

Das angewandte Lösungsmittel (thiophenfreies Benzol) zeigte

$$n_D^{15} = 1.504 \text{ und } d_{15} = 0.8847.$$

Hieraus berechnet sich nach der Gleichung¹⁾

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100 - p}{100} + \frac{n_x^2 - 1}{n_x^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_x} \cdot \frac{p}{100}$$

die spezifische Refraction des Diketons zu 0.2674; da das Mol.-Gewicht desselben 140 ist, so folgt daraus eine Molekularrefraction = 37.4.

Andererseits berechnet²⁾ sich aus der oben discutirten Structurformel der Verbindung $C_6H_{12}O_2$ eine Molekularrefraction von 37.2. Beobachtung und Rechnung zeigen genügende Uebereinstimmung.

Tübingen, im März 1906.

254. John B. Ekeley: Ueber ein zweites α, δ -Dihydrochinoxalin.

(Eingegangen am 19. März 1906.)

Gemeinschaftlich mit R. J. Wells³⁾ habe ich vor einigen Monaten gezeigt, dass, wenn *o*-Phenylendiamin mit Aceton oder mit Mesityloxid bei Gegenwart von trockenem Chlorwasserstoffgas reagirt, eine Condensation stattfindet, die zu einem neuen Dihydrochinoxalin führt. Die so gewonnene Verbindung war auch aus dem Grunde interessant, weil sie den ersten isolirbaren Vertreter einer theoretisch möglichen

Dihydrochinoxalinreihe $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{R} \\ \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{R}' \end{matrix}$ darstellt, die zwei Imid-

gruppen enthält. Man konnte deshalb erwarten, weitere Repräsentanten dieser Reihe zu gewinnen, wenn man andere *o*-Diamine benutzte. Mehrere Versuche mit *o*-Diaminen, die ein substituirtes Wasserstoffatom im Benzolkern enthielten, wie *o*-Toluyldiamin und *p*-Aethoxy-*o*-phenyldiamin, verliefen jedoch resultatlos, weil bei der Reaction eine so merkliche Verharzung eintrat, dass keine Base mehr isolirt werden

¹⁾ In derselben bedeuten n_1 und d_1 Brechungsindex bzw. Dichte der Lösung, n_2 und d_2 Brechungsindex bzw. Dichte des Benzols, p den Procentgehalt des gelösten Stoffes in der Lösung, n_x bzw. d_x den gesuchten Drehungsindex bzw. die gesuchte Dichte des Diketons.

²⁾ Hierzu dienten die von Conrady für Natriumlicht berechneten Atomrefractionen des einfach gebundenen Kohlenstoffes (2.501), des Wasserstoffes (1.051) und des Carbonylsauerstoffes (2.287); vergl. Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 210 [1889]

³⁾ Diese Berichte 38, 2259 [1905].

konnte. Dagegen zeigte es sich, dass bei Verwendung von 1.2.3.5-*o*-Xylylendiamin eben so glatt wie beim *o*-Phenylendiamin eine Base erhältlich ist, die ganz analoge Eigenschaften besitzt, wie die früher beschriebene. Sie giebt mit Mineralsäuren ähnliche Salze und ist ohne Zweifel ein zweiter Vertreter der α, δ -Dihydrochinoxalin-Reihe.

10 g 1.2.3.5-Xylylendiamin¹⁾ wurden in einem Ueberschuss von Mesityloxyd aufgenommen und die gekühlte Lösung mit einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt. Hierbei wurde das salzsaure Salz der neuen Base bald in Gestalt eines braunen Krystallbreis gefällt, welcher abgepresst und in Wasser gelöst wurde. Durch Kalilauge wurde dann aus der filtrirten, wässrigen Lösung eine strohgelbe, feste Masse abgeschieden, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Aceton in gleichgefärbte Nadeln verwandelt werden konnte. Die Base ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und auch in Säuren leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 82–83°.

0.2931 g Sbst.: 0.8356 g CO₂, 0.2475 g H₂O. — 0.2544 g Sbst.: 35.1 ccm N (18°, 615.6 mm).

