

besitzern der Hofmann-Haus-Gesellschaft auf die Rückzahlung ihrer Antheile Verzicht geleistet habe. Die formelle Erledigung der Angelegenheit ist nunmehr — wie in der letzten Sitzung des Hofmann-Haus-Curatoriums mitgetheilt wurde — dadurch erfolgt, dass Allerhöchsten Orts der Erlass des Stempels für die hochherzige Schenkung genehmigt ist.

Wenn auch bei der Eröffnungsfeier für die Freigebigkeit der Antheilbesitzer, welche sich zu dem Verzicht bereit erklärt haben, schon durch den damaligen Präsidenten. Hrn. Geheimrath Volhard, der Dank der Deutschen chemischen Gesellschaft ausgesprochen worden ist, so möchten wir doch bei diesem Anlass nicht versäumen, nochmals zu versichern, dass wir die von hohem Interesse für die Wissenschaft zeugende Förderung, welche Sie den Bestrebungen unserer Gesellschaft erwiesen haben, stets in dankbarer Erinnerung behalten werden.«

Auszug aus No. 37. Der Verwaltungs-Secretär berichtet, dass unter dem 30. Januar d. J. der Deutschen chemischen Gesellschaft die landesherrliche Genehmigung zur Annahme des Riess'schen Legats (vergl. diese Berichte 36, 1519—1520 [1903]) ertheilt worden ist.

Der Vorsitzende:  
J. H. van't Hoff.

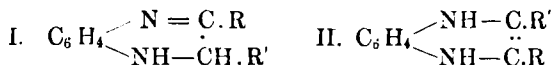
Der Schriftführer:  
W. Will.

## Mittheilungen.

395. John B. Ekeley und Robert J. Wells:  
Ueber eine neue Reihe von Dihydrochinoxalinen.

(Eingegangen am 10. April 1905.)

Der Theorie nach sind zwei Reihen von Dihydrochinoxalinen möglich, welche den Typen I und II entsprechen müssen. Von Reihe I sind bereits ziemlich viele Vertreter bekannt, während die Isomeren der Formel II bisher noch nicht aufgefunden waren. Die in der vor-



liegenden Mittheilung beschriebenen Verbindungen sind die ersten dieser Art. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Einführung von zwei Wasserstoffatomen in den Chinoxalinring die farblosen Chinoxaline in gelbgrün fluorescirende Dihydrochinoxaline von der Constitution I ver-

wandelt. Die Mineralsäuresalze dieser Basen sind durch eine intensive, gewöhnlich rothe Farbe charakterisirt. Die Dihydrobasen I sind nicht merklich basischer als die normalen Chinoxaline. Von den genannten Eigenschaften findet sich bei dem aus Mesityloxyd und *o*-Phenyldiamin entstehenden Dihydrochinoxalin, welchem wir aus den am

Schluss discutirten Gründen die Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow NH-C.CH_3 \\ \searrow NH-C.CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ \\ \swarrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$

zuschreiben, keine einzige wieder.

Lässt man einen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas auf eine Lösung von *o*-Phenyldiamin in trockenem Aceton einwirken, so scheidet sich das salzsaure Salz einer neuen Base aus. Das Diamin reagirt in gleicher Weise, wenn man statt Aceton Mesityloxyd benutzt — ein Beweis dafür, dass in der ersten Phase der Reaction Aceton zu Mesityloxyd condensirt wird und erst nachher mit dem Diamin reagirt. Durch Alkalien wird die freie Base aus der Lösung ihres salzsauren Salzes abgeschieden. Die gleiche Base erhält man auch beim Erhitzen einer Lösung des Diamins in Mesityloxyd mit Phosphorpentachlorid im Oelbade auf  $160^\circ$ , doch ist die Ausbeute in diesem Falle nicht so günstig. Am besten verfährt man so, dass man äquimolekulare Mengen Diamin und Mesityloxyd in Benzol zwei oder drei Stunden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt dann die Base fast rein aus. In Wasser ist sie sehr wenig löslich, sie löst sich aber leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffen und in Säuren. Die Lösungen sind in der Kälte farblos, werden aber beim Erwärmen goldgelb. Wenn man eine gesättigte Benzollösung krystallisiren lässt, so erhält man grosse, monokline Prismen; wenn dagegen eine verdünnte Lösung verdunstet, so werden grosse, dünne Blättchen abgeschieden. Beide Modificationen schmelzen bei  $124^\circ$ .

