

(C₁₂H₈)_n. Ber. C 94.74, H 5.26.
Gef. • 94.40, 94.34, • 5.31, 5.30.

Die Analyse deutet darauf hin, daß auch das zweite Reaktionsprodukt ebenfalls ein Acenaphthylen-Polymeres vorstellt. Das Molekulargewicht wurde mittels der ebullioskopischen und kryoskopischen Methode bestimmt:

- I. 1.0797 g Subst. in 17.05 g Nitrobenzol: 0.420° Siedepunktserhöhung.
II. 0.3086 g » » 42.70 g Bromoform: 0.140° Gefrierpunktserniedrigung.
III. 0.3035 g » » 38.58 g » : 0.145° »

Mol.-Gew. Ber. (C₁₂H₈)₅: 760. Gef. I. 755, II. 738, III. 776.

Nach diesen Ergebnissen wäre nun das von uns erhaltene Polymerisationsprodukt als ein Penta-acenaphthylen, C₆₀H₄₀ zu betrachten. Mit Rücksicht aber darauf, daß die betreffende amorphe Substanz sich nur durch Ausfällen, keinesfalls durch freiwilliges Ausscheiden aus den Lösungen, reinigen läßt und daß somit keine Garantie ihrer absoluten Homogenität¹⁾ vorliegt, sind die angeführten Zahlen nur schätzungsweise und zwecks approximativer Beurteilung der Molekulargröße des Kohlenwasserstoffs in Betracht zu ziehen. Dadurch steht es jedenfalls fest, daß das besprochene Polymerisationsprodukt einen von dem Polyacenaphthylen ganz verschiedenen Kohlenwasserstoff und zwar ein in struktureller Hinsicht viel weniger kompliziertes Molekulargebilde vorstellt.

Wir behalten uns vor, die hier besprochene Reaktion noch eingehender und zwar im Zusammenhang mit den anderen von dem einen von uns aufgedeckten Umwandlungen des Acenaphthylens zu studieren.

Krakau, II. Chemisches Institut der Universität.

228. F. Kehrman: Nachträge zu zwei früheren Veröffentlichungen.

(Eingegangen am 16. Oktober 1915.)

I. In der Mitteilung »Über Oxonium-Basen, welche den Charakter von Alkalien besitzen«²⁾, konnten die von Frl. M. Lada ausgeführten und notierten Analysen des Trimethyl-fluorescein-bicarbonats nicht angeführt werden, weil der damalige Aufenthalt dieses Mitarbeiters nicht

¹⁾ Die von uns vielfach gereinigte Substanz zeigte stets in verdünnter Lösung eine deutliche violett-blaue Fluoreszenz; diese Erscheinung stammt nun wahrscheinlich von den noch trotz sorgfältiger Reinigung anhaftenden Spuren Biacenaphthyliden.

²⁾ F. Kehrman und Adolf Bohn, B. 47, 3052 [1914].

bekannt war. Inzwischen konnte mir Frl. Lada, welche sich in Warschau befand, die betreffenden Zahlen übermitteln. Es wurden erhalten:

- I. 0.207 g Dimethoxy-fluoran und 0.0260 g CO_2 ,
 II. 0.3371 » » » 0.0451 » CO_2 .

Hieraus berechnet sich das Molekularverhältnis:

- I. Fluoran: $\text{CO}_2 = 1 : 1.03$,
 II. » $\text{CO}_2 = 1 : 1.09$,

wodurch das Vorliegen von Bicarbonat bewiesen wird. In betreff der Eigenschaften dieses Körpers und der angewandten Methode verweisen wir auf die zitierte Veröffentlichung Seite 3056.

II. In der Mitteilung »Über die Jodide des Methyl-phenazoniums«¹⁾ ist am Schlusse gesagt, daß, wenn unsere Auffassung des grünen Perjodids des Methyl-phenazoniums als eines halbchinoiden Perjodids richtig sei, man es aus dem halbchinoiden, grünen Jodid der folgenden Formel durch Addition von molekularem Jod entsprechend der Gleichung $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{J} + \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{J} + \text{J}_2 = \text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{J}_4$ sollte erhalten können. Wie unsere Versuche ergeben haben, ist dieses wirklich der Fall.