C₁₄H₂₀N₂. Ber. C 77.77, H 9.26, N 12.98.

Gef. » 77.75, » 9.41, » 13.16.

Salze der Base C₁₄H₂₀N₂.

Salzsaures Salz. Wird ein Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas durch eine ätherische Lösung der Base hindurchgeleitet, so fällt ein anfangs gelber krystallinischer Niederschlag aus, der seine Farbe aber sehr schnell in weiss umwandelt. Es liegt ein Dichlorhydrat vor.

0.2654 g Sbst.: 13.7 ccm 0.13572-*n*. NaOH.

C₁₄H₂₀N₂.2HCl. Ber. HCl 25.26. Gef. HCl 25.54.

Das gelbe Salz konnte der grossen Umwandlungsgeschwindigkeit wegen nicht rein erhalten werden, doch dürfte es ohne Zweifel ein Monochlorhydrat darstellen, wie mehrere annähernd stimmende Analysen zeigten.

Bromwasserstoffsäures Salz. Trockner Bromwasserstoff fällt, ähnlich wie Chlorwasserstoff, zuerst ein gelbes Monobromhydrat, das aber ebenfalls bald weiss wird und dann in seiner Zusammensetzung einem Dibromhydrat entspricht, wie folgende Analyse zeigt.

0.1944 g Sbst.: 7.5 ccm 0.13572-*n*. NaOH.

C₁₄H₂₀N₂.2HBr. Ber. HBr 42.85. Gef. HBr 42.68.

Jodwasserstoffsäures Salz. Trockner Jodwasserstoff erzeugt wie die anderen Halogenwasserstoffsäuren zuerst ein gelbes und nachher ein weisses Salz. Doch konnten diese Salze nicht analysenrein erhalten werden, weil gleichzeitig merkliche Zersetzung eintrat.

¹⁾ Dieses Diamin erhält man in ganz vorzüglicher Ausbeute, wenn man *o*-Nitro-*m*-xylylidin nach der Vorschrift von Hinsberg mit Zinkstaub und Natronlauge reducirt.

Wirkung von gasförmigem Halogenwasserstoff auf eine Chloroform-Lösung der Base.

Wenn man trocknes HCl- oder HBr-Gas durch eine Chloroformlösung der Base leitet, so erhält man statt des gewöhnlichen Niederschlages eine colloïdale Lösung des entsprechenden Salzes, welche das Aussehen einer dicken Stärkelösung hat. Selbst eine ziemlich verdünnte Chloroformlösung wird durch Behandeln mit HCl-Gas fast fest. Giebt man in einem Reagenrohr zu dieser Lösung etwas Wasser, so nimmt die colloïdale Lösung die Form einer Kugel an, innerhalb welcher, geschützt durch die Chloroformhülle, sich ein aus der colloïdalen Lösung bestehender Kern mehrere Tage unzersetzt erhält. Selbst heisses Wasser wirkt auf diese colloïdale Lösung nur sehr langsam ein. Beim Verdunsten des Chloroforms auf einem Uhrglase hinterbleibt ein zäher, pergamentähnlicher Rückstand, der den Chloroformgeruch tagelang zurückhält. Die Masse löst sich langsam in Wasser unter Bildung der gewöhnlichen gelben Lösung von halogenwasserstoffsauerm Salz.

Pikrinsaures Salz. Eine alkoholische Pikrinsäure-Lösung, in eine Aetherlösung der Base eingegossen, fällt das Pikrat des Dihydrochinexalins in schönen gelben Nadeln.

0.2102 g Sbst.: 36.5 ccm N (20°, 613.2 mm).

$C_{14}H_{20}N_2 \cdot 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 16.62. Gef. N 16.77.

Die wässrigen Lösungen von Salzen der neuen Base zeigen dieselben Eigenschaften, wie die von Salzen der analogen Base aus *o*-Phenylendiamin. In concentrirtem Zustande sind sie farblos, verdünnt erscheinen sie hellgelb; da der Farbumschlag ein sehr scharfer ist, können diese Salze der gelben Farbe des Kations $C_{14}H_{22}N_2$ wegen bei der Titration mit Alkalien als ihre eigenen Indicatoren dienen. Die Salze sind im Wasser ausserordentlich löslich; die Base aus *o*-Xylylendiamin unterscheidet sich von der aus *o*-Phenylendiamin unter anderem dadurch, dass ihr Platindoppelsalz in Wasser so löslich ist, dass mit Platinchlorid kein Doppelsalz ausfällt.