0.1420 g Sbst.: 0.3970 g  $CO_2$ , 0.1052 g  $H_2O$ . — 0.5152 g Sbst.: 84.4 ccm N ( $22.5^\circ$ , 610.4 mm).

$C_{12}H_{16}N_2$ . Ber. C 76.59, H 8.51, N 14.87.

Gef. » 76.24, » 8.23, » 15.18.

Die Formel  $C_{12}H_{16}N_2$  wurde durch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung noch weiter gesichert.

0.2426 g Sbst. in 17.21 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung  $0.36^\circ$ .

$C_{12}H_{16}N_2$ . Ber. Mol.-Gew. 183. Gef. Mol.-Gew. 192.

#### Salze der Base $C_{12}H_{16}N_2$ .

Salzsaures Salz. — Trockner Chlorwasserstoff fällt aus einer kalten Benzollösung der Base ein citronengelbes, krystallinisches Pulver, dessen Farbe aber sehr bald in weiss umschlägt. Mehrere Versuche, das gelbe Pulver rein

zu isoliren, schlugen fehl: denn die Analyse gab Resultate, welche der Formel eines Monochlorhydrats stets nur auf etwa 1 pCt. nahekamen: andererseits gab das weisse Salz Zahlen, welche um etwa 2 pCt. Salzsäure hinter den für ein Dichlorhydrat berechneten Werthen zurückblieben. Wir haben es hier demnach wahrscheinlich mit einem Gleichgewichtszustand zwischen Monochlorhydrat, Dichlorhydrat und Salzsäure zu thun.

Lässt man aber eine Lösung der Base in Salzsäure im Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten, so bekommt man lange, farblose Nadeln, die bei der Analyse genau auf ein Salz  $C_{12}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$  stimmende Werthe gaben.

0.1818 g Sbst.: 11.83 ccm 0.12626-n. NaOH.

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$ . Ber. HCl 27.90. Gef. HCl 27.72.

Bromwasserstoffsäures Salz. — Bromwasserstoff fällt aus einer Benzollösung der Base ein dem chlorwasserstoffsäuren Salz ähnliches, citronengelbes Pulver, das sich als ein Monobromhydrat erwies.

0.2041 g Sbst.: 6.05 ccm 0.12626-n. NaOH.

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot HBr$ . Ber. HBr 30.10. Gef. HBr 30.33.

Wässriger Bromwasserstoff giebt — wie Salzsäure — farblose Nadeln und zwar eines Dibromhydrats.

0.2442 g Sbst.: 11.2 ccm 0.12626-n. NaOH.

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot 2HBr$ . Ber. HBr 46.28. Gef. HBr 46.34.

Die halogenwasserstoffsäuren Salze sind in Wasser äusserst löslich. Die Lösungen sind in concentrirtem Zustande farblos. Durch Verdünnung schlägt die Farbe in Gelb um in Folge Auftretens des Kations  $C_{12}H_{17}N_2$ . Die Salze wurden mit Natronlauge titirt und können als eigene Indicatoren dienen, da der Farbumschlag ein sehr scharfer ist.

Schwefelsäures Salz. — Mit verdünnter Schwefelsäure giebt die Base ebenfalls eine gelbe Lösung — ein Beweis, dass auch ein Sulfat existirt. Das Salz konnte jedoch nicht isolirt werden, da es äusserst leicht löslich ist und sich beim Stehen im Exsiccator mit Wasser zu Mesityloxyd und Phenyldiaminsulfat aufspaltet, was durch das Auftreten eines Geruches nach Mesityloxyd und durch die Analyse der Krystalle, die sich langsam ausschieden, bewiesen wurde. Die Krystalle zeigten mit Eisenchlorid die Diamidophenazinfärbung und waren in Wasser farblos löslich.

0.2933 g Sbst.: 19.86 ccm 0.12626-n. NaOH.

$C_6H_4(NH_2) \cdot H_2SO_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $H_2SO_4$  42.07. Gef.  $H_2SO_4$  41.85.

Pikrinsaures Salz. — Wenn man alkoholische Lösungen der Base und Pikrinsäure mischt, so erhält man schöne, gelbe Krystalle, die auf 1 Mol-Base 2 Mol. Pikrinsäure enthalten.

0.1936 g Sbst.: 36.6 ccm N (25.8°, 612.1 mm).

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ . Ber. N 17.33. Gef. N 17.39.

Chlorplatinat. — Platinchlorid fällt aus einer Salzsäurelösung der Base ein gelbes Platindoppelsalz.

