

129. O. Hinsberg und J. Pollak: Ueber einige Abkömmlinge des Dichlorchinoxalins.

(Eingegangen am 7. März.)



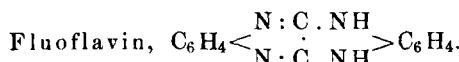
Das zu unseren Versuchen verwendete Dioxychinoxalin wurde nach der von Hinsberg¹⁾ angegebenen Methode durch Zusammenschmelzen von *o*-Phenyldiamin mit überschüssiger Oxalsäure bei 160° hergestellt. Es zeigte die von Bladin²⁾ angeführten Eigenchaften.

Die Ueberführung der Dioxyverbindung in Dichlorchinoxalin erfolgt am besten durch Erhitzen mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid in einer Retorte im Oelbade auf 160°. Dichlorchinoxalin krystallisiert aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 150°; es ist leichtlöslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser. Die beiden Chloratome zeigen, wie schon früher beim Dichlortoluochinoxalin beobachtet wurde, Ammoniakbasen und Alkalien gegenüber starke Reactionsfähigkeit.

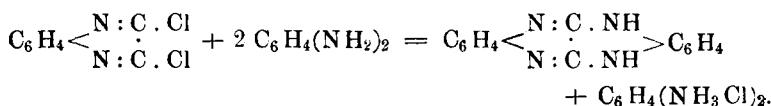
Analyse: Ber. für C₈H₄N₂Cl₂.

Procente: N 14.07.

Gef. » » 14.2.



Erwärmst man 1 Mol. Dichlorchinoxalin mit 2 Mol. Orthophenyldiamin, am besten unter Zusatz von etwas trockenem Kochsalz, welches als Verdünnungsmittel dient, im Oelbad auf 120—130°, so tritt die durch folgende Gleichung veranschaulichte Reaction ein:



Das Product derselben wird zunächst mit Wasser ausgekocht, dann, um kleine Mengen von Fluorindin zu entfernen, mit Alkohol und Eisessig gewaschen und schliesslich aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so stark gelbgefärbte Nadeln, welche über 360° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln — angenommen Eisessig in der Wärme — sehr schwer löslich sind. Die Eisessiglösung ist intensiv gelbgefärbt und zeigt eine starke gelbgrüne Fluorescenz; es hat uns dies veranlasst, den Namen Fluoflavin für die Verbindung zu wählen. Beim Kochen mit Alkohol und Natron-

¹⁾ Ann. d. Chem. 237, 347.

²⁾ Diese Berichte 18, 674.

lauge löst sich die Verbindung langsam mit grüner Farbe, anscheinend unter Salzbildung auf. Gegen Reduktionsmittel z. B. Zinnchlorür ist sie äusserst beständig. Essigsäureanhydrid ist auch in der Wärme ohne Einwirkung; wahrscheinlich weil das Fluoflavin vollkommen unlöslich darin ist. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_4$.

Procente: C 71.79, H 4.27, N 23.93.

Gef. » » 71.3, » 4.37, » 23.63.

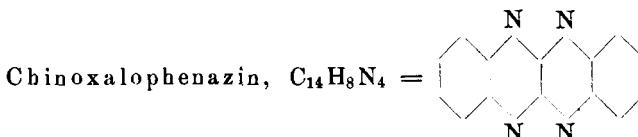
In allerdings geringerer Ausbeute (bis zu 50 pCt. der Theorie) erhält man Fluoflavin auch, wenn man Dioxychinoxalin mit *o*-Phenyldiamin auf 240° erhitzt oder noch einfacher, wenn man 1 Mol.-Gew. Oxalsäure mit 2 Mol.-Gew. *o*-Phenyldiamin auf die angegebene Temperatur erwärmt. In beiden Fällen ist die Reaction nach etwa einer halben Stunde vollendet; sie ergiebt außer Fluoflavin ein farbloses, in Alkali lösliches Nebenproduct, welches noch nicht näher untersucht ist.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{10}N_4 \cdot 2 HCl$. Uebergiesst man feinvertheiltes Fluoflavin mit concentrirter Salzsäure und erwärmt, so geht die Base nur zum kleinen Theil in Lösung, wird aber in das Chlorhydrat umgewandelt. Dasselbe ist in festem Zustande gelb gefärbt und löst sich in concentrirter Salzsäure schwer, in alkoholischer Salzsäure leichter mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz; die Färbungen unterscheiden sich kaum von denjenigen, welche die freie Base in alkoholischer¹⁾ oder Eisessiglösung hervorruft.

Durch Wasser wird das Chlorhydrat unter Abspaltung von Salzsäure zerlegt. Das über Natronkalk getrocknete und von überschüssiger Salzsäure befreite Product zeigte die oben angegebene Zusammensetzung:

Ber. Procente: Cl 23.13.

Gef. » » 22.61.



Fluoflavin lässt sich durch die mannigfachsten Oxydationsmittel in ein um 2 Wasserstoffatome ärmeres, der Azinreihe angehöriges Product überführen. Am besten gelingt die Oxydation, wenn man das in Eisessig (etwa die 5—10fache Menge) suspendierte Fluoflavin mit der berechneten Menge einer concentrirten heissen wässrigen Kaliumbichromatlösung übergiesst und sodann so lange auf dem

¹⁾ Die alkoholische Lösung ist allerdings wegen der Schwerlöslichkeit der Base nur sehr schwach gefärbt.

