

303. Otto Fischer und Max Busch: Ueber eine neue Klasse von fluorescirenden Farbstoffen der Chinoxalinreihe II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen; mitgetheilt von Otto Fischer.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Unter obigem Titel habe ich vor 3 Monaten¹⁾ eine allgemeine Reaction mitgetheilt, welche gestattet, aus α -Ketonalkoholen und Orthodiaminen resp. am Stickstoff monosubstituirten Orthodiaminen der Benzolreihe Dihydrochinoxaline zu gewinnen. Es ergab sich dabei die neue Thatsache, dass diese hydrirten Körper lebhaft gefärbt sind und prächtig fluoresciren.

Die Körper sind sauerstofffreie Basen, von welchen diejenigen, welche aus nicht substituirtten Diaminen entstehen, durch Oxydationsmittel leicht und glatt in die bekannten Chinoxaline übergehen. Die aus Ketonalkoholen und am Amidrest monosubstituirtten Basen, welche aus Benzoin und *o*-Amido-*p*-ditolylamin resp. Phenyl- β -Naphtylendiamin etc. entstehen, sind ebenfalls sauerstofffreie Basen, welche meist unbeständige, leicht dissociirbare Salze geben.

Von diesen letzteren Basen glaubt nun Otto N. Witt²⁾, zweifellos ohne meine Versuche nachgemacht zu haben, dass sie vermuthlich identisch seien mit den von ihm³⁾ beschriebenen Azoniumbasen. »Ich habe, so schreibt Witt, auf diese vermuthliche Identität nicht aufmerksam machen zu müssen geglaubt, weil ich wohl annehmen durfte, dass Hr. Fischer den Identitätsnachweis selbst führen würde«. Die von Witt erhaltenen Basen sind nun nach seiner eigenen Annahme Ammoniumbasen, enthalten also Sauerstoff, was auch durch die Versuche von Kehrmann und Messinger⁴⁾ vollkommen bestätigt wurde. Wie ist es nun möglich, dass die von mir erhaltenen sauerstofffreien Basen mit Witt's Azoniumkörpern identisch sein sollen? Dies würde genau dasselbe sein, als wenn man Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd für identisch erklärte. Diese Bemerkungen Witt's sind also für mich unverständlich.

Inzwischen habe ich nun eine ganze Reihe solcher Dihydrochinoxaline im hiesigen Laboratorium darstellen lassen und überall bestätigt gefunden, dass aus Ketonalkoholen und Orthodiaminen unter geeigneten Bedingungen, wozu namentlich Abwesenheit von Säuren oder gewissen Salzen, wie Chlorzink und Vermeidung von Oxydation gehören, immer sauerstofffreie Basen von den geschilderten Eigen-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 719.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1511.

³⁾ Diese Berichte XX, 1183.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 1239.

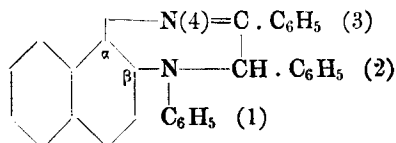
schaften entstehen. In Untersuchung sind die Basen aus Benzoin, Furoin, Cuminoïn etc. mit Orthodiaminen der Benzol- und Naphtalinreihe, ferner die aus Benzoylcarbinol und Acetylcarbinol entstehenden Producte.

Für jetzt seien noch einige neue Beobachtungen über diese Körper mitgetheilt, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. M. Busch verfolgt habe.

Oxydation der hydrirten Chinoxaline.

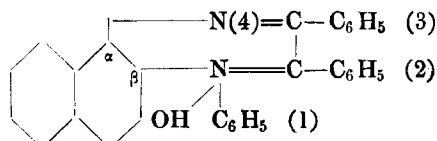
Wie bereits in der ersten Abhandlung mitgetheilt, gehen die einfachen Dihydrochinoxaline durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, leicht in die Chinoxaline über. Es war nun von Interesse, festzustellen, wie sich die am Amidrest substituirten Dihydrochinoxaline gegen Oxydationsmittel verhalten.

