

246. A. Hantzsch: Über Hrn. Kehrmanns sogenannte Chinhydronsalze der Phenazonium-Reihe.

(Eingegangen am 27. März 1913.)

Vor kurzem hat Hr. Kehrman¹⁾ das von ihm aus den gelbgrünen Methyl-phenazonium-Salzen durch Jodkalium erhaltene schwarzgrüne Jodid — ohne einen experimentellen Beweis hierfür zu erbringen — für eine chinhydronartige Verbindung von Phenazonium- und Hydrophenazonium-Salz erklärt; er hat ferner auf Grund dieser willkürlichen Annahme sehr ausführlich die Möglichkeit diskutiert, daß auch die dunkelfarbigten Modifikationen der Acridonium-Reihe analoge chinhydronartige Verbindungen von Acridin- und Hydroacridin-Salzen seien, wieder ohne Rücksicht auf die von mir experimentell begründete Tatsache, daß es sich hierbei um Chromo-Isomeren handelt.

Nachdem ich die Unrichtigkeit dieser Behauptung Kehrmanns für die Acridin-Reihe kurz dargetan habe²⁾, glaubt Hr. Kehrman, sich hierzu folgendermaßen äußern zu dürfen³⁾:

»Hrn. Hantzsch gegenüber halte ich daran fest, daß das grüne Jodid des Methyl-phenazoniums ein Chinhydronsalz ist; seine Veröffentlichung gibt mir willkommene Gelegenheit, der Frage nach der sogenannten Chromoisomerie der Acridinderivate nunmehr experimentell näher zu treten.«

Da Hr. Kehrman hiermit, statt wenigstens nachträglich den Beweis für die Richtigkeit seiner Behauptung zu bringen, jetzt sogar meine Nachweise für die Isomerie der Acridoniumsalze in Frage zu stellen sich gestattet, so hat dieser eigenartige Standpunkt nunmehr auch mir die willkommene und berechtigte Gelegenheit gegeben, umgekehrt der Frage nach Kehrmanns sogenannter Chinhydron-Theorie der Phenazonium-Salze ebenfalls experimentell näher zu treten, und Hrn. Kehrmanns Behauptungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Vorher nur noch Folgendes: Über das schwarzgrüne Methylphenazoniumjodid habe ich bisher eine bestimmte Ansicht überhaupt nicht geäußert, und zwar schon deshalb nicht, weil ich es aus Rücksicht gegenüber Hrn. Kehrman nicht untersucht hatte. Hr. Kehrman hat mir also durch seine Worte, daß er mir gegenüber an der Chinhydron-Natur dieses Salzes festhalte, eine solche Behauptung mit Unrecht suggeriert.

Tatsächlich ist aber auf Grund der folgenden inzwischen angestellten Versuche das fragliche Jodid kein Chinhydronsalz, also keine Verbindung von Methyl-phenazonium- und Hydro-methyl-phenazoniumsalz, sondern das einfache Methyl-phenazoniumjodid.

¹⁾ B. 46, 344 [1913]. ²⁾ B. 46, 682 [1913]. ³⁾ B. 46, 1220 [1913].

Erstens verhalten sich die Lösungen dieses schwarzgrünen Jodids gegen Lackmus nicht anders als die der anderen »normalen«, gelbgrünen Salze: sie reagieren, frisch dargestellt, neutral und nehmen nur infolge ihrer großen Zersetzlichkeit bald saure Reaktion an. Da Hydrophenazinsalze, wie ich mich gleichzeitig überzeugt habe, durch Wasser fast vollkommen hydrolysiert werden, so hätte sich die Anwesenheit von Hydro-methyl-phenazinsalz schon durch das momentane Auftreten stark saurer Reaktion anzeigen müssen. Ferner ist die verdünnte wäßrig-alkoholische Lösung des Jodids von derselben hellgrüngelben Farbe wie die aller echten Methyl-phenazoniumsalze; und wenn die konzentriertere Alkohollösung dunkler ist, so rührt dies, wie bei den entsprechenden chromoisomeren Acridoniumsalzen nur davon her, daß sie noch etwas dunkelfarbiges Salz (wohl im undissoziierten Zustande) enthält.

