

Die Verbrennung ergab

C 11.4, H 1.9,

während das Mittel aus den Kupferwerthen 56.4 pCt. Cu ist.

Ein Körper von der Formel $11\text{CuO}, 2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt

C 11.6, H 1.8, Cu 56.6.

Durch Säuren wird der Körper zersetzt, in Ammoniak löst er sich auf.

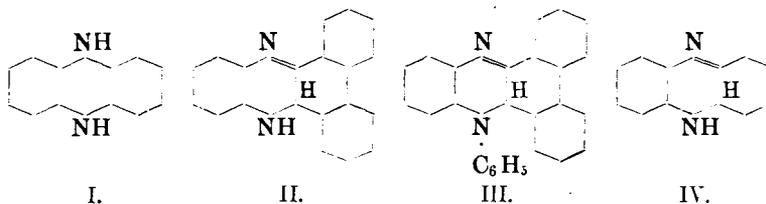
Mit der Untersuchung der näheren quantitativen Verhältnisse der Celluloselösung, sowie des daraus gewonnenen Körpers in Abhängigkeit von verschiedenen Concentrationen sind wir weiter beschäftigt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, Juli 1905.

496. O. Hinsberg: Ueber Dihydroazine.

(Eingegangen am 7. August 1905.)

Im Jahre 1896 veröffentlichten Hinsberg und Garfunkel eine Abhandlung über hydrirte Azine¹⁾, aus welcher hervorgeht, dass Phenazin bei der Hydrirung ein symmetrisches Dihydroproduct (I) bildet,



während Phenanthrophenazin und Phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd beim Behandeln mit Reductionsmitteln in asymmetrische Dihydroproducte (II und III) übergehen.

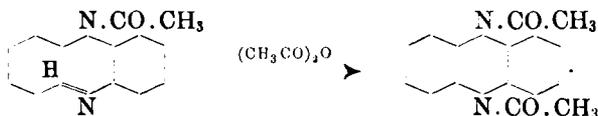
Zu einem anderen Resultat sind neuerdings Tichvinsky und Wolochowitsch²⁾ gelangt. Sie erhielten bei der Acetylirung des Dihydrophenazins ein Monoacetylproduct und schliessen daraus mit Recht auf die asymmetrische Structur des Dihydrophenazins IV. Die Existenz des von Hinsberg und Garfunkel in Form seiner Diacetylverbindung beschriebenen symmetrischen Dihydrophenazins wird von den Autoren in Zweifel gezogen.

Es hat sich nun herausgestellt, dass sowohl die Befunde von Hinsberg und Garfunkel, wie diejenigen von Tichvinsky und Wolochowitsch richtig sind; sie ergänzen sich gegenseitig. Kocht man nämlich das von letzteren Autoren beschriebene asymmetrische

¹⁾ Ann. d. Chem. 292, 259.

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 37, 8. Chem. Centralblatt 1905, I 1263.

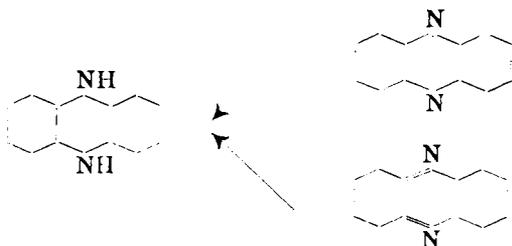
Monoacetyldihydrophenazin längere Zeit (3 Stdn.) mit Essigsäureanhydrid, so geht es glatt in das symmetrische Diacetylderivat von Hinsberg und Garfunkel über¹⁾:



Der betreffende Versuch wurde auf meine Veranlassung von Hrn. Tichvinsky unter Mitwirkung von Frl. N. Stscherbina unternommen. Das von ihnen durch Umlagerung erhaltene Diacetyldihydrophenazin wurde mit dem Product von Hinsberg und Garfunkel durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt²⁾. Die Dihydroazine existiren demnach in zwei isomeren Formen, von denen die asymmetrische die primäre (zuerst entstehende), die symmetrische die secundäre ist.

Aus diesem Verhalten ergeben sich einige nicht unwichtige Folgerungen über die Constitution der Azine und ähnlicher Producte.

Schon Hinsberg und Garfunkel³⁾ haben aus dem Vorhandensein des symmetrischen Dihydrophenazins (welches als das primäre Reductionsproduct des Phenazins betrachtet wurde) auf die Möglichkeit der chinoiden Structur des Phenazins geschlossen, indem sie den Uebergang von Chinon in Hydrochinon zum Vergleich heranzogen. Es wurde aber bemerkt, dass der Schluss nicht zwingend sei, denn auch ein Phenazin mit Parabindung der mittleren Kohlenstoffatome müsste bei der Hydri rung symmetrisches Dihydrophenazin liefern:

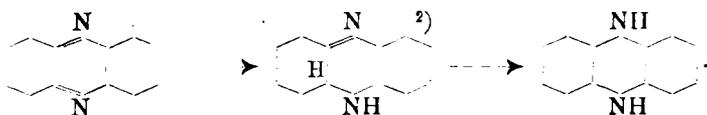


1) Ann. d. Chem. 292, 259 geben Hinsberg und Garfunkel an, das Diacetyldihydrophenazin entstehe beim einige Minuten langen Kochen von Dihydrophenazin mit Essigsäureanhydrid. Dies ist dahin zu berichtigen, dass bei kurzer Einwirkung das asymmetrische Monoacetylderivat entsteht, während sich das symmetrische Diacetylderivat erst beim längeren (3-stündigen) Kochen bildet. — Die abweichenden Resultate von Hinsberg und Garfunkel wurden wahrscheinlich durch Verwendung eines nicht ganz reinen Anhydrids hervorgerufen, welches in Folge seiner Beimengungen rasch umlagernd auf das asymmetrische Product wirkte.

