

Die Analyse derselben ergab:

Ber. für $(\text{SO}_2\text{N})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: N 8.51, S 19.45, Ba 41.84.

Gef. » » 8.61, » 19.80, » 41.47, 42.00.

Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich. Beim Kochen der Lösung mit Salzsäure wird allmählich Baryumsulfat ausgeschieden.

Setzt man zu einer Lösung des Salzes Silbernitrat, so fällt ein sehr schwer lösliches Doppelsalz von Sulfimidbaryum und Sulfimid-silber aus.

Erhitzt man die Krystalle des Baryumsalzes vorsichtig, so verlieren sie ihren Glanz, indem das Krystallwasser entweicht; erhitzt man sie schnell auf höhere Temperatur, so erfolgt totale Zersetzung unter lebhaftem Erglühen.

Es entweicht Stickstoff und Schwefeldioxyd; im Rückstande findet sich neben Baryumsulfat auch Schwefelbaryum.

Von anderen Salzen des Sulfimids wurde noch das Blei- und Kupfersalz dargestellt.

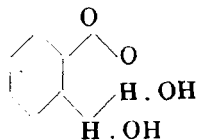
Ersteres wird aus seiner heissen wässrigen Lösung durch Alkohol in langen Nadeln gefällt; letzteres wurde als amorphes, grünes Pulver erhalten.

122. Th. Zincke: Ueber die aus Dioxydiketotetrahydro-naphtalin entstehenden Azine und Eurhodole.

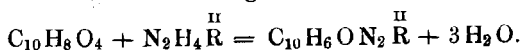
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die aus β -Naphtochinon durch Einwirkung von Chlorkalk entstehende Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, welche ihrem Verhalten nach ein Dioxydiketotetrahydronaphtalin



ist, reagirt, wie ich in Gemeinschaft mit O. Scharfenberg¹⁾ gezeigt habe, mit *o*-Diaminen nach folgender Gleichung:



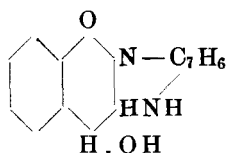
Bei Anwendung von *o*-Toluyldiamin wurde eine Verbindung erhalten, welche sich als verschieden von dem aus Oxynaphto-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1168.

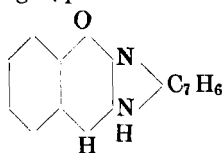
chinon mit *o*-Toluyldiamin darstellbaren Eurhodol erwies, sie ist indifferent gegen Alkali und geht bei Gegenwart von Säuren in einen alkalilöslichen Körper, in ein Eurhodol über. Aber auch dieses ist nicht identisch mit der aus Oxynaphtochinon erhaltenen Verbindung, obwohl das Ausgangsproduct leicht in Oxynaphtochinon übergeht.

Zur Erklärung dieser eigenthümlichen Verhältnisse nehmen wir an, dass sich hier $\beta\beta$ -Naphthalinderivate gebildet hätten, dass die Diamine hier ebenso reagierten wie mit Oxynaphtochinon, also mit der Gruppe CO . C . OH und nicht mit CO . CO.

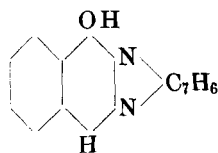
Die Bildung der zweiten Verbindung sollte auf einer Verschiebung des Wasserstoffs der Imidgruppe beruhen.



Zwischenproduct nicht darstellbar.



Erste Verbindung.



Zweite Verbindung.

Aus dem Oxynaphtochinon ist allerdings nur eine Verbindung erhalten worden; ihr Verhalten gegen Alkali spricht zu Gunsten der Hydroxylformel und könnte man annehmen, dass die Imidform hier sehr unbeständig sei und sofort in die Oxyform übergehe. Die Versuche von Kehrman und Messinger¹⁾ zeigen aber, dass die fragliche Verbindung tautomer ist, dass sie sowohl Derivate der Oxyform als auch solche der Imidform zu geben im Stande ist.

