

6. Tribenzylzinnhydroxyd: Man löst 3 g I in etwa 150 ccm Äthanol, erhitzt zum Sieden und gibt unter Umschütteln solange Wasser zu, bis die entstehende Trübung eben wieder verschwindet. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert Tribenzylzinnhydroxyd in dicht verfilzten, bis 5 mm langen, feinen Nadeln, die abgesaugt und kurz (!) i. Vak. getrocknet werden. Ausbeute fast quantitativ. Sinterbeginn bei etwa 102° (Wasserabspaltung).

$C_{21}H_{22}OSn$ (409.1) Ber. C 61.65 H 5.42 Sn 29.02 Gef. C 61.01 H 5.46 Sn 29.10

206. Muvaffak Seyhan: Notiz über einen koordinativ ungesättigten Formazylkomplex der Chinoxalin-Reihe

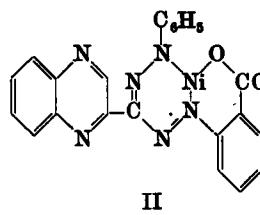
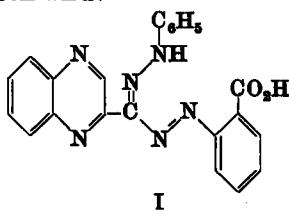
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 24. Juni 1955)

Es wird die Darstellung eines koordinativ ungesättigten Nickelkomplexes der heterocyclischen Formazyl-Reihe beschrieben.

Außer den üblichen Koordinationszahlen vier und sechs betätigt das Nickel in seltenen Fällen auch die Koordinationszahl drei. So gelang es P. Pfeiffer und Mitarbb.¹⁾, R. Wizinger und V. Biro²⁾ und schließlich M. Seyhan³⁾, derartig koordinativ ungesättigte Nickelkomplexe zu isolieren.

In der vorliegenden kurzen Mitteilung wird nun über einen solchen ungesättigten Nickelkomplex der Chinoxalin-Reihe berichtet. Als Ausgangsstoff zu seiner Darstellung wurde das *N*-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[chinoxaryl-(2)]-formazan (I) herangezogen, das sich durch Kuppelung von diazotierter Anthranilsäure mit Chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon in stark alkalischer Lösung gewinnen lässt. Es liefert mit Nickelsulfat in alkoholischer Lösung einen tiefroten kristallinen Komplex, dem nach der Analyse die Formel II zugeschrieben wird:



Beschreibung der Versuche

Chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon⁴⁾: Gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 232–233°.

N-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[chinoxaryl-(2)]-formazan (I): 90 mg Anthranilsäure werden in $\frac{1}{2}$ ccm konz. Salzsäure gelöst und mit einer konz. Lösung von 60 mg Natriumnitrit bei -5° diazotiert. Der Diazoniumsalzlösung wird eine Lösung von 120 mg Chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon und 120 mg Natriumhydroxyd in 100 ccm Methanol bei 0° zugegeben. Das Gemisch wird sofort tiefrot. Nach

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 149, 254 [1937].

²⁾ Helv. chim. Acta 32, 901 [1949].

³⁾ Mh. Chem. 86, 545 [1955].

⁴⁾ W. Borsche u. W. Doeller, Liebigs Ann. Chem. 587, 45 [1939].

2 Stdn. wird filtriert und mit Eisessig angesäuert. Auf Zusatz von Wasser fällt die Formazylverbindung I aus. Aus Alkohol umkristallisiert, dunkelrote Kristalle vom Schmp. 188–189° (Zers.); Ausb. 170 mg.

$C_{22}H_{16}O_2N_6$ (396.5) Ber. C 66.58 H 4.07 N 21.19 Gef. C 66.76 H 4.78 N 20.79

Auf Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure zur roten Eisessiglösung scheidet sich das Perchlorat ab; dunkelrote Kristalle vom Schmp. 172–173° (Zers.).

$C_{22}H_{16}O_2N_6 \cdot HClO_4$ (497.0) Ber. N 16.90 Gef. N 17.30

Nickelkomplex (II): Eine alkohol. Lösung von 40 mg der Verbindung I wird mit einer konz. wäbr. Lösung von je 70 mg Nickelsulfat und Natriumacetat versetzt und einige Min. auf dem Wasserbad gekocht. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Schwarzgrüne Mikrokristalle, die bei 320° noch nicht schmelzen.

$C_{22}H_{14}O_2N_6Ni$ (451.2) Ber. N 18.63 Ni 13.01 Gef. N 18.48 Ni 12.85⁵⁾

207. Hans Brockmann und Peter Patt: Iso-rhodomycin A, ein neues Antibioticum aus *Streptomyces purpurascens*, Rhodomycine, III. Mitteil.¹⁾; Antibiotica aus Actinomyceten, XXXII. Mitteil.²⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]
(Eingegangen am 18. Juni 1955)

In der A-Fraktion des Rhodomycins wurde neben Rhodomycin A ein neues, rotes, stickstoffhaltiges, wasserlösliches Antibioticum, das Iso-rhodomycin A, aufgefunden und als kristallisiertes Hydrochlorid und Perchlorat isoliert. Durch Ring-Papierchromatographie mit Pufferlösung oder verd. Essigsäure als stationärer Phase können Rhodomycin A und Iso-rhodomycin A analytisch und präparativ voneinander getrennt werden.

Beide Antibiotica zerfallen bei milder Säurehydrolyse in den wasserunlöslichen, stickstofffreien Chromophor und eine wasserlösliche, stickstoffhaltige Fraktion. Der Chromophor des Rhodomycins A ist das Rhodomycinon, der des Iso-rhodomycins A das Iso-rhodomycinon.

Aus der B-Fraktion des Rhodomycins wurde ein rotes, Rhodomycin B genanntes Antibioticum als kristallisiertes Hydrochlorid abgetrennt.

Das rote, wasserlösliche, von *Streptomyces purpurascens*³⁾ gebildete und als kristallisiertes Hydrochlorid isolierte Antibioticum Rhodomycin A^{1,4)} spaltet sich bei milder Säurehydrolyse in eine wasserunlösliche, stickstofffreie Chromophor-Fraktion und einen stickstoffhaltigen, wasserlöslichen Anteil, aus dem kürzlich Rhodosamin⁵⁾, eine Dimethyl-amino-desoxyaldose, isoliert wurde. Die Chromophor-Fraktion unserer bisherigen Rhodomycin A-Präparate enthält, wie ihre chromatographische Untersuchung gezeigt hat, als Haupt-

⁵⁾ Die Analysen wurden in unserem Mikrolaboratorium (Leitung: Doz. Dr. L. Loewe) ausgeführt.

¹⁾ II. Mitteil.: H. Brockmann u. I. Borchers, Chem. Ber. 86, 261 [1953].

²⁾ XXXI. Mitteil.: H. Brockmann u. R. Oster, Naturwissenschaften 42, 155 [1955].

³⁾ W. Lindenbein, Arch. Mikrobiol. 17, 361 [1952].

⁴⁾ H. Brockmann, K. Bauer u. I. Borchers, Chem. Ber. 84, 700 [1951].

⁵⁾ H. Brockmann u. E. Spohler, Naturwissenschaften 42, 154 [1955].