

stoffstrom seinen Sauerstoff bei 330° abzugeben beginnt, tritt diese Reaktion beim Calcium-metaferrit erst bei 380° ein, und bei sehr kalkreichen Ferriten ist diese Temperatur noch höher gerückt (410°). Es zeigte sich hier dieselbe Erscheinung, wie beim Eisenoxyd selbst, daß die Reaktion durchaus kontinuierlich bis zum Eisen verlief, ohne daß bestimmte Zwischenprodukte faßbar gewesen wären. Schon bei ganz geringen Sauerstoffverlusten trat bei der Behandlung mit Säuren Wasserstoffentwicklung auf.

Die chemischen Eigenschaften der Ferrite werden weiter im hüttenmännischen Teil dieser Arbeit besprochen, der an anderer Stelle veröffentlicht werden soll.

Charlottenburg. Metallhüttenmännisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

### 667. Hermann Haakh: Chinhydrone aus Chloranil und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 23. November 1909.)

Im letzten Heft der »Berichte« veröffentlichte A. Werner eine vorläufige Mitteilung über Additionsverbindungen von Kohlenwasserstoffen mit fetten Nitrokörpern<sup>1)</sup>.

Der Inhalt dieser Abhandlung berührt sich sehr nahe mit einer vor einigen Monaten von mir beobachteten Bildung von »Chinhydrone« aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chloranil. Ich bringe deshalb diese Reaktionen jetzt schon zur allgemeinen Kenntnis.

Die in Frage stehenden Verbindungen entsprechen vollkommen den Merkmalen, die Schlenk<sup>2)</sup> neulich als Charakteristika für Chinhydrone zusammengestellt hat. Zum Teil zeigen sie auch die von Schlenk am Beispiel von Hydrochinonäther und Chinon besonders schön beobachtete Eigenschaft, aus der stark gefärbten, beim Erwärmen entstandenen Schmelze beim Abkühlen wieder in das farblose Gemisch der Komponenten auseinander zu gehen.

Erwärmt man das zusammengeriebene Gemisch von Stilben und Chloranil im Wasserbad oder vorsichtig über freier Flamme, so bildet sich ein dunkelviolettes »Chinhydrone«, dessen Farbe beim Erkalten wieder verschwindet. Löst man die noch nicht verblaßte Schmelze in Benzol, so erhält man eine schwach rot gefärbte Lösung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 4324 [1909]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **368**, 278 [1909].

Eine gleichgefärbte Lösung geben die beiden Komponenten, wenn man sie ohne vorheriges Erwärmen zusammen in Benzol löst.

Naphthalin und Chloranil, als fein gepulvertes Gemisch im Wasserbad erwärmt, geben ein in dünner Schicht zinnoberrotes Chinhydron, das ebenfalls beim Erkalten wieder völlig farblos wird. Die konzentrierte Lösung von Naphthalin und Chloranil (nicht erwärmtes Gemisch) in Benzol ist rot, die verdünnte Lösung in Benzol ist völlig farblos. Gießt man diese letztere Lösung auf Filtrierpapier, so ist das Papier nach dem Verdunsten des Benzols völlig farblos. Auf das Dampfbad gelegt, färbt sich das Papier alsbald braunrot, beim Erkalten verblaßt das Papier wieder. Das Spiel läßt sich mehrmals wiederholen.

Da auch andere Chinhydronen diese Erscheinung zeigen, so läßt sich daraus vielleicht auf eine endothermische Reaktion bei ihrer Bildung schließen.

Nicht immer aber bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus der farblosen Lösung eines Chinhydron-Gemisches die Entmischung der Komponenten bestehen.

Das Chinhydron aus Acenaphthen und Chloranil bildet sich fast augenblicklich beim bloßen Zusammenreiben der trocknen Komponenten. Es entsteht hierbei als schön violetter Körper, der sich natürlich auch beim Zusammenschmelzen von Acenaphthen mit Chloranil ergibt. Die konzentrierte Lösung des Chinhydrons in Benzol ist violett, die verdünnte zwar völlig farblos, gibt aber, auf Papier gegossen, nach dem Verdunsten des Benzols das violette Chinhydron zurück<sup>1)</sup>.

Acenaphthylene und Chloranil dagegen geben beim trocknen Verreiben ein hellbraunes Gemisch mit nur schwachem Stich ins Violette. Bei ganz kurzem Erwärmen im Wasserbad entsteht ein tief dunkelviolettes Chinhydron, das beim Erkalten wieder verblaßt; hat man länger erwärmt, so bleibt die violette Farbe auch in der Kälte bestehen.

Wie man sich leicht überzeugen wird, gibt eine große Anzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe ähnliche Chinhydronen.

Besonders interessant sind natürlich das Benzol und seine nächsten Homologen.

Die konzentrierte Lösung von Chloranil in Benzol scheint schon schwachen Stich ins Orange zu zeigen. Deutlicher ist die Orange-färbung bei Toluol, während bei Xylol sogar in verdünnter Lösung

---

<sup>1)</sup> Mit  $\alpha$ -Naphthochinon gibt Acenaphthen, im Wasserbad erwärmt, ein orange gefärbtes Chinhydron, das sich ebenfalls beim Erkalten wieder völlig entfärbt.

die beginnende Chinhydronbildung an der gelbroten Farbe zu erkennen ist.

Es steht zu erwarten, daß eine solche Chinhydronbildung sich auch bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen und bei anderen Körpern vom Typ der Chinone — auch aliphatischen Diketonen — verwirklichen lassen wird.

Ich bitte die Fachgenossen, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

### 668. M. Busch: Zur Kenntnis der Funktion der beiden Stickstoffatome in den primären Hydrazinen.

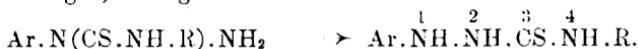
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. November 1909)

Durch eine Untersuchung von Holzmann und mir<sup>1)</sup> ist seinerzeit festgestellt worden, daß bei der Einwirkung von Senfölen auf primäre Arylhydrazine entgegen der früheren Anschauung das  $\alpha$ -Stickstoffatom des Hydrazins die Angriffsstelle bildet,



die resultierenden 2,4-Dialkyl-thiosemicarbazide (sogen.  $\alpha$ -Verbindungen) sich aber meist leicht unter Wanderung des Senfölestes zum  $\beta$ -Stickstoff in die stabilen 1,4-Dialkyl-thiosemicarbazide ( $\beta$ -Verbindungen) umlagern:



Alphylhydrazine zeigen, wie ich dann in Gemeinschaft mit Opfermann und Walter<sup>2)</sup> berichtet habe, dasselbe Verhalten gegen Senföle, eine Tatsache, die kürzlich von A. Michaelis<sup>3)</sup> nochmals konstatiert worden ist, aber die hier entstehenden  $\alpha$ -Thiosemicarbazide erweisen sich als stabil, eine Umlagerung in dem oben dargelegten Sinne ließ sich mit keinen Mitteln durchführen.

Etwas anders fanden wir die Verhältnisse bei dem Aufbau von Semicarbaziden; hier wurden 2,4-Verbindungen,  $\text{Ar.N}(\text{CO.NH.R}).\text{NH}_2$  niemals direkt aus primären Arylhydrazinen erhalten, sondern nur Alphylhydrazine lagern Alkyl-isocyanat am  $\alpha$ -Stickstoff an. Die auf Umwegen erhältlichen 2-Aryl-4-alkylsemicarbazide können jedoch,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 320 [1901].    <sup>2)</sup> ebenda **37**, 2318 [1904]

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 3285 [1908].