

schmelzende schwerer verseifbar ist als der isomere Ester. Durch alkoholische Lauge werden beide leicht verseift und wurde aus beiden die Säure wiedergewonnen.

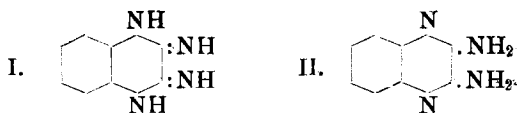
Auf Grund der Darstellungsweise muss der bei 200—202° schmelzende als  $\psi$ -Ester bezeichnet werden, während der bei 126—128° sich verflüssigende als der wahre Ester angesehen werden muss. Dies steht in Uebereinstimmung mit der bei *o*-Aldehydsäuren von Wegscheider beobachteten Regelmässigkeit, wonach die  $\psi$ -Ester in der Regel höher schmelzen als die wahren und leichter verseift werden als diese.

Prag, Laboratorium der k. k. deutschen Universität.

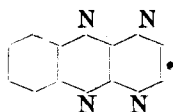
683. O. Hinsberg und E. Schwantes: Ueber Verbindungen mit zwei und drei Azinringen.

[Aus der medicin. Abtheilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]  
(Eingegangen am 25. November 1903.)

Dem im Jahre 1885 von Bladin<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Cyanogas auf Orthophenylendiamin erhaltene Dicyanphenylendiamin wurde bekanntlich von seinem Entdecker die Constitutionsformel I zugeschrieben. Dieser Formulirung stellte der Eine von uns<sup>2)</sup> eine zweite



gegenüber, derzufolge die Verbindung als das pseudomere  $\alpha$ ,  $\beta$ -Di-amidochinoxalin (II) aufzufassen ist. Ein Nachweis für die Richtigkeit der letzteren Anschauung ist, trotzdem dieselbe in einige Lehrbücher übergegangen ist, bisher nicht geliefert worden. Im Nachfolgenden wird nun gezeigt, dass der Bladin'sche Körper sich sowohl mit *o*-Diketonen wie mit Orthochinonen,  $\alpha$ -Ketonsäuren und Oxalsäure zu Derivaten des Pyrazinophenazins:



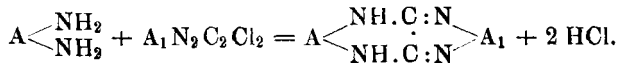
vereinigen lässt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 666 [1885].

<sup>2)</sup> Hinsberg, Ann. d. Chem. 237, 332

Dadurch wird sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Verbindung ein echtes, aromatisches Orthodiamin gemäss der Formel II ist. Ein strenger Beweis hierfür wird sich allerdings nur mittelst physikalischer Untersuchungsmethoden führen lassen.

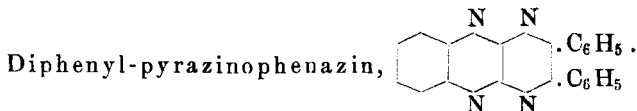
Des weiteren sind im experimentellen Theil einige zur Gruppe des Fluoflavins und Fluorubins gehörige Substanzen beschrieben, welche im Lichte des Spannungsgesetzes für Ringsysteme von Interesse sind. Zur Herstellung derselben benutzten wir die zwischen Orthodiaminen und  $\alpha, \beta$ -Dichlorchinoxalinen verlaufende allgemeine Reaction <sup>1)</sup>:



$\alpha, \beta$ -Diamido-chinoxalin.

Wir haben die Bladin'sche Vorschrift durch Verwendung von Methylalkohol an Stelle von Aethylalkohol als Lösungsmittel wie folgt verbessert:

5 g Phenylendiamin werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst, worauf unter guter Kühlung Cyangas (aus Cyanquecksilber und Sublimat hergestellt), langsam bis zur Sättigung eingeleitet wird. Die im Verlauf der Reaction braun gewordene Lösung scheidet innerhalb 3 Tagen harte, braun gefärbte Krystalle in reichlicher Menge ab. Behufs Darstellung von reinem Diamidochinoxalin pulverisirt man dieselben möglichst fein und krystallisirt dann aus 10-proc. Alkohol um. Die Ausbeute beträgt gegen 70 pCt. der Theorie; nach Bladin's Verfahren ist sie bedeutend geringer.