Molekulare Mengen halbchinoiden Jodids und Jods wurden zusammen in der eben hinreichenden Menge siedenden Alkohols aufgelöst und die Lösung dann abgekühlt. Der schnell entstandene Niederschlag feiner, dunkelgrüner Nadelchen wurde einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, getrocknet und analysiert.



Auch in den Eigenschaften, wie Farbe, Löslichkeit, Krystallform usw., zeigte sich völlige Übereinstimmung.

Wir hatten ferner ganz am Ende der zitierten Abhandlung geäußert, daß es, im Hinblick auf die nunmehr in der Azonium-Reihe festgestellten Tatsachen, nun immer wahrscheinlicher werde, daß auch in der Acridin-Reihe ähnliche Verhältnisse eine Rolle spielen könnten, und Versuche in dieser Richtung in Aussicht gestellt.

Leider ist der eine von uns, Danecki, durch den Ausbruch des Krieges für längere Zeit, vielleicht für immer, an der Fortsetzung seiner Studien verhindert worden, nachdem er bereits einige interessante neue Beobachtungen hatte machen können.

Hr. A. Hantzsch²⁾ hat nun kürzlich seinerseits die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Salze der Acridin-Reihe studiert und die Bildung teilchinoider Salze hier nicht beobachten können. Er schließt

¹⁾ F. Kehrmann und A. Danecki, B. 47, 279 [1914].

²⁾ B. 48, 1338 [1915].

darán die Bemerkung, es gehe aus seinen Versuchen hervor, daß wir die Existenz chromoisomerer Acridin-Salze ohne Grund angezweifelt hätten.

Dieser Auffassung müssen wir widersprechen.

Die Ähnlichkeit der farbigen Jodide und Sulfite der einfachen Azonium- und Acridin-Derivate ist bisweilen so groß, daß Hr. Hantzsch¹⁾ vor einiger Zeit den Beweis geliefert zu haben glaubte, daß die farbigen Jodide des Methyl-phenazoniums einen Fall von Chromoisomerie darstellten, und daß es unserer gemeinsamen, eingehenden Untersuchung dieser Jodide bedurft hat, um ihn von seinem Irrtum, den er jetzt, allerdings nicht direkt, zugibt, zu überzeugen.

Da sich also Hr. Hantzsch erwiesenermaßen mit seiner Annahme von Chromoisomerie bei den Jodiden des Methyl-phenazoniums getäuscht hat, so konnte und kann schon deswegen, eben mit Rücksicht auf die Ähnlichkeit der Erscheinungen bei beiden Verbindungsreihen, ein ähnlicher Irrtum²⁾ seinerseits bei den Acridin-Salzen a priori nicht als undenkbar angesehen werden.

Wie es in Wirklichkeit mit der Chromoisomerie gewisser Acridin-Salze bestellt ist, darüber werden wir nach Abschluß unserer diesbezüglichen Versuche hoffentlich Gelegenheit haben, zu berichten.

Lausanne, 4. Oktober 1915. Org. Laborat. der Universität.

229. F. Kehrman: Konstitution und Farbe. IV³⁾:

Über die Farbe der Azokörper und ihrer Salze.

(Eingegangen am 16. Oktober 1915.)

Die optische Untersuchung der farbigen Salze der Azine und Azoniumbasen hat ergeben, daß jedes Stickstoffatom des Moleküls, gleichgültig, ob es dem Azinring oder substituierenden Aminogruppen angehört, bei der Salzbildung einen ganz bestimmten, genau kontrollierbaren Einfluß auf die Farbe ausübt.

Insbesondere bestätigt sich durchweg die Regel, daß, wenn Salzbildung durch Addition am Chromophor stattfindet, eine Farbvertiefung

¹⁾ B. 46, 1925 [1913].

²⁾ Von den drei, früher von Hantzsch beschriebenen, chromoisomeren Sulfaten des Phenyl-acridins ist inzwischen eines bereits vom Autor selbst als nicht existierend erkannt worden. B. 48, 1339 [1915] unten.

³⁾ Vergl. B. 41, 2340, 3396 [1908]; 46, 3036 [1913].