

350°; es bildet ein orangefarbenes Pikrat, giebt, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, eine stark grüne Fluorescenz, löst sich in Mineralsäuren und Eisessig mit orangerother Farbe; es konnte aber leider nicht aschenfrei erhalten werden.

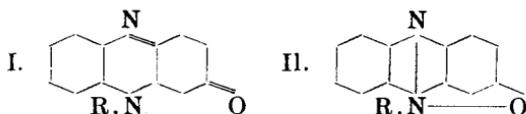
Genf, Universitätslaboratorium.

### 432. H. Decker und August Würsch: Zur Constitution des Isorosindons und analoger Verbindungen.

[23. Mittheilung: Ueber einige Ammoniumverbindungen.]

(Eingegangen am 6. Juli 1906.)

Die Structure der Rosindone, Aposafranone, Azoxone, Azthione etc. bildet den Gegenstand einer Meinungsverschiedenheit, indem einige Autoren diese Körper als parachinoide Ketone (Formel I), andere als Phenolbetaïne einer orthochinoïden Opiumform (II) schreiben:



Die Gruppe N.R ist auch durch O oder S zu ersetzen.

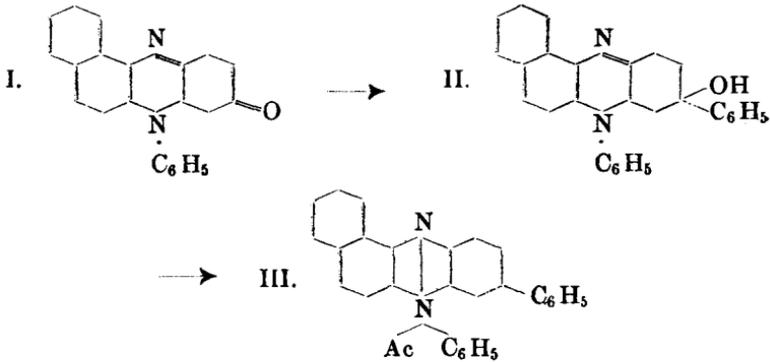
Damit hängt auch die Formulirung der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe zusammen. Der Mangel an Raum erlaubt es nicht, hier auf die umfangreiche Literatur und Geschichte dieser Frage einzugehen. Dass den beiden Formeln zwei verschiedene Körperklassen entsprechen, ist früher in der Chinolinreihe durch den Vergleich des 1-Methyl-2-chinolons mit dem isomeren 1-Methyl-6-oxychinoliniumbetaïn gezeigt worden.

Es ist aber bis heute keine rein chemische Reaction bekannt gewesen, die den Unterschied zwischen den beiden isomeren Körperklassen prägnant zu Tage treten liesse. Diese Lücke glauben wir nun durch vorliegende Versuche ausgefüllt zu haben.

Von dem Einen von uns ist nachgewiesen worden, dass die Cyclaminone und ihre Isologen mit Alkylmagnesiumhalogenen wie normale Ketone in Reaction treten und ein tertiäres Carbinol erzeugen. Das Ausbleiben dieser Reaction würde gegen die Ketonformel, also für die Betaïnformel sprechen.

Wir haben den Versuch mit dem Isorosindon von O. Fischer und Hepp, einem typischen Repräsentanten aus der Azoniumreihe, dem bald die eine, bald die andere Formel zugeschrieben wird, aus-

geführt. Phenylmagnesiumbromid sollte, falls wir es mit einem para-chinoïden Keton (I) zu thun hätten, eine Carbinolbase (II) geben,



die mit Säuren zu einem phenyllyrted Naphtazoniumsalz (III) sich umsetzen wird. Letzteres sollte aber sowohl in der Farbe, als auch in seinen Eigenschaften einen vom Isorosindon soweit abweichenden Charakter haben, dass sein Entstehen, selbst in kleiner Menge, nicht übersehen werden könnte. Eine Reaction in diesem Sinne findet aber nicht statt, und dadurch ist der Nachweis geliefert, dass dem Isorosindon die orthochinoïde Form IV zukommt.



Diese Formel muss auch auf die analogen und isologen Farbstoffe und Substanzen angewandt werden.

In dem Grignard'schen Reagens besitzen wir mithin ein Mittel, von Fall zu Fall zu entscheiden, ob wir es mit einem Körper der Keton- oder der Phenolbetaïn-Klasse zu thun haben.

#### Experimentelles.

Das Isorosindon von O. Fischer und Hepp wurde nach den Angaben dieser Autoren als prachtvoll krystallisirender, schwarzrother Körper bereitet.

Es wurde versucht, eine benzolische Lösung in das Einfache bis Doppelte der nach der Gleichung berechneten, zur Grignard'schen Reaction nothwendigen Menge von Phenylmagnesiumbromid zu bringen.