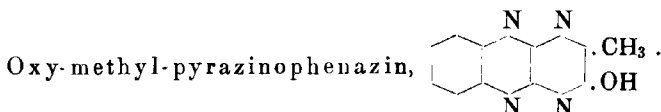


Man erhält diese Verbindung, wenn man 3 g Diamidochinoxalin neben der entsprechenden Menge Benzil in 120 ccm Eisessig löst, diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und sodann 1—2 Tage lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt. Das nach Verlauf dieser Zeit krystallinisch abgeschiedene Azin wird zur Reinigung mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält so galbrothe Krystalle vom Schmp. 235°; die Krystallisation aus Eisessig liefert grössere Krystalle von rother Farbe. Das Azin ist leicht lös-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 319, 267. A und A<sub>1</sub> bedeuten beliebige aromatische Reste.

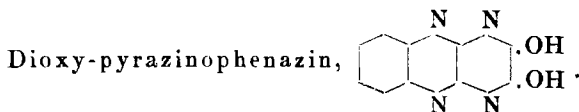
lich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, wenig löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv violet und wird durch Zusatz von Wasser unter Bildung eines rothen Niederschlages entfärbt. Wird die braun gefärbte Eisessiglösung unter Zusatz von Zinkchlorür-Salzsäure erwärmt, so tritt, anscheinend unter Bildung einer Dihydroverbindung, Entfärbung ein.

$C_{22}H_{14}N_4$ . Ber. C 79.07, H 4.17, N 16.76.  
Gef. » 78.83, » 4.21, » 16.77.



3 g Diamidochinoxalin werden in 150 ccm Weingeist gelöst und in der Siedehitze tropfenweise mit der äquivalenten Menge Brenztraubensäure versetzt. Hierbei scheidet sich bereits ein Theil des Condensationsproductes in fester Form ab; der Rest wird erhalten, wenn man das Filtrat auf die Hälfte des Volumens eindampft und erkalten lässt. Die Reinigung geschieht am besten durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak mit darauffolgender Krystallisation aus verdünnter Essigsäure. Der auf diese Weise gewonnene Körper besteht aus kleinen, hellgelben Nadeln, welche über 300° schmelzen und in Wasser und Alkohol wenig, in Eisessig leicht löslich sind. Das Azin besitzt saure und basische Eigenschaften und löst sich daher sowohl in Kalilauge (farblos) wie in Mineralsäure (mit schwach gelber Farbe) auf. Von Sodalösung wird die Verbindung nicht aufgenommen; ihre Auflösung in concentrirter Schwefelsäure ist goldgelb gefärbt.

$C_{11}H_8ON_4$ . Ber. C 62.26, H 3.77, N 26.41.  
Gef. » 62.41, » 3.87, » 26.64.



Die Verbindung bildet sich in guter Ausbeute, wenn man Diamidochinoxalin mit einem Ueberschuss von Oxalsäure 3 Stunden lang im Oelbade auf 160° erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, um die überschüssige Oxalsäure zu entfernen, und zur Reinigung mehrfach in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Sodalösung gefällt. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag ist nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser analysenrein. Dioxy-pyrazinophenazin bildet

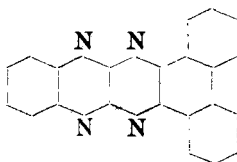
gelblich-weiße Kryställchen, welche über 300° schmelzen und in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sowie in Wasser sehr schwer löslich sind. Von Alkalilauge und verdünnten Mineralsäuren wird die Verbindung leicht aufgenommen, dagegen ist sie in Södalösung und Eisessig sehr schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit gelber Farbe auf. Zur Analyse wurde bei 150° getrocknet:

$C_{10}H_6O_2N_4$ . Ber. C 56.08, H 2.8, N 26.1.  
Gef. » 56.39, » 3.14, » 26.34.

Saures Ammoniumsalz,  $C_{10}H_6O_2N_4 + NH_3$ . Entsteht, wenn man das Dioxyazin aus salzsaurer Lösung mit überschüssigem, starkem Ammoniak ausfällt. Die durch Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure erhaltene reine Verbindung hat in Aussehen und Löslichkeit grosse Aehnlichkeit mit der Muttersubstanz, unterscheidet sich aber von dieser dadurch, dass sie beim Erwärmen mit Alkali Ammoniak entwickelt.

$C_{10}H_9O_2N_5$ . Ber. N 30.3. Gef. N 30.51.