Um so wichtiger wäre es gewesen, in der $\beta\beta$ -Reihe die Existenz beider Formen nachweisen zu können, aber unsere Verbindungen haben sich leider bei der weiteren Untersuchung ebenfalls als $\alpha\beta$ -Derivate herausgestellt, wir haben jetzt den schon in der ersten Abhandlung in Aussicht gestellten Versuch der Ueberführung unserer Eurhodole in Azine (Chinoxaline) ausgeführt und dabei kein Azin der $\beta\beta$ -Reihe, von welcher mit Sicherheit noch keine Repräsentanten bekannt sind²⁾, erhalten, sondern die gewöhnlichen Azine.

Angestellt sind die betreffenden Versuche in Gemeinschaft mit Dr. M. Schmidt, wir haben uns der mit *o*-Phenylendiamin entstehenden Verbindung bedient. Wird diese mit Zinkstaub der Destillation unterworfen, so liefert sie in reichlicher Menge ein Azin, welches sich als identisch mit dem aus Azoderivaten des β -Phenylamids erhaltenen Naphthophenazins erwies.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2167.

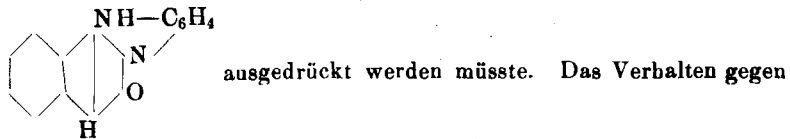
²⁾ Unsere Angabe, dass O. N. Witt ein solches Azin ($\beta\beta$ -Naphtyltoluchinoxalin) erhalten habe, beruht auf einem Versehen, Witt hat das vermeintliche $\beta\beta$ -Derivat später als identisch mit dem $\alpha\beta$ -Toluphenazin erkannt.

Die aus Dioxydiketotetrahydronaphtalin mit *o*-Diaminen darstellbaren Verbindungen sind somit keine $\beta\beta$ -Naphtalin-derivate, sie gehören vielmehr der $\alpha\beta$ -Reihe an und leiten sich von den gewöhnlichen Azinen ab.

Es fragt sich nun, welche Constitution diesen Verbindungen zukommt, in welcher Beziehung sie zu den bekannten Eurhodolen der $\alpha\beta$ -Reihe stehen. Die Isomerie kann natürlich nur durch die Functionen des Sauerstoffatoms bedingt werden. Am nächsten liegt die Annahme, dass das Sauerstoffatom sich in der β -Stellung befindet, während es in den Eurhodolen und α -Oxynaphtochinon den α -Platz einnimmt. Für die alkalilösliche Verbindung kommt man dann zu der

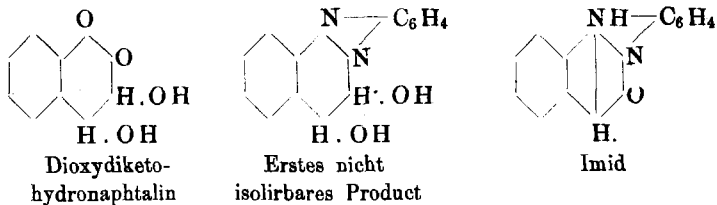


es erscheint wenig wahrscheinlich, dass in jener Verbindung die Imid- oder was dasselbe ist die Chinonform vorliegt, welche durch

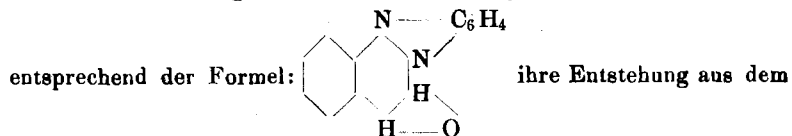


Alkali und die Leichtigkeit, mit welcher eine Acetylverbindung sich bildet, spricht für das Vorhandensein von Hydroxyl.

