

bindungen des *o*-Amidoazotoluols; sie verhalten sich bei der Reduction durchaus anders, sie vermögen kein Hydrür zu bilden, sondern zerfallen sofort. Ferner zeigt das Diazoimid ein abweichendes Verhalten, es ist bedeutend beständiger und zerfällt beim Erhitzen nicht in N_2 und einen Körper $C_7H_6N_3C_7H_7$, sondern erleidet eine tiefer gehende Zersetzung, welche zu keinem gut charakterisirten Körper führt.

249. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der Azoniumbasen.

(Erste Mittheilung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die vor kurzem von mir vorgeschlagene Constitutionsformel¹⁾ des Saffranins fasst dasselbe auf als das asymmetrische Diamidoderivat einer hypothetischen Base:



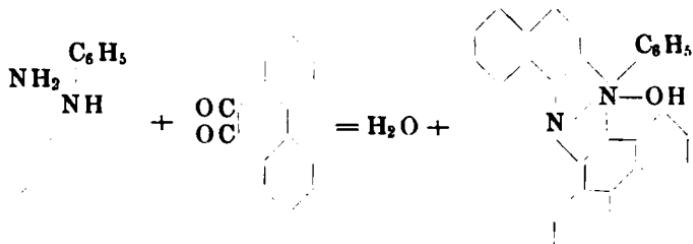
welche wir als Phenylphenazoniumhydroxyd bezeichnen könnten. Die Darstellung dieser Base ist bis jetzt nicht in befriedigender Weise gelungen. Nietzki, welcher versucht hat²⁾, sie durch vollständige Entamidirung des Phenosaffranins zu gewinnen, erhielt zu geringe Ausbeuten, um irgend welche Bestätigung der vermuteten Constitution zu versuchen, was doch bei dem Mangel jeglicher Analogie gerade hier besonders wünschenswerth erscheinen musste.

Die Leichtigkeit, mit welcher die meisten Orthodiketone auf Orthodiamine einwirken, machte es mir nicht unwahrscheinlich, dass auch die Phenylderivate solcher Orthodiamine bei gleicher Behandlung angegriffen werden würden. War dies der Fall, dann mussten in dieser Reaction die gesuchten Azoniumbasen gebildet werden.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3121.

²⁾ Nietzki, diese Berichte XIX, 3217.

Der Versuch hat diese Voraussetzung vollauf bestätigt. Aus dem Phenylorthonaphtyldiamin, welches ich als Ausgangsmaterial für diese Versuche wählte, wurden mit Leichtigkeit derartige Basen erhalten. Für das Phenanthrenchinon z. B. verlief die Reaction in nachfolgender Weise:



1. Phenylorthonaphtyldiamin.

Ich habe bereits in einer früheren Arbeit mitgetheilt¹⁾, dass man diesen Körper durch vorsichtige Reduction von Sulfonylbenzol-azo- β -naphthylphenylamin erhalten kann. Seine Darstellung gelingt indess nur bei Anwendung eines völlig reinen Präparates des genannten Azo-farbstoffes.

10 g desselben werden in einer Mischung aus 100 ccm Alkohol und 10 ccm Eisessig gelöst und die handwarme Lösung mit der Auflösung von 12 g Zinnsalz in 20 ccm Eisessig vermischt. Man lässt kurze Zeit stehen, wobei sich die Flüssigkeit stark entfärbt und beendet dann die Reaction durch tropfenweises Zufügen reiner Salzsäure bis zum völligen Verschwinden der rothen Farbe. Als bald beginnt die Krystallisation des Phenylnaphtyldiaminchlorhydrates in Form schöner weißer Nadeln, welche nach einiger Zeit abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet werden können. Dieses Salz ist völlig unlöslich in Wasser, aber es verliert an dasselbe einen Theil seiner Salzsäure. Aus salzsäurehaltigem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren. Versetzt man die nicht angesäuerte alkoholische Lösung mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, so krystallisiert beim Erkalten das freie Phenylnaphtyldiamin in farblosen, flachen Nadeln, welche durch Krystallisation aus Benzol oder aus Alkohol analysenrein erhalten werden.

