

scher Ausbeute. Somit führen diese Versuche der Hydrogenisation in Gegenwart von Nickeloxyd zu folgenden Schlüssen:

1. Bei Hydrogenisation der Terpenketone vollzieht sich die Hydrierung der Doppelbindung, ganz gleich, ob sich diese im Ringe oder in der Seitenkette befindet, bei 220—240°.

2. Die Reduktion der Carbonyl-Gruppe geht bei 260—280° von statten, wobei für die Menthol-Reihe die Temperatur nicht über 260° zu steigern ist, da sich sonst Menthan bildet.

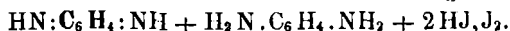
3. Der Drehungswinkel der Polarisationssebene wird um so mehr erhalten, je niedriger die Hydrogenisations-Temperatur war.

461. M. M. Richter: Über *N*-Chinhydrone.

(Eingegangen am 21. November 1911.)

Bei einem Versuch, das von Willstätter¹⁾ dargestellte *p*-Phenylen-diimin auf einem anderen Wege zu erhalten, wurde aus *p*-Phenylen-diamin und Jod in assoziierenden Lösungsmitteln eine schwarze Verbindung von der Formel $C_6H_8N_2J_2$ erhalten.

Es liegt hier zweifellos keine einfache Molekularverbindung vor, sondern mit Rücksicht auf die bekannten oxydierenden Eigenschaften des Jods, das jodwasserstoffsäure Salz einer neuen Base. Die einfachste Erklärung, diese Verbindung als das jodwasserstoffsäure *p*-Phenylen-diimin anzusprechen, kann nicht zutreffend sein, da bekanntlich das von Willstätter erhaltene salzsäure *p*-Phenylendiimin farblos ist. Die Beobachtung aber, daß die Verbindung beim Erwärmen leicht Jod abspaltet, zeigt, daß hier ein Perjodid vorliegt und die Formel daher zu verdoppeln ist. Man kann die Bildung der Verbindung demnach so erklären, daß zuerst jodwasserstoffsäures *p*-Phenylen-diimin entsteht, an welches Salz sich dann ein Mol. *p*-Phenylen-diamin und noch ein Mol. Jod anlagern.



Der chinoide Teil der Formel ist durch Fettdruck hervorgehoben.

Die hierbei entstehende Base steht nun in einem gewissen Zusammenhang mit dem grünen Chinhydrone (aus Hydrochinon und *p*-Benzochinon), und wäre, wenn man diesem den Namen *O*-Chinhydrone gibt, am einfachsten mit *N*-Chinhydrone zu bezeichnen.

Überträgt man die von mir²⁾ gemachte Annahme, daß bei den *O*-Chinhydronen Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung (I) vorliegt, auch auf

¹⁾ Willstätter, B. 37, 1499, 4606 [1904].

²⁾ Richter, B. 43, 3603 [1910].

Der etwas zu hoch gefundene Wert für Jod gibt zur Beanstandung keinen Anlaß, wenn man bedenkt, daß die Verbindung lediglich nur durch Auswaschen zur Analyse vorbereitet werden konnte.

Das Perjodid bildet ein fast schwarzes Pulver, welches beim Erwärmen Jod abspaltet und in Alkohol unter Zersetzung löslich ist. Die dem Salz zugrunde liegende Base ist außerordentlich zersetzlich und konnte aus diesem Grunde nicht in freiem Zustande erhalten werden.

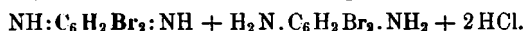
2.6.2'.6'-Tetrabrom-*N*-Benzochinhydron-dibromhydrat
(HN:C₆H₂Br₂:NH + H₂N.C₆H₂Br₂.NH₂ + 2HBr).

Jackson und Calhane¹⁾ und Pringsheim²⁾ erhielten aus einer ätherischen Lösung von 2.6-Dibrom-*p*-phenylendiamin mit Brom einen chromgrünen Niederschlag, welchen sie als das Bromhydrat des 2.6-Dibrom-*p*-phenylendümins, NH:C₆H₂Br₂:NH, HBr, ansahen.

