

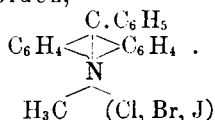
Eingehenderes über diese Umsetzungen, wie auch über das chemische Verhalten des isomeren γ -Methylisoxazols wird später mitgeteilt werden.

7. A. Hantzsch: Polymerie als Ursache der Farbverschiedenheit von Haloidsalzen und Sulfiten.

(Eingeg. am 11. Dezember 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Ebenso bekannt als auffallend ist die Tatsache, daß viele anorganische Haloidsalze im Gegensatz zu der Farblosigkeit der entsprechenden Salze starker Sauerstoffsäuren (also z. B. der Nitrate, Chlorate, Perchlorate, Sulfate usw.), mehr oder minder deutlich farbig sind und alsdann ihre Farbe derartig vertiefen, daß die Chloride fast farblos, die Bromide schwach und die Jodide stark farbig sind.

Eine ganz ähnliche Abstufung der Farbe zeigt sich bei verschiedenen organischen Haloidsalzen, und zwar besonders auffallend bei den Salzen der Acridinbasen, namentlich bei den *N*-Methylphenyl-acridoniumhaloiden,



Das wasserfreie Chlorid ist gelb, das Bromid etwas dunkler, das Jodid aber braunschwarz.

Derartige Erscheinungen sind bisher entweder gar nicht oder im Sinne der Auxochromtheorie so »erklärt« worden, daß das Jod in Verbindung mit dem Ammoniumstickstoff als eine »Chromophore Gruppe« fungiere, woraus wieder die »Ionisation von Chromophoren«, d. i. das Verschwinden des Chromophors bei der Ionisation gefolgert wurde¹⁾.

Diese Erklärung kann allerdings schon deshalb kaum richtig sein, weil das Jod als Säurerest oder als Anion bei den meisten und zwar auch bei farbigen Salzen gar nicht als Chromophor erscheint; so besitzen alle farbigen Haloidsalze und speziell auch die Jodide des Azobenzoltrimethylammoniums, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}$ und des Diazo-*p*-aminodiphenylamins (Phenylimidochinondiazids) dieselbe rein gelbe Farbe wie die betreffenden Sauerstoffsalze. Ferner kann das als »Ionisation von Chromophoren« bezeichnete Phänomen schon deshalb mit der Ionisation kaum etwas zu tun haben, weil letztere bekanntlich unmeßbar rasch erfolgt, während nach der bemerkenswerten Entdeckung

¹⁾ H. Decker, diese Berichte **37**, 2938 [1904].

H. Deckers (l. c.) diese Phänomene wenigstens bisweilen mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit verlaufen, indem z. B. die rote, alkoholische Lösung von Nitrochinolinjodmethylat durch Zusatz von Wasser erst langsam entfärbt wird. Die hierbei angeblich erfolgende Ionisation von Chromophoren würde auch dem von mir inzwischen nachgewiesenen Satz widersprechen, daß einfache Ionisation keine Veränderung der Körperfarbe hervorruft, daß also undissoziierte Salze und ihre Ionen bei Ausschluß jeder konstitutiven Änderung optisch identisch sind. Tatsächlich sind diese Farbveränderungen, wie ich mit Hrn. Dr. Hans Leupold in dieser Arbeit nachgewiesen habe, auf eine chemische Ursache, nämlich auf Polymerie zurückzuführen; allerdings mit Sicherheit bisher nur bei organischen Haloidsalzen, und zwar am schärfsten bei den zuletzt erwähnten Salzen, die deshalb zuerst behandelt seien.

Die Farbverschiedenheiten der drei Methylphenylacridoniumhaloide im festen Zustande und in verschiedenen Lösungsmitteln werden am besten durch folgende Tabelle dargestellt, wobei hinzugefügt sei, daß das Chlorid dem Nitrat und Sulfat gleicht, also den normalen Salztypus darstellt.

	Chlorid	Bromid	Jodid
Fest, mit 1 H ₂ O	gelbgrün	gelb	—
Fest, ohne H ₂ O	rein gelb	bräunlich	krystallisiert fast schwarz, gepulvert rotbraun
Lösung in Wasser	gelbgrün	gelbgrün	gelbgrün
Lösung in Alkohol	gelbgrün	goldgelb	gelbbraun
Lösung in Chloroform	gelb	hellrot	konzentriert schwarzbraun, verdünnt rot

Auffallenderweise bleibt also die Farbverschiedenheit der festen Salze beim Übergang in Chloroformlösung erhalten; in diesem indifferenten, nicht dissozzierenden Medium besteht aber auch eine chemische Verschiedenheit. In genügend konzentrierter Chloroformlösung ist das gelbe Chlorid fast monomolekular¹⁾, das braunschwarze

¹⁾ Dies ist insofern bemerkenswert, als einfachere Ammoniumchloride, wie Dimethylammoniumchlorid, nach meinen Versuchen (diese Berichte **37**, 1045 [1904]) bekanntlich in Chloroform stark assoziiert sind. Die Assoziation, welche nach Walden (Zeitschr. Elektrochem. **14**, 713), sowie Lorenz und Kaufler (diese Berichte **41**, 3727 [1908]) den normalen Salzen sogar im geschmolzenen Zustande zukommt, ist danach wohl prinzipiell von der hier nachgewiesenen Polymerisation ungesättigter Salze zu unterscheiden.

Jodid trimolekular. Was für die indifferenten Lösungen gilt, darf auch auf die festen Salze übertragen werden, da eben deren Farbe beim Übergang aus der konzentrierten Chloroformlösung in den festen Zustand unverändert, also für Chlorid und Jodid verschieden bleibt.

