

49. A. Hantzsch: Über *meri-chinoide* Salze.

(Eingegangen am 22. Januar 1916.)

Die vorliegende Arbeit hat ihren Ausgangspunkt von einem vielfach diskutierten, aus den meist orangegelben Methyl-phenazoniumsalzen entstehenden grünen Jodid genommen. Dasselbe ist von Hrn. F. Kehrmann — aber erst, wie sogleich gezeigt werden wird, unter wesentlicher Berichtigung seiner ersten Angaben — kürzlich¹⁾ als ein *meri-chinoide* Trijodid erwiesen worden, was durch die vorliegenden, schon vorher (im August 1915) abgeschlossenen Versuche bestätigt worden ist. Warum ich dieses Salz lange Zeit für ein Chromoisomeres des gewöhnlichen braunroten Jodids gehalten habe, muß zunächst aus Anlaß der unten zitierten, aber in ihrem wesentlichsten Punkte gleichfalls zu berichtigenden Äußerungen Kehrmanns erläutert werden.

Nach seiner ersten Mitteilung²⁾ sollte dieses grüne Jodid aus wässrigen Lösungen des methylschwefelsauren Methylphenazoniums durch Jodkalium ausfallen, praktisch denselben Jodgehalt wie Methylphenazoniumjodid, $C_{13}H_{11}N_2J$, besitzen, der rund dreimal so großen Molekularformel $C_{39}H_{35}N_6J_3$ entsprechen, und danach eine chinhydron-artige Verbindung von 1 Mol. Methyl-phenazoniumtrijodid $C_{13}H_{11}N_2J_3$ mit 2 Mol. Methyl-hydrophenazin $C_{13}H_{12}N$ sein.

Von der Richtigkeit dieser Angaben und namentlich der grundlegenden Analyse Kehrmanns ausgehend, habe ich die Unrichtigkeit dieser chinhydron-artigen Formel für das nach Kehrmanns Vorschrift dargestellte Salz erwiesen³⁾ und es wegen seines leichten und glatten Überganges in normale *holo-chinoide* Methyl-phenazoniumsalze nur für ein Chromoisomeres des normalen Jodids halten können. Erst nach einem Jahre⁴⁾ berichtet Hr. Kehrmann seine ersten Angaben in dem wesentlichsten Punkte: Danach enthält das schwarzgrüne Jodid nicht, wie Methyl-phenazoniumjodid, nur 39.5 %, sondern rund 53.5 %, also 14 % mehr Jod, besitzt also gar nicht die ihm von Kehrmann zuerst zugeschriebene, sondern die folgende Formel $C_{26}H_{24}N_4J_4 = C_{13}H_{11}N_2J_3 + C_{13}H_{13}N_2J$ (+ 2 H_2O oder 1 C_2H_5OH). Hr. Kehrmann berichtet ferner gleichzeitig, daß sich dieses Salz in reinem Zustand nur in saurer Lösung, also nicht durch die Wirkung von Jodkalium, sondern von Jodwasserstoff bildet, und daß in neutraler Lösung das braunrote normale Methyl-phenazoniumjodid entsteht; er hat damit also erst jetzt richtiggestellt, daß das von ihm zuerst als *meri-chinoide* Trijodid

¹⁾ B. 47, 282 [1914].

²⁾ B. 46, 344 [1913].

³⁾ B. 46, 682, 1925 und 3588 [1913].

⁴⁾ B. 47, 280 [1914].