Aber auch die indifferente Verbindung, aus welcher durch Säuren die alkalilösliche Verbindung entsteht, möchten wir nicht als Imid auffassen, sie geht aus dem ersten nicht fassbaren Einwirkungsproduct durch Austritt von Wasser hervor und dieser wird schwerlich zu einem Imid führen können.

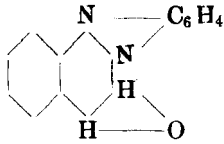


Unserer Meinung nach ist sie eine Aethylenoxydverbindung,

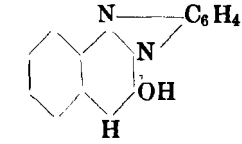
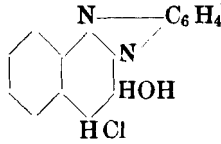


obigen Zwischenproduct und ist ohne Weiteres verständlich. Der

Uebergang in eine Oxyverbindung erklärt sich mit Hilfe dieser Formel leicht, es findet Aufnahme und Abspaltung von Säure statt:



Indifferente Verbindung.

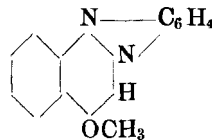
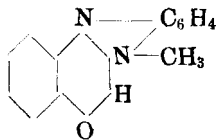


Alkalilösliche Verbindung.

Man wird die letztere Verbindung als β -Oxynaphtophenazin oder als β -Naphteurhodol bezeichnen können, die erstere als Naphtophenazinoxid.

Ein Bedenken könnte gegen die Auffassung der alkalilöslichen Verbindung des Eurhodols, noch geltend gemacht werden. Das Dioxidketohydronaphtalin geht leicht in Oxynaphtochinon über, man sollte daher erwarten, dass auch bei der Bildung des Eurhodols aus dem Oxyd die OH-Gruppe die α -Stellung einnehmen würde. Diese Erwägung haben wir auch früher gemacht, sie hat wesentlich dazu beigetragen, die betreffenden Verbindungen zuerst als $\beta\beta$ -Derivate aufzufassen. Will man jetzt diesem Bedenken Rechnung tragen, so muss man den Eurhodolen und Oxynaphtochinon in Uebereinstimmung mit ihrer Bildungsweise und ohne Rücksicht auf die von Kehrman und Messinger nachgewiesene Tautomerie als Imidverbindungen ansehen, unsere Verbindungen dagegen als α -Oxyverbindungen.

Das würde auch statthaft sein, wenn unser Eurhodol sich in einen der beiden Methyläther hätte verwandeln lassen, welche Kehrman und Messinger aus dem gewöhnlichen Eurhodol dargestellt haben. Der eine leitet sich von dem Imid, der andere von der Oxyverbindung ab:



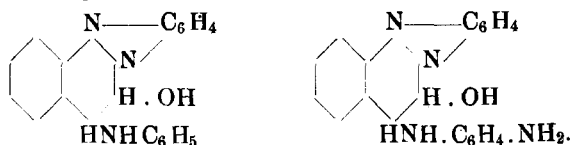
Das ist uns aber nicht gelungen, der schwierig darstellbare Methyläther, welcher nur in einer Form erhalten wurde, ist verschieden von den von Kehrman und Messinger dargestellten Verbindungen (vergl. den exper. Theil).

Dieser Versuch spricht entschieden zu Gunsten der Annahme, dass in unserem Eurhodol ein β -Oxyderivat vorliegt; zu vergessen ist auch nicht, dass der Uebergang des Deketodihydroderivats in Oxynaphtochinon nur in alkalischer Lösung stattfindet, während die Bildung des Oxyazin in saurer Lösung erfolgt.

