

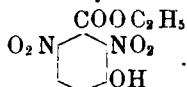
0.1733 g Sbst.: 0.2693 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1688 g Sbst.: 17.0 ccm N (23°, 772 mm).

C₉H₈N₂O₇. Ber. C 42.18, H 3.12, N 10.93.
Gef. » 42.38, » 3.68, » 11.48.

0.2165 g Kaliumsalz: 0.0624 g K₂SO₄.

C₉H₇KN₂O₇. Ber. K 13.26. Gef. K 12.92.

Der so erhaltene Dinitro-oxy-benzoësäure-äthylester zeigt ein bemerkenswertes Verhalten durch seine schwierige Verseifbarkeit, die auch Smith zu seinem Irrtum veranlaßte, denn sowohl durch 10-stündiges Kochen mit alkoholischem wie wäßrigem Kali am Rückflußkübler wurde der Ester nicht verseift, sondern schied sich beim Ansäuern unverändert aus. Diese schwere Verseifbarkeit des Esters läßt über seine Konstitution den Schluß ziehen, daß die Estergruppe besonders geschützt steht. Bekanntlich lassen sich nach dem Victor Meyerschen Esterifizierungsgesetz diejenigen Säuren, deren Carboxylgruppen durch *ortho*-Substituenten geschützt sind, schwer verestern, wie auch derartige Säureester, wenn sie auf Umwegen erhalten sind, wiederum schwer verseifbar sind. Nach der ganzen Zusammensetzung der hier vorliegenden Verbindung können es aber nur die Nitrogruppen sein, die hier in *ortho*-Stellung zur Estergruppe sich befinden. Demnach darf man den hier vorliegenden Ester als vicinalen Dinitro-*m*-oxy-benzoësäureäthylester ansprechen:



Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

84. A. Hantzsch:

Über F. Kehrmanns Deutung chromoisomerer Acridonium-Salze als hydroacridin-haltige »Chinhydrion-Salze«.

(Eingegangen am 13 Februar 1913.)

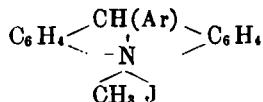
Soeben hat Hr. F. Kehrmann¹⁾ seine Beobachtung, daß die meist grünlichgelben Methyl-phenazonium-Salze durch Jodkali um aus der orangefarben gewordenen Flüssigkeit ein schwarzgrünes Jodid abscheiden, dahin gedeutet, daß dieses Jodid trotz seiner normalen Zusammensetzung wegen seiner dunklen Farbe »in Wahrheit ein Chinhydrion-Salz ist, bestehend aus 1 Mol. Azonium-trijodid und 2 Mol.

¹⁾ B. 46, 344 [1913].

Methyl-dihydro-phenazin«. Ohne diese Annahme und die ihr entgegengesetzte Möglichkeit zu prüfen, ob nicht vielmehr diesem Phänomen eine Chromoisomerie zugrunde liege, wie ich sie bei den Pyridonium-, Chinolonium- und Acridonium-Salzen nachgewiesen habe, glaubt Hr. Kehrmann sogar, »es wird nunmehr sehr wahrscheinlich, daß manche der bisher beschriebenen, sehr dunkelfarbigen Jodide von Onium-Verbindungen Chinhedron-Natur besitzen, so wahrscheinlich einige der von Hantzsch studierten, hierher gehörigen Verbindungen.«

Diese Annahme ist durchaus unzutreffend, und teils durch bereits bekannte Tatsachen, teils durch einige einfache Versuche zu widerlegen. Wenn die dunkelfarbigen Jodide Verbindungen von 1 Mol. Trijodid + 2 Mol. Hydro-acridin oder Hydro-phenazin wären, so müßte, wie es auch Kehrmann annimmt, bei ihrer Bildung, z. B. aus dem Chlorid durch neutrale Jodkaliumlösung, »das Jodkalium offenbar auf die chinoide Azonium-Verbindung reduzierend gewirkt haben«, und zwar fast momentan; was mindestens höchst merkwürdig wäre.

