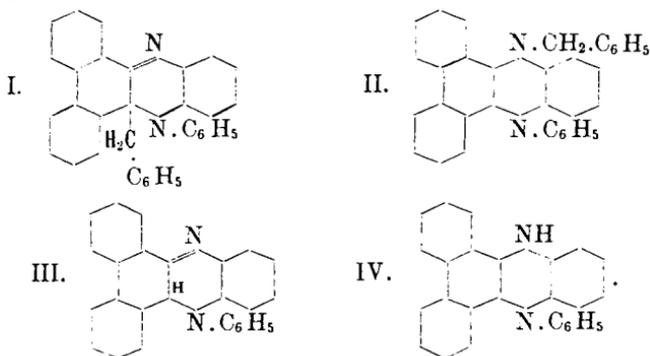


schwindigkeit der freiwilligen Zersetzung von Trioxyd zu Dioxyd wahrscheinlich wird, so stellt diese Oberflächenlösung in geeigneter Konzentration den Grenzzustand dar zwischen eben noch existenzfähigem Oxyd und oxydationsfähigstem Sauerstoff und könnte dadurch vielleicht die Ursache der Platinkatalyse im Kontaktprozeß sein. Denn die Bildung solch unbeständigen Oxyds in fester Oberflächenlösung ist in seinen Eigenschaften und dem Effekt, wie früher ¹⁾ betont wurde, gleichbedeutend mit einer auswählenden oder spezifischen Adsorption des Platins für Sauerstoff ²⁾, die dann eben durch jene Oxydbildung hervorgerufen wird. Gleichzeitig vermittelt diese Anschauung einer oberflächlichen Lösung von wenig Trioxyd in viel Metall die Annahme einer stöchiometrisch zusammengesetzten Oxydecke mit der Anschauung von Muthmann und Fraunberger ³⁾ von einer festen Lösung von Sauerstoffgas in metallischem Platin.

489. O. Hinsberg: Einige Bemerkungen über Dihydroazine.

(Eingegangen am 11. August 1909.)

In einer unlängst erschienenen Abhandlung beschreiben Freund und Richard ⁴⁾ das durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Flavindulin entstehende *N*-Phenyl- α -benzylidihydrophenanthrophenazin (I) als gelbe, rot gefärbte Salze liefernde Verbindung, welche beim Erhitzen in die farblose symmetrische Form (II) umgelagert wird.



Dieser Befund steht — wie Freund und Richard bemerken! — in einem gewissen Widerspruch zu den Resultaten einer früheren

¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **62**, 672 [1908].

²⁾ Bodenstein, ebenda **60**, 43 [1907].

³⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **53**, 112 [1905], Refer.

⁴⁾ Diese Berichte **42**, 1101 [1908].

Abhandlung von Hinsberg und Garfunkel¹⁾, in welcher die Muttersubstanz der Freundschens Benzylverbindung, das *asymm.* *N*-Phenyl-dihydrophenanthrophenazin (III), als nahezu farblose Verbindung beschrieben wird, welche keine gefärbten Salze liefert. Ich habe deshalb das eben erwähnte Dihydroazin nochmals dargestellt und genauer geprüft. Hierbei hat sich ergeben, daß die Angaben von Hinsberg und Garfunkel richtig sind: *N*-Phenyl-dihydrophenanthrophenazin ist eine in schwach gelblich gefärbten Prismen oder Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 231—232°. Sie färbt sich beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure nicht und wird beim 5 Minuten langen Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert.

Kocht man sie aber — und dieser Versuch ist von Hinsberg und Garfunkel nicht gemacht worden — mehrere Stunden lang mit dem Anhydrid, so geht sie, ohne ihre Konstitution zu ändern, glatt in eine Monoacetylverbindung vom Schmp. 196—197° über.

Das Dihydroazin ist demnach gegen Essigsäureanhydrid nur relativ, nicht — wie früher angenommen wurde — absolut beständig. Es ist dementsprechend als *symm.* *N*-Phenyl-dihydrophenanthrophenazin (IV), nicht, wie früher angenommen wurde, als *asymm.* Verbindung zu formulieren.

Mit dieser Auffassung fällt der Gegensatz zu den von Freund und Richard erhaltenen Resultaten. Dem nahezu farblosen *symm.* Phenyl-dihydrophenanthrophenazin entspricht das farblose Benzylderivat; beide Verbindungen stimmen auch darin überein, daß sie mit konzentrierter Salzsäure kein Chlorhydrat zu bilden vermögen.

Man wird aus dem hier Angeführten folgern, daß die Acetylierung nicht ausreicht zur Bestimmung der Konstitution eines Dihydroazins seiner Zugehörigkeit zur *symm.* oder *asymm.* Reihe. Die Konstitutionsbestimmungen, die lediglich hierauf basieren, müssen noch als unsicher angesehen werden.

Freund und Richard nehmen in ihrer Abhandlung an, daß die Alkylderivate der Dihydroazine der *asymm.* Reihe, sowohl im freien Zustande, wie in ihren Salzen sämtlich gelbe bis rote Färbungen zeigen, während die Glieder der *symm.* Reihe farblos sind. Man wird das Gleiche für die nicht alkylierten Dihydroazine, wenigstens die komplizierter zusammengesetzten, annehmen dürfen. Auch in der Chinoxaliniereihe ist eine *asymm.* Dihydroverbindung, das *asymm.* Dihydrodiphenylchinoxalin²⁾ intensiv gelb gefärbt; sie wird sich wahrscheinlich in eine farblose *symm.* Verbindung umlagern lassen.