Von dissoziierenden Medien wird das trimolekulare Jodid zu monomolekularem Salz, bezw. zu dessen Ionen gelöst, aber doch nicht ganz vollständig; je größer die Konzentration und vor allem je geringer die dissoziierende Wirkung des Lösungsmittels ist, um so größere Mengen des trimolekularen, dunklen Jodids bleiben auch noch in Lösung erhalten. Dies läßt sich manchmal bereits durch das Auge erkennen: denn während die wäßrige Jodidlösung wie die des Chlorids gelbgrün erscheint, ist die alkoholische Lösung gelbbraun. Weit schärfer wird durch die optische Methode der Messung der Extinktionskoeffizienten durch das Spektralphotometer diese Verschiedenheit und damit das Vorhandensein von Gleichgewichten in Lösungen und zwar spurenweise sogar in wäßriger Lösung angezeigt.

Die Sauerstoffsalze des Methylphenylacridoniums besitzen in ein und demselben Lösungsmittel dieselben molekularen Extinktionen im Violett, Blau, Grün und Gelb bei den verschiedensten Verdünnungen, folgen also dem Gesetz von Beer und liefern wieder ein Beispiel dafür, daß undissoziierte und dissoziierte Salze in gleichen Lösungsmitteln auch gleiche Farbe besitzen. Optisch fast identisch mit den Sauerstoffsalzen ist das Chlorid in wäßriger und alkoholischer Lösung, obgleich eine minimale, nicht sichtbare Differenz der Extinktionen in alkoholischen Lösungen doch bereits auf Spuren von trimolekularem Chlorid in Alkohollösung hinweist. Dagegen ist das Jodid optisch bereits in wäßriger Lösung etwas, in alkoholischer Lösung deutlich vom Chlorid verschieden. Wenn die dunklere, alkoholische Lösung ebullioskopisch fast monomolekular zu sein scheint, so bedeutet dies zweifellos nur, daß sie ein Gleichgewicht von mono- und trimolekularem Salz, aber auch von den Ionen der Salze darstellt, so daß der Zuwachs des Mol.-Gewichts durch das trimolekulare Salz annähernd kompensiert wird durch die Abnahme des Mol.-Gewichts infolge partieller Ionenbildung.

Sehr stark optisch verschieden sind natürlich Chlorid und Jodid wegen ihres verschiedenen Polymerisationsgrades in Chloroformlösung. Aber auch die eben erwähnten, geringen optischen Abweichungen der alkoholischen und wäßrigen Lösungen des Jodids von denen des Chlorids liegen zufolge der Untersuchung ihrer Absorptionsverhältnisse so deutlich auf der Seite des trimolekularen Salzes, daß damit in alkoholischen und sogar in wäßrigen Jodidlösungen Spuren des Poly-

meren, also Gleichgewichte von viel monomolekularem und wenig trimolekularem Salz vorhanden sein müssen¹⁾).

Daß solche Gleichgewichte auch im festen Zustande vorhanden sein können, ist durch die Farbe des festen Bromids angezeigt, das in wasserfreiem Zustand deutlich dunkler ist als das Chlorid; es ist demnach als eine feste Lösung von wenig trimolekularem, braunschwarzem Bromid in viel monomolekularem, gelbem Bromid aufzufassen. Aufnahme von Krystallwasser wirkt scheinbar »antiauxochrom«, denn das wasserfreie Bromid ist dunkel ockergelb, das Monohydrat licht grüngelb. Dies bedeutet natürlich, daß durch die Aufnahme des Krystallwassers die geringe Menge des in fester Lösung vorhandenen polymeren Salzes fast vollständig zu monomolekularem Salz depolymerisiert wird.

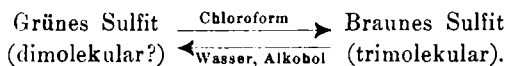
Erwähnenswert ist schließlich, daß sogar beim Chlorid Anzeichen für das Auftreten des polymeren dunklen Salzes vorliegen. Denn die äußerst konzentrierten Lösungen sind nicht rein grüngelb, sondern braunstichig; ferner wird das Salz beim Erhitzen bräunlich und beim Erkalten wieder gelb.

Noch eigentümlichere Verhältnisse zeigt das neutrale Methylphenylacridoniumsulfid. Im Gegensatz zu dem gelbgrünen Sulfat und dem gelbgrünen Selenit konnte das Sulfid bisher nicht von dieser für die monomolekularen Salze typischen Farbe erhalten werden, sondern je nach Versuchsbedingungen entweder in einer tiefgrünen oder in einer braunen Modifikation. Aus wäßriger und alkoholischer Lösung wird stets das grüne Sulfid erhalten und zwar in oberflächlich fast schwarz erscheinenden Tafeln, die ein dunkelolivgrünes Pulver geben. Das braune Sulfid entsteht, was sehr bemerkenswert ist, aus dem grünen durch die Wirkung des Chloroforms, und zwar auch in Lösung mit meßbarer Geschwindigkeit. Das grüne Sulfid ist nämlich in Chloroform ziemlich leicht, und zwar mit dunkelgrüner Farbe löslich; die Flüssigkeit wird aber allmählich dunkelbraun und scheidet um so rascher, je konzentrierter sie ist, das braune Sulfid ab. Umgekehrt verwandelt sich das braune Sulfid wieder in das grüne durch Alkohol und gewöhnlichen Äther, ja auch schon sehr langsam von selbst bei langem Aufbewahren, wobei allerdings Spuren von Wasser katalytisch zu wirken scheinen.

¹⁾ Diese Gleichgewichte bestehen sogar nach den Versuchen des Hrn. K. Hofmann in Chloroformlösungen des Jodids. Danach enthalten dieselben bei großer Verdünnung erhebliche Mengen des monomolekularen Salzes, und erst bei steigender Konzentration überwiegend trimolekulares Salz. Über diese Verhältnisse wird erst später ausführlich berichtet werden.

Molekulargewichtsbestimmungen der zwei Sulfite-Modifikationen ließen sich bisher leider nicht ausführen, da das grüne Sulfite sich in Chloroform zu rasch in das rotbraune umwandelt, und letzteres in Chloroform zu wenig löslich ist. Dennoch darf man wohl schließen: da das braune Sulfite dem braunen Jodid entspricht, so wird es auch trimolekular sein; das dunkelgrüne Sulfite kann nicht dem gelben monomolekularen Chlorid entsprechen, da es dann die gleiche Farbe zeigen sollte, es wird also dimolekular sein.

