

0.1114 g Sbst.: 0.1244 g CO₂ 0.0411 g H₂O. -- 0.0947 g Sbst.: 29.9 ccm N über 50-proz. KOH (22°, 739 mm).

C₄H₆O₂N₄. Ber. C 30.4, H 3.8, N 35.5.

Gef. » 30.5, » 4.1, » 35.5.

Es gelang nicht, salzsaures Amino-hydantoin mit Rhodankalium oder mit Phenylisocyanat umzusetzen.

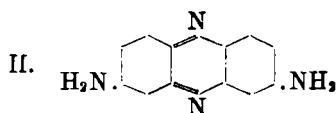
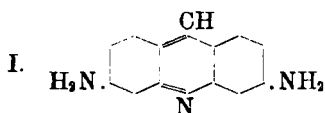
Breslau, Chemisches Institut der Universität.

438. E. Grandmougin und K. Smirous:

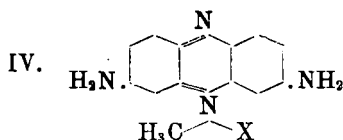
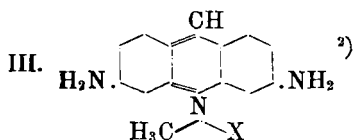
Zur Kenntnis des 3.6-Diamino-acridins. Beziehungen zwischen Acridin-Derivaten und analogen Phenazin-Verbindungen.

(Eingegangen am 25. Oktober 1913.)

Das 3.6-Diamino-acridin ist erst in der jüngsten Zeit durch die Arbeiten von L. Benda¹⁾ ein leicht zugängliches Produkt geworden und von dem genannten Verfasser bereits sehr ausführlich studiert worden. In seinem molekularen Bau besitzt dieser Körper (I) eine



weitgehende Ähnlichkeit mit dem 3.6-Diamino-phenazin (II), und seine Derivate sind den Phenazin-Abkömmlingen in Struktur ebenfalls sehr ähnlich. So entspricht sein methyliertes Produkt (III) den Methyl-



phenazoniumsalzen (IV) bzw. dem Phenosafranin, und es war demnach von Interesse, experimentell festzustellen, wie weit die aus der Formulierung abzuleitende Analogie auch im Verhalten der beiden Körper vorhanden ist.

Im Folgenden teilen wir nun die Resultate dieser Untersuchungen mit, die sich hauptsächlich auf die Salzbildung und Diazotierbarkeit des 3.6-Diamino-acridins beziehen und gleichzeitig einige

¹⁾ D. R.-P. 230412; L. Benda, B. **45**, 1787 [1912].

²⁾ Trypaflavin benannt, vergl. P. Ehrlich und L. Benda, B. **46**, 1931 [1913].

Ergänzungen in Bezug auf die Diazotierbarkeit des Phenosafranins erbringen.

Das Monosalz des 3.6-Diamino-acridins ist vollkommen beständig und löst sich in Wasser ohne jegliche Hydrolyse. Die Substanz besitzt also den Charakter einer starken Base, was offenbar der Zentralisierung der Basizität zuzuschreiben ist, wie eine solche beim Safranin ebenfalls nachgewiesen wurde¹⁾.

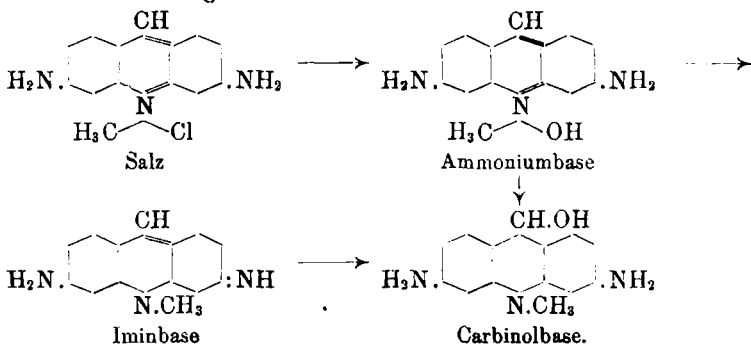
Das Monochlorhydrat entsteht durch Salzbildung am zentralen Acridin-Stickstoff, wie auch durch die Herstellung eines salzsauren Salzes des Diacetyldiamino-acridins erwiesen werden konnte.