Jedenfalls sind durch Einwirkung von primären *o*-Diaminen auf das Diketodioxytetrahydronaphtalin Azine oder Eurho-

dole der $\beta\beta$ -Reihe nicht darstellbar, wohl aber könnte es möglich sein, dass sich dieselben mit secundären *o*-Diaminen z. B. mit Methyl-*o*-phenylendiamin bilden. Reagirt das Deketodioxyderivat überhaupt mit diesen Basen in einfacher Weise, so können nur $\beta\beta$ -Derivate entstehen. Dahin gehende Versuche sollen angestellt werden, ob das inzwischen beschriebene Oxyd aus α -Naphtochinon¹⁾ im Stande ist Azine zu geben.

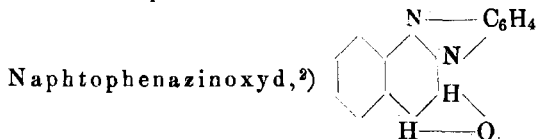
Mit der indifferenten Verbindung, dem Naphthophenazinoxid, haben wir noch einige Versuche angestellt, welche entschieden für die angenommene Formel sprechen. Die Verbindung addirt mit Leichtigkeit Amine und Diamine, wobei der Aminrest in die α -Stellung tritt, während die Hydroxylgruppe die β -Stellung annimmt; die mit Anilin und mit *o*-Phenylendiamin erhaltenen Derivate sind durch folgende Formeln auszudrücken:



Es ergaben sich diese Formeln aus dem Verhalten der betreffenden Verbindungen; beim Erhitzen mit Säuren gehen sie in die Oxyverbindung, in das Eurhodol über, in welchem, wie oben dargelegt wurde, die Hydroxylgruppe sich in der β -Stellung befinden muss. Bei dieser Reaction wird jedenfalls das Ammoniak zunächst durch Hydroxyl ersetzt und dann tritt Wasser aus, die ursprüngliche Verbindung, das Oxyd, kann aber nicht entstehen, da Säure zugegen ist, es muss sich vielmehr das Eurhodol bilden.

Eine einfache Abspaltung von Wasser, welche zu interessanten Verbindungen hätte führen können, gelingt bei den obigen Additionsproducten nicht, es tritt eine Abspaltung des Aminrestes ein und man erhält das β -Eurhodol oder ein Derivat desselben. So bildet sich z. B. bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid sowohl aus dem Anilid als auch aus dem *o*-Diamidderivat die Acetylverbindung des β -Eurhodols, identisch mit der auf directem Wege darstellbaren.

Experimenteller Theil.



Dioxydiketotetrahydronaphthalin wird, in 10 Thl. heissem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge von *o*-Phenylendiamin zu-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3599.

²⁾ Die früher mit *o*-Tolylendiamin dargestellten Verbindungen würden Naphtotoluazinoxid und Oxynaphtotoluazin genannt werden können.

sammengebracht. Das Oxyd scheidet sich bald in kugeligen Aggregaten ab, welche sich schnell vermehren und schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Man saugt ab, wäscht mit etwas Alkohol nach und krystallisirt aus heissem Benzol um.

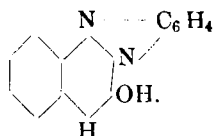
Das Oxyd krystallisirt aus Benzol in gelblichweissen aus kleinen Nadeln bestehenden kugeligen Krystallanhäufungen, es schmilzt bei 186—187°, zeigt aber schon vorher Erweichung; in Alkohol, auch in heissem, ist es schwer löslich, von kalter Essigsäure wird es nicht verändert, heisse löst es unter Gelbfärbung, die Lösung enthält die Oxyverbindung, welche durch Wasser gefällt werden kann; Mineralsäuren führen diese Umwandlung schon in der Kälte herbei, übergiesst man das Oxyd mit concentrirter Salzsäure, so geht es mit rothbrauner Farbe in Lösung und gleich darauf scheidet sich das salzsaure Salz der Oxyverbindung, des Eurhodols, aus. Alkalien sind ohne Einwirkung auf das Oxyd; primäre Amine und Diamine addiren sich unter Lösung der Aethylenoxydbindung. (Vergl. unten.)