0.1897 g Sbst.: 0.0471 g Platin.

$(C_{12}H_{16}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 24.80. Gef. Pt 24.83.

## Dinitrosoderivat.

Eine eiskalte Lösung von Natriumnitrit, in eine Essigsäurelösung der Base eingegossen, erzeugt einen gelben Niederschlag, der bald roth und gummiartig wird. Nach dem Auspressen und Waschen mit Xylol bleibt eine gelbe Masse zurück, die beim Umkrystallisiren aus Aether gelbe Nadelchen liefert. Sie zeigen bei der Liebermann'schen Reaction die bekannte Blaufärbung. Schmp. 177°.

0.1473 g Sbst.: 35.35 ccm N (18°, 614.4 mm).

$C_{12}H_{14}N_2(NO)_2$ . Ber. N 22.76. Gef. N 22.86.

## Dibenzoylderivat.

Die Base löst sich in wenig Benzoylchlorid; aber fast augenblicklich verwandelt sich die Lösung in einen Brei von kleinen, gelben Nadeln. Die Analyse weist auf ein Dibenzoylsubstitutionsproduct hin. Die Substanz hat keinen bestimmten Schmelzpunkt. Bei 85–90° wird sie weich, und bei ungefähr 175° zersetzt sie sich.

0.2096 g Sbst.: 15.2 ccm N (24.9°, 614.3 mm).

$C_{12}H_{14}N_2(C_6H_5CO)_2$ . Ber. N 7.07. Gef. N 6.71.

[ $C_{12}H_{15}N_2(C_6H_5CO)$  erfordert 9.59 pCt. N.]

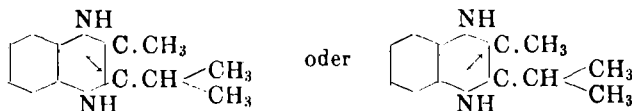
Mit Acetylchlorid konnten keine Acetylderivate erhalten werden. Die Base löst sich zwar in Essigsäureanhydrid, doch schieden sich aus der Lösung keine Krystalle ab. Durch Zusatz von Natronlauge wird die Lösung zersetzt unter Auftreten eines Geruches nach Mesityloxyd.

Gegen Reductionsmittel zeigt die Base  $C_{12}H_{16}N_2$  grosse Beständigkeit; sie wird von Natrium und siedendem Alkohol nicht angegriffen. Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, alkalisches Ferricyankalium und Wasserstoffsperoxyd, wirken oxydirend, wobei ein Chinoxalin und in einigen Fällen ein grüngelb fluorescirendes Dihydrochinoxalin sich bilden. Gleichzeitig treten aber grosse Mengen einer dunkeln, in fast allen Lösungsmitteln löslichen Substanz auf, sodass es unmöglich ist, das reine Chinoxalin zu isoliren. Doch wird seine Gegenwart durch einen chinoxalinähnlichen Geruch verrathen. Lässt man die feingepulverte Base mit Wasserstoffsperoxyd mehrere Tage stehen, so löst sie sich auf, und die Lösung nimmt eine dunkelrothe Farbe an. Durch Filtriren und Ausäthern erhält man eine schön grüngelb fluorescirende Aetherlösung, die wahrscheinlich ein

Dihydrochinoxalin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \end{matrix}$ , enthält.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleiben kleine Mengen eines braunen Oels, dessen Geruch kaum verschieden von dem des gewöhnlichen Chinoxalins,  $C_8H_6N_2$ , ist. Diese ölige Substanz giebt mit

Salzsäure die charakteristische rothe Lösung der Dihydrochinoxalinsalze. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass bei der Oxydation zu einem normalen Chinoxalin, auch ein Theil der Base eine Wasserstoffatomverschiebung im Sinne des Schemas

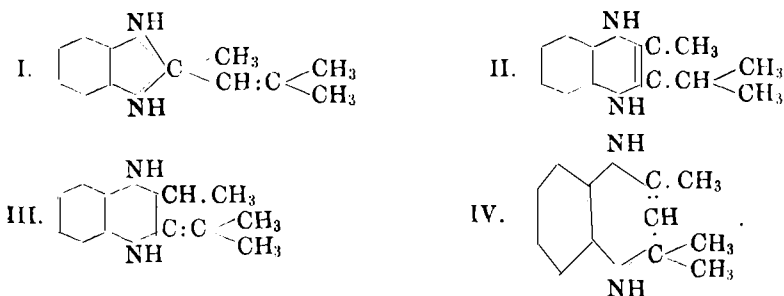


erleidet.