Hiernach kann man die Beziehungen zwischen den zwei Formen des Sulfits folgendermaßen darstellen:



Somit existieren drei verschiedenfarbige Salzreihen der Methylphenylacridoniumbase mit »farblosen« Anionen von verschiedenem Molekulargewicht:

1. Gelbe (grünstichige), monomolekulare Salze (Nitrat, Sulfat, Selenit, Chlorid).
2. Dunkelgrüne, wahrscheinlich dimolekulare Salze (grüne Modifikation des Sulfits).
3. Braune, trimolekulare Salze (Jodid, braune Modifikation des Sulfits).

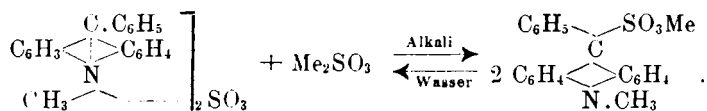
Hierzu kommen noch »Mischsalze« oder feste Lösungen, z. B. beim Bromid, und endlich Gleichgewichte in Lösungen, z. B. beim Jodid in Alkohol.

Viertens bestehen, im scharfen Gegensatz zu den intensiv farbigen Sulfiten $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3$, noch völlig farblose, anscheinende »Doppelsalze« mit Alkalisulfiten, $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3$, Me_2SO_3 . Dieselben sind jedoch wegen ihrer Farblosigkeit zweifellos »Pseudosulfite«, d. i. Derivate der farblosen Pseudoacridoniumbase, des Methylphenylhydroacridols (1), da sie auch gleich diesem nur in alkalischer Lösung entstehen und beständig sind; sie enthalten also an Stelle des tertiären Hydroxyls der Pseudobase (1) den Sulfonsäurerest, sind also Methylphenylhydroacridinsulfonate (2).



Sie sind ferner durch ihre Reaktionen, namentlich durch die Leichtigkeit, mit der sie den tertiär gebundenen Sulfonsäurerest wieder abspalten (sie zerfallen schon durch Wasser in Alkalisulfite und grünes Acridoniumsulfite), den von Hantzsch und Osswald untersuchten leukosulfonsauren Salzen aus Triphenylmethan-Farbstoffsalzen analog,

deren wichtigster Repräsentant die sogen. fuchsin-schweiflige Säure ist. Man kann die Beziehungen zwischen den farbigen Acridoniumsulfiten und ihren farblosen »Pseudosulfiten« folgendermaßen darstellen:



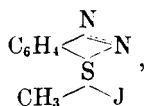
Ganz ähnlich wie die am Stickstoff methylierten Salze des Phenylacridoniums verhalten sich auch die Salze des Methyl-acridoniums und des Acridoniums, sowie die am Stickstoff nicht methylierten einfachen Acridonium- und Phenylacridoniumsalze. Auch hier sind fast alle Salze gelbgrün, aber die Jodide braun und die Sulfite sowohl olivgrün als auch braun zu erhalten, jedoch wegen ihrer geringeren Beständigkeit und Löslichkeit weniger gut zu untersuchen.

Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse bei den Chinolonium- und Isochinoloniumsalzen. Hier sind die normalen Salze farblos, die abnormen Jodide und Sulfite gelb, und auch ohne Farbveränderung in Chloroform löslich. Doch konnten die Molekulargewichte der Jodide nicht bestimmt werden, weil das Chinoloniumsalz in Chloroform zu wenig löslich ist, und das Isochinoloniumsalz sich zwar in kaltem Chloroform leicht löst, aber merkwürdigerweise schon beim gelinden Erwärmen ölig ausfällt.

Noch mehr treten die gelben Salze in der Pyridinreihe zurück. Die drei *N*-Methyl-pyridoniumhaloide sind einschließlich des Jodids in reinem Zustande farblos, obgleich letzteres in der Literatur meist als gelb angeführt wird. Eine farbige Form erscheint hier erst beim Erhitzen und nur beim Jodid. Das geschmolzene, tief gelbe Salz bildet auch beim Erstarren zuerst gelbe Krystalle; diese werden jedoch bei gewöhnlicher Temperatur rasch wieder farblos.

Sehr eigentümlich sind jedoch die bereits vor Jahren von H. Lang und mir beobachteten zwei Modifikationen eines Sulfoniumjodids.

Das Jodmethylat des *o*-Phenylendiazosulfids,



das in der bisher einzig bekannten stabilen Form goldgelb ist, läßt sich unter gewissen Bedingungen (vergl. S. 81 ff.) noch in einer schwarzgrünen Form erhalten, die deshalb als labile bezeichnet werden kann, weil sie schon beim Erwärmen auf etwa 80°, sowie beim Lösen oder in Berührung mit Alkohol oder Chloroform quantitativ wieder in die goldgelbe Form übergeht. Obgleich hier leider die Molekular-

gewichte wegen der Identität beider Modifikationen in Lösung nicht bestimmt werden konnten, dürfte das dunkle Jodid doch wohl, analog den braunen Acridoniumjodiden als ein Polymeres aufzufassen sein.

Merkwürdig ist, daß bisher nur das Jodmethylat des Diazosulfids, nicht aber die strukturell nahe verwandten Jodmethylate des Benzothiazols und Benzimidazols und auch nicht das gelbe Jodid aus Phenylimidochinondiazid in dunkelfarbigem Modifikationen erhalten werden konnten.

So konnten auch bestimmte Beziehungen zwischen der Konstitution der Salze und ihrer Fähigkeit, dunkelfarbige Polymere zu bilden, bisher noch nicht ermittelt werden. Man kann nur sagen, daß solche Polymerisationen wohl um so leichter erfolgen werden, je ungesättigter das Kation ist und je lockerer Anion und Kation zusammenhängen. So dürfte die leichte Polymerisation der Acridoniumjodide sowohl mit der bekannten Lockerheit der *p*-Bindung im Pyridinring des Acridins, als auch mit der geringeren Haftenergie des Jods und vielleicht auch mit dessen Neigung zur Bildung von Trijodiden zusammenhängen. Insbesondere werden wohl die durch Lösung der *p*-Bindungen zwischen Kohlen- und Stickstoff frei werdenden Affinitätsbeträge die triplierten Salz-moleküle erzeugen und zusammenhalten.

