

stoff sich schliessenden Kohlenstoffverkettung die intramolekulare Wasserabspaltung bei den γ -Oxysäuren begünstigt.

In derselben Richtung früher ausgesprochene Ansichten von Bischoff¹⁾ und von mir²⁾ werden durch diese Resultate bestätigt.

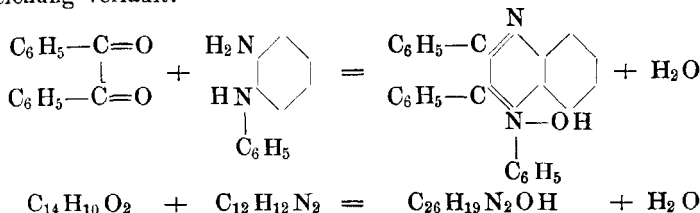
Helsingfors, Universitätslaboratorium.

203. F. Kehrman und J. Messinger: Zur Kenntniss der Azonium-Verbindungen.

[Mittheilung aus dem anorganischen Laborat. der königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 20. April.)

Die Mittheilung von Otto Fischer in Heft 5 dieser Berichte »Ueber eine neue Klasse von fluorescirenden Farbstoffen der Chinoxalin-Reihe«³⁾ veranlasst uns schon heute kurz über eine Beobachtung zu berichten, die wir bereits vor längerer Zeit gemacht haben. Wir haben gefunden, dass nicht nur Oxychinone und α -Ketonalkohole mit am Amidstickstoff substituirten Orthodiaminen reagiren, sondern auch Orthodiketone. Letztere geben unter gewissen Versuchsbedingungen mit den genannten *o*-Diaminen die den Saffraninen zu Grunde liegenden, lange vergeblich gesuchten Azonium-Basen⁴⁾. Wir haben einerseits verschiedene *o*-Diketone, andererseits verschiedene alkylierte *o*-Diamine in den Kreis der Untersuchung gezogen. Als Beispiel soll einstweilen die Untersuchung der Einwirkung des Benzils auf *o*-Amidodiphenylamin mitgetheilt werden, welche Reaction nach folgender Gleichung verläuft:



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 620.

²⁾ Die intramolekulare Wasserabspaltung bei organ. Verb. S. 34, Helsingfors 1886.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 719.

⁴⁾ Diese Reaction ist durch Patent-Anmeldung der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld vom 14. Februar 1891 geschützt.

N-Phenyldiphenyläthophenazoniumhydrat.

Vermischt man concentrirte alkoholische Lösungen gleicher Moleküle Benzil und Phenylphenylendiamin, so färbt sich die Flüssigkeit zwar nicht sofort, aber auf Zusatz von 1 Molekül Salzsäure deutlich gelb. Man wendet einen kleinen Ueberschuss des Benzils an und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe durch Eisenchlorid nicht mehr roth gefärbt wird. Nach dem Uebersättigen mit Ammoniak wird durch viel Wasser das Reactionsproduct in Gestalt eines schwefelgelben, undeutlich krystallinischen Niederschlags ausgefällt. Die Ausbeute ist quantitativ. Nach zweimaligem Umkrystallisiren des getrockneten Niederschlages aus siedendem Alkohol erhält man gut ausgebildete, schwefelgelbe Prismen, welche nach vorheriger Sinterung bei 134—135° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit gelber Farbe und schön grüner Fluorescenz. Diese Lösungen sind geschmacklos, während die Lösungen der unten beschriebenen Salze äusserst bitter schmecken. Zur Analyse wurde die Base mit Wasser aus alkoholischer Lösung gefällt und im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0.2473 g gaben 0.7515 g Kohlensäure (nach Messinger).

Ber. für $C_{26}H_{20}N_2O$	Gefunden
C 82.97	82.87 pCt.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure, so färbt sie sich momentan roth und alsdann rein gelb ohne Fluorescenz. Auf Zusatz von Eisenchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Kaliumchromat u. s. w. erhält man Niederschläge schwer löslicher, gut krystallisirender Doppelsalze.

Das Eisenchloridsalz bildet stark glänzende, goldgelbe, prismatische Krystalle, welche in reinem Wasser schon in der Kälte ziemlich löslich, dagegen fast unlöslich in 10procentiger Salzsäure und in starkem Alkohol sind. Es wird auch durch viel kaltes Wasser nicht dissociirt.

Die Bestimmung von Chlor und Eisen in dem bei 120° getrockneten Salze wurde in der Weise ausgeführt, dass seine heisse wässrige Lösung mit Natriumcarbonat gefällt und im Filtrat nach dem Zusatz einer genügenden Menge Silbernitrat und Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor bestimmt wurde. Dem aus Base und Eisenhydroxyd bestehenden Niederschlag wurde durch Auskochen mit Alkohol die Base entzogen und das zurückbleibende Eisenhydroxyd geglüht und gewogen. Der Kohlenstoff wurde nach Messinger bestimmt.

I. 0.4132 g gaben 0.04172 g Eisen.

II. 0.5905 g gaben 0.05964 g Eisen und 0.6040 g Chlorsilber.

III. 0.2420 g gaben 0.5023 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{26}H_{19}N_2Cl + FeCl_3$	Gefunden
Fe 10.24	10.09 10.10 pCt.
Cl 25.44	— 25.29 »
C 56.05	56.60 — »

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur alkoholischen Lösung des Chlorhydrats schnell in braungelben, glänzenden Schuppen aus und ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Bei 110° getrocknet entspricht es der Formel $2\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl} + \text{PtCl}_4$.

0.3110 g gaben 0.0535 g Platin.

Berechnet

17.50

Geunden

17.20 pCt.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet kanariengelbe, in siedendem Wasser und Alkohol etwas lösliche Schuppen, das Chromat einen unlöslichen gelben Niederschlag. Das Chlorid, Nitrat und Sulfat der Base sind in Wasser leicht löslich und gelb gefärbt.

Die vorstehend mitgetheilten Resultate erlauben keinen Zweifel, die Auffassung der beschriebenen Substanz als Azoniumbase betreffend. Wir sind damit beschäftigt, diese neue Reaction, welche ein umfangreiches Forschungsgebiet erschliesst, in verschiedenen Richtungen auszuarbeiten und möchten an die Fachgenossen die Bitte richten, uns dieses Arbeitsfeld für einige Zeit zu überlassen. Im Besonderen bemerken wir noch, dass wir die Einwirkung von Benzoin auf *o*-Amidodiphenylamin im Anschlusse an unsere kürzlich mitgetheilte Arbeit über die Indulone ebenfalls beobachtet haben.

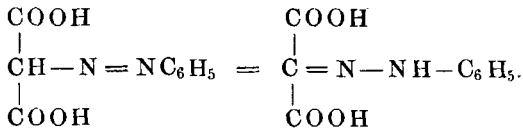
Aachen, 10. April 1891.

Anorgan. Laboratorium der königl. techn. Hochschule.

204. Richard Meyer: Ueber Benzolazomalonsäure.

(Eingegangen am 21. April.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich aus Diazobenzolchlorid und Malonsäureäther die Benzolazomalonsäure dargestellt und den Nachweis geführt, das dieselbe mit der Phenylhydrazonmesoxalsäure²⁾ identisch ist:



¹⁾ Sitzungsbericht der Münchener chem. Gesellschaft vom 1. Juli 1887 (Chemikerzeitung 1887, No. 55; diese Berichte XXI, 118).

²⁾ E. Fischer und Elbers, diese Berichte XVII, 578; Liebig's Ann. 227, 355.