Als typisches Beispiel haben wir das aus Benzoin und β -Phenyl-o-naphtylendiamin entstehende, bei 163—164° schmelzende Product, für welches wir in der früheren Abhandlung die Constitutionsformel



1. 2. 3. Triphenylätho- α - β -hydronaphtochinoxalin

aufgestellt haben, gegen Oxydationsmittel untersucht. Hierbei geht nun unter Anwendung von Eisenchlorid die Base glatt in die entsprechende Azoniumbase über, welcher man die Constitution



1. 2. 3 - Triphenylätho- α - β -naphtazoniumhydroxyd

zuertheilen muss.

Man löst zu diesem Zwecke die genannte Base in siedendem Alkohol und giebt zu der heißen Lösung wässriges Eisenchlorid im Ueberschuss hinzu. Die Lösung wird zunächst braunroth, dann hellgelb und scheidet nach wenigen Augenblicken ein eisenhaltiges Salz der Azoniumbase in Form glänzender, dunkler, braungelber Nadeln aus. Wird dieses Eisensalz in Wasser gelöst und dann mit überschüssigem Alkali versetzt, so extrahirt Aether die neugebildete Base, welche beim Abdestilliren des Aethers als eine krystallinische Masse zurückbleibt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie gelbe, glänzende Prismen, welche im auffallenden Licht schön grün erscheinen. Die Base ist leicht löslich in Aether, Eisessig, Benzol, schwerer in Alkohol,

unlöslich in Wasser. Die Lösungen in Alkohol, Benzol und Aether fluoresciren gelbgrün. Beim Erhitzen wurden die Krystalle schon bei 110° glanzlos und schwach braun gefärbt, gegen 162° sintert der Körper zusammen und schmilzt bei etwa 167°.

	Gefunden		Ber. für C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O
	I.	II.	
C	84.4	84.44	84.51 pCt.
H	5.44	5.53	5.16 »
N	6.9	—	6.6 »

Im Gegensatz zu dem entsprechenden Dihydranonaphtochinoxalin-derivat bildet die Azoniumbase beständige Salze, deren neutrale wässrige Lösungen starke, gelbgrüne Fluorescenz zeigen, welche auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet. Während ferner die alkoholische Lösung des entsprechenden Hydrochinoxalins mit Salzsäure schön roth wird, löst sich die Azoniumbase unter denselben Bedingungen rein gelb. Das salpetersaure Salz der Azoniumbase ist schwer löslich in Wasser und bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver.

Das Chlorid krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in schönen, dunkelgelben Nadeln, die sich in Alkohol leicht, schwerer in Wasser lösen. Das Salz ist sauerstofffrei, wie die Analyse zeigt:

	Gefunden			Ber. für (C ₃₀ H ₂₁ N ₂ Cl)
	I.	II.	III.	
C	80.5 ¹⁾	—	—	81.17 pCt.
H	5.10	—	—	4.73 »
Cl	—	8.5	8.0	8.2 »

Auf dem geschilderten Wege gelangt man also zu Azoniumbasen, welche offenbar mit den aus Diketonen und am Amidrest substituirten Orthodiaminen von O. N. Witt erhaltenen Basen identisch sind.

Wie wir ferner gefunden haben, bilden sich solche Azoniumbasen auch unter gewissen Umständen direct aus Benzoïn und den entsprechenden Diaminen. Erhitzt man z. B. Benzoïn und β -Phenyl-*o*-naphtylendiamin im offenen Gefäss mit Chlorzink auf 200°, so bildet sich in nicht unbeträchtlicher Menge die oben beschriebene Azoniumbase.

Bromacetophenon und β -Phenyl-*o*-naphtylendiamin.

Wie aus dem zuletzt geschilderten Versuch hervorgeht, übt das Chlorzink ähnlich wie auch Säuren auf den Condensationsvorgang zwischen Ketonalkoholen und Orthodiaminen einen wesentlichen Einfluss aus, indem dadurch offenbar die Oxydation des zu erwartenden