Die mehrsäurigen Salze werden dagegen leicht hydrolysiert, wenn sie auch etwas beständiger sind als die entsprechenden Safraninsalze; es ist uns gelungen, ein Dichlorhydrat und sogar ein Tribromhydrat analysenrein darzustellen. Dagegen läßt sich von den Sulfaten anscheinend nur das bereits von Benda beschriebene Salz isolieren. Löst man aber die Base in konzentrierter Schwefelsäure, so verraten die Farbenercheinungen, daß auch hier die Bildung mehrsauriger Salze eintritt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist nämlich blaßgelb mit stark grüner Fluoreszenz, genau wie die Lösung des Acridins; sie nimmt durch Verdünnen, sowie durch Erwärmen die orange Farbe der normalen Salze an. Die auxochrome Wirkung der Aminogruppen wird also durch die Salzbildung hier ebenfalls so gut wie vernichtet. Bemerkt sei, daß auch das schwer lösliche, gelbe Pikrat nur 1 Mol. Säure auf 1 Mol. Base enthält.

Die Alkylierung des Acridin-Stickstoffes übt auf die Farbe keinen Einfluß aus. Dem entstehenden quaternären Acridiniumsalz sollte eine echte Azoniumbase entsprechen. Versetzt man die konzentrierte Lösung des Trypaflavins mit Alkali, so fällt ein orangegelber, ätherlöslicher Niederschlag aus, welcher die Iminbase darstellt. Die ätherische Lösung dieses Körpers gibt mit Wasser durchgeschüttelt durch Wasseraddition die wahre Ammoniumbase, die in Wasser mit der gleichen Farbe wie die Salze löslich ist. Eine verdünnte wäßrige Lösung des Trypaflavins bleibt demnach durch Alkalizusatz scheinbar ebenso unverändert, wie z. B. eine Safraninlösung. Wird aber die Lösung der wahren Base längere Zeit erwärmt, so entfärbt sich diese, und es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Sofort erfolgt dieser Vorgang bei Zusatz von Alkali in der Wärme. Offenbar

¹⁾ Vergl. die Arbeiten von Kehrman, Havas und Grandmougin über die Basen und Salze der Azin- und Thiazinfarbstoffe, B. 46, 2131, 2802 [1913].

liegt hier die Bildung der Carbinolbase vor, und die Vorgänge lassen sich durch folgende Formeln darstellen:



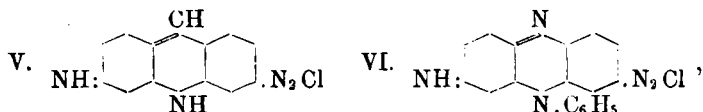
Von einem eingehenderen Studium der verschiedenen Basen wurde Abstand genommen, da diese durch ihre Reaktionen genügend charakterisiert sind. Die Existenz der Azoniumbase haben wir auf spektroskopischem Wege sehr einwandfrei festgestellt; das Absorptionsspektrum der Base in wäßriger Lösung entspricht im Ultraviolett vollkommen demjenigen der Salze.

Durch Einwirkung von Ammoniak wäre die Bildung der entsprechenden Carbinolamin-Basen zu erwarten, doch wurde von dem Studium dieser Frage abgesehen, da sie bereits von anderer Seite in Angriff genommen ist¹⁾).

Die Diazotierung des 3,6-Diamino-acridins ist auch bereits von Benda studiert worden; doch war es für unseren Vergleich mit den Phenazin-Derivaten nötig, auch diese Frage etwas eingehender zu verfolgen.

Die Diazotierung in wäßriger, schwach saurer Lösung führt ausschließlich zu einer violetten Monodiazolösung. Es ist übrigens auch gelungen, die Monodiazol-Verbindung beim Arbeiten in alkoholischer Lösung mittels Amylnitrits in gut krystallisiertem Zustande zu erhalten; sie löst sich dann in eiskaltem Wasser mit rotvioletter Farbe. Daß es sich um eine Monodiazol-Verbindung handelt, wurde durch quantitative Bestimmung des Stickstoffes bei der Zersetzung ermittelt.

