

Nur eine Verbindung, das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf das Isophthalamidin, $C_6H_4.(C.NH.NH_2)_2$, dessen Deutung bereits früher einige Schwierigkeit bereitete, lässt sich mit den damals gefundenen Zahlen nicht ohne Weiteres als ein Tricyanid deuten. Ueber diese Verbindung, deren nochmalige Darstellung ich beabsichtige, möchte ich weitere Mittheilung mir vorbehalten.

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

[Mittheilung aus dem Anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Im Verfolg unserer Beobachtung über die Einwirkung des Benzils auf Phenyl-*o*-phenylendiamin haben wir einige andere Diketone mit alkylirten *o*-Diaminen zusammengebracht und eine Anzahl von Basen erhalten, von denen wir einige hier kurz beschreiben wollen.

Diacetyl und Phenyl-*o*-phenylendiamin.

Beide Componenten wirken lebhaft aufeinander ein, wenn man moleculare Mengen derselben in concentrirter alkoholischer Lösung unter Abkühlen zusammengiebt. Aus der gelb gewordenen Mischung fallen nach kurzer Zeit gut ausgebildete schwefelgelbe tafelförmige Krystalle aus, welche möglichst bald abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und sofort trocken gepresst werden müssen. Die Mutterlauge zersetzt sich auch im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur äusserst schnell unter Rothfärbung und Abscheidung eines in fast allen Lösungsmitteln nahezu unlöslichen dunkelrothen Pulvers, welches sich bei zu langsamem Arbeiten den gelben Krystallen beimischt. Bei dem Versuche, die gelben Tafeln umzukrystallisiren, tritt dieselbe Zersetzung ein; getrocknet ist die Substanz ganz beständig.

Die Analyse des gepulverten und über Schwefelsäure getrockneten Körpers gab folgendes Resultat:

- I. 0.2223 g gaben 0.6719 g Kohlensäure (nach Messinger),
 II. 0.1868 g gaben 0.5641 g Kohlensäure » »
 III. 0.2365 g gaben 0.1290 g Wasser und 24.7 ccm Stickstoff bei 23° und 765 mm.

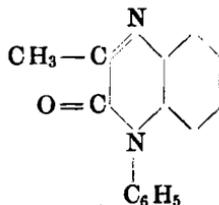
	Ber. auf $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	82.05	82.42	82.46	—	—	
H	5.98	—	—	6.06	—	
N	11.95	—	—	—	11.60	
	99.98					100.08 pCt.

Die Base ist also sauerstofffrei und demnach nicht die erwartete Azoniumbase. Ueber den Vorgang ihrer Bildung aus den Componenten vermögen wir uns bislang keine Vorstellung zu machen und unterlassen daher den Versuch, eine Structurformel aufzustellen. Jedenfalls beweist die glatte Bildung einer sauerstofffreien Base aus dem einfachsten α -Diketon und einem alkylirten *o*-Diamin, dass die von O. N. Witt entdeckte Reaction nicht immer zu Azoniumbasen führt. Der Körper unterscheidet sich ferner von den bekannten Azoniumbasen durch seine geringe Beständigkeit. Die gelben Krystalle schmelzen bei 180—190. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist goldgelb und wird durch Verdünnen farblos; auf Zusatz von Ammoniak fällt die Base als gelbes, schnell sich röthendes Krystallpulver aus. Sie ist unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit gelber Farbe, aber ohne Fluorescenz. Die Darstellung von Salzen ist uns nicht befriedigend gelungen, weil die Anfangs fast farblosen sauren Lösungen rasch blaugrün werden und sich tiefgreifend verändern. Kocht man die alkoholische Lösung der Base einige Zeit, so entsteht ein dichter pulveriger dunkelrother Niederschlag des oben bereits erwähnten Umwandlungsproductes, welches wir bisher nicht untersucht haben.

Das unerwartete Resultat des beschriebenen Versuchs veranlasste uns, andere einfache α -Diketone der Fettreihe auf alkylirte *o*-Diamine einwirken zu lassen. Die erlangten Resultate beweisen wieder einmal, wie wenig man berechtigt ist, aus dem Resultate eines oder weniger Versuche einen sicheren Schluss auf die allgemeine Durchführbarkeit irgend einer Reaction zu ziehen. So liefert Brenztraubensäure mit alkylirten *o*-Diaminen keine Azoniumbasen, sondern Ketodihydro-Chinoxaline.

Brenztraubensäure und Phenyl-*o*-phenylendiamin.