Wenn ferner das dunkelfarbige, rotbraune Methyl-phenyl-acridonium-jodid auch ein solches »Chinhedron-Jodid«, und zwar eine Verbindung des Trijodids mit 2 Mol. Methyl-hydro-acridin sein soll, so widerspricht dem erstens, daß schon Kaliumtrijodid fast schwarz ist, und ein Acridonium-trijodid doch nicht heller, also nicht rotbraun sein dürfte; vor allem aber das Verhalten des rotbraunen Jodids gegen Wasser, in welchem es sich ohne Veränderung und zwar, wie entsprechend seiner Formel als quaternäres Ammoniumsalz



zu erwarten, mit völlig neutraler Reaktion und als normaler binärer Elektrolyt löst. Nach Kehrmanns eigener Formulierung (l.c., S. 345) müßte aber dieses Jodid durch Wasser gespalten werden in 2 Mol. Methyl-phenyl-acridoniumjodid, 1 Mol. Methyl-phenyl-hydroacridin und 1 Mol. Jodwasserstoff — es sollte also stark sauer reagieren, und außerdem, wegen der totalen Hydrolyse aller Hydroacridin-Salze, auch das freie, in Wasser unlösliche Hydro-acridin abscheiden. Da beides nicht trifft, sondern das Jodid ebenso wie alle verwandten Salze eine klare, neutrale, wäßrige Lösung gibt, aus der kein Hydro-acridin, sondern nur wieder unverändertes Salz erhalten werden kann, so ist damit die Behauptung Kehrmanns, »durch Wasser verwandelt es sich ganz oder teilweise in ein Gemisch von normalem Jodid, Jodwasserstoff und Dihydro-acridin«, in Widerspruch mit den Tatsachen — und damit auch der Zweifel an der Existenz derartiger Chromoisomerenien unbegründet.

Daß damit die von demselben Autor gegebene »chemische Erklärung für die (von Hantzsch) beobachtete Trimolekularität« auch hinfällig ist, sei nur deshalb erwähnt, weil, wie ich später¹⁾ nachgewiesen habe, derartige Amoniumsalze in indifferenten Medien gar nicht polymerisiert, sondern nur verschieden stark assoziiert sind. Auch die dunkelfarbigen (grünen und braunen) Acridonium-sulfite sollen nach Hrn. Kehrmann nicht einheitliche Salze, sondern solche »chinydronartige« Doppelverbindungen sein — was ebenfalls nicht richtig ist, obgleich hier wenigstens bei ihrer Bildung aus Methyl-phenyl-acridol und schwefliger Säure durch die reduzierende Wirkung der letzteren, die Entstehung von Hydro-acridin nicht so prinzipiell ausgeschlossen wäre, wie bei den Jodiden. Aber auch hier gibt sich die Abwesenheit von Hydro-acridin-Salz dadurch zu erkennen, daß sich das Sulfit wie das Jodid in viel heißem Wasser neutral und völlig klar löst, und daraus wieder in fast schwarz erscheinenden Krystallen ausgeschieden wird — ohne daß sich Hydro-acridin nachweisen läßt.

Unhaltbar ist danach endlich auch die Annahme Kehrmanns, daß die Verschiedenfarbigkeit der Lösungen polychromer Salze je nach Aggregatzustand, Konzentration, Temperatur oder Natur des Lösungsmittels durch Gleichgewichte der normalen Salze mit den Hydro-Derivaten bedingt seien. Tatsächlich handelt es sich hierbei eben um Chromoisomere, d. i. um Valenzisomere, deren Lösungsgleichgewichte unter den erwähnten Bedingungen verschoben werden. Übrigens würde sich auch aus diesen von mir gelieferten, von Hrn. Kehrmann leider nicht genügend beachteten Nachweisen noch auf verschiedene Weise dartun lassen, daß Kehrmanns Auffassung unhaltbar ist — worauf aber nach den obigen Ausführungen wohl verzichtet werden kann.

85. Walther Löb: Über das Verhalten des Formamids unter der Wirkung der stillen Entladung. Ein Beitrag zur Frage der Stickstoff-Assimilation.

[Aus der Chemischen Abteilung des Virchow-Krankenhauses zu Berlin.]
(Eingegangen am 10. Febr. 1913; vorgetr. in der Sitzung am 9. Dezbr. 1912.)

In dem Problem der natürlichen Stickstoff-Assimilation interessiert besonders die Frage nach dem ersten organischen stickstoffhaltigen Produkt, das den Ausgangspunkt für die Bildung der Eiweißkörper darstellt. Man hat der Ansicht Ausdruck gegeben, daß der Aufbau der organischen Stickstoffverbindungen in der Natur durch eine Re-

¹⁾ B. 44, 1776 [1911].