

darzustellen«, so ist nur zu bedauern, daß von ihm derartige angeblich leicht aufzustellende Formeln nicht aufgestellt worden sind. Denn alsdann würde an ihnen sicher nachgewiesen werden, daß sie im Grunde nichts anders als mehr oder minder unübersichtliche und willkürliche Umformungen unserer üblichen Struktur- und Stereoformeln sein können. In diesem Sinne ist es unmöglich, auch die Chromoisomerie durch die Valenzelektronen-Theorie zu erklären <sup>1)</sup>.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei endlich noch bemerkt, daß natürlich auch nach meiner Ansicht die zahlreichen kontinuierlichen Änderungen der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in den Phenolaldehyden sich mit der Valenzelektronen-Theorie mehr oder minder befriedigend erklären lassen. Allein die Veranschaulichung dieser Betrachtungen führt auch hier zu sehr komplizierten Formeln; und so ist denn auch dasselbe Problem von Staudinger <sup>2)</sup> fast gleichzeitig mit Hilfe von Thieles Theorie der Partialvalenzen mindestens einfacher und anschaulicher behandelt worden als von Pauly.

So hat sich auch O. N. Witt <sup>3)</sup> in einer seiner letzten Arbeiten »über Umlagerungen in der Gruppe der Aceto-naphthole« zur Erklärung des Farbenwechsels (farblos  $\rightleftharpoons$  gelb) beim *o*-Acetonaphthol, also bei einem den Phenolaldehyden nächst verwandten Phenolketon, meiner Theorie der Umlagerung und nicht den Theorien des Hrn. Pauly angeschlossen.

#### 167. A. Hantzsch: Bemerkung zur Chromoisomerie der Acridoniumsalze.

(Eingegangen am 22. Juli 1915.)

Pyridin-, Chinolin- und Acridin-Salze treten nach meinen Untersuchungen in mindestens zwei Chromoisomeren und die besonders genau untersuchten Phenylacridinsalze vielleicht sogar in 3 Chromoisomeren auf, die die Bildung polychromer Mischsalze hervorrufen können.

Demgegenüber hat Hr. F. Kehrman wiederholt die »sogenannte Chromoisomerie« der Acridoniumsalze angezweifelt und die Farbverschiedenheit ihrer Salze wenigstens teilweise auf die Bildung

<sup>1)</sup> Ähnlich kompliziert und willkürlich ist z. B. auch Paulys »Erklärung«, warum von zwei Homologen wie Dimethyl- und Diäthyl-indandion das letztere außerordentlich viel indifferentere ist als das erstere.

<sup>2)</sup> A. 384, 38.

<sup>3)</sup> B. 47, 2220 [1914].

sogen. *meri*-chinoider Salze zurückführen wollen — allerdings lediglich auf Grund seiner Versuche über *meri*-chinoide Phenazoniumsalze, also ohne, wie zu verlangen wäre, die obigen Behauptungen an den Acridoniumsalzen experimentell zu stützen. Da seit seiner Erklärung, diese Frage in Angriff nehmen zu wollen<sup>1)</sup>, fast zwei Jahre verstrichen sind, seien im Folgenden die schon längst von meinem Privatassistenten Hrn. Dr. A. Schwiete ausgeführten einfachen Versuche mitgeteilt, nach denen die Acridoniumsalze auch unter den günstigsten Bedingungen keine *meri*-chinoiden Salze erzeugen und insbesondere alle von mir untersuchten polychromen Formen wahre Chromoisomere sind, die nicht einmal spurenweise durch *meri*-chinoide Salze verunreinigt sein können.

Acridoniumsalze verhalten sich gegenüber Reduktionsmitteln ganz anders als Phenazoniumsalze; denn sie werden entweder gar nicht oder anderenfalls sogleich total zu den fast farblosen Dihydroderivaten reduziert, bilden also nicht, wie die Methylphenazoniumsalze als Zwischenprodukte viel intensiver farbige (grüne) *meri*-chinoide Salze. Während also schwächere Reduktionsmittel wie schweflige Säure, Jodwasserstoff und Zinnchlorür aus den gelben Lösungen der Methylphenazoniumsalze durch Addition von 2 H-Atomen an 2 Mol. Salz die tiefgrünen Lösungen der *meri*-chinoiden Salze erzeugen, bleiben die gleichfalls gelben Lösungen aller Methyl-phenyl-acridoniumsalze unter gleichen Bedingungen gelb; durch stärkere Reduktionsmittel wie Natrium-Amalgam in saurer Lösung oder Zink und Salzsäure liefern sie, wieder ohne Auftreten einer intensiveren Zwischenfarbe, direkt die schwach gelbliche Dihydrobase bezw. deren Salze.