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O$.

Procente: C 78.01, H 4.07, N 11.41.

Gef. » » 78.37, » 4.10, » 11.51.

β -Oxynaphtophenazin oder β -Naphteurhodol,



Man übergiesst das Naphtophenazinoxid mit 10—15 Th. Alkohol, setzt 1—2 Th. conc. Salzsäure zu und erwärmt bis alles Oxyd mit dunkel braunrother Farbe in Lösung gegangen ist. Dann wird mit Wasser verdünnt, Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt, das ausgeschiedene Eurhodol ausgewaschen und nach dem Auspressen aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt in feinen intensiv gelben Nadeln, welche bei 197°—198° schmelzen, in heissem Alkohol und heissem Benzol ist sie leicht löslich. Ihr Verhalten ist das einer Säure und einer Base, doch scheint sie weniger basisch zu sein, wie die früher beschriebene Verbindung aus *o*-Toluyldiamin, die Lösung in Eisessig zeigt kaum die charakteristische rothbraune Farbe der Salze. Das Natriumsalz bildet schmutzig-violette Nadelchen; es ist in Wasser sehr schwer löslich; in Folge dessen wird das Eurhodol von kalter verdünnter Natronlauge kaum angegriffen, erst beim Kochen tritt Lösung ein, in Alkohol ist das Salz dagegen leicht löslich, die Lösungen sind intensiv violett gefärbt.

Die Salze mit Mineralsäuren sind braunroth gefärbt, aber nur bei Gegenwart von Säuren beständig, von Wasser werden sie sofort

zersetzt, weniger empfindlich sind sie gegen Alkohol. Das salpetersaure Salz löst sich leicht in salpetersäurehaltigem Alkohol, es tritt aber bald Zersetzung ein, wobei sich ein gelber krystallinischer Körper bildet¹⁾, schwerer löslich ist das salzsaure Salz, welches in braunrothen Nadeln erhalten werden kann, das schwefelsaure Salz bildet, in alkoholischer Lösung dargestellt, einen braunrothen krystallinischen Niederschlag. Mit Platinchlorid giebt das salzsaure Salz ein rothbraunes, unlösliches Patindoppelsalz.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat, beim Kochen mit Methylalkohol und etwas Natronlauge geht das Eurhodol rasch in eine unlösliche Modification über (vergl. den Methyläther).

Analyse des Eurhodols: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O$.

Procente: C 78.01, H 4.07, N 14.41.

Gef. » » 78.18, » 4.27, » 11.65.

Acetylverbindung. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt gelbe bei 188—189° schmelzende Nadeln, in Benzol und Eisessig leicht löslich, weniger leicht löslich in Alkohol. Die Verbindung besitzt noch basische Eigenschaften; sie löst sich mit orangerother Farbe in conc. Salzsäure auf, Wasser zersetzt das entstehende Salz wieder, Platinchlorid fällt ein Doppelsalz in Form von rothen Nadelchen. Wässrige Natronlauge wirkt in der Kälte nur sehr langsam auf die Acetylverbindung ein, bei Gegenwart von Alkohol geht sie allmählich unter Zersetzung mit violetter Farbe in Lösung, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Eurhodol ab.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_2$:

Procente: C 75.04, H 4.17, N 9.75.

Gef. » » 75.05, » 4.39, » 10.13.

Methyläther. Bei der Darstellung dieses Aethers, dessen Bedeutung für die Auffassung unseres Eurhodols bereits in der Einleitung hervorgehoben worden ist, sind wir den Angaben von Kehrman und Messinger gefolgt und haben Jodmethyl auf die Lösung des Eurhodols in Methylalkohol und Natronlauge einwirken lassen. Das Resultat ist ein wenig befriedigendes; das β -Eurhodol ist merkwürdig empfindlich gegen alkalisches Alkali, wird es z. B. mit Methylalkohol und Natronlauge erwärmt, so scheidet sich bald ein gelber, indifferent, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher

¹⁾ Dieselbe Erscheinung zeigt das Eurhodol aus Oxynaphtochinon, wird es mit Essigsäure und etwas Salpetersäure erhitzt, so geht es in Lösung über, scheidet aber rasch einen krystallinischen, sehr schwer löslichen Körper ab.