Sicher ist aber wenigstens, daß diese Polymerisation, da sie auch in Lösung ein Zeitphänomen ist (wie die langsame Umwandlung des grünen Sulfits in das braune in Chloroformlösung dartut), eine chemische Veränderung dieser ungesättigten und daher chemisch veränderungsfähigen Salze und nicht eine bloße Veränderung ihres Assoziationsgrades bedeutet.

Der Nachweis, daß die Verschiedenfarbigkeit der Acridoniumhaloide auf verschiedener Molekulargröße beruht, und daß sich die Farbe mit zunehmendem Grade der Polymerisation vertieft, ist in mehrfacher Hinsicht von allgemeinerer Bedeutung.

Erstens wird danach wieder eine sogenannte auxochrome Wirkung auf eine chemische Ursache zurückgeführt; denn nicht die Halogene an sich wirken direkt verschieden stark auxochrom, sondern nur indirekt, indem sie den Anlaß zu verschieden starker Polymerisation der Haloidsalze darbieten.

Ferner, da die in Lösung verschiedenfarbigen und verschieden polymerisierten Salze (gelbes monomolekulares Chlorid, braunes trimolekulares Jodid, grünes und braunes Sulfid) auch im festen Zustande ihre Farbe nicht verändern, so ist die Körperfärbung auch bei den festen Salzen nur vom verschiedenen Grade der Polymerisation, nicht aber vom Aggregatzustand abhängig. Man kann demnach schließen, daß das in der gelben Chloroformlösung monomolekular gelöste Chlorid auch als festes gelbes Salz sicher nicht

polymerisiert ist, da es sonst grün oder braunrot sein müßte. Somit sind die Molekeln derartiger Salze im festen Zustande nicht polymerisiert. Und da die Farbverschiedenheit dieser organischen Salze auf Polymerie beruht, so dürfte diese chemische Ursache wohl auch bei der verschiedenen Farbe der anorganischen Haloidsalze mitwirken, so daß z. B. das rote Quecksilberjodid sich wahrscheinlich als ein Polymeres des gelben monomolekularen Salzes erweisen wird.

Experimenteller Teil.

N-Methyl-phenyl-acridoniumsalze.

Das Nitrat krystallisiert, wie bekannt, in gelben Nadeln. Dieselben bleiben bis etwa 150° gewichtskonstant und zersetzen sich bei 228°. Das Salz löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Acetonitril, auch in Chloroform mit grüngelber Farbe, wird hierbei jedoch allmählich unter Schwärzung zersetzt.

Sulfate.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des N-Methyl-phenyl-acridols mit Schwefelsäure, so fällt durch Äther aus schwach und stark saurer Lösung ein und dasselbe Salz in gelben Nadeln aus, das zufolge der Analyse weder ein einfach saures, noch ein neutrales Salz ist, sondern der Formel $3(C_{20}H_{16}N)SO_4H + (C_{20}H_{16}N)_2SO_4$ entspricht.

1. Aus schwach saurer Lösung gefälltes Salz.

Ber. S 738. Gef. S 767.

2. Aus stark saurer Lösung gefälltes Salz.

Ber. S 738. Gef. S 761.

Das neutrale Sulfat krystallisiert nicht oder sehr schwer. Eine Lösung von 2 Mol. Acridol in einem Mol. Schwefelsäure hinterläßt beim Verdunsten eine nicht krystallisierende, in Wasser leicht lösliche gelbbraune Masse, die sich als Neutralsalz, abgesehen von der neutralen Reaktion auch dadurch erwies, daß ihre Leitfähigkeit λ und damit natürlich auch der Dissoziationsgrad d sich genau so wie die des Kaliumsulfats mit der Verdünnung veränderte.

Leitfähigkeit des neutralen Sulfats bei 25°.

v	λ	d
32	79.7	0.74
64	85.7	0.80
128	91.4	0.85
256	97.0	0.90
512	100.7	0.94
1024	103.9	0.97
∞	107.6	1.00

$\lambda_{1024-32} = 24.2$; für Kaliumsulfat 24.8.

Das Selenit wird ganz ähnlich wie das Sulfat aus der mit seleniger Säure versetzten Carbinollösung durch Äther als gelbes, saures Salz gefällt, das nicht in das neutrale übergeführt werden konnte. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe. Da diese Eigenschaften zum Vergleich mit dem sich ganz anders verhaltenden Sulfit genüßten, brauchte das Selenit nicht näher untersucht zu werden.

Das Chlorid enthält, was nicht angegeben ist, ein Molekül Wasser, das bei etwa 140° im trocknen Luftstrom entweicht.

$C_{20}H_{16}NCl$. Ber. Cl 10.96, H_2O 5.57.

Gef. » 10.86, » 5.72.

Das Hydrat ist grüngelb, das wasserfreie Salz bei gewöhnlicher Temperatur rein gelb, wird aber beim Erhitzen bräunlich und beim Erkalten wieder gelb, was wohl auf partielle Bildung eines dem dunkelbraunen Jodid entsprechenden Polymeren hinweist. Bei 225° zersetzt es sich. Aus der Luft zieht das entwässerte Salz begierig wieder 1 Mol. Wasser an. In Wasser, Alkoholen, Chloroform, Nitrilen, Anilin, Pyridin und Nitrobenzol ist es sehr leicht, aber in Äther, Essigäther und Tetrachlorkohlenstoff nicht löslich. Verdünnte Lösungen sind grüngelb, sehr konzentrierte aber bräunlich.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol zeigte die zu erwartende geringe Dissoziation, die in Chloroform eine geringe Polymerisation an.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Alkohol.

Alkohol	Chlorid	Δ	Mol.-Gew.	Ber.
11 g	0.3653 g	0.145°	263	305.6

Mol.-Gew.-Bestimmung in Chloroform.