¹⁾ Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

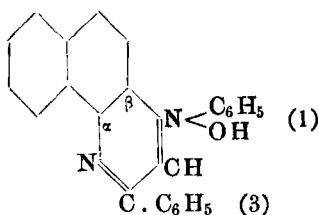
Hydroderivates gefördert wird. Dies ist wohl auch der Grund, weshalb Keton- α -halogensubstitutionsproducte, wie z. B. Bromacetophenon, bei der Condensation mit Orthodiaminen keine Hydroderivate geben. So hat bekanntlich O. Hinsberg ¹⁾ aus Chloraceton und Monobromacetophenon keine Hydrochinoxaline, sondern direct Chinoxaline erhalten. Genau so verhält es sich nun auch bei der Einwirkung von Monobromacetophenon auf β -Phenyl-*o*-naphtylendiamin, indem auch hierbei keine Hydroverbindung, sondern direct deren Oxydationsproduct, nämlich 1.3 Diphenyläthonaphtazoniumhydroxyd entsteht.

Löst man moleculare Mengen des genannten Diamins und Bromacetophenon in etwa der 10fachen Gewichtsmenge Alkohol und erhitzt zum Sieden, so färbt sich die anfangs hellgelbe Flüssigkeit dunkelbraun; die Reaction vollzieht sich in wenigen Minuten und ist deren Beendigung daran zu erkennen, dass eine Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Alkohol intensiv gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich aus derselben das Condensationsproduct in glänzenden, gelben Blättchen ab. Nach längerem Stehen filtrirt man die Flüssigkeit von den Krystallen ab und kann nun aus dem Filtrat die letzten Antheile der neuen Verbindung durch vorsichtigen Zusatz von Aether in krystallinischer Form ausfällen. Das zunächst auskrystallisirte Product ist gleich analysenrein und erweist sich als das

1.3 - Diphenyläthonaphtazoniumbromid.

Dasselbe löst sich am besten in ganz verdünntem Alkohol und zwar mit gelbgrüner Fluorescenz; in absolutem Alkohol ist das Salz schwer löslich.

Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{17}N_2Br$.
HBr 19.33	19.61 pCt.



1.3 - Diphenyläthonaphtazoniumhydroxyd.

Versetzt man die kalte wässrige Lösung des erwähnten Bromids mit Natronlauge, so fällt die Base in Form eines gelblichweissen Niederschlages aus; derselbe wird in Aether aufgenommen und die getrocknete ätherische Lösung abdestillirt. Der schwach braungefärbte Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch. Zweckmässig

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 368.

krystallisirt man das Product aus absolutem Alkohol um und erhält auf diese Weise die neue Base in glänzenden durchsichtigen Säulen, die schwach grün gefärbt erscheinen. Der Körper löst sich leicht in Aether, sowie in heissem Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Ligroin und ist ganz unlöslich in Wasser. Die Lösungen in Alkohol und Eisessig — namentlich die letztere — fluoresciren schön gelbgrün, während diejenigen in Aether, Benzol und Ligroin nur schwache Färbung besitzen. Beim Erhitzen über 100° färben sich die Krystalle dunkelbraun unter Weichwerden und schmelzen bei 148° .

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O$
C	82.3	82.4 pCt.
H	5.14	5.5 »

Das salpetersaure Salz erhält man in Form gelber, seiden-glänzender Nadeln, wenn man zu der wässrigen Lösung des Bromids Salpetersäure im Ueberschuss hinzugeibt; beim Erkalten scheidet sich dann das Salz ab. Dasselbe ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, dem man etwas Alkohol zugesetzt hat.

304. F. Kehrmann und J. Messinger: Zur Kenntniss der Azoniumbasen.

[Mittheilung aus dem anorganischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Wir haben am Schlusse unserer letzten Mittheilung über Azoniumverbindungen ¹⁾ erwähnt, dass wir, anschliessend an unsere Untersuchung über die Indulone ²⁾, die Einwirkung von Benzoin auf Phenyl-*o*-phenylendiamin beobachtet hätten. Da nun Otto Fischer mehrere Repräsentanten der bei analogen Reactionen entstehenden interessanten hydrirten Chinoxalinbasen ³⁾ kürzlich beschrieben hat, so würden wir nicht weiter auf unsere Beobachtung zurückgekommen sein, wenn nicht Hr. Otto N. Witt in einer kürzlich erschienenen Reklamation ⁴⁾, welche durch eine entsprechende Berichtigung unsererseits ihre Er-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1239.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 584.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 719.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 1511.