C-Keto-methyl-N-phenyl-dihydro-phenochinoxalin.



Beide Körper reagiren glatt aufeinander beim Zusammenbringen nicht zu verdünnter wässeriger Lösungen gleicher Moleküle Brenztraubensäure und Diamin-Chlorhydrat. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und erstarrt nach einigen Minuten zu einem Brei feiner fast farbloser Nadeln, welche sich während des Absaugens, oft auch schon

nach einigem Stehen in der Flüssigkeit in kurze dicke Tafeln verwandeln. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol ist die Substanz analysenrein.

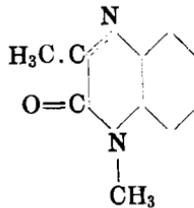
- I. 0.1492 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0.4160g Kohlensäure.
 II. 0.2610 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0.7280 g Kohlensäure.
 III. 0.1717 g bei 120° getrocknet gaben 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 750 mm.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_2O$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	76.27	76.04	76.06	— pCt.
N	11.86	—	—	12.05 »

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich in verdünnten Alkalien und Ammoniak, löslich dagegen in englischer Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure mit grünlich-gelber Farbe, welche beim Verdünnen mit viel Wasser unter Ausscheidung der farblosen Base wieder verschwindet. Der Schmelzpunkt liegt bei 195°. Die Zusammensetzung und die schwach basische Natur des Körpers schliessen das Vorliegen einer Azonium-Base aus, dagegen stimmen alle Eigenschaften gut zu der oben gegebenen Formel eines Chinoxalin-Derivates.

Brenztraubensäure und Methyl-*o*-phenylendiamin.

C-Keto-methyl-*N*-methyl-dihydro-chinoxalin,



bildet sich sehr glatt unter bedeutender Wärmeentwicklung, wenn concentrirte wässrige Lösungen von Brenztraubensäure und dem Chlorhydrat des Diamins zusammengegossen werden. Die klare grünlich-gelbe Flüssigkeit scheidet nach dem Neutralisiren mit Ammoniak die Base als dicken, aus verfilzten Nadeln bestehenden Krystallbrei aus, welcher abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser von etwa 50° unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wird. Man erhält so asbestähnliche, fast farblose, krystallwasserhaltige Nadeln, welche sich in kaltem Wasser wenig, sehr leicht in Wasser von 50° lösen. Die bei dieser Temperatur gesättigte Lösung trübt sich bei stärkerem Erwärmen unter Ausscheidung von Oeltropfen der wasserfreien Base, [welche beim Abkühlen auf 50° wieder in

Lösung gehen. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 63—64°. Erhitzt man eine nicht zu geringe Menge derselben in einem Fractionirkolben zum Sieden, so geht zunächst bei 100° alles Wasser weg, dann steigt das Quecksilber rapid bis auf 308°, bei welcher Temperatur die wasserfreie Base bis auf den letzten Tropfen völlig unzersetzt überdestillirt. Das Destillat erstarrt in der Vorlage sofort zu einer farblosen strahligen Krystallmasse, welche bei 87° schmilzt. Die Base löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Salzlösungen in englischer Schwefelsäure und in verdünnten Mineralsäuren sind grünlich-gelb gefärbt und werden durch Wasser nicht gefällt. Der Geschmack der freien Base und ihrer Salze ist deutlich bitter.

Die Analyse der über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle ergab folgendes Resultat:

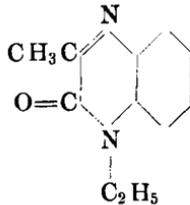
- I. 0.3090 g gaben 0.7783 g Kohlensäure (nach Messinger).
 II. 0.1723 g gaben 0.0975 g Wasser (Stickstoff verunglückte).

Ber. für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O		Gefunden	
		I.	II.
C	68.96	68.70	— pCt.
H	5.74	—	6.27 „

Brenztraubensäure und Aethylphenylendiamin liefern sehr glatt

C-Keto-methyl-N-äthyl-dihydrophenochinoxalin

der Formel



unter den für die Darstellung des Methylderivats angewandten Versuchsbedingungen. Die ausfallende Krystallmasse wird zuerst unter Anwendung von Thierkohle aus siedendem Wasser und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Grosse durchsichtige, fast farblose Prismen aus heissem Wasser, welche in allen Lösungsmitteln etwas weniger löslich sind wie der Methylkörper und wie dieser 2 Moleküle Wasser enthalten.

1.9585 g lufttrockene Substanz verloren über Schwefelsäure 0.3140 g Wasser.