Diese auffallende Farbe der Monodiaz-Verbindung läßt sich wohl nur durch die Annahme einer *p*-chinoiden Umlagerung erklären, im Sinne der Formel V:



¹⁾ H. Decker und P. Becker, B. 46, 969 [1913].

denn alle *o*-chinoiden Salze des Diamino-acridins sind gelb, höchstens orange. Bestätigt wird diese Ansicht durch das spektroskopische Verhalten der Diazoverbindung; ihre Lösung absorbiert im grünen Bezirk des Spektrums (bei ca. $553\ \mu$), während die *o*-chinoiden Derivate nur im violetten bzw. im ultravioletten Bezirke Absorption aufweisen.

Dieses *p*-chinoide Diazosalz wäre demnach ein Analogon des ebenfalls *p*-chinoiden blauen Monodiazosafranins (VI).

Dagegen muß aber wieder bemerkt werden, daß während beim Safranin auch die entsprechenden zweisäurigen Salze blau, d. h. *p*-chinoid sind, die zweisäurigen Acridinsalze die normale *o*-chinoide Struktur und die gelbe Farbe besitzen.

Die Monodiazolösung kuppelt mit Resorcin, β -Naphthol, R-Salz usw. und ergibt hierbei rotbraune bis rotviolette Farbstoffe, die auf tannierte, sogar auf unpräparierte Baumwolle gut ziehen und starke, ziemlich echte Färbungen ergeben.

Beim Stehen oder Erwärmen der Monodiazolösung bildet sich ein brauner, unlöslicher hochmolekularer Körper, der schon von Benda erwähnt, aber nicht eingehender untersucht wurde.

Infolge der Bildung dieses Körpers war es nicht möglich, auf diese Weise zum Oxy-amino-acridin oder zum Monoamino-acridin zu gelangen, und wir waren genötigt zur Darstellung des letzteren die Diazotierung in konzentrierter Schwefelsäure vorzunehmen, die ebenfalls mit 1 Mol. Nitrit die Monodiazoverbindung ergibt, die in der starken Säure eine gelbe Lösung aufweist; beim Verdünnen wird sie rotbraun. In dieser gelang sehr leicht der Ersatz der Diazogruppe durch Jod, so daß auf diese Weise ein 3-Amino-6-jod-acridin hergestellt werden konnte.

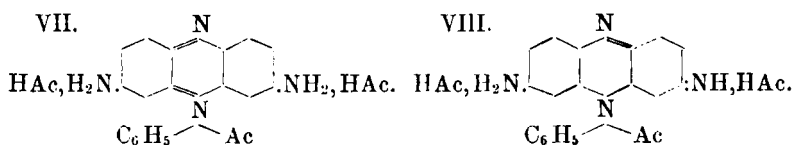
Zur Darstellung der Bisdiazolösung löst man das 3.6-Diamino-acridin in konzentrierter Schwefelsäure und diazotiert mit überschüssigem Natriumnitrit. Das Gemisch gibt, in Eiswasser gegossen, eine reingelbe Lösung (eine *p*-chinoide Form ist hier ausgeschlossen), die mit R-Salz zu einem scharlachroten Farbstoff kuppelt. Durch Überführung in das 3.6-Dijod-acridin läßt sich diese Lösung leicht als Bisdiazolösung charakterisieren. Hierfür spricht auch die von Benda durchgeführte Umwandlung in Acridin, die wir ebenfalls wiederholt haben, und der Umwandlung von Safranin über die Bisdiazoverbindung in Phenylphenazoniumchlorid entspricht.

Durch diese glatte Bisdiazotierbarkeit ist es bewiesen, daß die dreisäurigen Salze des 3.6-Diamino-acridins *o*-chinoid konstituiert sind.