Chinoxalophenanthrazin,



Löst man 5 g Diamidochinoxalin in 300 g Eisessig, setzt die äquivalente Menge Phenanthrenchinon hinzu und kocht 3 Stunden am Rückflusskühler, so scheidet sich beim Erkalten das in der Ueberschrift genaunte Azin zum Theil krystallinisch aus. Der in Lösung gebliebene Rest wird durch Eindampfen des Eisessigs bis auf die Hälfte gewonnen.

Das Doppelazin, zur Reinigung mehrfach aus Eisessig krystallisiert, bildet rothe Nadeln vom Schmp. 200°. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton schwer löslich, in Eisessig und Chloroform leicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine dunkelviolette Färbung. Chinoxalophenanthrazin nimmt den Chinonreagentien<sup>1)</sup> gegenüber eine mittlere Stellung ein; es wird durch Schwefelammonium, sowie durch Benzolsulfinsäure verändert, zeigt sich dagegen stabil bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Anilin-Eisessig.

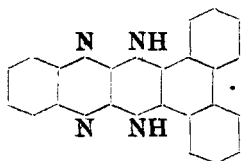
$C_{22}H_{12}N_4$ . Ber. C 79.5, H 3.68, N 16.86.  
Gef. » 79.56, » 3.95, » 16.61.

<sup>1)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. 319, 276.

**Chlorhydrat.** Dasselbe entsteht, wenn man das fein gepulverte Azin mit concentrirter Salzsäure übergiesst, in Form eines nahezu schwarz gefärbten, unlöslichen Pulvers. Das Salz ist so unbeständig, dass es beim Liegen an der Luft oder beim Stehen über Natronkalk den grössten Theil der Salzsäure verliert; auch durch Wasser wird es vollständig zerlegt. Die Chlorbestimmungen des an der Luft getrockneten Chlorhydrats geben aus diesem Grunde stets zu niedrige Werthe:

$C_{22}H_{12}N_4 + HCl$ . Ber. Cl 9.57. Gef. Cl 6.55, 3.05, 2.12.

**Dihydrochinoxalophenanthrazin,**



Die Dihydroverbindung des eben beschriebenen Azins bildet sich in quantitativer Ausbeute, wenn man 2 g des Letzteren mit 50 ccm Alkohol verreibt, 10 ccm concentrirtes, wässriges Ammoniak hinzufügt und in das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff einleitet. Die Reaction ist beendet, wenn die rothe Färbung des Azins in Hellgelb übergegangen ist. Auch unter Anwendung von Zinnchlorür-Salzsäure ist der Körper leicht zu erhalten, dagegen entsteht er nicht bei der Einwirkung von Schwefligsäure auf das Azin.

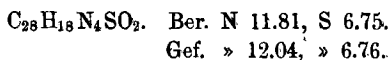
Die Dihydroverbindung ist nach zweimaliger Krystallisation aus Eisessig analysenrein; sie bildet kleine, gelbbraune Nadelchen, deren Schmelzpunkt über  $300^{\circ}$  liegt. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine dunkelrothe Lösung. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist die Verbindung nahezu unlöslich; die Spuren, die in Lösung gehen, erzeugen eine prächtig gelbgrüne Fluorescenz. Eisessig löst etwas leichter. Uebergiesst man die Dihydroverbindung mit wenig Alkohol, erwärmt und setzt einige Tropfen Kalilauge hinzu, so entsteht eine grüne Lösung, welche sich beim längeren Kochen entfärbt unter Abscheidung eines rothen Niederschlages, vielleicht liegt das durch Luftoxydation entstandene Azin vor. Letzteres entsteht auch, wenn man den Dihydrokörper in essigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat versetzt.

$C_{22}N_4H_{14}$ . Ber. C 79.04, H 4.17, N 16.76.  
Gef. » 78.78, » 4.36, » 16.47.

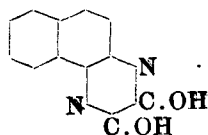
## Phenylsulfon-dihydrochinoxalophenanthrazin.