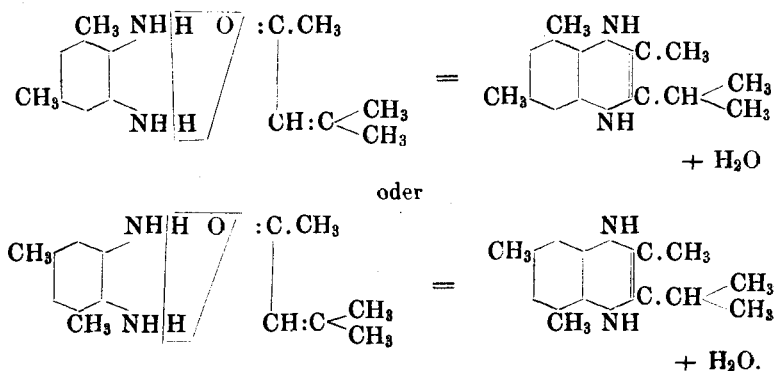
Wirkung von salpetriger Säure.

Wässrige Kaliumnitritsolution fällt beim Eingiessen in eine Essigsäurelösung der Base einen strohgelben Niederschlag, der sehr bald hellgelb und gummiartig wird, wie bei dem Dinitrosoderivat der Base aus *o*-Phenylendiamin; doch ist es bisher noch nicht geglückt, die Unreinigkeiten zu entfernen und die Verbindung zum Krystallisiren zu bringen. Das Rohproduct zeigt die Liebermann'sche Blaufärbung und ist unzweifelhaft ein unreines Nitrosoderivat.

Die Base aus *o*-Phenylendiamin giebt, mit Benzoylchlorid behandelt, ein schön krystallisirendes Dibenzoylderivat. Aus der homologen Base dagegen ist kein entsprechendes Derivat erhalten worden.

Alkoholische Lösungen der neuen Base fallen aus Kupfersulfatlösung einen hellgrünen und aus Quecksilberchloridlösung einen weissen, allmählich gelb werdenden Niederschlag. Der Kupferniederschlag wird durch Erwärmen schwarz.

Wie die mitgetheilten Ergebnisse unserer Versuche zeigen, haben wir es hier mit einem zweiten Vertreter einer Reihe von α, δ -Dihydrochinoxalinen zu thun; die Reaction zwischen *o*-Xylylendiamin und Mesityloxyd dürfte sich demnach wohl durch die folgende Gleichung darstellen lassen:



Universität von Colorado, U. S. A. 4. März 1906.

255. Gertrud Woker: Ueber das α -Naphtoflavonol.

(Eingegangen am 9. April 1906.)

Während sich vom Flavon¹⁾ und Flavonol²⁾ eine Anzahl gelber Pflanzenfarbstoffe³⁾ ableitet, sind vom Naphtoflavon und Naphtoflavonol bisher keine in der Natur vorkommenden Derivate gefunden worden. Einzig mit Umwandlungsproducten des Farbstoffes des Lapachoholzes, dem β -Lapachon und β -Lapachan, weisen die Flavone, Flavonole und Flavanone der Naphtalinreihe eine gewisse, wenn auch lockere Verwandtschaft auf, die jedoch den Gedanken nahe legt, dass auch Substanzen vom Bau der Naphtoflavone in der Natur vorkommen könnten.

¹⁾ v. Kostanecki und Feuerstein, diese Berichte 31, 1757 [1898]; v. Kostanecki und Tambor, diese Berichte 33, 330 [1900]

²⁾ v. Kostanecki und Szabranski, diese Berichte 37, 2819 [1904].

³⁾ v. Kostanecki und Tambor, diese Berichte 37, 792 [1904].