

0.1645 g Sbst.: 19.3 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{12}H_{11}O_5N_3S$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.42.

Beim Erwärmen von 6.2 g Nitroaminodiphenylaminsulfosäure mit 37 ccm 70-vol.-prozentiger Schwefelsäure im Wasserbad trat nach $\frac{3}{4}$ Stunden völlige Lösung ein. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich nur ein geringer Niederschlag ab, aus dem mittels Ammoniak 0.6 g Nitroaminodiphenylamin gewonnen und 0.5 g unverändertes Ausgangsmaterial regeneriert wurden.

Aus der schwefelsauren Lösung fiel beim Neutralisieren mit Ammoniak 3 g einer gelben, krystallinischen Substanz aus. Diese bestand aus dem Ammoniumsalz der *p*-Nitro-phenol-*o*-sulfosäure.

0.1436 g Sbst.: 0.1595 g CO_2 , 0.0422 g H_2O . — 0.1946 g Sbst.: 19 ccm N (18°, 759 mm).

$C_8H_8O_6N_2S$. Ber. C 30.51, H 3.39, N 11.86.

Gef. » 30.30, » 3.28, » 11.47.

Bei einem anderen Versuch, wobei die gleiche Menge Ausgangsmaterial mit 37 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) während 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde, konnten 0.65 g Nitroaminodiphenylamin neben 2.9 g nitrophenolsulfosaurem Ammonium gewonnen werden.

Das Nitroaminodiphenylamin ist identisch mit der von R. Nietzki und O. Baur¹⁾ durch partielle Reduktion von Dinitrodiphenylamin dargestellten Substanz. Aus verdünntem Alkohol umgelöst, bildet es rotbraune Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe, die bei 143° schmelzen, gut in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Äther löslich sind. Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Ferrichlorid, so färbt sich die Flüssigkeit rot, und alsbald scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab.

587. Herman Decker und Heinrich Felser: Über Biphenopyrylium.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

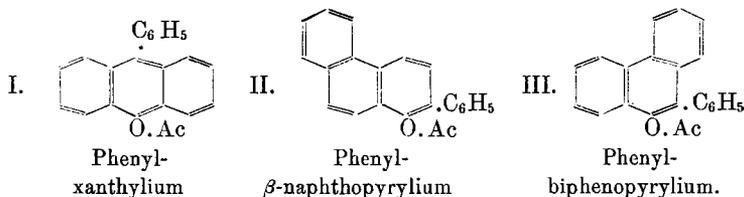
(Eingeg. am 20. Oktober 1908; vorgetr. in der Sitzung vom 26. Oktober v. Verf.)

Die Oxoniumtheorie läßt in den Fällen, wo Ammoniumsalze bekannt sind, die Möglichkeit der Existenz von isologen Sauerstoffsalzen voraussehen, die sich von ersteren durch Ersatz von N.R durch O ableiten lassen. Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß die tertiären cyclischen Oxoniumsalze, welche den höher molekularen quaternären

¹⁾ Diese Berichte **28**, 2977 [1895].

Cyclammoniumsalzen entsprechen, einen genügenden Grad von Beständigkeit besitzen, so daß man auf ihre Darstellung in Lösung und die Gewinnung ihrer Doppelsalze mit Metallchloriden usw. in kristallinischer Form mit Bestimmtheit rechnen kann.

Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit Hans Bünzly¹⁾ tertiäre cyclische Oxoniumsalze des Phenyl-xanthyliums (Formel I) beschrieben und später mit Theodor v. Fellenberg²⁾ die isomeren Salze des Phenyl-naphthopyryliums synthetisch dargestellt. Diese leiten sich vom Sauerstoffring des β -Naphthopyryliums ab, der dem β -Naphthochinolin isolog ist, jene vom Xanthylium, dem Sauerstoffisologen des Acridins. Wir haben nun eine dritte isomere Oxoniumsalzreihe synthetisch dargestellt — die Salze des Phenyl-biphenopyryliums, denen das Sauerstoffisologe des Phenanthridins³⁾ von A. Pictet und Ankersmit, das »Biphenopyrylium« zugrunde liegt.