Daß die dunklerfarbigen Formen der Phenylacridoniumsalze etwa schon bei ihrer Darstellung partiell zu *meri*-chinoiden Salzen reduziert worden sein könnten, ist in fast allen Fällen ausgeschlossen; so krystallisiert z. B. das aus den Komponenten entstehende saure Sulfat des Phenylacridins in den beiden chromoisomeren — roten und grünen — Formen aus Alkohol stets zusammen aus, ohne daß sich das grüne Salz, wie die *meri*-chinoiden Salze, an der Luft oxydiert. Auch gibt das grüne Salz dieselben gelben Lösungen wie das rote Sulfat, ist also dem letzteren chromoisomer<sup>1)</sup>. Das einzige Salz, das wegen seiner Dar-

<sup>1)</sup> B. 46, 2820 [1913].

<sup>1)</sup> Zu berichtigen ist nur nach einer von Dr. O. Pauli ausgeführten krystallographischen Untersuchung dieser Sulfate (Dissertation, Leipzig 1912), daß der aus beiden Salzen an der Luft allmählich entstehende gelbe Beschlag, der stets nur in sehr kleiner Menge entsteht und als ein gelbes Sulfat angesprochen wurde, freies Phenylacridin ist, das durch Luftfeuchtigkeit oder Ammoniak aus dem hydrolysierbaren Sulfat regeneriert worden war.

stellung aus Methyl-phenyl-acridon und schwefliger Säure und wegen der dunkelgrünen Farbe seiner aus wäßriger Lösung entstehenden Krystalle vielleicht ein *meri*-chinoides Salz hätte sein können, ist das Sulfit. Allein auch seine wäßrige Lösung ist von derselben gelben Farbe wie die der übrigen Salze und von derselben Luftbeständigkeit, natürlich abgesehen von seiner langsamen Oxydation zu Sulfat.

Aber auch umgekehrt, nämlich durch Oxydation von Hydroacridinen entstehen unter denselben Bedingungen, unter denen Hydrophenazin und *p*-Aminodimethylanilin nach Piccard und Willstätter zuerst die dunkelfarbigten *meri*-chinoiden Salze erzeugen, ohne Bildung andersfarbiger Zwischenprodukte direkt die *holo*-chinoiden, in Lösung gelben Phenylacridinsalze. So liefert die gelbstichige Alkohol- und Eisessiglösung des Phenyl-hydroacridins auch durch Zusatz unzureichender Mengen von Brom nur das intensiv gelbe Phenyl-acridoniumbromid. Und endlich erhält man auch durch Mischen gleicher Mole von Phenylacridin und Hydrophenylacridin in alkoholischer Lösung weder beim Stehen an der Luft noch nach Zusatz von Säuren eine dunklere Farbe, die die additive Bildung einer *meri*-chinoiden Verbindung angezeigt haben würde. *Meri*-chinoide Acridoniumsalze bestehen also nicht; Hr. F. Kehrman hat danach die Chromoisomerie der Acridoniumsalze ohne jeden Grund angezweifelt.

### 163. A. Hantzsch: Über die Konstitution der Salze aus Benzyliden-anilinen.

(Eingegangen am 22. Juli 1915.)

Daß die Additionsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren an Schiffsche Basen echte Salze sind, daß also z. B. das Benzyliden-

anilin-Hydrochlorid der Formel  $C_6H_5 \cdot CH=N \begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown H \\ Cl \end{array}$  oder richtiger

nach A. Werner der Formel  $C_6H_5 \cdot CH=N \begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown H \\ HCl \end{array}$  entspricht, ist bis vor kurzem allgemein als selbstverständlich angenommen worden. Einige dieser Salze verhalten sich allerdings gegenüber Sodalösung, wie O. Schwab und ich<sup>1)</sup> fanden, abnorm: sie regenerieren alsdann nicht die ursprünglichen Benzyliden-aniline, sondern liefern die 1 Mol.

<sup>1)</sup> B. 34, 830 [1901].