Chloroform	Chlorid	Δ	Mol.-Gew.	Ber.
1. 40 g	0.4732 g	0.130°	327	305.6
2. 40 g	0.6774 g	0.180°	338	305.6

Das Bromid, aus der alkoholischen Lösung des Acridols durch Bromwasserstoffsäure und Äther gefällt, wurde ebenfalls als gelbgrünes Hydrat erhalten, das gegen 120° sein Krystallwasser verlor, dabei ocker-gelb wurde, und sich bei 230° zersetzte.

$C_{20}H_{16}NBr \cdot H_2O$. Ber. H_2O 4.89, Br 21.72.

Gef. » 5.30, » 21.55.

In Wasser ist das Bromid leicht und mit grüngelber Farbe löslich. Die Lösungen in Alkohol, Pyridin, Nitrobenzol, Chloroform und Anilin sind goldgelb bis schwach rot.

Das entwässerte Salz erwies sich in Alkohol und Chloroform zwar monomolekular, aber doch bereits in letzterem merklich polymerisiert.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Alkohol.

Alkohol	Bromid	d	Mol.-Gew.	Ber.
10 g	0.5193 g	0.175°	341	350

Mol.-Gew.-Bestimmung in Chloroform.

Chloroform	Bromid	d	Mol.-Gew.	Ber.
26 g	0.396 g	0.129°	424	350
	0.6095 g	0.200°	421	350

Das Jodid, in bekannter Weise erhalten, erwies sich als wasserfrei.

$C_{20}H_{16}NJ$. Ber. J 32.0. Gef. J 32.2.

Die Krystalle erscheinen fast schwarz, gepulvert rotbraun; ebenso ist auch der Strich. Bei höherer Temperatur wird die Farbe des pulverisierten Jodids dunkler, in flüssiger Luft heller.

In Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Essigäther ist das Salz nicht, in Eisessig, Aceton, Benzol und Wasser schwer löslich; ca. 3 g lösen sich in einem Liter Wasser. Leichter löst es sich in Alkoholen, Nitrilen, Chloroform, Nitrobenzol, Anilin und Pyridin.

Wäßrige und alkoholische verdünnte Lösungen sind grüngelb, konzentrierte jedoch rötlich mit einem Stich ins Braune. Die anderen Lösungen sind verdünnt rot, konzentriert fast schwarz und undurchsichtig. Alle Lösungen werden beim Erwärmen etwas dunkler und beim Abkühlen etwas heller. Das in Alkohol monomolekulare Jodid ist in Chloroform trimolekular.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Alkohol.

Alkohol	Jodid	d	Mol.-Gew.	Ber.
10 g	0.5669 g	0.180°	362	397

Mol.-Gew.-Bestimmung in Chloroform.

Chloroform	Jodid	d	Mol.-Gew.	Ber.
1. 40 g	1.0735 g	0.083°	1161	1191
2. 40 g	1.3721 g	0.110°	1120	1191

Sulfite.

1. Dunkelgrünes (dimolekulares?) Salz; wird aus der wäßrigen Lösung eines beliebigen anderen Salzes durch langsamen Zusatz einer neutralen Natriumsulfidlösung als dunkelgrünes Pulver gefällt und aus Alkohol in sehr schönen, oberflächlich fast schwarz erscheinenden dicken Tafeln mit olivgrünem Strich erhalten. Obgleich die Krystalle mit Säuren Schwefeldioxyd entwickeln, konnte letzteres doch nicht direkt mit Jodlösung maßanalytisch bestimmt werden, weil bei Zusatz von Kaliumtrijodidlösung sofort ein fast unlösliches Polyjodid ausfällt. Da auch Permanganat die Acridoniumsalze zersetzt, mußte die schwef-

lige Säure im Kohlensäurestrom durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Säure übergetrieben und in Jodlösung absorbiert werden.

$(C_{20}H_{16}N)_2SO_3$. Ber. SO_2 10.33. Gef. SO_2 10.01.

Zur Kontrolle wurde noch der Schwefel nach Oxydation der wäßrigen Lösung des Sulfits mit rauchender Salpetersäure als Bariumsulfat bestimmt.

Ber. S 5.17. Gef. S 4.91.

Das Sulfid löst sich noch schwerer als das Jodid in Wasser, nämlich nur etwa 0.3 g im Liter. Die Lösung reagiert neutral und scheidet beim Alkalisieren die Pseudobase ab. In Acetonitril, Pyridin und Alkohol ist das Salz leichter löslich. Die Pyridinlösung ist dunkelgrün, die Acetonitrillösung goldgelb, die Alkohollösung grünbraun. Aus letzterer wird das Sulfid durch Äther zuerst amorph gefällt, setzt sich aber nach einiger Zeit in schwarzgrünen Krystallen ab. Auch in Chloroform löst sich das grüne Sulfid reichlich mit intensiv grüner Farbe, verwandelt sich aber darin, wie später beschrieben wird, sehr leicht in die braune, fast unlösliche Modifikation.

Auffallend ist die große Beständigkeit des Sulfids. Im festen Zustand oxydiert es sich nur äußerst langsam. Selbst aus einer alkoholischen Lösung, die in flacher Schale wochenlang an der Luft stehen geblieben war, wobei der verdunstende Alkohol immer wieder ersetzt wurde, schieden sich außer den charakteristischen schwarzen Tafeln des Sulfids nur Spuren des gelben, viel leichter löslichen Sulfats aus. Nur die wäßrigen Lösungen oxydieren sich schneller und hinterließen schon nach eintägigem Stehen beim Verdunsten beträchtliche Mengen Sulfat.

2. Braunes (trimolekulares?) Salz; wird, wie schon erwähnt, aus der grünen Chloroformlösung des grünen Sulfids beim Stehen in braunen Nadelchen abgeschieden, die unter der Flüssigkeit rotbraun erscheinen. Diese Polymerisation erfolgt um so rascher, je konzentrierter die Chloroformlösung ist. In dem braunen Salz wurden Schwefeldioxyd und Schwefel wie in dem grünen Salz bestimmt.