2) Nach einer freundlichen Mittheilung von Hrn. Prof. Tichvinsky.

3) loc. cit. S. 269.

Andererseits hat Tichvinsky darauf hingewiesen, dass die asymmetrischen Dihydroazine eine starke Stütze für die chinoide Formel der Azine bilden¹⁾. Diese Folgerung gewinnt nun durch die hier mitgetheilte Beobachtung, dass die asymmetrischen Dihydroazine die primären Reductionsproducte sind, bedeutend an Gewicht. Ist das asymmetrische Dihydrophenazin das erste Hydrirungsproduct des Phenazins, so kann diesem nur die asymmetrische, chinoide Formel zukommen, jede andere Annahme ist gezwungen:



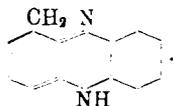
Man wird hier noch weiter gehen dürfen. Die chemischen und physikalischen Erfahrungen sprechen im allgemeinen dafür, dass Phenazin, Acridin und Anthracen dieselbe Structur besitzen.

Ist für eine der drei Verbindungen die chinoide Structur nachgewiesen, so wird man dieselbe auch bei den beiden anderen voraussetzen dürfen; Acridin und Anthracen sind demnach mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit als Chinoide zu betrachten. Im weiteren Verfolg dieser Idee kommt man zu der Theorie der benzoïd-chinoïden Structur sämtlicher complexer Sechsringsysteme, welche ich, von anderen Beobachtungen ausgehend, bereits vor einiger Zeit entwickelt und consequent durchgeführt habe³⁾.

Noch einer weiteren Erwägung sei kurz Raum gegeben. Die bisher veröffentlichten Arbeiten über dihydriertes Acridin und Anthracen, sowie deren Derivate sind unter der — nicht immer experimentell begründeten — Annahme der symmetrischen Formel dieser Verbindungen gemacht worden; man wird hier darauf zu achten haben, dass auch die Möglichkeit einer asymmetrischen Structur vorhanden ist.

¹⁾ loc. cit.

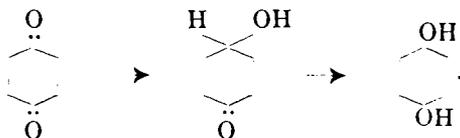
²⁾ Für das asymmetrische Dihydrophenazin ist noch eine zweite Formel möglich:



Aber auch eine Verbindung dieser Constitution kann nur aus einem chinoïden Phenazin entstehen. Dasselbe gilt für alle Dihydroazine.

³⁾ Ueber mehrgliedrige stickstoffhaltige Ringsysteme. Ann. d. Chem. 319, 257.

Auch für die Chinone im engeren Sinne, das Benzochinon, Naphtochinon etc., ist die Möglichkeit des Vorhandenseins eines asymmetrischen primären Reductionsproductes nicht ausgeschlossen.



Allerdings hat man derartige Gebilde noch nicht gefasst, da sie sich offenbar rasch in die symmetrischen Isomeren umlagern. In ihren Derivaten sind sie jedoch z. Th. beständig, wie die Körperklasse der Chinole ¹⁾ beweist, welche als Abkömmlinge des asymmetrischen Hydrochinons aufzufassen sind.

Freiburg i. B.

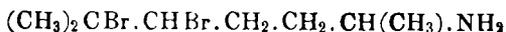
497. O. Wallach: Ueber cyclische Basen aus Methylheptonon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 7. August 1905.)

Mit Bezugnahme auf die im letzten Heft dieser Berichte erschienene Abhandlung von Lipp und Widmann²⁾, in welcher die Aufspaltbarkeit des Tetrahydropicolins beim Benzoyliren u. s. w. besprochen und auf die Lage der Kohlenstoffdoppelbindung zum Stickstoffatom zurückgeführt wird, möchte ich darauf hinweisen, dass ich vor einiger Zeit eine synthetisch aus Methylheptonon dargestellte Base beschrieben habe³⁾, welche ein durchaus analoges Verhalten wie die von den Genannten untersuchten Basen zeigt.

Die l. c. beschriebene Base entsteht, wenn man eine saure Lösung von Methylheptenylamin (gewonnen durch Reduction von Methylheptononoxim) mit 1 Mol. Brom versetzt und das Product, in welchem die Verbindung



enthalten ist, eindampft.

¹⁾ Vgl. das Kapitel Chinole in Meyer-Jacobson's Lehrbuch Bd. II, 835.

²⁾ Diese Berichte 38, 2471 [1905].

³⁾ Ann. d. Chem. 309, 28 [1899]; 319, 104 [1901].