Als Lösungsmittel wurde Anisol oder Aether angewandt. Es wurde auch versucht, das Reactionsgemenge nach Abdestilliren des Lösungsmittels mehrere Stunden auf 130—140° zu erwärmen. Beim Vermischen der Lösungen tritt eine Farbenveränderung ein, die der Bildung eines Salzes des Isorosindons genau entspricht, und ein magnesiumhaltiger, heller Niederschlag fällt aus. Allein von einer Reaction im Sinne Grignard's ist nichts zu beobachten. Das Isorosindon lässt sich stets unverändert wiedergewinnen. Auch färbt das rohe Reactionproduct in alkoholischer wie in benzolischer Lösung genau mit derselben Nuance wie der ursprüngliche Farbstoff. Schliesslich unterwarfen wir das wiedergewonnene Isorosindon, das bei 227—228° (T. N.) schmolz, der Analyse:

0.2068 g Sbst.: 0.6206 g CO<sub>2</sub>, 0.0806 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 82.00, H 4.30.

Gef. » 81.80, » 4.30.

H. Decker hatte früher die Ansicht ausgesprochen, dass die eigenthümlichen Eigenschaften der Phenolbetaïne vielleicht ihre Erklärung in der Thatsache finden können, dass die fraglichen Körper keine inneren Salze im eigentlichen Sinne des Wortes sind, sondern, dass hier doppelte Salzbildung zwischen zwei oder mehreren Molekülen eintritt. Das Isorosindon gestattet nun, dieser Frage experimentell näher zu treten, da es in Benzol nicht unerheblich löslich ist und in Folge dessen eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung leicht auszuführen war.

Löslichkeit. 100 Theile Benzol lösen 3.63 Theile Isorosindon.

Molekulargewichtsbestimmung.

Substanz I 0.0872 g, Benzol 15.2372,  $\Delta$  I 0.085°.

» II 0.1728 », » » , » II 0.170°.

» III 0.0554 », » » , » III 0.055°.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. Mol.-Gew. 322. Gef. Mol. Gew. I 358, II 348, III 350.

Es zeigte sich also, dass hier jedenfalls eine monomolekulare Verbindung vorliegt, die oben erwähnte Hypothese also keine Anwendung finden kann. Andererseits aber sind die Eigenschaften des Isorosindons von denen der damals in den Kreis der Betrachtungen gezogenen Phenolbetaïne der Chinolin- und Isochinolin-Reihe in mehreren Punkten wesentlich abweichend.

So sind letztere in Wasser leicht lösliche Körper, die die charakteristische Eigenschaft besitzen, mit mehreren Molekülen Wasser, das sich öfters erst durch nachhaltiges Erwärmen über 100° vollkommen entfernen lässt, zu krystallisiren. Diese Hydrate sind bedeutend heller gefärbt, als die wasserfreien Körper und in Aether und Benzol so

gut wie unlöslich, während die entwässerten Verbindungen stark farbig und in organischen Lösungsmitteln erheblich löslich sind.

Das Isorosindon ist dagegen in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert weder mit Wasser, noch ist es hygroskopisch. Dagegen ist es verhältnissmässig leicht in Benzol löslich. Es würde also etwa der entwässerten Form der oben erwähnten Phenolbetaïne entsprechen.

Vielleicht finden diese Thatsachen in der Annahme einer einfachen Formel für die wasserfreien und gefärbten Körper, einer zwei- oder mehr-molekularen für die wasserhaltigen, heller gefärbten Substanzen ihre Erklärung.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 433. A. Werner: Ueber Triamminchromsalze, ein Beitrag zur Chemie der Hydrate.

##### V. Mittheilung in der Serie: Zur Kenntniss der Verbindungen des Chroms.

(Eingegangen am 26. Juli 1906.)

Ich habe in früheren Publicationen<sup>1)</sup> schon häufig betont, dass die Hydrate der Metallsalze als wohl definirte chemische Verbindungen aufzufassen sind, und dass sie in ihrer Constitution den Metallammoniakten entsprechen. Durch eine Reihe von Untersuchungen habe ich diese Auffassung experimentell begründet, sodass berechtigte Zweifel an der principiellen Uebereinstimmung der beiden Verbindungsgruppen nicht mehr bestehen können<sup>2)</sup>. In der im Folgenden mitgetheilten

<sup>1)</sup> Diesbezüglich sei z. B. auf folgende Arbeiten verwiesen: A. Werner, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 3, 285 [1893]; 8, 161 [1895]; A. Werner und A. Miolati, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 41 u. f. [1893]; A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 21, 209 [1899]; A. Werner und Al. Gubser, diese Berichte 34, 1579 [1901]; A. Werner und J. Klien, diese Berichte 35, 277 [1902]; A. Werner und A. Wolberg, diese Berichte 38, 2009 [1905]; A. Werner und R. Huber, diese Berichte 39, 329 [1906], sowie A. Werner und A. Gubser, diese Berichte 39, 1823 [1906].

<sup>2)</sup> Es muss deshalb auffallend erscheinen, dass diese Untersuchungen bei Erörterungen über die Natur der Hydrate und über die Existenz von Hydraten in wässriger Lösung vielfach ohne Beachtung geblieben sind. Wenn dies aber in so eigenthümlicher Weise geschieht, wie in der kürzlich erschienenen Arbeit von Hrn. P. Walden (Zeitschr. f. phys. Chem. 55, 681 [1906]): Ueber organische Lösungs- und Ionisierungs-Mittel, in der nur Mendelejeff, Abegg, Biltz, Hantzsch und Jones genannt werden, um die verschiedenen Pro-