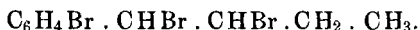


Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom am Lichte und hierauf 1 Mol. im Dunkeln bei 100° C. liefert es ebenfalls ein Product, welches nach dem Abkühlen theilweise erstarrt, und die Ausbeute an dem festen Körper beträgt gegen 48 pCt. In Alkohol ist es beim Erwärmen leicht löslich und krystallisirt daraus in stark glänzenden Blättchen oder platten Nadeln, welche bei 76.5° C. schmelzen. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Brombestimmung gab 64.50 pCt. Brom, anstatt 64.69 pCt. berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub>. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es die *p*-Brombenzoesäure. Es ist also ein weiteres Homologon der oben beschriebenen Derivate des *p*-Bromäthylbenzols und *p*-Brompropylbenzols, nämlich das *p*-Brom- $\beta$ - $\gamma$ -dibrombutylbenzol



Lemberg in Galizien. Laborat. d. Prof. Br. Radziszewski.

## 221. R. Nietzki und Gustav Hasterlik: Ueber die Einwirkung von Dioxychinon auf Orthodiamine.

(Eingegangen am 28. April.)

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hrn. F. Kehrman gezeigt, dass das von Nietzki und Benckiser entdeckte Tetraoxychinon, welches als Derivat des gewöhnlichen Parachinons anzusehen ist, auf Orthodiamine wie ein Orthodiketon reagirt. Es wurde damals die Frage offen gelassen, ob die hier entstehenden Körper Tetrahydroxylderivate des Phenazins oder seiner Analogon wären, ob hier mit anderen Worten eine Verschiebung des Wasserstoffs stattfindet, oder ob andererseits dieselben eine Chinonimidgruppe enthielten. Wie Herr Kehrman die Güte hatte in einer früher erschienenen Abhandlung mitzuthellen<sup>1)</sup>, beschäftigen wir uns seit einiger Zeit mit dem Studium der Einwirkungsproducte des von Nietzki und Schmidt dargestellten Dioxychinons auf Orthodiamine.

Inzwischen hat Herr Kehrman einige andere Oxychinone sowie das Naphtochinonimid auf Orthodiamine einwirken lassen, und dabei Körper erhalten, welche sich mit den hydroxylierten und amidirten Azinen, den Eurhodolen und Eurhodinen als identisch erwiesen.

Auch wir haben, wie Herr Kehrman (loc. cit.) bereits vorausgesagt hat, analoge Resultate erhalten, können uns allerdings mit den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2423.

von ihm gezogenen theoretischen Schlüssen nicht in allen Stücken einverstanden erklären.

Vermischt man die alkoholischen Lösungen von Dioxychinon und salzsaurem Orthophenyl- oder Toluylendiamin, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth und nach einigem Stehen kann das gebildete Azin durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in krystallinischer Form abgeschieden werden.

Das mit *o*-Phenylendiamin erhaltene Product krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen orangerothen Nadeln, welche leicht sublimirbar sind.

Der Körper besitzt alle Eigenschaften des von O. Fischer und Hepp beschriebenen Dioxyphenazins. Er enthielt, aus verdünntem Alkohol krystallisirt,  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

Die Analyse der trockenen Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $C_{12}H_8N_2O_2$	I.	II.	
C	64.81	65.15	—	»
H	4.17	4.10	—	»
N	15.43	—	12.67	»

Dieselbe Uebereinstimmung zeigte sich bei dem daraus durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Acetylderivat:

	Berechnet	Gefunden
	für $C_{12}H_6N_2O_2(C_2H_3O)_2$	
N	9.86	9.55 pCt.

Den Schmelzpunkt finden wir zu  $226^\circ$ , während Fischer und Hepp denselben auf  $230^\circ$  angeben, was wohl auf einer Thermometerdifferenz beruht.

Das in analoger Weise aus Dioxychinon und *o*-Toluylendiamin dargestellte Azin krystallisirte aus verdünntem Alkohol in schön rothen wasserhaltigen Nadeln, aus unverdünntem dagegen in gelbbraunen Blättchen.

Die ersteren verlieren über  $110^\circ$  ihr Wasser unter Gelbfärbung. Der Körper schmilzt gegen  $265^\circ$ .

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{13}H_{10}N_2O_2 + H_2O$			
C	63.93	63.75	—	pCt.
H	4.91	5.40	—	»
N	11.47	—	11.61	»

Beim Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein in schwach gelbgefärbten Nadeln krystallisirendes Diacetylderivat vom Schmelzpunkt  $160^\circ$ .

	Berechnet	Gefunden
	für $C_{13}H_8N_2O_2(C_2H_3O)_2$	
N	9.03	9.50 pCt.