Die Base giebt mit einigen Metallsalzlösungen charakteristische Doppelsalze: zum Beispiel mit Sublimat einen schön gelben und mit Kupfersulfat einen hellgrünen Niederschlag.

Die blaue Farbe einer Kupfersulfatlösung schlägt in grün um, wenn man eine verdünnte Alkohollösung der Base hinzugiebt. Dieser Farbenumschlag ist durch Zusatz von wässrigem Alkohol von derselben Concentration wie die der Basenlösung nicht zu erzielen und wird daher nicht durch Association der Cu- und SO<sub>4</sub>-Ionen verursacht.

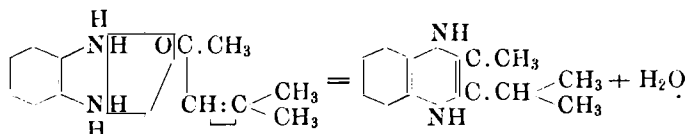
Einer durch Condensation von Mesityloxyd und *o*-Phenylendiamin erhaltenen Verbindung, die zwei Imidgruppen besitzt und der Formel C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> entspricht, kann man eine der folgenden Constitutionsformeln zuschreiben:



Formel I stellt ein Dihydrobenzimidazol dar. Von diesen sind sehr wenige bekannt; es sind meistens ausserordentlich unbeständige Körper, die schon beim Umkrystallisiren sowie bei schwachem Erwärmen mit verdünnten Säuren in Benzimidazole übergehen. Da unsere Base eine sehr beständige, zweisäurige Verbindung ist, so wird Formel I sehr unwahrscheinlich. Die durch Oxydation erhaltene grüngelbe Fluorescenz würde überdies ebenfalls gegen I sprechen. Gegen IV sind dieselben Thatsachen anzuführen. Die Formeln II und III entsprechen Dihydrochinoxalinen und unterscheiden sich nur dadurch von einander, dass II die Doppelbindung in dem Kern enthält, während III sie in der Seitenkette zeigt. Es ist wahrscheinlicher, dass II die richtige Formel ist, denn, wenn III zutreffend wäre, so müsste man

annehmen, dass bei der Condensation des Diamins mit Mesityloxyd ein Wasserstoffatom von dem die Doppelbindung tragenden Kohlenstoffatom des Oxyds nach dem die Methylgruppe tragenden Kohlenstoffatom wandert. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass dieses Wasserstoffatom sich zu der Isopropylengruppe addirt.

Die Reaction zwischen Mesityloxyd und *o*-Phenylendiamin würde man alsdann durch das folgende Schema darstellen dürfen:



*o*-Xylylendiamin reagirt wie *o*-Phenylendiamin; eigenthümlicher Weise tritt aber keine Reaction ein, wenn man *o*-Toluylendiamin benutzt.

University of Colorado, U. S. A., 20. März 1905.

### 396. W. Marckwald: Ueber Actinium und Emanium.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut zu Berlin; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 9. Juni 1905.)

Debiérne<sup>1)</sup> fand bekanntlich in der Pechblende eine radioactive Substanz auf, welche dem Thorium folgte, durch ein hohes Emanationsvermögen charakterisirt ist und von dem Entdecker Actinium genannt wurde. Später fand Giesel<sup>2)</sup> einen Begleiter des Lanthans in den aus Radiummutterlaugen abgeschiedenen Edelerden, welchen er wegen seiner ausserordentlichen Emanationsfähigkeit Emanium nannte.

Neuerdings wurde die Identität des Actiniums und Emaniums zuerst von Debiérne<sup>3)</sup> behauptet, später von Giesel<sup>4)</sup> mit einer gewissen Einschränkung anerkannt. Endlich wiesen Sackur und Hahn<sup>5)</sup> nach, dass die Zerfallsconstante der Actinium- und Emanium-Emanation übereinstimmte und schlossen auch daraus auf die Identität beider Stoffe.

Eine Untersuchung der von uns aus Radiummutterlaugen abgeschiedenen Edelerden, von denen mir 40 g durch die Liberalität der Firma Dr. Rich. Sthamer in Hamburg zur Verfügung standen,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 593 [1899].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 3608 [1902].

<sup>3)</sup> Compt. rend. 139, 14, 588 [1904].      <sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 3963 [1904].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 38, 1943 [1905].