$C_{20}H_{16}N)_2SO_3$. Ber. SO_2 10.33, S 5.17.

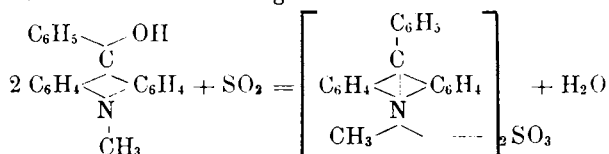
Gef. » 10.11, » 5.18.

Auch beim Erhitzen des grünen Salzes auf etwa 100° entsteht in der Regel das braune Salz; doch ist diese Umwandlung von noch unbekannten Nebenumständen (wohl von Spuren von Wasser) abhängig und vollzieht sich deshalb nicht bei allen Präparaten gleichmäßig. Ähnliches gilt auch für die Rückverwandlung des braunen Sulfids in das grüne im festen Zustande, die sich meist, aber auch nicht immer, schon beim Zerdrücken auf dem Tonteller vollzieht und auch meist nach längerem Stehen bemerkt wird, da die braunen

Nädelchen langsam an der Oberfläche grün werden. Augenblicklich verwandelt sich das braune Salz in das grüne durch Betupfen mit gewöhnlichem, wasserhaltigem Äther und zwar ohne Gewichtsverlust. Die Lösungen des braunen Sulfits in Wasser, Eisessig, Acetonitril und Alkohol sind identisch mit den Lösungen des grünen Sulfits und scheiden auch letzteres beim Verdunsten oder Füllen aus. Dagegen sind die Löslichkeiten und Lösungen in Chloroform sehr verschieden: das grüne Sulfid löst sich leicht zu einer labilen, grünen Lösung; das braune Sulfid löst sich sehr schwer zu einer stabilen, licht braunroten Flüssigkeit.

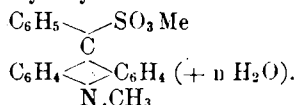
Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf *N*-Methyl-phenyl-acridol

führt ebenfalls nach der Gleichung:



zu den eben besprochenen Sulfiten, und zwar je nach der Natur der Lösungsmittel entweder zu dem grünen oder zu dem braunen Salz. Benzol und gewöhnlicher Äther als Lösungsmittel der Pseudobase ergeben das grüne, wasserfreier Äther und Essigester das braune Sulfid; Chloroform und Tetrachlormethan erzeugen beim Einleiten von Schwefeldioxyd erst eine grüne Lösung und auch im Kältgemisch zuerst das grüne feste Salz, aber natürlich bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit das braune Salz.

N-Methyl-phenyl-hydroacridinsulfosaure Salze,



Die wäßrige gelbe Lösung der *N*-Methyl-phenyl-acridoniumsalze entfärbt sich beim Eintragen in überschüssige neutrale Alkalisulfidlösungen und gibt bei genügender Konzentration farblose kleine Krystalle, die beim Erwärmen in Lösung gehn, um beim Erkalten wieder auszufallen. Diese Krystalle konnten, da sie durch Wasser zersetzt werden, nur durch Abdrücken auf dem Tonteller von der Mutterlauge getrennt werden.

Das Natriumsalz, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}.\text{SO}_3\text{Na} + 7 \text{ H}_2\text{O}$, wird bei 95° wasserfrei und zersetzt sich gegen 105° .

Ber. SO_2 12.83, Na 4.62, H_2O 25.25.

Gef. » 12.56, » 5.35, » 24.36.

Das Kaliumsalz, $C_{20}H_{16}N.SO_3K + 2H_2O$, verliert bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd ein Mol. Wasser, das zweite bei etwa 130° , und zersetzt sich gegen 160° unter Schwärzung.

Ber. SO_2 15.06, K 9.20.

Gef. » 14.46, » 9.18.

Ber. für 1 Mol. H_2O 4.24; für 2 Mol. H_2O 8.47.

Gef. über P_2O_5 : » 4.38; bei 130° : » 8.67.

Beide Salze lösen sich in Wasser anfangs rein gelb, werden also zuerst zweifellos in Alkalisulfit und monomolekulares Acridoniumsulfit bzw. deren Ionen verwandelt. Diese zuerst klaren Lösungen scheiden aber, und zwar die des Natriumsalzes rascher als die des Kaliumsalzes, sehr bald grünes Sulfit aus. Auch durch Alkohol werden die Sulfonate rasch zersetzt; farbloses Alkalisulfit bleibt zurück, und grünes Acridoniumsulfit geht in Lösung.

Jodide und Sulfite der Chinolin- und Pyridinbasen.

N-Methyl-chinoloniumjodid ist bekanntlich wasserfrei orange und schmilzt bei 133° , krystallisiert aber aus der farblosen wäßrigen Lösung als gelbes Hydrat mit einem Mol. Wasser. Dieses Hydrat schmilzt bei 72° in seinem Krystallwasser, ebenso wie das wasserfreie Salz, zu einer roten Flüssigkeit und wird alsdann oder auch schon durch längeres Stehen über Phosphorpentoxyd wasserfrei. Diese roten Schmelzen werden beim Erstarren wieder orange und an der Luft durch Wasseranziehung schließlich gelb. Die wäßrige Lösung erscheint ganz farblos, die alkoholische Lösung ist schwach gelb und wird beim Erwärmen dunkler, aber schon durch wenig Wasser völlig farblos. Die nur sehr verdünnt herstellbare Chloroformlösung ist goldgelb, bei höherer Temperatur rot, bei -60° rein gelb. In Acetonitril löst sich das Jodid leicht, in Eisessig und Aceton nur wenig mit gelber Farbe.

N-Methyl-chinoloniumsulfite wurde bisher nicht krystallisiert, sondern nur als rotgelbes Öl erhalten; dagegen wird das nicht methylierte Chinoloniumsulfite aus alkoholischer Chinolinlösung durch Schwefeldioxyd und Äther in goldgelben Tafeln gefällt.