Als Ausgangsprodukt benutzten wir das Biphenylmethyloid³⁾ von Graebe und Schestakow⁴⁾ (1) $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$
(2) $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$. Der großen Güte

des Hrn. Prof. Graebe verdanken wir einige Gramm dieser schwer zugänglichen Substanz, wodurch die verhältnismäßig mühelose Durchführung der Versuche ermöglicht worden ist. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Graebe auch an dieser Stelle unseren besten Dank auszusprechen.

Wir ließen auf genanntes Lacton Phenylmagnesiumbromid einwirken unter den Bedingungen, die der eine von uns mit Bünzly⁵⁾ bei der Darstellung der Phenyl-xanthyliumsalze aus dem isomeren Xanthon ausgearbeitet hat und von deren Wiederholung wir hier absehen. Die Reaktion sowie die weitere Verarbeitung des Rohproduktes verläuft genau wie beim Xanthon a. a. O. beschrieben worden ist. Das Carbinol scheint im Vergleiche mit dem Phenylxanthenol etwas schwerer in Salzsäure löslich zu sein (etwas weniger basisch), was auf die Orthoständigkeit des Phenyls zum salzbildenden Sauerstoff zurückzuführen ist. Die

¹⁾ Diese Berichte **37**, 1564 [1904].

²⁾ Diese Berichte **40**, 3815 [1907].

³⁾ Diese Berichte **22**, 3339 [1889].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **284**, 316 [1895].

⁵⁾ a. a. O.

Lösungen des Phenyl-biphenopyryliumchlorids in Salzsäure sind gelb ohne Fluorescenz, während die Lösungen des isomeren Xanthyliumderivates orangefarben sind und prächtig fluorescieren.

Die Chloridlösungen entfärben sich beim Verdünnen mit Wasser, indem die Carbinolbase als milchige farblose Emulsion ausfällt und bald krystallinisch wird. Mit jodhaltiger Salzsäure entsteht ein rotbrauner Niederschlag des Polyjodids, mit chlorhaltiger ein hellgelber des Polychlorids.

Eisenchloriddoppelsalz des 9-Phenyl-biphenopyryliumchlorids, $C_{19}H_{13}OCl, FeCl_3$ (vgl. Formel II).

Aus den verdünnten Chloridlösungen kann dieses Salz infolge seiner Schwerlöslichkeit in Salzsäure als gelber krystallinischer Niederschlag gefällt werden. Es krystallisiert aus heißem Eisessig in citronengelben Blättern, die wie die meisten Eisendoppelsalze einen Stich ins Bräunliche haben. Sein Schmelzpunkt liegt bei 163° . Es wurde bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0.1595 g Sbst.: 0.2910 g CO_2 , 0.0467 g H_2O . — 0.2193 g Sbst.: 0.0402 g Fe_2O_3 , 0.2774 g AgCl.

$C_{19}H_{13}OCl_4Fe$. Ber. C 50.13, H 2.88, Cl 31.18, Fe 12.31.
Gef. » 49.59, » 3.27, » 31.28, » 12.82.

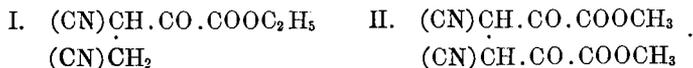
588. Wilhelm Wislicenus und Paul Berg: Über Desmotropie und Fluorescenz beim Äthylencyanid-oxalester.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1908.)

Oxalester und Äthylencyanid kondensieren sich unter dem Einflusse von Natriumäthylat zu der Natriumverbindung des »Äthylencyanid-oxalsäureäthylesters« (I).

Ein zweites Molekül Oxalester dem Äthylencyanid einzuverleiben, stößt dagegen auf bisher nicht überwundene Schwierigkeiten. Auffallend ist, daß im Gegensatz hierzu der Oxalsäuremethylester bisher trotz mancher Versuche nur den Äthylencyanid-dioxalsäuremethylester (II) geliefert hat:



Der zuerst erwähnte Äthylencyanid-oxalsäureäthylester verdient ein besonderes Interesse dadurch, das er in zwei krystallisierenden Formen auftritt, die sich wie ein Desmotropenpaar verhalten.