Körper ab, bei genügend langem Erhitzen kann man nahezu alles Eurhodol in jenen verwandeln¹⁾.

Derselbe Körper, welcher die Zusammensetzung des ursprünglichen Eurhodols hat (ber. C 78.01, H 4.07; gef. C 77.96, H 4.09), bildet sich auch bei Gegenwart von Jodmethyl und so ist die Ausbeute an Methyläther immer eine geringe, einigemal haben wir sogar nur Spuren desselben erhalten. Bei der Darstellung darf die alkalische Lösung erst nach Zusatz von Jodmethyl erwärmt werden, nach einigen Stunden ist die Einwirkung beendet, man filtrirt die ausgeschiedene Substanz ab, fällt das Filtrat mit Wasser, trocknet den Niederschlag und krystallisirt zunächst aus Aether, dann aus heissem Benzol.

Der Methyläther krystallisirt aus heissem Benzol in feinen gelben Nadeln, welche bei 158° schmelzen, er ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich. Von Alkali wird es nicht verändert, concentrirte Salzsäure löst mit orangerother Farbe, es entsteht das salzsaure Salz, welches in schönen rothen Nadeln erhalten werden kann, wenn man in Alkohol und Salzsäure löst und verdunsten lässt. An der Luft ist das Salz ziemlich beständig, von Wasser wird es sofort zersetzt, mit Platinchlorid liefert es ein bräunliches, körnig krystallinisches Doppelsalz.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O$.

Procente: C 78.42 und H 4.62.

I. II.

Gef. » C 78.33, 78.37

» H 4.82, 4.90.

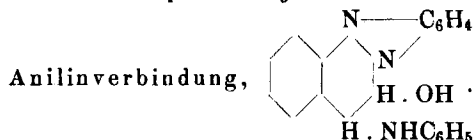
I. aus Aether, II. aus Benzol umkrystallisirt.

In seinem Verhalten gegen Salzsäure entspricht der Methyläther ganz dem Aether, welchen Kehrman und Messinger aus Oxynaphtochinon und Methyl-*o*-phenylendiamin dargestellt haben; auch gegen Brom verhält er sich ähnlich, die entstehende bromhaltige Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen gelben Nadeln, welche bei 204° schmelzen.

Ob aus dieser Uebereinstimmung geschlossen werden darf, dass unser Aether ebenfalls die Imidform vorstellt, müssen wir einstweilen dahingestellt sein lassen, ebenso ob unter allen Umständen nur ein Aether erhalten wird.

¹⁾ Das Eurhodol aus Oxynaphtochinon zeigt diese Umwandlung ebenfalls, aber in geringerem Maasse, auch bei längerem Kochen scheiden sich nur kleine Quantitäten eines indifferenten Körpers ab. Bei einigen dieser Versuche haben wir das Eurhodol auch in einer leicht löslichen, in langen Nadeln krystallisirenden Form erhalten, welche aber sehr leicht wieder in die gewöhnliche Form übergingen.

Einwirkung von Anilin und von o-Phenylendiamin auf Naphtophenazinoxid.



Naphtophenazinoxid wird in der 50—50 fachen Menge siedenden Alkohols gelöst, überschüssiges Anilin zugesetzt und nun das Gemisch so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Inhalt des Kolbens durch die abgeschiedene Anilinverbindung breiartig geworden ist. Man saugt ab, trocknet und krystallisirt aus heissem Benzol um.

Das Anilid krystallisirt in kleinen gelben Nadeln, welche bei 204—205° schmelzen; in Alkohol ist es auch in der Hitze schwer löslich, etwas leichter löst es sich in heissem Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{17}N_3O$.