Ber. für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O + 2 H ₂ O		Gefunden
H ₂ O	16.07	16.03 pCt.

Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 77° und verlieren bei 100 alles Wasser. Die wasserfreie Base siedet fast unzersetzt bei 303° (uncorr.). Das erstarrte Destillat schmilzt bei 96—97°. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab die folgenden Resultate:

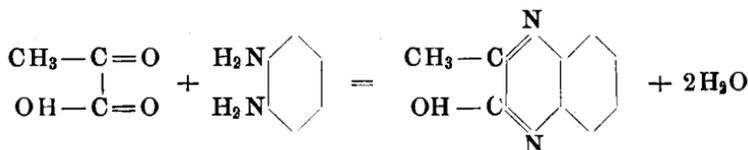
I. 0.2168 g gaben 0.5583 g Kohlensäure) II. 0.1633 g gaben 0.4210 g Kohlensäure) III. 0.2653 g gaben 0.6830 g Kohlensäure)	} nach Messinger.	
Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O		Gefunden I. II. III.
C 70.21		70.23 70.31 70.21 pCt.

Brenztraubensäure und Benzyl-*o*-phenylendiamin.

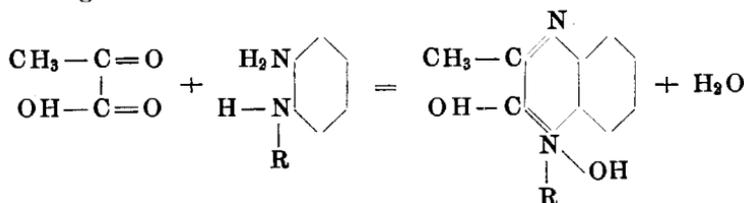
Das C-Keto-methyl-N-Benzyl-dihydrophenochinoxalin, welches anfangs ölig ausfällt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in wasserfreien, concentrisch gruppirten, haarfeinen, farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 99—100°. Dieselben sind in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich. Diese Base siedet unter theilweiser Zersetzung über 350°.

I. 0.1737 g über Schwefelsäure getr. gaben 0.4890 g Kohlensäure. II. 0.1686 g über Schwefelsäure getr. gaben 0.4740 g Kohlensäure.		
Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O		Gefunden I. II.
C 76.80		76.77 76.67 pCt.

Nach Hinsberg ¹⁾ liefert Brenztraubensäure mit nicht alkylierten *o*-Diaminen Oxychinoxalin-Basen, welche sich leicht in wässrigen Alkalien auflösen. Z. B.

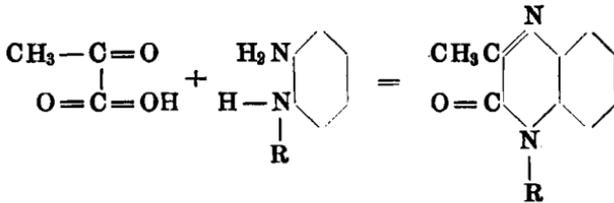


Die Säure reagirt also mit nicht alkylierten *o*-Diaminen wie ein Ortho-diketon. Mit alkylierten *o*-Diaminen reagirt sie indessen nicht als Diketon, in welchem Falle z. B. nach folgender Gleichung:



¹ Ann. Chem. Pharm. 237, 327.

Oxy-azonium-Basen entstehen sollten, sondern als Keton-Alkohol



Die entstehenden Keto-dihydrochinoxalin-Basen sind in Alkalien unlöslich.

Benzil und Methyl-*o*-phenylendiamin.

C-diphenyl-N-methyl-ätho-phenazoniumhydrat.

Gleiche Moleküle der Componenten wurden in alkoholischer Lösung vermischt, mit 1 Molekül Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das unangegriffene Benzil ausgeäthert, der gelöste Aether aus der wässrigen Flüssigkeit durch einen Luftstrom verjagt, filtrirt und die Base mit Ammoniak ausgefällt, mit Aether extrahirt und dieser wiederholt mit ganz verdünnter Salpetersäure ausgeschüttelt, wodurch eine wässrige Lösung des Nitrats erhalten wird. Versetzt man diese unter Abkühlen mit etwas mehr Salpetersäure, so krystallisirt das schwerlösliche Nitrat in grossen gelben Blättern, welche durch Auflösen in reinem Wasser und Fällen mit Salpetersäure gereinigt werden.

