

684. O. Hinsberg: Ueber die Spannungsgesetze bei Ringssystemen.

[Aus der medicin. Abth. des Universitätslaboratoriums Freiburg i./B.]

(Eingegangen am 25. November 1903.)

Vor einiger Zeit gelangte ich¹⁾ gelegentlich der Betrachtung von Azinen mit mehrgliedrigen Ringssystemen zu einigen Gesetzmässigkeiten über den Zusammenhang zwischen Anordnung der Ringe und Eigenschaften der betr. Verbindungen, welche sich auch bei anderen Ringssystemen bewährten, und welche ich in folgenden Sätzen zusammenfasste:

1. Tertiäre Sechsringe (C- oder C- und N-haltig) können sich in der Art anelliren, dass die Axen der Ringmittelpunkte Winkel von 120° mit einander bilden oder derart, dass sie in einer Geraden liegen, Die erste Art der Anellirung liefert stabile Verbindungen; bei der zweiten entstehen Spannungen, welche mit der Zahl der Ringe zunehmen, sodass das System bei einer gewissen Anzahl von Ringen aufhört, existenzfähig zu sein.

2. Bei gemischten (linear-angularen) Systemen ist die Stabilität grösser als die des linearen Theiles für sich. Die Zufügung eines Ringes in angularer Stellung wirkt also festigend auf ein lineares System.

Das Material, auf welches sich diese Regeln stützen, ist noch lückenhaft. Es schien mir daher wünschenswerth, noch weitere Verbindungen kennen zu lernen (siehe z. Th. die voranstehende Abhandlung), welche als Bestätigung derselben dienen können.

Im Folgenden führe ich einige solche Körper der Azin- und Acridin-Reihe an.

Fluorubin.

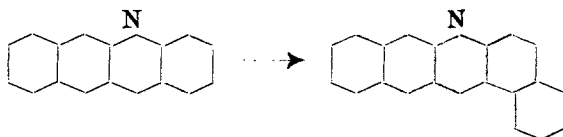
Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Substanz ist die Dihydroverbindung eines Azins mit 5 linear anellirten Ringen. Derartige Azine sind nach den bisherigen Erfahrungen²⁾ sehr unbeständig oder sogar nicht mehr existenzfähig — eine Thatsache, die mit zur Aufstellung des Satzes I geführt hat. Das Fluorubin bestätigt nun diese Erfahrungen und damit den Satz I, denn es zeigt keine Neigung, durch Oxydation (z. B. mit Kaliumbichromat und Eisessig oder Schwefelsäure) in das zugehörige Azin überzugehen. Letzteres ist demnach, wenn nicht ganz unbeständig, so doch sehr wenig stabil.

1) Ann. d. Chem. 319, 259: Ueber die Nomenclatur siehe ebenda.

2) Ann. d. Chem. 319, 277.

γ -Naphtaacidin (*N*-2-*lin.*-*ang.*-Naphtaacidin).

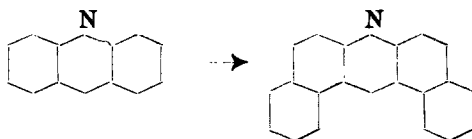
Die von Strohbach¹⁾ entdeckte Verbindung kann entstanden gedacht werden durch angulare Anellirung eines Benzolringes an das *lin.*-Phenonaphtaacidin:



Sie muss nach Satz II stabiler sein als Letzteres. Dies ist nun in der That der Fall, denn bei der Destillation der zugehörigen Acridone mit Zinkstaub geht nur das *lin.*-Phenonaphtaacidin in die Dihydroverbindung des Phenonaphtaacidins²⁾ über, während *lin.*-*ang.*-Naphtaacidin das entsprechende Naphtaacidin liefert³⁾, welches somit die stabilere Verbindung ist.

 β -Naphtaacidin (2-*N*-*ang.*-*ang.*-Naphtaacidin).

Die Verbindung⁴⁾ ist als Acridin, welchem zwei Benzolkerne in angularer Stellung anellirt sind, aufzufassen:



Sie müsste demnach bedeutend stabiler sein als das als Ausgangsverbindung gedachte Acridin. Ein Beweis dafür, dass dies wirklich der Fall ist, liegt in dem Verhalten der beiden Verbindungen gegen Reductionsmittel. Während Acridin durch Natriumamalgam und Alkohol, sowie Zinkstaub und Salzsäure glatt in seine beständige Dihydroverbindung umgewandelt wird, lässt sich diese Umwandlung beim *ang.*-Naphtaacidin überhaupt nicht bewirken; selbst die kräftigsten Reductionsmittel, wie Jodwasserstoff und Phosphor, führen nach Möhlau⁵⁾ nur bis zum Naphtaacridin, der Chinhydron-ähnlichen Verbindung von Naphtaacidin mit Dihydronephthacridin,



¹⁾ Diese Berichte 34, 4149 [1901].

²⁾ Schöpf, diese Berichte 27, 2843 [1895]. Marckwald, Ann. d. Chem. 279, 13.

³⁾ Strohbach, diese Berichte 34, 4157 [1901].

⁴⁾ Siehe Reed, Journ. für prakt. Chem. 35, 317. Strohbach, diese Berichte 34, 4147 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 35, 4169 [1902].

Dieselbe ist so unbeständig, dass sie in Lösung bereits durch den Luftsauerstoff in Naphtacridin zurückverwandelt wird. Das Letztere ist demnach gemäss Salz II bedeutend stabiler als Acridin.