Im Anschluß haben wir nochmals die Frage der Diazotierbarkeit des Safranins erneut untersucht. In der blauen Safraninlösung,

welche ein *p*-chinoides Salz enthält, läßt sich bekanntlich nur eine Aminogruppe diazotieren. Dieses wurde erneut dadurch bewiesen, daß wir durch Ersatz der Diazogruppe durch Jod ein 3-Amino-6-jod-phenyl-phenazoniumjodid herstellen.

Weiter haben wir dann die Bisdiazotierbarkeit der grünen, dreisäurigen Safraninsalze untersucht, die von Nietzki erwähnt¹⁾, seitdem aber niemals genauer studiert wurden. Kehrmann, Havas und Grandmougin²⁾ haben kürzlich die Ansicht ausgesprochen, daß dieses grüne Salz ein Gemisch von einem gelben *o*-chinoiden (VII) und einem blauen *p*-chinoiden (VIII) Körper sei, und da von diesen Formen nur VII sich bisdiazotieren läßt, so bietet die Diazotierbarkeit eine experimentelle Entscheidung für diese Auffassung.



Löst man nun Phenosafranin in konzentrierter Schwefelsäure und versetzt die grüne Lösung mit überschüssigem, festem Natriumnitrit oder Nitrosylschwefelsäure, so erfolgt tatsächlich nur teilweise eine Bisdiazotierung. Läßt man aber die Lösung tagelang stehen, so lagert sich die nicht diazotierte, *p*-chinoide Form langsam in die *o*-chinoide Form um, die dann bisdiazotiert wird, was daran zu erkennen ist, daß die Farbe der Lösung immer mehr und mehr in Gelb übergeht. Wird die Lösung nun in Alkohol gegossen, so entsteht das Phenyl-phenazonium, welches von Kehrmann³⁾ durch Entazotieren des Aposafranins dargestellt worden ist.

Die Bisdiazotierbarkeit des Phenosafranins ist hiermit bewiesen; nur ist sie eben eine Zeitreaktion, was auch die in der Literatur herrschende Unsicherheit über diese Tatsache erklärt.

Aus der Untersuchung geht also der weitgehende Parallelismus zwischen den untersuchten Amino-acridinen und den Amino-phenazinen deutlich hervor, und dadurch wird auch die *o*-chinoide Formulierung des Acridins wesentlich gestützt. Dagegen sind auch wieder Unterschiede vorhanden, die auf der verschiedenen Zusammensetzung beruhen. Das Acridin steht zum Phenazin in demselben Verhältnis wie das Benzyliden-anilin (Azomethin) zum Azobenzol; es macht sich auch in diesem Falle der farbaufhellende Einfluß der Methingruppe geltend. Die Acridinderivate sind daher sämtlich viel heller gefärbt als die

¹⁾ B. 16, 464 [1883].

²⁾ B. 46, 2802 [1913].

³⁾ B. 29, 2316 [1896].

entsprechenden Phenazinderivate. Weiter bedingt auch die Methin-
gruppe wieder Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gegenüber den
Phenazinderivaten. So können die Additionsreaktionen, welche das
Phenyl-phenazonium bzw. das Alkyl-phenyl-phenazonium aufweisen,
in der Acridinreihe nicht durchgeführt werden, weil unter alkalischen
Einflüssen die Carbinolbase entsteht, welche nicht mehr chinoid, also
auch nicht mehr additionsfähig ist.

Dadurch wird übrigens auch bedingt, daß in der Acridinreihe
wie bei den Triphenylmethan-Farbstoffen vier Basen hergestellt werden
können: die Acridiniumbase, die Imidbase, die Carbinolbase und die
Carbinolaminbase, während bei den Azinderivaten nur die Azonium-
base und die Imidbase darstellbar sind.

Aus Tatsachen, die im experimentellen Teil mitgeteilt werden
sollen, ergibt sich dann weiter, daß die Phenylgruppe im Phenyl-
acridin ebenso geringen auxochromen Einfluß ausübt, wie in den ana-
logen Phenyl-phenazoniumverbindungen.

Es scheint übrigens auch, daß in der Acridin-Reihe wie in der
Phenazin-Reihe die 3.6-Stellung eine eigenartige Wirkung auf den
Farbstoff-Charakter ausübt; es wäre daher sehr interessant, auch den
Einfluß der andren Stellungen auf die Farbe kennen zu lernen, was
mit dem bis jetzt vorliegenden Material nicht erfolgen kann.