Man trägt Benzolsulfinsäure (1.5 Mol.) unter Umschütteln in eine heisse Eisessig-Suspension von Chinoxalophenanthrazin (1 Mol.) ein, erwärmt ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade und fällt die braune Lösung mit Wasser aus. Das im Niederschlag befindliche rohe Sulfon wird zunächst mit Alkohol und Aether verrieben, welche Verunreinigungen wegnehmen, und sodann in heissem Chloroform gelöst. Fügt man dieser Lösung etwa  $\frac{1}{3}$  des Volumens Alkohol zu und erwärmt nun auf dem Wasserbade, bis der grösste Theil des Chloroforms verdunstet ist, so scheidet sich alsbald beim Erkalten das Sulfon in braunrothen, amorphen Aggregaten aus, welche sich als analysenrein erwiesen. Das Sulfon ist in Alkohol, Aceton, Benzol und Aether sehr schwer löslich, und zwar mit schön gelbgrüner Fluorescenz; Eisessig und Chloroform nehmen es leichter auf. Es ist schwer, die Verbindung krystallisirt zu erhalten; am besten gelingt dies noch, wenn man eine Eisessig-Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt. Kalilauge und Alkohol führen in ein schwer lösliches, grünes Kaliumsalz über. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelroth. Der Schmelzpunkt liegt über  $300^\circ$ .



Naphtodioxychinoxalin,

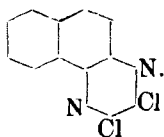


Die *ar*.-Orthodiamine lassen sich nach der von Hinsberg angegebenen allgemeinen Methode<sup>1)</sup> durch Schmelzen mit Oxalsäure in  $\alpha,\beta$ -Dioxychinoxaline umwandeln. Das 1.2-Naphtylendiamin geht hierbei in das Naphtodioxychinoxalin von obiger Formel über. Wir nahmen die Schmelze im Oelbade bei  $140\text{--}160^\circ$  unter Anwendung von überschüssiger Oxalsäure vor. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser ausgekocht und der Rückstand durch Auflösen in Kalilauge und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Das so hergestellte Präparat zeigte die von Kühling<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 237, 348.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2032 [1891].

Naphtodichlorchinoxalin,

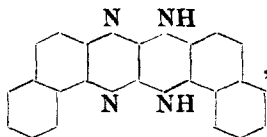


1 Mol.-Gew. bei 140° getrocknetes Naphtodioxychinoxalin wird mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr während 2 Stunden auf 120° erhitzt. Das nach beendeter Reaction krystallinisch abgeschiedene rohe Dichlorid wird mit kaltem Wasser verrieben, um Salzsäure und Phosphorverbindungen zu entfernen, und sodann mit heissem Chloroform ausgezogen, wobei etwa nicht in Reaction getretener Dioxykörper im Rückstand bleibt. Der in Chloroform lösliche Theil giebt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Dichlornaphtochinoxalin als schwach gelb gefärbtes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 142°. Ausser in Chloroform ist die Verbindung auch in Eisessig leicht löslich; Alkohol und Aceton lösen etwas schwieriger, Wasser garnicht. Beim Erwärmen zeigt das Dichlorid charakteristischen Geruch. 10-procentige Kalilauge ist bei 100° ohne Einwirkung. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine gelbe Färbung.

$C_{13}H_6N_2Cl_2$ . Ber. N 11.25, Cl 28.5.

Gef. » 11.17, » 28.74.

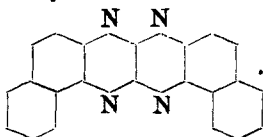
Ang.-ang.-Dinaphtofluoflavin,



wird erhalten, wenn man eine Mischung äquivalenter Mengen von Naphtodichlorchinoxalin und 1.2-Naphtylendiamin im Kohlensäurestrom, am besten unter Zusatz von etwas Kochsalz, 2 Stunden lang auf 160° erwärmt. Die Schmelze wird sorgfältig verrieben, successive mit Wasser, Sodalösung, Alkohol und Eisessig ausgekocht und schliesslich aus viel heissem Eisessig umkrystallisirt. So dargestellt, bildet das Flavin bräunlichgelbe Nadelchen, welche sich gegen 300°, ohne zu schmelzen, dunkel färben. Die Verbindung löst sich in Alkohol, Benzol und Chloroform sehr schwer mit schwacher Fluorescenz, etwas besser in Eisessig.

$C_{22}H_{14}N_4$ . Ber. C 79.04, H 4.17, N 16.76.

Gef. » 79.35, » 4.31, » 16.77.

