

	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 15 mm Druck	Schmelzpunkte der Salze						
			HCl	HBr	HJ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pikrin- säure	Wein- säure	Can- pher- sulfo- säure
$\alpha, \alpha'$ -Diphenylpiperidin . . . . .	71°	205—206°	316°	295°	248°	255°	212°	205°	114°
Iso- $\alpha, \alpha'$ -Diphenylpiperidin . . . .	flüssig	204—205°	218°	258°	257°	192°	flüssig	flüssig	flüssig

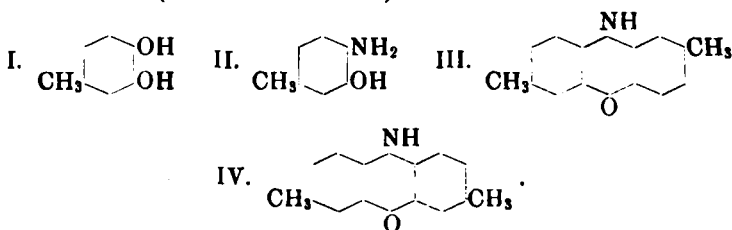
	Schmelzpunkt		100 Theile der bei 25° gesättigten wässrigen Lösung enthalten:			
	der Benzoyl- verbindung	des Xylylen- diphenyl- piperido- niumbromids	HCl- Salz	HBr- Salz	HJ- Salz	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Salz
$\alpha, \alpha'$ -Diphenylpiperidin	137°	190°	0.85	0.90	0.12	6.31
Iso- $\alpha, \alpha'$ -Diphenylpiperidin . . . . .	115°	135°	3.02	1.00	0.72	s. l. l.

## 247. F. Kehrmann: Ueber Azoxonium-Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Mai 1901.)

Homobrenzcatechin (Formel I) condensirt sich mit Orthoaminometakresol (Formel II) bei 250—260° unter Wasseraustritt und Bildung zweier isomerer Dimethylphenoxazine von den Schmelzpunkten 179° und 204—205° (Formel III und IV).



Die Reaction verläuft glatter als die von Bernthsen<sup>1)</sup> ausgeführte Synthese des einfachsten Phenoxazins aus Brenzcatechin und Orthoaminophenol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 943 [1887].

Beide Dimethylphenoxazine, besonders glatt das höher schmelzende, welches jedenfalls der symmetrischen Formel IV entspricht, gehen unter der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid oder Brom, in alkoholischer oder benzolischer Lösung in Salze des Dimethylphenazoxoniums, z. B. das Bromür,

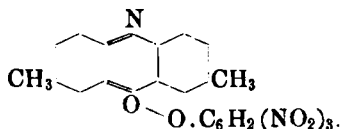


über. Von diesen Salzen lässt sich besonders leicht das symmetrische Pikrat in analysenreinem Zustande erhalten. Zu seiner Darstellung löst man das entsprechende Dimethylphenoxazin in Alkohol, setzt 3—4 Mol.-Gew. Pikrinsäure hinzu und oxydirt unter gutem Umrühren durch tropfenweisen Zusatz einer frisch bereiteten, verdünnten, alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom. Die sich sofort violett färbende Lösung entfärbt sich alsbald unter Ausscheidung des Pikrats in Form eines rothvioletten, feinen, krystallinischen Pulvers, welches in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

$C_{20}H_{14}N_4O_8$ . Ber. C 54.80, H 3.19, N 12.78.

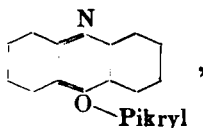
Gef. » 55.13, » 3.50, » 12.94.

Der Substanz kommt folgende Constitutionsformel zu:

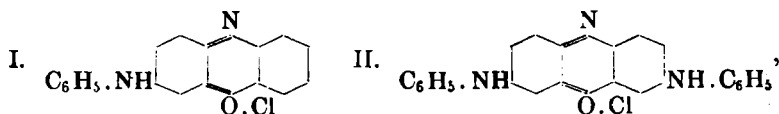


Unterlässt man den Zusatz von Pikrinsäure, so bleibt das entstandene Bromid mit violetter Farbe gelöst und kann nach dem Verdünnen mit Wasser durch Zusatz von festem Bromnatrium theilweise ausgesalzen werden. Besser stellt man es dar durch Behandlung einer Lösung von Dimethylphenoxazin in Benzol mit einer benzolischen Bromlösung, wobei das Salz als violettes, in angesäuertem Wasser mit rothvioletter Farbe lösliches, krystallinisches Pulver ausfällt. Engl. Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe, welche auf Wasserezusatz nur unmerklich rothstichiger wird. Demnach existirt nur eine Salzreihe der Verbindung. Die angesäuerten wässrigen Lösungen vertragen kurzes Kochen ohne bedeutende Zersetzung.