Daß die Aminogruppen den Farbstoff-Charakter bedingen, läßt
sich übrigens durch die Überführung des 3.6-Diamino-acridins in das
entsprechende Dijodderivat sehr schön nachweisen. Der Farbstoff-
Charakter verschwindet nämlich vollkommen, und die erhaltene Ver-
bindung besitzt ebensowenig Farbkraft wie das Acridin selbst.

Experimentelles.

Di-chlorhydrat des 3.6-Diamino-acridins.

Das reine Monochlorhydrat wurde in siedendem Alkohol gelöst und zu
dieser Lösung konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Beim Erkalten fielen orange-
gelbe Nadelchen aus, die abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol gewaschen und im
Vakuum über Kalk getrocknet werden.

0.2122 g Sbst.: 15.4 ccm $\frac{\pi}{10}$ -AgNO₃-Lösung¹⁾.

C₁₃H₁₁N₃, 2HCl. Ber. HCl 26.45. Gef. HCl 25.94.

Mit Salzsäuregas erhält man dasselbe Produkt.

¹⁾ Zur Analyse dieser Verbindungen hat sich die Pringsheimsche Me-
thode (B. 36, 4244 [1905]) als sehr geeignet erwiesen. Diese läßt sich da-
durch vereinfachen, daß man, statt das Chlorsilber zu wägen, die nach der
Verbrennung mit Na₂O₂ resultierende Lösung mit HNO₃ ansäuert, dann
mit überschüssigem AgNO₃ versetzt und mit Rhodanammonium-Lösung zurück-
titriert. Die so erhaltenen Resultate sind durchweg etwas (ca. 0.2 %) zu
niedrig; man kann aber eine Halogenbestimmung auf diese Weise bequem in
20—30 Minuten ausführen.

Tri-bromhydrat des 3,6-Diamino-acridins.

Man löst die Base in Alkohol und leitet trocknes Bromwasserstoffgas hindurch. Die ausgefallenen orangen Krystalle wurden, wie oben, mit eiskaltem Alkohol gewaschen und über Kalk getrocknet.

0.2062 g Sbst.: 13.7 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₃H₁₁N₃, 3 HBr. Ber. HBr 53.57. Gef. HBr 53.15.

Monochlorhydrat des Di-acetylamino-acridins.

Das nach Benda dargestellte Diacetyldiamino-acridin (Schmp. 270°)¹⁾ wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, dann mit Salzsäure versetzt. Es tritt vollkommene Lösung zu einer orangegelben Flüssigkeit ein, aus der sich nach einiger Zeit feine, citronengelbe Krystalle ausscheiden. Diese wurden noch aus Alkohol umkrystallisiert.

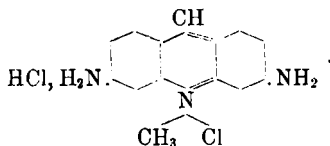
0.2094 g Sbst.: 6.2 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₇H₁₅N₃O₂, HCl. Ber. HCl 11.08. Gef. HCl 10.79.

3,6-Diamino-10-methyl-acridiniumsalze.

(Trypaflavin-Salze.)

3 g Diacetyldiamino-acridin werden in 15 ccm Nitrobenzol gelöst, kurze Zeit zum Sieden erhitzt, dann auf 150° abgekühlt und 2 g Dimethylsulfat zugesetzt. Die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit Äther gut ausgewaschen wird. Zur Verseifung wird das braungelbe Methylsulfat in 20 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und eine Stunde gekocht. Beim Erkalten scheiden sich metallisch glänzende, dunkelbraunrote Krystalle aus, die sich der Analyse nach als Di-chlorhydrat erwiesen:



0.1842 g Sbst.: 12.5 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₄H₁₃N₃Cl₂. Ber. Cl 24.04. Gef. Cl 24.05.