Kehrmann³⁾ wies dann schon darauf hin, daß hier eine chinhydronartige Verbindung von der Zusammensetzung C₆H₂Br₂(NH₂).NH₂Br + C₆H₂Br₂(NH).NH₂Br vorliegt, welcher Ansicht sich Jackson später anschloß.

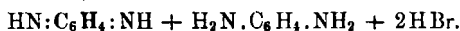
2.6.2'.6'-Tetrabrom-*N*-Benzochinhydron-dichlorhydrat.

Die Formel des von Jackson und Calhane⁴⁾ dargestellten grünen Chlorhydrats, NH:C₆H₂Br₂:NH, HCl, ist gleichfalls zu ändern in:



N-Benzochinhydron-dibromhydrat.

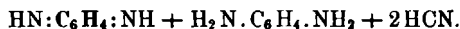
Das ebenfalls von Jackson und Calhane dargestellte blaue Bromhydrat erhält dementsprechend die Formel



Piccard⁵⁾ hat sich mit dem Absorptionsspektrum dieser Verbindung beschäftigt und auch das Nitrat hergestellt.

N-Benzochinhydron-dihydrocyanid.

Die von Meves⁶⁾ aus Cyan und *p*-Phenylendiamin erhaltene Molekularverbindung 2C₆H₄N₂ + (CN)₂ ist als das cyanwassersoffsaurer *N*-Benzochinhydron anzusprechen.



1) Jackson und Calhane, B. 35, 2495 [1902]; Am. 31, 209 [1904].

2) Pringsheim, B. 38, 3354 [1905].

3) Kehrmann, B. 38, 3777 [1905]; 41; 2340 [1908].

4) Jackson und Calhane, Am. 31, 209 [1904].

5) Piccard, A. 381, 357.

6) Meves, J. pr. [2] 61, 473.

N-Benzidinchinhydron-dijodhydrat-perjodid.

Das Perjodid wird in gleicher Weise aus Jod und Benzidin, beide gelöst in Benzol, dargestellt.



Gef. » 5.4, » 66.3.

Es bildet ein grauschwarzes Pulver, welches sich in Alkohol unter Zersetzung löst und schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator Jod abspaltet.

Salze des *N*-Benzidinchinhydrons sind schon von Barzilowsky¹⁾, von Schlenk²⁾, sowie von Willstätter und Piccard³⁾ beschrieben worden.

2.3-Diamino-phenazin, C₁₂H₁₀N₄.

Die Einwirkung von Jod auf *o*-Phenylendiamin verläuft wesentlich anders. Es entsteht keine chinhydronartige Verbindung, sondern das bekannte 2.3-Diamino-phenazin.

Die Bildungsweise erinnert an die von Hübner und Frerichs⁴⁾ studierte Einwirkung von Jodcyan auf *o*-Phenylendiamin, wobei nach O. Fischer und Hepp⁵⁾ das 2.3-Diamino-phenazin entsteht.

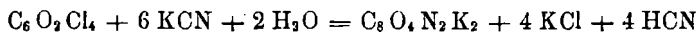
Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, November 1911.

462. M. M. Richter: Über Fluorescenz in der *p*-Benzochinon-Reihe.

(Eingegangen am 21. November 1911.)

Bei meinen Arbeiten über Chinhydrone bin ich einer Verbindung begegnet, welche ihrer Fluorescenz wegen das besondere Interesse des Chemikers in Anspruch nehmen dürfte; sie ist, worauf Hr. Professor H. Kauffmanu mich besonders aufmerksam machte, das erste bekannte, fluorescierende *p*-Benzochinon-Derivat.

Diese Verbindung entsteht aus Chloranil und einer Lösung von Cyankalium in 85-prozentigem Methylalkohol nach folgender Gleichung:



und ist ihrem Verhalten nach als ein Dicyan-dioxy-benzochinon zu formulieren.

¹⁾ Barzilowsky, Ch. Z. **29**, 292. ²⁾ Schlenk, A. **863**, 313 [1909].

³⁾ Willstätter und Piccard, B. **41**, 3249 [1908].

⁴⁾ Hübner und Frerichs, B. **9**, 778 [1876]; **10**, 1715 [1877].

⁵⁾ O. Fischer und Hepp, B. **23**, 844 [1890].