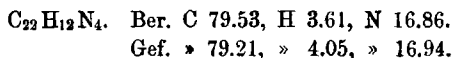
*Ang.-ang.-Naphtochinoxalonaphtazin,*

Vertheilt man das eben beschriebene Flavin (1 Mol.) in Eisessig und fügt Kaliumbichromat (1 Atom Sauerstoff) in heisser, wässriger Lösung hinzu, so findet sofort Farbenumschlag von braun nach roth statt. Um die Oxydation zu vollenden, erwärmt man noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser aus.

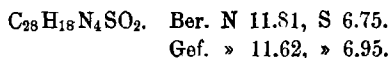
Das durch mehrmalige Krystallisation aus Chloroform gereinigte Azin bildet intensiv rothe Nadelchen, welche sich gegen  $300^{\circ}$  unter Dunkelfärbung zersetzen. Es ist in Chloroform und Benzol leicht, in Eisessig und Alkohol ziemlich schwer löslich.

Schwache Reductionsmittel, wie Schwefligsäure in Eisessig, sind ohne Einwirkung auf das Azin; dagegen wird es durch Zinnchlorür, alkoholisches Schwefelammonium und Zinkstaub-Eisessig in die Dihydroverbindung zurückverwandelt.

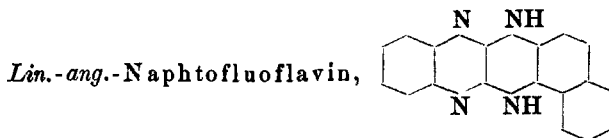
Gegen Anilin sowie concentrirte Salzsäure verhält sich das Azin nicht chinonähnlich, d. h. es tritt weder die Bildung einer Anilinverbindung, noch die einer Chlordihydroverbindung ein, dagegen reagirt es mit Benzolsulfinsäure nach Art der Chinone unter Sulfonbildung.

*Phenylsulfon-dinaphtofluoflavin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4$ .*

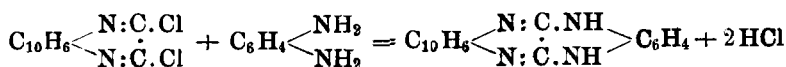
Die letzterwähnte Reaction führt zu dem in der Ueberschrift angeführten Körper. Zur Gewinnung desselben erwärmt man Naphtochinoxalonaphtazin und Benzolsulfinsäure, Letztere in geringem Ueberschuss, etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in Eisessig-Lösung auf dem Wasserbade. Das sich beim Erkalten der Lösung abscheidende Sulfon ist nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig analysenrein. Es bildet gelbrothe, feine Nadeln, welche sich in Eisessig schwer mit grüner Fluorescenz, in Alkohol, Chloroform und Benzol äusserst schwierig lösen. Der Schmelzpunkt liegt über  $300^{\circ}$ . Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine dunkelviolette Farbenreaction. Mit Kalilauge und Alkohol erhält man eine grüne Lösung des Kaliumsalzes. Bei der Oxydation mit Bichromat und Eisessig entsteht eine intensiv roth gefärbte Verbindung, wahrscheinlich das Sulfonazin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{N}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .



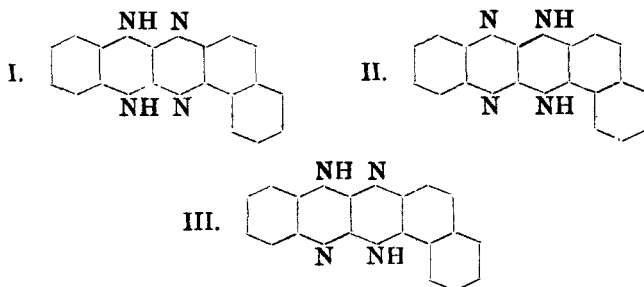




Lässt man Naphtodichlorchinoxalin auf Orthophenyldiamin einwirken, so sollte nach der Gleichung

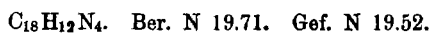


ein Naphtho<sup>l</sup>fluo<sup>l</sup>avin von der Formel I entstehen. Bei Ausführung des Versuches wurde nun eine Substanz erhalten, welche sich identisch