$(C_9H_7N)_2H_2SO_3$. Ber. SO_2 18.83 Gef. SO_2 18.35.

Die wäßrigen Lösungen sind farblos, die alkoholischen gelb, zersetzen sich jedoch leicht, besonders beim Erwärmen, und oxydieren sich ziemlich rasch zu Sulfat.

N-Methyl-isochinoloniumjodid ist bekanntlich gelb; es schmilzt zu einer roten Flüssigkeit und erstarrt wieder gelb. Die wäßrigen Lösungen sind farblos, die Lösungen in Alkohol, Nitro-

benzol, Acetonitril und Benzonitril schwach gelb. Die intensiv gelbe Chloroformlösung scheidet beim Erwärmen ein beim Erkalten wieder verschwindendes gelbes Öl ab. Diese Ausscheidung tritt bei um so tieferer Temperatur ein, je konzentrierter die Lösung ist. Sehr verdünnte, bis 0.5-prozentige Lösungen bleiben auch beim Kochen klar. In Alkohollösung ist das Salz monomolekular und natürlich etwas dissoziiert.

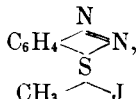
Alkohol	Jodid		Mol.-Gew.	Ber.
10 g	0.4678 g	0.210°	256	271

N-Methyl-isochinoloniumchlorid ist farblos, wird nur langsam durch anhaltendes Überleiten von trockner Luft bei 130° von seinem 1 Mol. Krystallwasser befreit und schmilzt bei etwa 155° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Ber. Cl 17.94, H ₂ O 9.12.
Gef. » 17.56, » 8.65.

N-Methyl-pyridiniumjodid wird entgegen einigen Literaturangaben völlig farblos erhalten; bei etwa 100° färbt es sich ohne nachweisbaren Gewichtsverlust gelb, schmilzt bei 116° zu einer goldgelben Flüssigkeit, erstarrt zuerst auch wieder gelb und wird erst beim Erkalten wieder farblos. Die Lösungen in Wasser sind farblos, in Alkohol und Chloroform gelb.

o-Phenylendiazosulfid-jodmethylat,



wurde nach P. Jacobson¹⁾ dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in rein goldgelben (nicht roten) Nadeln erhalten. Das Salz wird beim Erhitzen über 100° braun, beim Erkalten wieder goldgelb, und zersetzt sich bei 163°. Wäßrige Lösungen sind nahezu farblos, alkoholische gelb, Pyridin- und Chloroformlösungen hellrot und werden beim Erhitzen dunkler.

Schwarzgrüne Modifikation des Jodids.

Während aus der frisch bereiteten Chloroformlösung des Jodids durch Äther die ursprünglichen goldgelben Krystalle gefällt werden, wird, wie bereits H. Lang beobachtete, aus Alkohol- oder Chloroformlösungen, die einige Stunden gestanden hatten oder einige Sekunden auf höhere Temperatur erhitzt worden waren, durch Äther eine gallertartige, amorphe, dunkelgrüne Modifikation ausgefällt, die sich in der

¹⁾ Ann. d. Chem. **277**, 219.

Flüssigkeit innerhalb eines Tages wieder in die goldgelben Krystalle umwandelt. Impft man die Chloroformlösung vor dem Fällen mit einer Spur Jod oder Brom, so erhält man auch aus einer frisch bereiteten Lösung sofort das schwarzgrüne Salz. In trockenem Zustande ist das dunkle Jodid bei gewöhnlicher Temperatur beständig, geht jedoch bei 80° ohne nachweisbaren Gewichtsverlust wieder in das ursprüngliche gelbe Salz über und schmilzt wie dieses bei 163°. Löslichkeit sowie Farbe der Lösungen sind bei beiden Modifikationen die gleichen; das schwarzgrüne Jodid geht hierbei stets in das goldgelbe über.

Endlich wurden die hier behandelten farbigen Jodide noch in Doppelsalze mit Schwermetalljodiden übergeführt. Die Farbe dieser sehr unbeständigen Produkte gibt die folgende Tabelle wieder.

Doppelsalz mit	Cadmium-jodid	Mercuri-jodid	Silber-jodid	Blei-jodid	Cupro-jodid
N-Methyl-chinolonium-jodid	farblos	hellgelb	gelb	gelb	rot
Jodmethylat des Phenylendiazosulfids	hellgelb	schwefelgelb	ziegelrot	orange	rotbraun
N-Methyl-phenylacridoniumjodid	ocker-gelb	goldgelb	braun	braun	schwarz-braun

Diese Doppelsalze sind danach um so tiefer farbig, je dunkler die Farbe des betreffenden organischen Jodids ist, während die Farbe des anorganischen Jodids keinen solchen Einfluß ausübt. Im Gegenteil liefert sogar Mercurijodid, obgleich dunkler als Silberjodid, doch heller farbige Doppelsalze.

Daß Jod als Anion in den Jodiden farbiger Kationen an sich nicht auxochrom wirkt, daß also die Jodide an sich nicht dunkler farbig sind als die übrigen Salze, wurde bestätigt durch die Eigenschaften der goldgelben Phenylimido-chinondiazid-Salze ($C_6H_5.N:C_6H_4.N_2$)HX aus *p*-Aminodiphenylamin¹⁾. Das bisher noch unbekannte Jodid fällt aus der wäßrigen Lösung des gelben Sulfats durch Jodkalium aus, ist von derselben rein gelben Farbe sowie von gleicher Beständigkeit wie die übrigen Salze und löst sich ebenso mit gelber Farbe in Wasser, Alkohol und Chloroform. In einer dunkelfarbigsten polymeren Form konnte es nicht erhalten werden.

$C_{12}H_{10}N_3J$. Ber. J 39.27. Gef. J 39.00.

¹⁾ O Fischer, Ann. d. Chem. 243, 282; A. Hantzsch, diese Berichte 35, 895 [1902].