Berechnet	Gefunden	
für $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$	I.	II.
C 82.05	81.94	— pCt.
H 5.98	6.41	— ,
N 11.97	—	11.93 ,

Das Phenylorthonaphtyldiamin bildet glashelle, durchsichtige flache Prismen vom Schmelzpunkte 136—137°, welche im Dunkeln

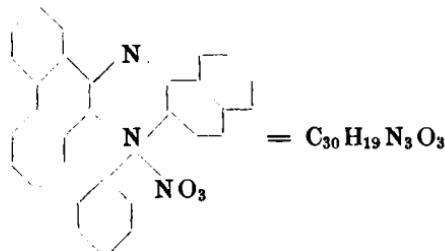
¹⁾ Diese Berichte XX, 573.

beständig sind, am Licht sich aber langsam röthen. Trocken verträgt es eine Temperatur von 110° während einiger Zeit ohne wesentliche Veränderung. Feucht dagegen verändert es sich rasch unter Röthung. Seine Lösungen werden durch Oxydationsmittel intensiv rothviolett gefärbt. Bei hoher Temperatur versiedet das Phenylorthonaphthylen-diamin unter theilweiser Zersetzung.

Versetzt man die Eisessiglösung der neuen Base mit einem beliebigen Orthodiketon, so entstehen zunächst intermediäre (wahrscheinlich Additions-) Producte von gelber Farbe und zum Theil starker Fluorescenz. Auf Zusatz von Mineralsäuren wandeln diese Zwischenproducte sich sofort nun in die entsprechenden

Azoniumbasen.

Von diesen wurde das aus Phenanthrenchinon gebildete Product eingehender untersucht. Seine Darstellung gelingt leicht, wenn man gleiche Theile Phenanthrenchinon und Phenylnaphthylendiamin in essigsaurer Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, die abgekühlte Lösung mit Alkohol verdünnt und eine reichliche Menge reiner Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht hinzufügt. Im Verlaufe eines Tages schiesst das schwerlösliche Nitrat der neuen Base in schönen langen Nadeln an. Unterlässt man den Alkoholzusatz, so erhält man daselbe Salz in dicken Prismen, welche, ebenso wie die Nadeln, den auffallendsten Dichroismus zeigen und rothgelbe Flächen neben cantharidengrün glänzenden besitzen. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Salz mehrfach aus Alkohol umkristallisiert, in welchem es schwer löslich ist. Die erhaltenen feinen schimmernden Schüppchen wurden bei 110° getrocknet der Analyse unterworfen, welche die angenommene Zusammensetzung



vollkommen bestätigte.

	Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$	Gefunden	
		I.	II. pCt.
C	76.76	76.80	—
H	4.05	4.45	— »
N	8.95	—	9.23 »
O	10.24	—	— »
	100.00.		

Das Phenylnaphophenanthazoniumnitrat bildet wie schon erwähnt schöne dichroische Krystalle, welche in Wasser kaum löslich, in Alkohol aber leichter mit gelbrother Farbe löslich sind. Eine mit siedendem Wasser versetzte alkoholische Lösung färbt Wolle und Seide lachsrot, der Körper verhält sich wie ein echter Farbstoff. Concentrirt Schwefelsäure löst das Nitrat missfarbig unter gleichzeitiger Nitrirung.

Die andern Salze der neuen Base sind viel leichter löslich als das Nitrat und daher nicht so leicht abzuscheiden. Sie gleichen dem Nitrat in ihrem Aussehen, lösen sich aber in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig blauer Farbe, welche beim Verdünnen durch violett in rothgelb übergeht.

Das Platindoppelchlorid ist ein rother, mit blauer Farbe durchscheinender Niederschlag.

Von den Azinen unterscheiden sich, wie zu erwarten war, die Azonumbasen durch die Beständigkeit ihrer Salze. Denn während die Azinsalze schon durch Wasser gespalten werden, gelingt im vorliegenden Falle die Abscheidung der freien Base erst beim Kochen mit überschüssigem Alkali. Die Base ist mit gelber Farbe in Aether löslich, aber ich habe sie noch nicht krystallisiert erhalten.

Ich beabsichtige die beschriebene Reaction weiter zu verfolgen und möchte mir durch vorstehende Notiz das ungestörte Weiterarbeiten auf diesem Gebiete sichern.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin,
den 31. März 1887.

**250. W. Will: Ueber den Zucker aus Hesperidin und Naringin.
(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Februar vom Verfasser.)**

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich gezeigt, dass das Naringin aus den Blüthen der Pompelmuse und das Hesperidin aus den getrockneten, unreifen Pomeranzen chemisch nahe verwandte Substanzen sind; besonders die bei dem Erwärmen beider Glukoside mit verdünnter Schwefelsäure entstehenden, in Wasser unlöslichen Spaltungsproducte sich als ganz analog zusammengesetzt erwiesen. Es sind Phloroglucinäther einerseits der Paraoxyzimmtsäure, andererseits der Oxyparamethoxyzimmtsäure.

¹⁾ Diese Berichte XX, 294.