

#### 411. F. Kehrman und C. Natcheff<sup>1)</sup>: Ueber Azonium-Verbindungen aus Benzil.

[III. Mittheilung.]

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Vor längerer Zeit hat Einer von uns gemeinsam mit J. Messinger Azonium-Verbindungen aus Benzil und *o*-Aminodiphenylamin resp. Amino-Derivaten dieser Base beschrieben. Wir haben nun zunächst einige Lücken dieser Arbeit ausgefüllt und dieselbe durch Untersuchung einiger Nitro-Derivate vervollständigt.

Von dem Condensationsproduct aus Benzil mit *o*-Aminodiphenylamin<sup>2)</sup>, von welchem nur eine C-Bestimmung nach Messinger's Verfahren vorlag, haben wir eine vollständige Analyse ausgeführt, welche in Bestätigung des früheren Befundes die folgenden Zahlen gab.

$C_{26}H_{20}N_2O$ . Ber. C 82.97, H 5.31, N 7.44.  
Gef. » 82.82, 82.21, » 5.98, 6.12, » 8.47.

Damit ist jeder Zweifel ausgeschlossen, dass diese bei 134—135<sup>0</sup> schmelzende Base sauerstoffhaltig ist.

Das Nitrat krystallisirt langsam in schwefelgelben Nadeln, wenn man die gesättigte alkoholische Lösung der Base mit Salpetersäure in geringem Ueberschuss versetzt. Es ist in Wasser leicht löslich, schmeckt bitter und schmilzt bei 172<sup>0</sup>. Zur Analyse wurde es bei 100<sup>0</sup> getrocknet.

$C_{26}H_{19}N_3O_3$ . Ber. C 74.11, H 4.51, N 10.00.  
Gef. » 73.83, 4.74, » 10.74.

Wir haben ferner von dem Condensationsproduct aus Benzil und Diaminodiphenylamin<sup>3)</sup>, von welchem lediglich das Eisendoppelsalz analysirt war, das Chlorür und das Acetyl-Derivat dargestellt.

Zur Darstellung des Chlorürs wurde die wässrige Lösung des Eisendoppelsalzes mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Aether aufgenommen, die Aether-Lösung filtrirt und aus dieser durch Zusatz einiger ccw verdünnter Salzsäure und Durchschütteln das Salz als dunkelrothe Krystallmasse gefällt.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielt man glänzende, flächenreiche, rubinrothe Krystalle, welche in Wasser und Alkohol mit blutrother Farbe löslich sind und zur Analyse bei 110<sup>0</sup> getrocknet wurden.

$C_{26}H_{20}N_3Cl$ . Ber. C 76.19, H 4.88, N 10.25, Cl 8.66.  
Gef. » 75.70, 75.61, 76.13, » 5.45, 4.97, 5.62, » 11.00, » 8.43.

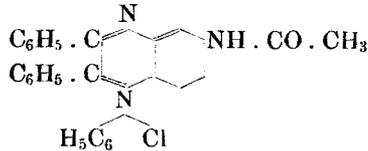
Zur Darstellung des Acetyl-Derivates erhitzt man ein äquimolekulares Gemenge von Chlorür und entwässertem Natriumacetat mit

<sup>1)</sup> C. Natcheff, Thèse de doctorat. Genf 1897.

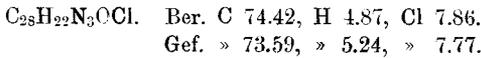
<sup>2)</sup> Diese Berichte 24. 1240.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1627.

Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, bis die Masse zu einem Brei goldgelber Krystalle erstarrt. Dann wird abgekühlt, abgesaugt, mit kaltem Alkohol etwas gewaschen und aus siedendem umkrystallisirt. Goldgelbe Nadeln; löslich in heissem Wasser und Alkohol mit gelber Farbe. Englische Schwefelsäure löst dunkelroth; auf Wasserzusatz grünlich-gelb. Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet; dieselbe gab auf die Formel

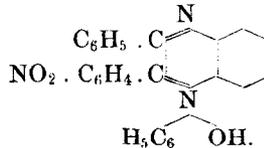


stimmende Zahlen.



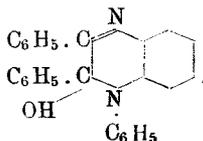
Ammoniak, Alkalien und deren Carbonate fallen aus der wässrigen Lösung des Chlorürs die Base in Gestalt citronengelber, in Wasser unlöslicher, in Aether und Alkohol mit gelber Farbe löslicher Flocken.