Optische Messungen von N-Methyl-phenyl-acridoniumsalzen in verschiedenen Lösungsmitteln

wurden mit dem Martens-Grünbaumschen Spektralphotometer vorgenommen, wobei als Lichtquelle eine Quecksilberbogenlampe diente. Die Extinktionskoeffizienten wurden im Violett für $\lambda = 405$, im Blau für $\lambda = 435$, im Grün für $\lambda = 546$ und im Gelb für $\lambda = 578$ bestimmt. Temperaturschwankungen bis 10° waren, wie nachgewiesen wurde, ohne Einfluß auf die Absorption. Die angegebenen Zahlen bedeuten das sogenannte Absorptionsverhältnis oder die Molekularextinktion

$$A = \frac{\text{Extinktionskoeffizient}}{\text{Konzentration}}$$

und sind stets Mittel von mindestens zwei gut übereinstimmenden Messungen.

1. In wäßriger Lösung.

Konzentration	Nitrat $n_{/500}$	Saures Sulfat $n_{/500}$	Schicht- dicke
Gelb ($\lambda = 578$)	3.0	3.3	} 5 cm
Grün ($\lambda = 546$)	3.8	4.0	
Blau ($\lambda = 435$)	4550	4650	} 0.1 cm
Violett ($\lambda = 405$)	4950	5050	

Chlorid.

Konzentration	$n_{/50}$	$n_{/125}$	$n_{/500}$	$n_{/5000}$	$n_{/10000}$
Schichtdicke	5 cm	5 cm	0.1 cm	1 cm	2 cm
Gelb ($\lambda = 578$)	3.1	2.9	—	—	—
Grün ($\lambda = 546$)	3.5	3.7	—	—	—
Blau ($\lambda = 435$)	—	—	4500	4550	4550
Violett ($\lambda = 405$)	—	—	4900	4800	4950

Jodid.

Konzentration	$n_{/250}$	$n_{/500}$	$n_{/500}$	$n_{/5000}$	$n_{/10000}$
Schichtdicke	5 cm	5 cm	0.1 cm	2 cm	2 cm
Gelb ($\lambda = 578$)	9.0	9.0	—	—	—
Grün ($\lambda = 546$)	10.9	11.6	—	—	—
Blau ($\lambda = 435$)	—	—	4500	4550	4700
Violett ($\lambda = 405$)	—	—	4900	4800	5000

Wie man sieht, sind Nitrat, Sulfat und Chlorid in wäßriger Lösung völlig identisch und folgen auch sämtlich dem Beerschen Gesetz. Die Absorption ist im Violett und Blau sehr stark, im Grün und Gelb

sehr schwach. Die wäßrige Lösung des Jodids verhält sich im Violett und Blau optisch wie die der übrigen Salze, absorbiert aber in Grün und Gelb doch etwas stärker; ein Unterschied, der zwar vom Auge nicht wahrgenommen werden kann, aber sicher anzeigt, daß selbst in sehr verdünnten Lösungen noch Spuren eines andersfarbigen (d. i. des polymeren) Salzes vorhanden sind.

2. In äthylalkoholischer Lösung.

Saures Sulfat.

1 Mol. Carbinol wurde in 1 Mol. Schwefelsäure gelöst, zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen.

Konzentration	n_{500}	n_{5000}	n_{10000}
Schichtdicke	5 cm	1 cm	2 cm
Gelb	3.4	—	—
Grün	3.7	—	—
Blau	—	4220	4400
Violett	—	4400	4550

Chlorid.

Konzentration	n_{50}	n_{125}	n_{1000}	n_{5000}
Schichtdicke	5 cm	5 cm	0.1 cm	2 cm
Gelb	4.2	4.0	—	—
Grün	4.2	4.3	—	—
Blau	—	—	4270	4400
Violett	—	—	4500	4600

Saures Sulfat und Chlorid sind also auch in alkoholischer Lösung optisch fast identisch und absorbieren auch fast ebenso stark wie in wäßriger Lösung; im Violett und Blau etwas weniger, im Grün und Gelb dafür etwas stärker.

Wesentlich anders verhält sich in der Alkohollösung das

Jodid.

Konzentration	n_{500}	n_{1000}	n_{5000}	n_{10000}
Schichtdicke	2 cm	5 cm	1 cm	2 cm
Gelb	165	164	—	—
Grün	160	160	—	—
Blau	—	—	4260	4110
Violett	—	—	4400	4300

Im Violett und Blau sind die Differenzen allerdings kaum merklich, dafür ist die Molekularextinktion der rotstichigen Jodidlösung im Grün und Gelb etwa 40-mal so groß wie die der grüngelben Lösungen der anderen Salze, zeigt also bereits merkliche Mengen des trimolekularen Salzes an.

3. In Chloroformlösung.

Chlorid.

Konzentration	n'_{50}	n'_{125}	n'_{500}	n'_{5000}	n'_{10000}
Schichtdicke	5 cm	5 cm	0.1 cm	1 cm	2 cm
Gelb	4.2	4.1	—	—	—
Grün	4.2	4.4	—	—	—
Blau	—	—	5040	5000	5060
Violett	—	—	4440	4400	4400

Die Chloroformlösung des Chlorids ist also mit der wäßrigen Lösung optisch fast identisch, obgleich die erstere kaum, die letztere fast völlig dissoziiert ist.

Jodid.

Konzentration	n'_{500}	n'_{500}	n'_{5000}	n'_{5000}	n'_{10000}	n'_{10000}
Schichtdicke	2 cm	0.1 cm	2 cm	1 cm	5 cm	2 cm
Gelb	215	—	215	—	220	—
Grün	410	—	405	—	390	—
Blau	—	5200	—	5200	—	5000
Violett	—	4950	—	5000	—	4500

Die dunkelrote Lösung des Jodids absorbiert also im Gelb etwa 50-mal und im Grün sogar etwa 100-mal so stark wie die grüngelbe Lösung des monomolekularen Chlorids.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und namentlich auf die genauere Erforschung der in fast all diesen Lösungen vorhandenen Gleichgewichte der verschiedenfarbigen Polymeren ausgedehnt.