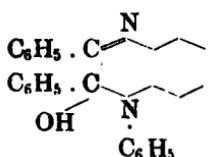


154. F. Kehrmann und M. Woulfson:
 Über die Constitution der Azonium-Verbindung aus Benzil
 und *o*-Aminodiphenylamin.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Allgemeines.

Der Eine von uns hat vor kurzer Zeit in einer Fussnote angekündigt, dass »im hiesigen Laboratorium Beobachtungen gemacht worden seien, welche für diese bisher als Azoniumkörper aufgefasste Base die folgende Constitutionsformel beweisen



und dass die Einzelheiten dieser Untersuchung später mitgetheilt werden sollten«.

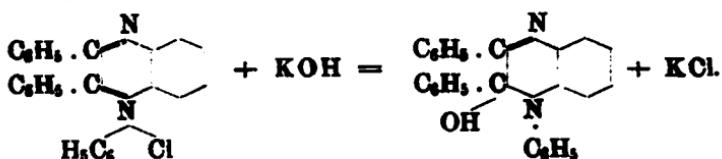
Wir erlauben uns heute, die betreffenden Resultate der Gesellschaft vorzulegen, möchten aber zuvor, im Interesse der Klärung des Sachverhalts, mit einigen Worten die Geschichte dieser Arbeit berühren.

In der ersten Mittheilung¹⁾ über die Azonium-Verbindung aus Benzil ist gesagt, dass sich die gelbe alkoholische Lösung der Base auf Zusatz von Salzsäure vorübergehend blutrot färbt, um gleich darauf die hellgelbe Farbe des Azoniumchlorids anzunehmen. Eine Erklärung für dieses Verhalten zu geben, ist damals nicht versucht worden. Nun hat Hr. A. Hantzsch in einer der chemischen Section der Naturforscher-Versammlung zu Düsseldorf gemachten Mittheilung darauf hingewiesen, dass nach seinen Untersuchungen die freien Azoniumbasen und speciell diejenigen aus Benzil nicht als wahre Azonium-Verbindungen anzusehen seien, da ihre Lösungen die Elektricität nicht leiteten. Diese Körper müssten vielmehr als durch Wanderung der Hydroxylgruppe vom Azonium-Stickstoff an ein Kohlenstoffatom des Kerns zu Stande gekommene Carbinole aufgefasst werden. Der Eine von uns hat damals in der Discussion erklärt, dass er diese Auffassung für die Azonium-Basen aus Benzil annehme, da dieselbe mit seinen eigenen, seitdem gemachten Beobachtungen über das Verhalten dieser Körper im bestem Einklang sei. Es erübrigte jedoch noch, festzustellen, an welches Kohlenstoff-

¹⁾ Diese Berichte 24, 1240.

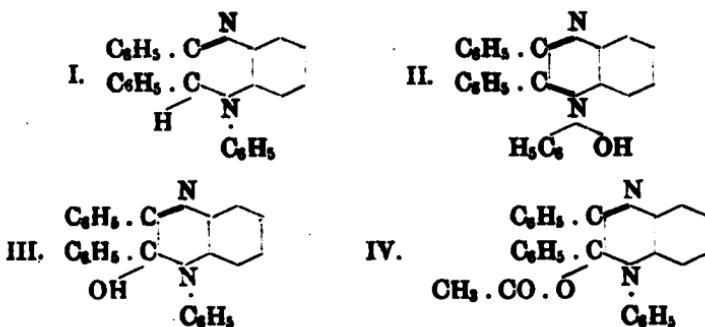
atom sich die Hydroxyl-Gruppe anlagert, eine Frage, worüber Leitfähigkeitsbestimmungen keinen Aufschluss erbringen können¹⁾.

Durch die nachstehend beschriebenen Versuche ist es gelungen, diese Lücke auszufüllen, und zu zeigen, dass die Umlagerung des Azoniumchlorids unter dem Einflusse von Alkalien durch folgende Gleichung auszudrücken ist.



Experimentelles.

Benzoin vereinigt sich, wie früher²⁾ mitgetheilt worden ist, mit *o*-Aminodiphenylamin zu einem gelb gefärbten, stark fluorescirenden Chinoxalin-Derivat der folgenden Formel I.



Dieser Körper besitzt in physikalischer Beziehung eine auffallende Aehnlichkeit mit der aus Alkohol krystallisierten Azonium-Base aus Benzil und demselben Diamin, welche in der früheren Constitutionsformel der letzteren (Formel II) nicht zum Ausdruck kommt. Beide Substanzen unterscheiden sich charakteristisch dadurch, dass das Benzoin-Derivat mit Salzsäure in alkoholischer Lösung bleibend blutroth wird, während das Benzil-Derivat diese Farbe unter analogen Bedingungen nur vorübergehend zeigt. Dieses Verhalten brachte den Einen von uns nach Anhörung der Mittheilung des Hrn. Hantzsch auf den Gedanken, dass diese Erscheinung durch die Wanderung des

¹⁾ Ausschliesslich hierauf bezieht sich meine frühere Fussnote (diese Berichte 31, 2426), welche mithin Hrn. Hantzsch nur in Folge eines Missverständnisses zu seiner Prioritätsreclamation (diese Berichte 32, 597) Anlass gab.

F. Kehrmann.

²⁾ Diese Berichte 24, 1874.