Überzeugend ist endlich der folgende einfache Versuch: das schwer lösliche schwarzgrüne Jodid wird durch Zusammenreiben mit Silbernitratlösung, aber auch mit in Wasser suspendiertem Silbersulfat sofort und völlig glatt in das gelbgrüne Nitrat bzw. Sulfat des Methyl-phenazoniums verwandelt. Wäre das dunkle Jodid nach Kehrman ein Chinhydronsalz, so hätte hierbei das gleichfalls dunkelfarbige Nitrat oder Sulfat auftreten sollen; oder, da dies nicht der Fall ist, hätte neben dem gelben Methyl-phenazoniumsalze doch auch Dihydrosalz auftreten sollen. Diesen Dihydrosalzen wird aber, wie ich mich am Dihydro-phenazin überzeugte, selbst aus stark saurer Lösung durch Äther die freie Base in großer Menge entzogen. Dennoch ist dem Reaktionsgemisch von Jodid und Silbersalzen selbst bei Abwesenheit überschüssiger Säure keine Spur freier Base durch Äther zu entziehen. Da nun endlich auch, wie meine Versuche mit Dihydro-phenazin ergeben haben, diese Hydroverbindungen unter den Versuchsbedingungen nicht zu Phenazin oxydiert werden, so ist durch diese einfachen, in kürzester Zeit anzustellenden Versuche erwiesen:

Die von Hrn. Kehrman zweimal wiederholte, aber nicht einmal experimentell geprüfte Behauptung, daß das schwarzgrüne Jodid seine dunkle Farbe einem Gehalte an Hydroderivat verdanke, ist unrichtig. Wahrscheinlich ist danach umgekehrt gerade das, was von Hrn. Kehrman für die Acridin-Reihe bestritten und für die Phenazin-Reihe nicht einmal für diskutabel erachtet worden ist: durch die dunkle Farbe des Methyl-phenazoniumjodids im Vergleich zu der hellen Farbe der übrigen Methyl-phenazonium-Salze und vor allem durch Kehrmanus eigene, aber von ihm in ihrer Bedeutung nicht erkannte Beobachtung, daß das Phenyl-phenazoniumjodid nicht von dunklerer, sondern von derselben orangen Farbe ist, wie die übrigen

Phenyl-phenazonium-Salze (l. c. S. 344), wird auf die Existenz chromoisomerer Phenazonium-Salze hingewiesen; denn es kann nach meinen Untersuchungen über die polychromen Acridonium-Salze kaum zweifelhaft sein, daß die große optische Verschiedenheit zwischen dem fast schwarzen Jodid der methylierten Base und dem orangen Jodid der phenylierten Base durch die Annahme von mindestens zwei chromoisomeren Salzreihen zu erklären sein dürfte.

Ich beabsichtige übrigens nicht, mit dieser das Arbeitsgebiet des Hrn. Kehrmanн berührenden Frage mich weiter zu beschäftigen, möchte aber zu der Erklärung des Hrn. Kehrmanн, daß er nunmehr der sogenannten Chromoisomerie der Acridinsalze experimentell näher treten werde (was ihm unbenommen bleibt), doch wenigstens Folgendes bemerken: Da diese Ankündigung von dem Standpunkte aus erfolgt ist, die Polychromie der Acridonium-Salze, ohne Beachtung meiner zahlreichen Isomeriebeweise, durch die Chinhydrontheorie zu erklären, so wäre es mindestens angemessen gewesen, die Richtigkeit dieser Theorie zuerst auf dem eigenen Arbeitsgebiete experimentell zu prüfen, als statt dessen zugunsten einer von Anfang an unbewiesenen und jetzt sogar als unrichtig erwiesenen Theorie, die Versuche eines Dritten mit den daraus abgeleiteten Folgerungen in Zweifel zu ziehen.

Tatsächlich gilt also Folgendes:

Die von Hrn. Kehrmanн »sogenannte« Chromoisomerie der Acridonium-Salze bleibt, ohne der Nachprüfung zu bedürfen, bestehen und ist nicht durch Kehrmanнs sogenannte Chinhydron-Theorie zu ersetzen. Letztere gilt nicht einmal für die Phenazonium-Salze, fällt also auch für die Erklärung der dunkelfarbigem Azonium-Salze vollkommen hinweg. Hierfür kommt gerade umgekehrt die von Hrn. Kehrmanн angezweifelte Chromoisomerie in Betracht.

247. Heinrich Wienhaus und Hermann Sorge: Die Hydrierung der Brenzschleimsäure.

[Aus dem Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 28. Mai 1913.)

Nur in wenigen Fällen ist es gelungen, mit nascierendem Wasserstoff den Furan- in den Tetrahydrofuran-Ring überzuführen. Im Falle der Furan-dicarbonsäure-(2.5) (Dehydroschleimsäure) ergibt die Reduktion mit Natriumamalgam zwei stereoisomere Dihydro-furan-dicarbonsäuren-(2.5); erst nach einer durch längeres