Die aus dem Nitrat mit Ammoniak freigemachte Base, welche einen zitronengelben, flockigen Niederschlag bildet, haben wir bisher aus keinem Lösungsmittel in Krystallen erhalten können. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, in Alkohol mit gelbgrüner Fluorescenz, leichtlöslich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Die sauren Lösungen schmecken intensiv bitter. Das Eisendoppelsalz bildete einen flockig krystallinischen, hochgelben Niederschlag. Die Analyse des über Aetzkalk getrockneten Nitrats ergab folgende Zahlen:

- I. 0.2101 g gaben 0.4703 g Kohlensäure.
- II. 0.1718 g gaben 0.0855 g Wasser und 15.9 cem Stickstoff bei 23° und 740 mm.
- III. 0.3664 g verloren bei 120° 0.0376 Wasser + Salpetersäure.

für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	61.06	61.04	—	— pCt.
H	5.56	—	5.52	— „
N	10.16	—	9.95	— „
-2 H ₂ O + HNO ₃	23.97	—	—	23.90 „

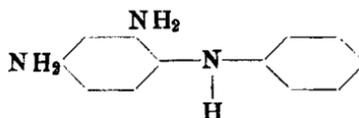
Das Nitrat schmilzt unscharf bei 120°, die Base zersetzt sich bei 70°. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist schön orange-roth und wird beim Verdünnen gelb.

Einwirkung von Benzil auf Amido-Derivate des Phenyl-*o*-phenylendiamins.

Die deutliche Gelbfärbung der aus Benzil gebildeten, bisher bekannten amidfreien Azoniumbasen weist auf den chromogenen Charakter dieser Körperklasse hin. Daher interessirte es uns, zu wissen, welchen Einfluss die Einführung von Amid-Resten auf die Färbung derartiger Substanzen haben würde. Zur Darstellung solcher Producte bieten sich verschiedene Wege, von denen wir bisher nur den in der Ueberschrift genannten eingeschlagen haben. Wie wir vorausgesehen, entstehen so wirkliche Farbstoffe vom Charakter der Saffranine; die bisher erhaltenen besitzen indess nicht annähernd das Färbevermögen der sich von Phenazin und Naphtophenazin ableitenden echten Saffranine.

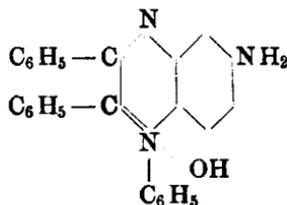
Benzil und 1. 2. 4.-Diamidodiphenylamin.

Das Diamidodiphenylamin der Formel



haben wir durch Reduction des entsprechenden bekannten Dinitrodiphenylamins (aus Dinitrobrombenzol und Anilin) mit Zinn und Salzsäure erhalten. Zur Darstellung des

Amido-C-diphenyl-N-phenyl-ätho-phenazoniumhydrats



wurden gleiche Moleküle Benzil in alkoholischer und Aminchlorhydrat in wässriger Lösung zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbte sich sogleich intensiv dunkelroth. Nach 24 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur verdünnt man mit Alkohol, erhitzt zum Sieden und versetzt unter Umschütteln mit einer concentrirten Eisenchloridlösung, wodurch das Eisendoppelsalz fast völlig als körnig krystallinisches rothes Pulver ausfällt, welches nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Alkohol aus siedendem unter Zusatz einiger

Tropfen Salzsäure umkrystallisirt wird. So wurden rubinrothe durchscheinende, grosse, treppenförmig angeordnete Krystalle mit schwachem, grünen Oberflächenschimmer erhalten, deren Analyse folgende Resultate ergab:

- I. 0.5791 g lufttrocknes Salz gaben 0.0762 g Fe_2O_3 und 0.5360 g Chlorsilber.
 II. 0.6002 g gaben 0.0779 g Fe_2O_3 und 0.5575 g Chlorsilber.
 III. 0.4178 g verloren bei 120° 0.0291 g Wasser.
 IV. 0.2624 g verloren bei 120° 0.0184 g Wasser.
 V. 0.3887 g bei 120° getrocknet, gaben 0.7691 g Kohlensäure.
 VI. 0.2440 g bei 120° getrocknet, gaben 0.4860 g Kohlensäure. } nach Messinger.

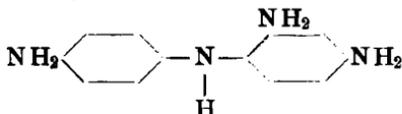
Berechnet		Gefunden			
für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{FeCl}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.	IV.
Fe	9.08	9.38	9.10	—	— pCt.
Cl	22.90	22.80	22.97	—	— „
H_2O	7.20	—	—	6.96	7.01 „

Berechnet		Gefunden	
für entwässertes Salz		V.	VI.
C	54.58	53.96	54.32 pCt.