In ganz analoger Art lässt sich aus dem einfachsten Phenoxazin das äusserst unbeständige Pikrat des Phenazoxoniums,



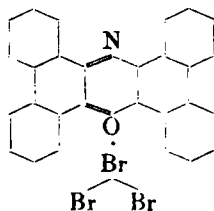
in Gestalt eines ziegelrothen Krystallpulvers darstellen. In Folge der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit der beiden Parawasserstoffatome zum dreiwertigen Stickstoff reagirt diese Verbindung besonders glatt im status nascendi mit den verschiedensten Aminbasen in derselben Art wie die Azoniumkörper, indem Oxazin-Farbstoffe entstehen. Die Letzteren sind danach als amidirte Azoxoniumkörper anzusehen. Mit Anilin erhält man die beiden Verbindungen I und II



von denen die erste ein fuchsinrother, die zweite ein grünblauer, ähnlich dem Capriblau anfärbender Farbstoff ist. Diese und ähnliche Producte sind analysirt und sollen in der ausführlichen Mittheilung eingehend beschrieben werden.

Aus den Beobachtungen geht hervor, dass die nicht durch Aminreste substituirten Azoxoniumkörper beständig werden, sobald die beiden in Parastellung zum Azinstickstoff befindlichen Wasserstoffatome durch festhaftende Radicale, wie Alkyle oder Aminreste, substituiert werden. Die vorstehenden Thatzachen habe ich gemeinsam mit Hrn. Stampa festgestellt.

Das vor einigen Jahren<sup>1)</sup> von Japp und Davidson zuerst erhaltene, kürzlich von Bamberger<sup>2)</sup> von neuem dargestellte und seiner Natur nach richtig erkannte Phenanthroxazin wird durch Brom in Nitrobenzollösung in ein schöne, dunkelblaue, kupferglänzende Krystallblätter bildendes Perbromid des Phenanthrazoxoniums,



übergeführt.

Das zur Analyse über Schwefelsäure getrocknete Salz gab folgende Zahlen:

$C_{28}H_{16}NOBr_3$ . Ber. Br 38.58, N 2.25.  
Gef. » 37.20, » 2.46.

Hr. Herrmann ist mit dem Studium dieser und ähnlicher Substanzen beschäftigt.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. 67, 47 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 533 [1901].

Aus Thymoläthyläther haben vor etwa 10 Jahren J. Messinger und ich durch Einwirkung starker Salpetersäure in Eisessiglösung prachtvoll goldglänzende, grosse, blaue, vierseitige Tafeln erhalten und deren Natur vergeblich aufzuklären gesucht. Ob hier, wie es heute wahrscheinlich ist, ein Azoxoniumkörper vorliegt, sollen neue, gemeinsam mit Hrn. Solonina begonnene Versuche ergeben.

Durch Condensation von Phenanthrenchinon mit Orthoaminophenol in Eisessiglösung wurde vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> ein farbloser Körper erhalten, welcher sich in englischer Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Da hierbei, wie neue gemeinsam mit Hrn. Mattisson unternommene Versuche ergeben haben, ein Theil des Aminophenols zu Triphendioxazin oxydirt wird, so ist der farblose Körper wohl nichts anderes als Phenanthrophenoxazin, was untersucht werden soll. Er liefert ein gefärbtes Oxydationsproduct.

Genf, 12. Mai 1901. Chemisches Universitätslaboratorium.

#### 248. Fr. Fichter und Beda Scheuermann: Condensationsproducte aus Furol und Bernsteinsäure.

(Eingegangen am 21. Mai 1901.)

Das Furol zeigt in seinen Condensationsreactionen grosse Aehnlichkeit mit dem Benzaldehyd: dies giebt sich zu erkennen in der Bildung des Furoins<sup>2)</sup>, sowie in den Producten der Condensation des Furols mit Essigsäure<sup>3)</sup>, mit Buttersäure<sup>4)</sup>, mit Malonsäure<sup>5)</sup>. Bei der Condensation des Furols mit Lävulinsäure<sup>6)</sup> beweist die Entstehung der Difurallävulinäure<sup>7)</sup>, dass das Furol noch grössere Reactionsfähigkeit besitzt als der Benzaldehyd, und nähere Aufschlüsse über diese Frage durfte man erwarten bei Versuchen, das Furol mit Bernsteinsäure in Reaction zu bringen, da ja auch in diesem Fall doppelte Condensation leicht eintreten kann.

Andrerseits waren beim Zusammentreten von nur einer Molekel Furol mit einer Molekel Bernsteinsäure Körper zu erwarten analog der aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure gewonnenen Phenylparacon-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 344 [1895].

<sup>2)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 211, 214 [1882].

<sup>3)</sup> A. v. Baeyer, diese Berichte 10, 357 [1877].

<sup>4)</sup> A. v. Baeyer und P. Tönnies, diese Berichte 10, 1364 [1887].

<sup>5)</sup> W. Marckwald, diese Berichte 11, 1080 [1888].

<sup>6)</sup> A. Ludwig und E. A. Kehler, diese Berichte 24, 2776 [1891].

<sup>7)</sup> E. A. Kehler und W. Kleeberg, diese Berichte 24, 349 [1893].