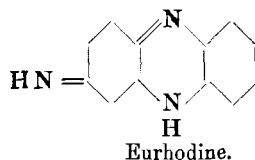
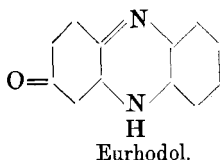
Naphtylendiamin von der Stellung 1 : 2 bildet ein in rothbraunen gegen 300° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Azin.

Berrechnet		Gefunden	
für C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		I.	II.
C	73.28	73.52	— pCt.
H	3.81	4.12	— »
N	10.69	—	10.60 »

Der Körper löst sich schwierig in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol und Anilin. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er mit violetter Farbe aufgenommen, beim Verdünnen geht dieselbe in Gelb über.

Die hier beschriebenen Verbindungen lösten sich alle mit Leichtigkeit in Alkalien, es gelang jedoch nicht analysenreine Salze davon darzustellen.

Hr. Kehrman zieht nun aus der Bildung von Eurhodolen und Eurhodinen bei der Einwirkung von Oxychinonen und Chinonimiden auf Orthodiamine den Schluss, dass erstere nicht, wie man bisher annahm, hydroxylierte oder amidirte Azine seien, sondern, dass sie einen Chinonimidrest enthalten, entsprechend den Formeln:



Diese Auffassung hat von vorn herein etwas Bestechendes, denn sie gestattet, dass man Eurhodine, Oxazine und Safranine unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte betrachtet<sup>1)</sup>. Leider lässt sie sich aber mit der Mehrzahl der vorliegenden Thatsachen nicht in Einklang bringen.

Die Bildung eines dihydroxylierten Azins aus einem Dioxyparachinon lässt sich wohl leicht durch die Verschiebung eines Wasserstoffatoms erklären, aber die von Witt beobachtete Bildung der Eurhodole durch die Alkalischemelze der Azinsulfosäuren ist bei Zuerundelegung der Kehrman'schen Formel ganz unverständlich. Mit Recht wird ferner von Fischer und Hepp die Diazotirbarkeit der Eurhodine gegen die Imidformel in's Feld geführt.

Eine Thatsache, welche bei den oben beschriebenen Körpern zu Gunsten der Dihydroxyformel spricht, ist die leichte und gleichmässige Verseifbarkeit der Diacetylderivate.

<sup>1)</sup> Diese Formeln sind übrigens schon vor längerer Zeit Gegenstand einer brieflichen Discussion zwischen Hrn. O. N. Witt und mir gewesen.

Durch gelindes Erhitzen mit verdünnter Alkalilauge werden beide Acetylgruppen leicht und gleichmässig abgespalten, ohne dass die Bildung eines Monacetylderivats constatirt werden konnte.

Bei Zugrundelegung der Kehrman'schen Formel würde sich die eine Acetylgruppe am Stickstoff, die andere am Sauerstoff befinden und erfahrungsgemäss bedingt dieses stets einen erheblichen Unterschied in der Verseifbarkeit durch Alkalien. An Sauerstoff befindliche Acetylgruppen werden durch Alkalilauge äusserst leicht, am Stickstoff befindliche meistens nur schwierig verseift.

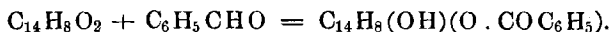
Basel. Universitäts-Laboratorium.

## 222. Heinrich Klinger und Otto Standke: Ueber die Einwirkung des Sonnenlichts auf organische Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. April.)

Das Phenanthrenchinon vereinigt sich, wie vor einiger Zeit gezeigt wurde <sup>1)</sup>, im directen Sonnenlichte mit Aldehyden zu Estern des Phenanthrenhydrochinons, so z. B. mit Benzaldehyd zu Phenanthrenhydrochinonmonobenzoat:



In Bezug auf das Benzochinon wurde damals mitgetheilt, dass es sich ähnlich zu verhalten scheine, nur dass an Stelle der Ester des Hydrochinons deren Verbindungen mit Chinon, also Ester des Chinhydrons entstehen. Mehr aus Pflichtgefühl als aus Neigung gingen wir an das nähere Studium dieser Substanzen; denn wenn auch die Reaction als durch das Sonnenlicht hervorgerufen allgemeineres Interesse besass und Monoester des Hydrochinons nicht bekannt waren, so erwarteten wir doch nur, das vollkommene Seitenstück zu dem beim Phenanthrenchinon Beobachteten zu finden. Um so mehr waren wir überrascht, als uns ein neues Beispiel dafür entgegentrat, wie durch das Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt werden, die wir auf chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden darzustellen vermöchten.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **249** (1888), 137.