Beim Erwärmen verliert diese Substanz Salzsäure und geht in das beständige Monochlorhydrat über, das, aus Alkohol umkrystallisiert, orange Nadeln bildet und mit dem bereits von Benda dargestellten Chlorid identisch ist.

0.2001 g Sbst.: 7.6 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₄H₁₂N₃Cl. Ber. Cl 13.66. Gef. Cl 13.46.

Von diesem Monochlorhydrat ausgehend, lassen sich die übrigen Salze durch Aussalzen gewinnen.

¹⁾ Diese, sowie alle anderen Schmelzpunktsbestimmungen über 200° wurden nach der Methode von E. Havas auf dem Metallspiegel ausgeführt. Siehe Ch. Z. 1912, 1438.

3,6-Diamino-10-methyl-acridiniumbromid. Metallisch glänzende, bordeauxrote Blättchen.

0.2418 g Sbst.: 8.0 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₄H₁₂N₃Br. Ber. Br 26.60. Gef. Br 26.35.

3,6-Diamino-10-methyl-acridiniumjodid. Orange Nadeln.

0.2198 g Sbst.: 6.25 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₄H₁₂N₃J. Ber. J 36.18. Gef. J 36.11.

3,6-Diamino-10-methyl-acridiniumnitrat. Rotbraune Nadeln.

0.1265 g Sbst.: 22.8 ccm N₂ (24°, 734 mm).

C₁₄H₁₂N₄O₃. Ber. N 19.58. Gef. N 19.50.

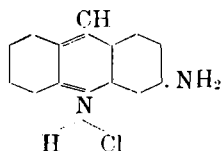
3. Monoamino-acridin.

1 g Diamino-acridin wird in 10 ccm Schwefelsäure gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 0.34 g NaNO₂ (1 Mol.) in 5 ccm Schwefelsäure versetzt. Man läßt die Lösung einige Zeit stehen, gießt dann in überschüssigen Alkohol und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis keine N₂-Blasen mehr aufsteigen. Dann dampft man den größten Teil des Alkohols ab, verdünnt mit Wasser und neutralisiert mit Soda. Die erhaltene braune Fällung ist schwer zu reinigen, am besten löst man sie in siedendem Benzol, engt ein und füllt mit Ligroin. Das orangegelbe Produkt schmilzt bei 170°.

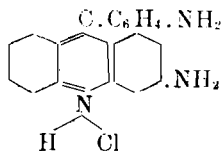
0.1290 g Sbst.: 16.8 ccm N (24°, 741 mm).

C₁₃H₁₀N₂. Ber. N 14.43. Gef. N 14.22.

Die Base löst sich in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz ziemlich gut auf. Sie ist in verdünnter Säure leicht löslich mit mehr orangegelber Farbe und zieht in dieser Form auf tannierte Baumwolle gut auf. Die so erhaltenen Färbungen sind denen des Phosphins zum Verwechseln ähnlich; die externe Aminogruppe ist also färberisch hier ebenso wie beim Safranin¹⁾,



3-Amino-acridin



Phosphin

ohne Einfluß. Auf Zusatz von Nitrit erhält man aus der orangen Lösung des Salzes eine fast farblose Diazolösung.

¹⁾ Vergl. E. Havas und R. Bernhardt, Zur Frage der Konstitution des Safranins, B. 46, 2723 [1913].

Acridin aus Monoamino-acridin.

0.5 g Monoamino-acridin werden in Schwefelsäure gelöst und die berechnete Menge NaNO_2 zugegeben. Nach einstündigem Stehen gießt man die Lösung in siedenden Alkohol, dann wird der Alkohol abdestilliert, hierauf mit Wasser verdünnt und mit Soda neutralisiert. Der dunkelgefärbte Niederschlag erwies sich nach dem Trocknen und Sublimieren als reines Acridin.

3-Jod-6-amino-acridin.

1 g Diamino-acridin wurde, wie oben angegeben, monodiazotiert und die Lösung in eine mit Eis gekühlte Jodkalium-Lösung gegossen. Die orangegelbe Fällung wird mit Wasser (und etwas NaHSO_3 -Lösung) gewaschen, getrocknet und aus Alkohol krystallisiert. Die orangen Krystalle sind löslich mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz; Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 230° .