¹⁾ Ann. d. Chem. **292**, 268.

²⁾ Otto Fischer, diese Berichte **24**, 720 [1891]; Hinsberg und König, diese Berichte **27**, 2181 [1894].

Dieser Unterschied in der Färbung wird leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß die Verbindungen der *asymm.* Reihe noch chinoider Struktur besitzen, während die *symm.* Formen rein benzoid konstituiert sind¹⁾.

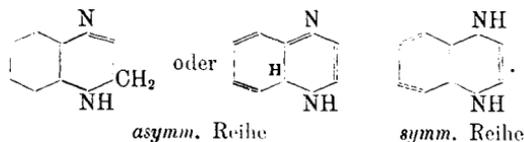
symm. Phenyl-dihydrophenanthrophenazin (IV).

Die früher angegebene Vorschrift²⁾ läßt sich vereinfachen, wenn man wie folgt verfährt. 40 g Flavindulin O der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welche mir ein größeres Quantum des Präparats freundlichst überlassen hat, werden in heißem Wasser gelöst und sodann mit konzentrierter Salzsäure bis zur beginnenden Ausfällung des Chlorhydrats versetzt. Man fügt nun eine konzentrierte salzsaure Lösung von Zinnchlorür in starkem Überschuß hinzu und erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis die blaue Färbung des zunächst ausfallenden chinhydrähnlichen Doppelsalzes verschwunden ist und einem grauen Niederschlag Platz gemacht hat. Dieser besteht im wesentlichen aus der gesuchten Dihydroverbindung; er wird nach dem Abfiltrieren und Trocknen mit wenig Alkohol ausgekocht und in heißem Chloroform gelöst. Das sich abscheidende Produkt wird dann noch einigemal aus demselben Lösungsmittel krystallisiert. Man erhält so gut ausgebildete Nadeln oder Prismen vom Schmp. 231—232° (frühere Angabe 230°). Die kompakten Krystalle sind stets gelblich gefärbt, verdanken diese Färbung aber wahrscheinlich einer minimalen Beimengung von Azoniumbase. Die Verbindung hat kaum noch basische Eigenschaften, denn sie ist nicht imstande, ein luftbeständiges Chlorhydrat zu bilden.

Acetylverbindung.

Diese entsteht beim 6-stündigen Kochen der Dihydroverbindung mit Essigsäureanhydrid. Sie wird durch Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in Wasser abgeschieden und mehrmals aus Alkohol krystallisiert. So dargestellt, bildet *symm.* Acetyl-*N*-Phenyl-dihydrophenanthrophenazin farblose Nadeln vom Schmp. 196—197°, welche mäßig löslich in heißem Alkohol sind und beim Kochen mit konzentrierter

¹⁾ Bei den Dihydrochinoxalinen kommen die folgenden Formänderungen in Betracht:



²⁾ Ann. d. Chem. **292**, 268.

Salzsäure und Alkohol das als Ausgangsmaterial zur Anwendung geeignete Dihydroazin regenerieren.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

$C_{28}H_{20}N_2O$. Ber. N 7.0. Gef. N 6.92.

Historisches. Die weiter oben erwähnte Abhandlung von Hinsberg und Garfunkel wurde unlängst von Willstätter und Piccard¹⁾ mit dem Bemerkten zitiert, sie enthalte Angaben über das chinhydronähnliche Doppelsalz des Phenazins. Sie enthält, wie ich dem gegenüber betonen möchte, zunächst Beschreibung und Analyse von drei verschiedenen halbchinoiden Doppelsalzen der Azinreihe und spricht sich ferner (S. 269) über das Vorkommen derartiger Verbindungen wie folgt aus: »Derartige chinhydronähnliche Doppelsalze sind, wie es scheint, charakteristisch für fast alle Verbindungen der Azin- und Chinoxalinreihe.«

Bekanntlich haben Willstätter und Kehrman später die Bildung von stark gefärbten chinhydronähnlichen Doppelsalzen auch bei Chinoniminen anderer Art festgestellt.

Ich bin bei diesen Versuchen von Hrn. Dr. G. Schöler auf beste unterstützt worden.

Freiburg i. B.

490. Alexander Ellinger und Otto Riesser: Notiz über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxychinoline.

[Aus dem Universitäts-Laboratorium für Medizin. Chemie und Experim. Pharmakologie zu Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Zur Aufklärung einer Angabe von Garrod und Hurlley²⁾, nach welcher beim Benzoylieren eines Cystinuriker-Harnes ein vielleicht mit Benzoylkynurin identisches Produkt erhalten wurde, suchten wir aus reinem Kynurin (γ -Oxychinolin) das Benzoyl-kynurin darzustellen. Da Versuche, die Benzoylgruppe nach der Schotten-Baumannschen Methode durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge nicht zum Ziele führten, auch die Anwendung von Natriumbicarbonat und Pyridin kein Resultat gab, so erhitzen wir schließlich das trockne Kynurin mit einem Überschuß von Benzoylchlorid im Ölbad mehrere Stunden zum Sieden. Dabei ergab sich

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1462 [1908].

²⁾ Journ. of physiol. **34**, 217 [1906].