Hydroxyls verursacht sei, und dass alsdann der Benzilazonium-Base eine der des Benzoïn-Derivates analoge Structurformel zukommen müsse (Formel III), wonach dieselbe als ein tertiärer Alkohol erscheint. Die Rothfärbung durch alkoholische Salzsäure würde sich alsdann leicht durch vorübergehende Bildung eines Additionsproductes erklären, welches dem rothen Salzsäure-Additionsproduct des Benzoïn-Derivates analog wäre. Ferner sollte man mittels Essigsäureanhydrid zu einem Essigester der Formel IV gelangen, welcher nunmehr in sämtlichen physikalischen Eigenschaften, insbesondere in der Bildung eines beständigen rothen Additionsproductes mit Salzsäure, mit dem Producte der Formel I aus Benzoïn übereinstimmen müsste. Wie die Versuche zeigten, entsteht in der That aus der Benzil-Base mit Essigsäureanhydrid mit Leichtigkeit ein prächtig krystallisirender Ester von den erwarteten Eigenschaften, welcher also mit Bestimmtheit die Formel IV besitzen muss.

5 g aus Benzil und *o*-Aminodiphenylaminchlorhydrat nach früheren Angaben dargestellte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Base wurden in einem Kolben mit etwas wasserfreiem Natriumacetat und mit soviel Essigsäureanhydrid, etwa 15—20 g versetzt, dass ein dünner Brei entstand. Hierauf wurde eben zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit viel Wasser vermischt, wodurch das Acetyl derivat als gelbes, an den Kolbenwandungen haftendes Harz ausgeschieden wurde, und die wässrige Lösung durch Abgießen entfernt. Der harzige Rückstand verwandelt sich durch Aufkochen mit etwas Alkohol in ein hellgelbes Krystallpulver, welches abgesaugt und zweimal aus Benzol umkrystallisiert wurde. Aus letzterer Lösung schieden sich langsam grosse, fast farblose Tafeln aus, welche Krystall-Benzol enthalten und beim Liegen an der Luft langsam zerfallen. Zur Analyse wurden diese Krystalle gepulvert und bei 120—130° getrocknet.

$C_{28}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 80.38, H 5.26, N 6.69.

Gef. » 80.53, » 5.38, » 6.65.

In siedendem Alkohol und Benzol löst sich die Substanz mit gelber Farbe und starker hellgrüner Fluorescenz. Aus alkoholischer Lösung erhält man bisweilen intensiv citronengelbe, stark grün fluorescirende Krystallkörper, bisweilen, besonders in der Hitze, fast farblose Krystalle¹⁾), während die Lösung der letzteren ebenfalls gelb und grün fluorescirend ist. Besonders die citronengelbe Modification gleicht äusserlich täuschend dem früher beschriebenen Chinoxalin-Derivat aus Benzoïn. Auf Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung erscheint eine blutrothe Nuance, welche Monate lang erhalten bleibt. Bei genügender Concentration bilden sich in der Flüssig-

¹⁾ Vielleicht hängt diese Erscheinung mit der Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Molekül zusammen.

keit rothe Krystalle des Chlorhydrats. Versetzt man die durch Salzsäure roth gefärbte, alkoholische Lösung mit viel Wasser, so tritt Entfärbung ein, das rothe Chlorhydrat dissociirt und der Ester fällt in Gestalt citronengelber Flocken vollständig aus. Genau das gleiche Verhalten zeigt das Condensationsproduct aus Benzoin, sodass an der Constitutionsanalogie beider Körper nicht wohl zu zweifeln ist.

Durch Vorstehendes ist der Beweis geliefert, dass die von Hrn. Hantzsch gefolgerte Wanderung des Hydroxyls vom Azonium-Stickstoff an ein Kohlenstoffatom des Kernes durch die in der Einleitung gegebene Gleichung auszudrücken ist, während durch die Bestimmung der Leitfähigkeit die Thatsache der Umlagerung bewiesen wird. Die Resultate dieser kleinen Untersuchung bilden daher eine nothwendige Ergänzung des von dem genannten Forsscher gezogenen Schlusses.

Nun ist dieser aber der Meinung, dass derartige Umlagerungen bei den weitaus meisten, freien Azonium-Basen sehr gewöhnlich seien. Dem gegenüber möchte ich doch darauf hinweisen, dass insbesondere bei den Rosindulinen und Safraninen ganz andere Dinge festgestellt sind und dass im Besonderen an der Existenz wirklicher Azoniumhydrate nicht wohl mehr gezweifelt werden kann. Wir erwarten daher mit Interesse die Mittheilung von Hrn. Osswald's diesbezüglichen Versuchen.

Genf, 21. März 1899. Universitäts-Laboratorium.

155. C. Schall: Zur Constitutionsfrage des Brasilins.

(Eingegangen am 6. April.)

Die Möglichkeit, dass das früher von mir mit Dralle erhaltene, fast farblose Oxydationsproduct des Brasilins¹⁾ ein Pheno- γ -Pyronerivat $(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH})$ sei, wurde vor längerer Zeit, allerdings mit dem Bedenken ausgeführt, dass ein solches Derivat gefärbt zu erwarten sei²⁾. — Da nun aber inzwischen Kostanecki und Osius das 3.4'-Dioxyflavon $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{CH}$ ebenfalls

¹⁾ Diese Berichte 25, 19.

²⁾ I. c. 27, 528.