Wasserbade erwärmt, bis die Lösung resp. die darin suspendirte Substanz tiefrot geworden sind. Nach dem Erkalten wird durch Wasserzusatz alles Azin ausgefällt und durch mehrmaliges Umkristallisiren zunächst aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, dann aus reinem Chloroform analysenrein erhalten:

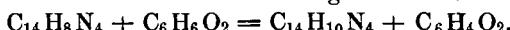
Analyse: Ber. für $C_{14}H_8N_4$.

Procente: C 72.41, H 3.46, N 24.13.

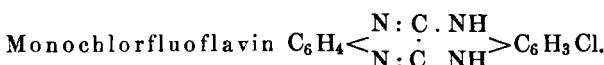
Gef. » » 72.58, » 3.72, » 24.31.

Chinoxalophenazin krystallisiert aus Chloroform in rothbraunen glänzenden Blättchen oder Nadeln, die über 370° schmelzen. Es ist leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Aether. Durch längeres Kochen mit Alkohol und Natronlauge wird eine blaue Lösung gebildet, welche jedoch kein unverändertes Azin mehr enthält. Concentrirt Schwefelsäure löst mit braungelber Farbe, welche beim Zusatz von Wasser unter Abscheidung eines Niederschlages — offenbar das Sulfat des Azins — in Braunrot übergeht.

Charakteristisch für das Azin ist die Leichtigkeit, mit welcher es 2 Wasserstoffatome unter Rückbildung von Fluoroflavin aufnimmt. Die Hydrirung wird durch die gebräuchlichen Reduktionsmittel Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür u. s. w. augenblicklich bewirkt; sie tritt aber auch beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Azins mit Hydrochinon ein, wobei dieses in Chinon übergeführt wird:



Chinoxalophenazin ist demnach im Stande, ziemlich starke Oxydationswirkungen auszuüben.



Uebergiesst man fein vertheiltes Azin mit starker Salzsäure, so geht es unter Gelbfärbung sofort in das Monochlorerivat der Dihydroverbindung über:



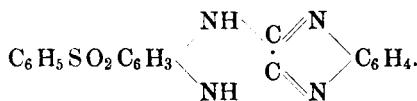
Dasselbe lässt sich durch Umkristallisiren aus heissem Eisessig leicht rein erhalten. Monochlorfluoroflavin schiesst aus Eisessig in gelben Krystallchen an, welche über 360° schmelzen; es zeigt in der Löslichkeit, sowie Farbe und Fluorescenz der Lösungen grosse Aehnlichkeit mit der Muttersubstanz, dem Fluoroflavin. Durch Oxydation wird es in ein Monochlorazin übergeführt. Da das Chloratom außerordentlich fest gebunden ist, muss es in einem der beiden Benzolkerne befindlich sein, wie dies durch die obenstehende Formel ausgedrückt ist.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8N_4Cl$.

Procente: Cl 13.24, N 20.86,

Gef. » » 13.41, » 21.32.

Phenylfluoflavylsulfon



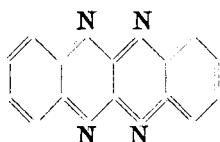
Trägt man feste Benzolsulfsäure (1 Mol. Gew.) unter Umschütteln in eine Suspension von Cinoxalophenazin (1 Mol. Gew.) in Eisessig ein, so entsteht alsbald eine gelbrothe, stark fluorescirende Lösung, welche bei Wasserzusatz das gebildete Sulfon als gelbe bald erhärtende Masse ausfallen lässt. Durch Verreiben mit Alkohol wird dieselbe von einer anhaftenden Verunreinigung befreit und sodann einigemale aus Eisessig umkrystallisiert. Das Sulfon bildet in reinem Zustande ein intensiv gelb gefärbtes krystallinisches Pulver, welches sich ziemlich schwer in Alkohol, leichter in heissem Eisessig auflöst. Farbe und Fluorescenz der Lösungen sind intensiver wie beim Fluorflavin. Von Natronlauge wird das Sulfon bei Gegenwart von Alkohol leicht mit gelbgrüner Farbe aufgelöst. Durch Kaliumbichromat und Eisessig wird es in ein Sulfonderivat des Cinoxalophenazins umgewandelt. Der Schmp. liegt über 340°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_4$.

Procente: S 8.55.

Gef. » » 8.32.

Die beiden eben beschriebenen Reactionen erinnern sehr an das Verhalten der Chinone gegen Salzsäure und Benzolsulfsäure; auch diese werden in Chlor-, resp. Sulfonderivate ihrer Hydroverbindungen übergeführt. Man könnte daher geneigt sein, dem gleichen Verhalten eine analoge Structur zu Grunde zu legen, indem man dem Cinoxalophenazin die orthochinoide Formel



zuschreibt. Doch haben derartige Reactionen keine grosse Beweiskraft, sondern ergeben höchstens eine gewisse Wahrscheinlichkeit.

Hrn. Dr. Fr. Funcke, der uns bei diesen Versuchen erfolgreich unterstützt hat, sagen wir unseren besten Dank.

Genf, École de Chemie.