Procente: C 77.83, H 5.02, N 12.42

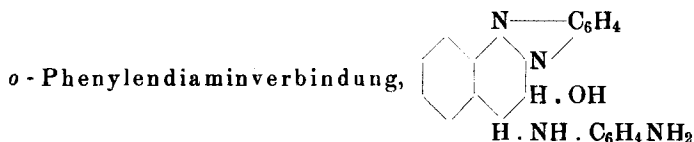
Gef. » C 77.43, H 5.39, N 13,12.

Die Verbindung ist nicht sehr beständig, sie zersetzt sich leicht in Anilin und β -Oxynaphtophenazin, das ursprüngliche Oxyd entsteht nicht. Diese Zersetzung kann durch Erhitzen über den Schmelzpunkt erreicht werden, sie tritt auch ein beim Kochen des Anilids mit Säuren, selbst mit Essigsäure. Kalte concentrirte Salzsäure löst ohne Zersetzung zu einer gelblichrothen Flüssigkeit, woraus folgt, dass kein Anilinsalz der β -Oxyverbindung vorliegt; Platinchlorid bringt in der Lösung keine Fällung hervor. Beständiger ist das Anilid gegen Alkali. beim Erhitzen mit Alkohol und etwas Natronlauge färbt es sich blau, geht aber nicht in Lösung und giebt kein Anilin ab.

Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid führen das Anilid beim Erhitzen in die oben beschriebene Acetylverbindung über.

Ber. Procente: C 75.04 und H 4.17

Gef. » C 74.90 und H 4.50.



Wird wie die Anilinverbindung durch Kochen des Oxyds mit *o*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung dargestellt und scheidet sich schon während des Kochens aus. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung sehr schwer löslich, sie wurde deshalb durch Auskochen mit Benzol gereinigt und bildet dann ein gelbes, körniges Pulver, welches bei 200° schmilzt. Von Säuren wird die *o*-Phenylendiaminverbindung leichter zersetzt wie das Anilid; kalte

Salzsäure löst mit braunrother Farbe zunächst wohl ohne Zersetzung, aber schon nach kurzer Zeit fällt Wasser β -Oxynaphtophenazin. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt ebenfalls Spaltung in diesen Körper und *o*-Phenylendiamin ein. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat jener Oxyverbindung, eine Abspaltung von Wasser liess sich nicht erreichen.

Analyse: Bor. für $C_{22}H_{18}N_4O$.

Procente: C 74.52, H 5.09, N 15.83

Gef. » C 74.35, H 5.32, N 15.93.

Ueberführung des Naphtophenazinoxids in $\alpha\beta$ -Naphtophenazin durch Destillation mit Zinkstaub.

Da kein Zweifel darüber sein kann, dass das Oxyderivat sich von demselben Azin ableitet wie das indifferente Oxyd, so haben wir nur das letztere der Einwirkung von Zinkstaub unterzogen. Es wurde mit 20 Th. Zinkstaub sorgfältig gemischt, in ein Verbrennungsrohr gebracht, noch eine Schicht Zinkstaub vorgelegt und dann im Wasserstoffstrom langsam erhitzt; die Temperatur lässt man schliesslich bis zur dunklen Rothgluth steigen. Im kälteren Theile der etwas geneigt gelegten Röhre sammelt sich ein dickes bräunliches, bald erstarrendes Oel an. Man pulvert das erstarnte Destillationsproduct, kocht gut mit Alkohol aus, filtrirt, erhitzt längere Zeit mit Thierkohle und lässt auskrystallisiren. Durch Umkrystallisiren anfangs aus Alkohol, später aus Benzol wird die Verbindung rein erhalten.