Condensation von Nitrobenzil mit *o*-Aminodiphenylamin.  
Phenyl-nitro-stilbophenazoniumhydroxyd<sup>1)</sup>,



Obwohl theoretisch die Möglichkeit der Bildung zweier Isomeren vorliegt, haben wir nur eines beobachten können. Man erhitzte molekulare Mengen von Nitrobenzil, Schmelzpunkt 130°, und salzsaurem *o*-Aminodiphenylamin in alkoholischer Lösung während 2 Stunden auf dem Wasserbade. Zur intensiv gelb gewordenen Lösung fügte man concentrirte Eisenchlorid-Lösung im Ueberschuss, wodurch ein gelber, krystallinischer Niederschlag des Doppelsalzes entstand, der nach dem Erkalten abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

<sup>1)</sup> Anmerkung. Inzwischen sind im hiesigen Laboratorium Beobachtungen gemacht worden, welche für diese bisher als Azoniumkörper aufgefassten Basen die folgende Constitution beweisen:

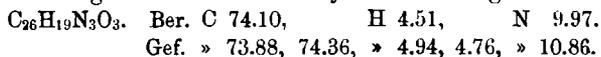


Die Einzelheiten werden später mitgetheilt werden.

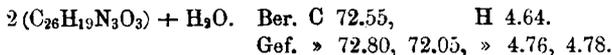
So wurden strohgelbe Krystalle erhalten, die zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.



Das Doppelsalz ist in Wasser, Alkohol, Eisessig leicht mit gelber Farbe löslich. Um daraus die Base darzustellen, wurde seine wässrige Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit siedendem Alkohol extrahirt, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die Base krystallisirt leicht in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 169° und ist in Wasser unlöslich, gut löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit orangegelber Farbe. Die Benzol-Lösung zeigt deutliche goldgelbe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in goldgelb umschlägt. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

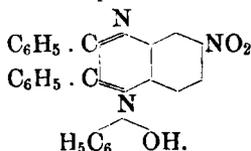


Diese Base existirt noch in einer zweiten Modification, welche ziegelroth gefärbt ist. Man kann diese erhalten, wenn man die kalte wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak fällt, den flockigen, ziegelrothen Niederschlag absaugt, mit kaltem Wasser wäscht und über Aetzkali trocknet. Derselbe lässt sich weder erhitzen, noch umkrystallisiren, ohne in die orangegelbe Modification überzugehen. Die Analyse bewies, dass die constant getrocknete Substanz Wasser enthält.

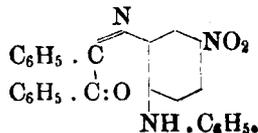


Condensation von Benzil mit Nitrophenyl-*o*-phenylen-diamin.

Phenylstilbonitrophenazoniumhydroxyd,



Die Condensation wurde in der öfter beschriebenen Art in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade ausgeführt. In diesem Falle scheiden sich sehr bald lange, hellgelbe Nadeln aus, welche jedoch keine Azonium-Verbindung, sondern ein nicht basisches Zwischenproduct darstellen, wahrscheinlich von der folgenden Formel eines offenen Ketonanilids,



Nach beendeter Ausscheidung wurden diese Krystalle abgesaugt und einmal aus siedendem Alkohol, worin dieselben ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisirt. Dieser Körper schmilzt gegen 200° unscharf und ist in Wasser unlöslich. Die Benzol-Lösung ist kaum gefärbt und zeigt keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelrother Farbe. Durch sofortiges Verdünnen mit Wasser fällt die Substanz fast unverändert aus. Nur ein kleiner Theil bleibt als Azonium-Verbindung in Lösung, welche eine hellgelbe Farbe annimmt. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab die folgenden Resultate.

$C_{26}H_{19}N_3O_3$ . Ber. C 74.10, H 4.51, N 9.97.  
Gef. » 74.42, » 5.51, » 9.58.

24-stündige Berührung mit englischer Schwefelsäure bewirkt Ringschliessung und vollkommene Umwandlung in das Sulfat der Azoniumbase. Zur Darstellung der letzteren fällt man die mit viel Wasser verdünnte, gelbe, schwefelsaure Lösung mit Ammoniak und krystallisirt den ausgefallenen, citronengelben, flockigen Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser aus siedendem Alkohol um. Man erhält so citronengelbe Krystallkörner, in Wasser unlöslich, löslich mit grünlich-gelber Farbe in Alkohol, Aether und Benzol. Letztere beiden Lösungen zeigen deutliche grüne Fluorescenz. Schmelzpunkt 161°. Wurden zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{26}H_{19}N_3O_3$ . Ber. C 74.10, H 4.51, N 9.97.  
Gef. » 73.87, » 4.95, » 10.85.

Genf. 20. August 1898. Universitäts-Laboratorium.

#### 412. F. Kehrman und C. Locher<sup>1)</sup>:

Ueber die Azonium-Verbindungen aus  $\beta$ -Naphthochinon-4-sulfosäure und Phenyl-*o*-phenylendiamin.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Oct.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In unserer ersten Mittheilung<sup>2)</sup> haben wir die Frage noch offen gelassen, ob nicht die beiden Sulfosäuren des Phenylnaphtphenazoniums und des Phenylisonaphtphenazoniums, welche neben einander durch Condensation der in der Ueberschrift genannten Körper erhalten werden, in Form der Anhydride existirten. In der That haben erneute Analysen der Sulfosäure des Phenylnaphtphenazoniums Zahlen

<sup>1)</sup> E. Locher, Thèse de doctorat. Genf 1897.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2072.