Verschiebt man einen der angular anellirten Benzolkerne des *ang.-ang.*-Naphtacridins in die lineare Stellung, so erhält man das oben erwähnte *lin.-ang.*-Naphtacridin. Dieses muss also labiler sein als die isomere Verbindung. Leider reichen die vorhandenen chemischen und physikalischen Thatsachen nicht aus, um die Richtigkeit der theoretischen Folgerung zu prüfen.

Chinoxalophenanthrazin und Naphtochinoxalonaphtazin.

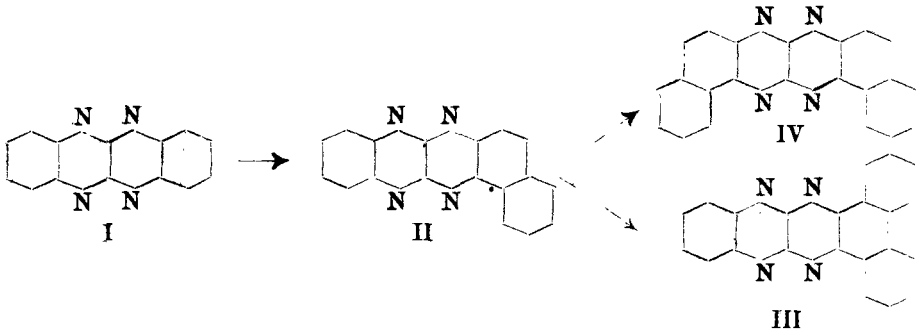
Das chemische Verhalten dieser beiden Isomeren lässt sich durch folgende kleine Tabelle wiedergeben, in welcher auch die Ringhomo-
logen und das Phenazin angeführt sind.

	Chinoxalophenazin	<i>l, a</i> -Chinoxalonaphtazin	<i>a, a</i> -Naphtochinoxalonaphtazin	Chinoxalophenanthrazin	Phenazin
Hydrochinon	Reduction	—	—	—	—
(NH ₄) ₂ S	Reduction	Reduction	Reduction	Reduction	Reduction
Sn Cl ₂	Dihydroverbindung	Dihydroverbindung	Dihydroverbindung	Dihydroverbindung	Reduction Azhydrin
HCl	Chlordihydroverb.	Chlordihydroverb.	—	—	—
Anilin	Anilino- verbindung	Anilino- verbindung	—	—	—
SO ₂	Reduction	Reduction	—	—	—
C ₆ H ₅ .SO ₂ H	Dihydro- sulfon	Dihydro- sulfon	Dihydro- sulfon	Dihydro- sulfon	Sulfon- azin

Wie ein Blick auf diese Tabelle zeigt, haben beide Verbindungen die gleiche Reactionsfähigkeit und daher die nämliche Stabilität; sie sind weniger reaktionsfähig als *lin.-ang.*-Chinoxalonaphtazin und noch weniger als Chinoxalophenazin.

Dies stimmt vollkommen mit der Theorie überein, denn beide Doppelazine (III, IV) kann man sich entstanden denken durch angular Anellirung eines Benzolkernes an *lin.-ang.*-Chinoxalonaphtazin (II), zweier solcher Kerne an *lin.*-Chinoxalophenazin (I). Da jede Hinzufügung eines Ringes in angularer Stellung die Festigkeit eines linearen Systems erhöht, muss demnach, wie dies thatsächlich der Fall ist, die Sta-

bilität in der Richtung der Pfeile (siehe beifolgendes Schema) anwachsen.



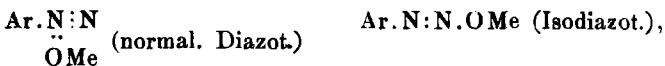
Wie oben erwähnt, verhalten sich Chinoxalophenanthrazin und Naphtochinoxalonaftazin trotz ihrer verschiedenen Constitution chemisch durchaus gleich, und zwar stehen sie dem Phenazin sehr nahe.

Dies Verhalten stimmt zu meinen Erörterungen in den Ann. d. Chem.¹⁾, nach welchen die Stabilität und somit die Reactionsfähigkeit eines *lin.*- oder *lin.-ang.*-Ringsystems wesentlich bedingt ist durch die Zahl der darin enthaltenen activen (chinoïden) Doppelbindungen²⁾; die eben erwähnten drei Substanzen enthalten nämlich je zwei active Doppelbindungen, vorausgesetzt, dass man sämmtliche Doppelbindungen in jedem System derart anordnet, dass möglichst viele benzoïde Gruppen vorhanden sind.

685. Eug. Bamberger: Zur Isomerie der Diazotate.

(Eingegangen am 25. November 1903.)

Nachdem ich Jahre lang der Ansicht gewesen, dass die normalen Diazotate Diazoniummetallsalze, die Isodiazotate dagegen metallsubstituirte Diazohydroxyde sind:



gab ich in meiner letzten, den fraglichen Gegenstand berührenden Arbeit (Ann. d. Chem. 313, 98 [1900]) zu, dass eine Base von der Affinitäts-

¹⁾ Bd. 319, S. 285.

²⁾ In zweiter Linie kommen für den Energieinhalt eines Ringsystems in Betracht die Zahl der Ringe und das Material, aus welchem dieselben bestehen (Kohlenstoff oder Stickstoff).