Ein genauer Vergleich des so dargestellten Azins ergab Identität mit dem bekannten, durch Spaltung der Azoderivate des β -Phenyl-naphtylamins. Es krystallisirt in gelben Nadeln, schmolz bei 140 bis 141°, während das aus der Benzolazoverbindung des genannten Amins dargestellte unter gleichen Verhältnissen bei 142° schmolz. Die Löslichkeitsverhältnisse in Benzol und Alkohol waren für beide Producte die gleichen. Es ist also jedenfalls auf die angegebene Weise aus dem *o*-Phenylendiaminderivat des Dioxydiketohydronaphtalins das gewöhnliche Azin entstanden.

Wie bei den Versuchen mit *o*-Toluyldiamin, so ist auch hier zum Vergleich das Eurhodol aus Oxynaphtochinon dargestellt worden; abgesehen von der Salzbildung stimmt es mit unserem Eurhodol darin überein, dass es leicht eine Acetylverbindung giebt.

Die Acetylverbindung des α -Eurhodols, dargestellt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, bildet gelbliche Nadeln, welche bei 217° schmelzen; sie ist in Alkohol schwer löslich, leichter löst sie sich in Eisessig und Benzol. Ausser durch Schmelzpunkt, hellere Farbe und die geringere Löslichkeit unterscheidet sie sich von dem oben beschriebenen Acetylderivat durch das Verhalten gegen Salzsäure,

sie löst sich in Salzsäure nicht auf, nimmt aber eine rothgelbe Farbe (Salzbildung?) an, welche beim Erhitzen in braune übergeht. Von Natronlauge wird die Acetylverbindung beim Erhitzen zersetzt, namentlich leicht bei Gegenwart von etwas Alkohol; aus der orange-farbenen Lösung fällt Essigsäure das Eurhodol aus.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 75.04, H 4.17.

Gef. » » 75.19, » 4.57.

123. Alfred Einhorn und Fritz Konek de Norwall: Ueber die Einwirkung von Brom auf das Dihydrobenzaloxim.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. März.)

Nachdem alle Bemühungen aus dem Dihydrobenzaldehyd durch Einwirkung der Halogene, der Halogenwasserstoffsäuren, von unterchloriger Säure u. s. w. krystallisationsfähige Additionsproducte zu erhalten, fehlgeschlagen waren, hofften wir, dass sich der Darstellung solcher Verbindungen vielleicht geringere Schwierigkeiten in den Weg stellen würden, wenn man von Dihydrobenzaldehydderivaten, in denen die Aldehydgruppe festgelegt ist, ausgehen würde. Wir haben deshalb zunächst die Einwirkung von Brom auf das schon früher in Gemeinschaft mit Eichengrün¹⁾ von dem Einen von uns beschriebenen Dihydrobenzaloxim studirt.

Giebt man zu einer Lösung des Dihydrobenzaloxims in Chloroform unter Eiskühlung so viel einer etwa zehnpromentlichen Brom-Chloroformlösung, dass die rothe Farbe längere Zeit bestehen bleibt und entfernt hierauf das überschüssige Brom mit schwefliger Säure bevor man eindunstet, so erhält man eine harte Krystallmasse, die sich aus Chloroform in sehr schön ausgebildeten, schwalbenschwanzähnlichen Krystallen abscheidet, welche häufig einen grünlichen Stich haben, bei 122° schmelzen und in kaltem Wasser unlöslich sind.

Analyse: Ber. für $C_7H_9NO Br_2$ Proc.: Br 56.53; gef. Proc.: Br 56.47, 56.55.

Demnach ist die neue Verbindung, wie erwartet, zwar nach der empirischen Formel $C_7H_9NO Br_2$ zusammengesetzt, bei näherer Untersuchung hat sich jedoch herausgestellt, dass sie nicht das gesuchte Dibromid des Dihydrobenzaloxims ist.

Kocht man die Verbindung mit wässriger Bromwasserstoffsäure, so entsteht Benzaldehyd, welcher durch Destillation mit Wasserdämpfen abgeschieden und in das von E Fischer dargestellte Phenyl-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2884.