Aus dem Eisendoppelsalz kann die Base durch Fällen mit Ammoniak, Ausziehen des Niederschlags mit Aether, Ausschütteln des Aethers mit verdünnter Salzsäure und nochmaliges Fällen mit Ammoniak als orangegelber, flockiger Niederschlag erhalten werden, welcher in reinem Wasser mit röthlicher Farbe löslich ist. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist schmutzig bordeauxroth und wird beim Verdünnen zunächst grün und dann roth. Die Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol sind orangegelb und zeigen keine Fluorescenz. Der Schmelzpunkt wurde bei 98° gefunden; die roth gefärbten Salze krystallisiren gut und schmecken bitter.

Benzil und Triamidodiphenylamin.

Das Triamidodiphenylamin der Formel

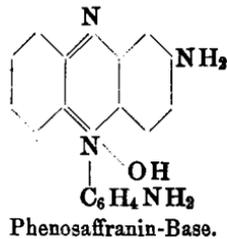
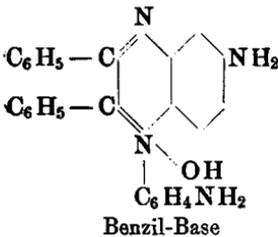


haben wir nach dem Vorgange von Nietzki und Ernst¹⁾ durch Reduction des Dinitroamidodiphenylamins (aus Dinitrochlorbenzol und Paraphenylendiamin) mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Nach dem Vermischen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle Benzil und Triaminchlorhydrat färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth. Da ein Ver-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1852.

such, das Reactionsproduct vermittelt des Eisendoppelsalzes zu isoliren, nicht zum Ziele führte, wurde die stark mit Wasser verdünnte Lösung ausgeäthert, die wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle ausgekocht und die heiss filtrirte rothe Lösung abgekühlt.

Die ausgeschiedenen rothen tafelförmigen Krystalle erwiesen sich durch die Analyse als das Monochlorhydrat der neuen Base, deren Structur, wie ein Blick auf die nachstehenden Formeln zeigt, eine ziemlich weitgehende Aehnlichkeit mit derjenigen des Phenosafranins hat:

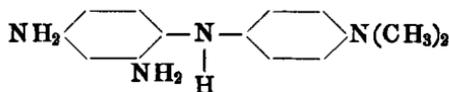


- I. 0.3650 g lufttrockenes Salz gaben 0.1179 g Chlorsilber.
 II. 0.6089 g lufttrockenes Salz gaben 0.1958 g Chlorsilber.

Berechnet	Gefunden	
für $C_{26}H_{21}N_4Cl + H_2O$	I.	II.
Cl 8.02	7.98	7.95 pCt.

Das Salz bildet in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche dunkelrothe derbe Krystalle mit schwach grünlichem Oberflächenschimmer. Ammoniak und Alkalien fällen die Base in rothgelben Flocken, welche sich in reinem Wasser mit rother Farbe auflösen. Die Schwefelsäurereaction ist die gleiche wie bei der letztbeschriebenen Monamidobase. Die Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol sind gelbroth gefärbt und zeigen keine Fluorescenz.

In der Absicht, den mangelhaften Farbstoffcharakter der zuletzt beschriebenen Base durch Einführung von Alkyl-Resten an Stelle von Wasserstoff in den Amido-Gruppen zu verbessern, haben wir das Dimethylamidodinitrodiphenylamin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in ein noch nicht bekanntes Dimethyltriamidodiphenylamin der Formel



übergeführt und dieses mit Benzil condensirt. Die erhaltene gut krystallisirende Farbbase besass jedoch ebenfalls nur geringes Färbe-

vermögen. Trotzdem geben wir den Versuch zur Darstellung brauchbarer Producte noch nicht auf, da wir gefunden haben, dass die Nitroderivate des Benzils sich gerade wie letzteres, sehr glatt mit alkylirten *o*-Diaminen zu Azoniumbasen condensiren.

Aachen, im December 1891.

Anorgan. Laboratorium des Polytechnikums.

Berichtigungen:

Jahrg. XXV, No. 8, S. 1470, Z. 4 v. u. lies: »keine Fällung« statt
 »eine Fällung«.
 » » » 8, » 1569, » 11 v. o. lies: »69.02« statt »92.02«.

Nächste Sitzung: Montag, 23. Mai 1892, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
 im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
 Georgenstrasse 35.