0.2002 g Sbst.: 6.2 ccm $\frac{n}{10}$ - AgNO_3 .

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{J}$. Ber. J 39.38. Gef. J 39.34.

3.6-Dijod-acridin.

Die auf die gleiche Weise verarbeitete Tetrazolösung gibt ein braunes Pulver, welches sich am besten aus Nitrobenzol krystallisieren läßt. Die dunkelbraunen, metallisch glänzenden Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 270° ; sie sind unlöslich in Wasser, in Säure löslich mit gelber Farbe.

0.2080 g Sbst.: 9.5 ccm $\frac{n}{10}$ - AgNO_3 .

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NJ}_2$. Ber. J 58.46. Gef. J 58.00.

3.6-Dijod-10-methyl-acridiniumsalze.

3 g des 3.6-Dijod-acridins werden, wie beim Diacetyldiaminokörper angegeben, methyliert. Das mit Äther gewaschene Reaktionsprodukt löst sich leicht in Wasser mit orangegelber Farbe. Mit Kaliumjodid versetzt, fällt ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag, das 3.6-Dijod-10-methyl-acridiniumjodid, aus, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist.

0.1536 g Sbst.: 8.0 ccm $\frac{n}{10}$ - AgNO_3 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NJ}_3$. Ber. J 66.49. Gef. J 66.15.

Zum Schlusse sei endlich bemerkt, daß, wie schon im theoretischen Teil erwähnt wurde, die Acridin-Derivate im violetten und ultravioletten Teile des Spektrums Absorption zeigen. Diese Tatsache wurde auch benutzt, um die Acridiniumbase spektrographisch nachzu-

weisen. Wir gedenken, diese Frage sowie weitere Untersuchungen, die auf verwandte Verbindungen (Phenazine usw.) ausgedehnt wurden, später zusammenhängend zu erläutern.

Mülhausen i. E., Organ. Laboratorium der Höheren Chemie-Schule.

439. M. M. Richter: Über Nitro-chinhydrone.

(Eingegangen am 25. Oktober 1913.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich besonders darauf hingewiesen, daß die Chinhydron-Bildung bei Einführung von negativen Gruppen erschwert und verlangsamt und schließlich verhindert wird.

Meine hierfür gegebene Erklärung lautete:

»Der Eintritt von Substituenten, besonders von stark negativen Gruppen, in das Chinon-Molekül schwächt ersichtlich die basische Funktion des Sauerstoffs und vereitelt so die Salz- und damit auch die Chinhydron-Bildung.«

Von C. Loring Jackson und E. K. Bolton²⁾ ist nun vor einiger Zeit eine für diese Frage wichtige Verbindung, nämlich das Octojod-chinhydron, $C_6O_2J_4$, $C_6(OH)_2J_4$, aufgefunden worden. Die Entstehung dieser Verbindung ist deshalb von besonderem Interesse, weil die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen bisher nicht dargestellt werden konnten. Sie weisen darauf hin, daß die Auffindung des Octojod-chinhydrons mit obiger Erklärung im Einklang steht, da vorausgesetzt werden mußte, daß das weniger stark negative Jod die Fähigkeit des Sauerstoffs zur Salzbildung weniger stark herabmindern würde als die beiden anderen Halogene.

Aus dem gleichen Grunde konnte man annehmen, daß der Eintritt der stark negativen NO_2 -Gruppe die Tendenz zur Chinhydron-Bildung herabsetzen würde. — Zur Darstellung derartiger Chinhydrone standen zur Verfügung das Nitro-hydrochinon und das 2,6-Dinitro-hydrochinon; das erstere ist noch zur Chinhydron-Bildung befähigt, das letztere dagegen nicht mehr. — Der Einfluß der NO_2 -Gruppe macht sich bei der Chinhydron-Bildung also noch in höherem Maße geltend, als wie der der weniger stark negativen Halogene Chlor und Brom, von denen noch Dichlor- und Trichlor-hydrochinon Chinhydrone liefern.

¹⁾ B. 43, 3603 [1910]. ²⁾ B. 45, 871 [1912].