie-Schule.

131. C. Harries und Hans von Splawa-Neyman: Über einen Aldehyd aus Pinen.

[Aus dem Chem. Labor. der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Februar 1909.)

Bei der Zersetzung der Pinen-ozonide¹⁾ wurde hauptsächlich die Bildung der Pinonsäure festgestellt, daneben konnte aber auch in den Vorläufen ein aldehydischer Bestandteil beobachtet werden, der nicht näher charakterisiert wurde. Kürzlich ist nun von uns gefunden worden, daß die hydroaromatischen Ozonide sich besser durch Erwärmen mit Eisessig als mit Wasser zersetzen lassen, und daß hierbei die Bildung der Aldehyde begünstigt ist.

¹⁾ Harries und Neresheimer, diese Berichte 41, 38 [1908].