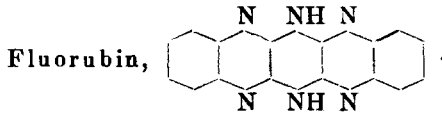


erwies mit dem Naphtho<sup>l</sup>fluo<sup>l</sup>avin, das durch Einwirkung von Dichlorchinoxalin auf 1.2-Naphtylendiamin entsteht, und welchem demzufolge die Formel II zugeschrieben wurde<sup>1)</sup>. Von den desmotropen Formen, welche dem *lin.-ang.-Naphtho*fluo<sup>l</sup>avin zukommen können — ausser den Formeln I und II ist noch eine weitere (III) vorauszusehen — scheint hiernach eine derart begünstigt zu sein, dass die anderen Formen sofort nach ihrer Entstehung in sie übergehen. Wir sind geneigt, diese stabile Form in II zu sehen, da dieselbe sämtliche Doppelbindungen in benzoïder, also stabiler Anordnung enthält. Ein experimenteller Nachweis hierfür soll später erbracht werden.

Die Einwirkung des Orthophenyldiamins auf Dichlornaphthochinoxalin verläuft am glattesten, wenn man äquivalente Mengen der Componenten während 2 Stunden im Oelbade bei 160° zusammenschmilzt. Die gepulverte Schmelze wird mit Wasser ausgekocht und das zurückbleibende Flavin mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt. Es zeigt, wie schon erwähnt, alle Eigenschaften des früher von Hinsberg beschriebenen Naphtho<sup>l</sup>fluo<sup>l</sup>avins.



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 319, 271.



Das Fluorubin ist der erste Vertreter einer Körperklasse, welche drei Azinringe in linearer Anellirung enthält.

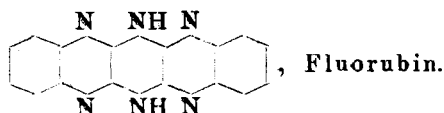
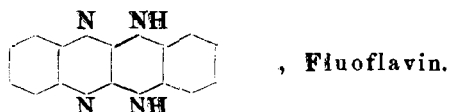
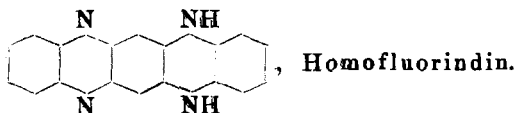
Zur Darstellung der Verbindung erwärmt man ein inniges Gemisch von 3 g Dichlorchinoxalin und 1 g Diamidochinoxalin im Reagenrohr vermittelt einer kleinen Flamme bis zum Schmelzen und fährt nun mit Erhitzen fort, bis die Schmelze zum grössten Theil erstarrt ist. Der Vorgang, bei dem öfteres Umrühren mit einem Glasstab nicht unterlassen werden darf, nimmt etwa 3 Minuten in Anspruch. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht durch successives Auskochen mit Wasser und Chloroform; Letzteres nimmt das in bedeutendem Ueberschuss vorhandene Dichlorchinoxalin weg. Das im Rückstand bleibende Rohproduct wird mit Hülfe von Eisessig und etwas Salzsäure in Lösung gebracht. Lässt man die intensiv roth gefärbte, fluorescirende Lösung erkalten, so fällt ein Theil des Fluorubins in Form von Chlorhydrat aus; der Rest wird durch Eindampfen des Filtrates auf ein kleines Volumen gewonnen. Durch Erwärmen des Chlorhydrats mit Sodalösung und sorgfältiges Auswaschen des im Rückstand bleibenden freien Fluorubins erhält man ein analysenreines Präparat.

So dargestellt, bildet Fluorubin ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 300° noch nicht geschmolzen ist. Es ist sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, am besten wird es noch von Eisessig aufgenommen. Neben der basischen sind die sauren Eigenschaften des Fluorubins ziemlich stark ausgeprägt; so löst es sich, wenn auch schwierig, in wässriger, leicht in alkoholischer Natronlauge. Beim Eintragen in eine alkoholische Natriumäthylatlösung scheidet sich, wenn man schwach erwärmt, das rothbraune Natriumsalz aus.

Charakteristisch für die Verbindung ist die kräftige Fluorescenz ihrer Lösungen. So zeigt die Auflösung in Eisessig gelbe Fluorescenz. Die mineralischen Salze sind in Lösung intensiv roth gefärbt und zeigen eine prächtig gelbrothe Fluorescenz, welche besonders hervortritt, wenn man die Base durch ein Gemisch von Eisessig und wenig concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure in Lösung bringt. Auch die gelb gefärbte Auflösung in alkoholischem Kali fluorescirt intensiv gelbgrün.

Das Fluorubin ist das dritte Glied einer Reihe von Verbindungen, welche dadurch näher zusammen gehören, dass sie mindestens einen Azin- und einen Dihydroazin-Ring enthalten, und dass ihre Lösungen

starke Fluoreszenzerscheinungen zeigen. Es sind dies die Verbindungen:



Offenbar wird die Fluoreszenz durch das Vorhandensein jener beiden Gruppen bedingt.

$C_{16}H_{10}N_6$ . Ber. C 67.13, H 3.49, N 29.37.

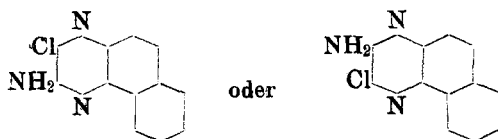
Gef. » 66.95, » 3.82, » 29.22.

Chlorhydrat,  $2 C_{16}H_{10}N_6 + 3 HCl$ . Wie die meisten mineral-sauren Salze des Fluorubins ist auch das Chlorhydrat sehr schwer löslich in überschüssiger Säure und wird durch Wasser zerlegt. Zur Darstellung sättigt man ein Gemisch von Eisessig und wenig verdünnter Salzsäure in der Siedehitze mit Fluorubin und lässt erkalten, wobei sich das Chlorhydrat in goldflimmernden Blättchen abscheidet. Zur Analyse erwärmt man das über Natronkalk getrocknete Salz  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit Sodalösung und bestimmt im Filtrat das Halogen.

$2 C_{16}H_{10}N_6 + 3 HCl$ . Ber. Cl 15.3. Gef. Cl 15.27.

Anhangsweise seien noch zwei Verbindungen beschrieben, welche hergestellt wurden, um sie auf ihre Fähigkeit zur Azinbildung zu prüfen, Versuche, welche bisher nicht zum Abschluss gelangt sind.

Naphtochloraminochinoxalin,



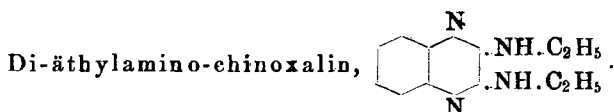
Behandelt man Naphtodichlorchinoxalin (1 Mol.) im geschlossenen Rohr (3 Stunden) mit viel alkoholischem Ammoniak, so wird trotz des Ueberschusses an Letzterem nur eines der beiden Chlor-Atome gegen die Aminogruppe ersetzt.

Das im Rohr krystallinisch abgeschiedene Rohproduct wird nach dem Waschen mit Wasser in Salzsäure aufgelöst und mit Kalilauge

wieder ausgefällt. Sodann krystallisirt man einige Male aus Eisessig unter Zuhülfenahme von Thierkohle um. Man erhält so lange, farblose Nadeln, welche kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig sind. Schmp. 222° unter Bräunung. Das schwach gelb gefärbte Chlorhydrat ist in überschüssiger Säure schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst mit dunkelrother Farbe.

$C_{12}N_3H_8Cl$ . Ber. Cl 15.44, N 18.34.

Gef. » 15.67, » 18.56.



Wasserfreies Aethylamin führt das Dichlorchinoxalin bereits bei 120° in die entsprechende Diaminoverbindung über, wirkt also anscheinend energischer als alkoholisches Ammoniak auf die Chloratome derartiger Imidchloride ein.

Die Reaction gelingt bei Anwendung von etwa 5 Mol. des Amins auf 1 Mol. Dichlorchinoxalin und einstündigem Erhitzen in der Druckflasche auf 120°.

Versetzt man das Reactionsproduct mit Wasser, so scheidet sich das rohe Di-äthylamino-chinoxalin alsbald in fester Form ab. Zur weiteren Reinigung wird es zunächst in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei unverändertes Dichlorid zurückbleibt, und mit Kalilauge wieder ausgefällt; schliesslich krystallisirt man einige Male aus verdünntem Alkohol um.

Der Körper krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmp. 156°. Er ist leicht löslich in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn ohne Färbung auf.

$C_{12}H_{16}N_4$ . Ber. C 66.66, H 7.42, N 25.93.

Gef. » 66.57, » 7.60, » 25.92.