angesehene Salz »zum größeren Teil aus dem rotbraunen (normalen) Methyl-phenazoniumjodid bestanden hat, dem nur etwas grünes beigemengt war« — und daß derartig verunreinigte Salze aus schwach sauren Lösungen gefällt werden, wie sie sich aus dem methylschwefelsauren Salz leicht bilden; lauter tatsächliche Berichtigungen, die inzwischen auch von mir festgestellt worden waren. Da aber meine ersten Versuche naturgemäß von dem Salze ausgingen, das nach Kehrmanns wörtlicher Angabe¹⁾ »die Zusammensetzung eines normalen Jodids ergab« also nur durch analytisch nicht nachweisbare Mengen von *meri*-chinoidem Salz verunreinigt war, so mußte es sich dementsprechend auch bei allen Umwandlungen fast genau wie das normale Jodid verhalten und deshalb von mir nicht für ein *meri*-chinoides Salz, sondern für ein Chromoisomeres gehalten werden. Wenn also Hr. Kehrmann neuerdings²⁾ unter Sperrdruck hervorhebt, »daß es seiner eingehenden Untersuchung dieser Jodide bedurft habe, um Hantzsch von seinem Irrtum zu überzeugen«, so ist hierbei das Wesentlichste nicht erwähnt worden: daß ich zu der Annahme von Chromoisomerie nur dadurch geführt worden bin, daß ich Kehrmanns zahlreiche unrichtige Angaben in gutem Glauben für richtig gehalten habe³⁾.

Dieser Irrtum Kehrmanns hat natürlich auch mir den Anlaß zu einer eingehenden Untersuchung gegeben, durch deren hier mitgeteilte Ergebnisse die Angaben des Hrn. Kehrmann noch wesentlich ergänzt werden.

Der deutlichste Nachweis der grünen Methylphenazoniumsalze als *meri*-chinoider Verbindungen ist von mir dadurch erbracht worden, daß sie aus dem bisher noch unbekannten Methyl-dibydrophenazin

¹⁾ B. 46, 344, [1913]. ²⁾ B. 48, 1933 [1915].

³⁾ Wenn Hr. Kehrmann im Anschluß daran ferner beanstandet, daß ich diesen Irrtum »nicht direkt zugegeben« habe, so ist dies nur im Interesse des Hrn. Kehrmann deshalb bisher nicht geschehen, weil mit dieser Erklärung natürlich auch die nunmehr allerdings nötig gewordene obige Darlegung des Sachverhaltes verbunden werden mußte. Übrigens hat Hr. Kehrmann einen viel wesentlicheren Irrtum in einer Diskussion zwischen ihm und mir, aber nicht aus ähnlichem Grunde, auch nicht direkt zugegeben: denn er hat neuerdings (B. 47, 1889 [1914]) für zahlreiche Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe wieder die alten *para*-chinoiden Ammonium-Formeln mit der Gruppe $=\langle \text{---} \rangle = \text{NR}_2\text{X}$

angenommen, dabei aber nicht erwähnt, daß er sich damit zu meiner von jener vertretenen (B. 38, 153 [1905]; 39, 1365 [1906]) Auffassung bekehrt, die von ihm früher (B. 38, 2577, 2559 [1905]) als »irrtümlich« bezeichnet wurde. Irrtümlich war also vielmehr seine Auffassung aller dieser Farbstoffe als Oxonium- und Thioniumsalze, die er so bestimmt ausgeprochen hatte, daß sie bekanntlich inzwischen in viele Lehrbücher übergegangen ist.

durch 1 Mol. Halogen entstehen und sich durch ein zweites Molekül quantitativ zu den gewöhnlichen Methyl-phenazoniumsalzen oxydieren lassen.



Diese farblose Komponente der sogenannten *meri*-chinoiden Methylphenazoniumsalze entsteht aus den orangegelben Methylphenazoniumsalzen und natürlich auch aus den grünen Salzen durch energische Reduktion mit Zinkstaub in saurer Lösung, während die orangegelben Salze nach Kehrmann durch Zinnchlorür, aber auch durch schweflige Säure nur bis zu den *meri*-chinoiden Salzen reduziert werden.

3 g Methylphenazoniumsalz (am besten das bei der Synthese direkt erhaltene methylschwefelsaure Salz) wird mit 12 g Zinkstaub und überschüssiger verdünnter Salzsäure digeriert, wobei die Reaktion zweckmäßig durch einige Tropfen Platinchloridlösung beschleunigt wird; die Lösung wird zuerst durch das gebildete *meri*-chinoiden Salz grün und scheidet dann unter Entfärbung das Methylhydrophenazin ab. Seine Reindarstellung gelingt aber wegen der Leichtigkeit, mit der es sich oxydiert, nur bei völligem Luftabschluß, und zwar in einem besonders hierfür konstruierten Apparate in einem Strom von trockenem Kohlendioxyd: in diesem wurde die in einem Scheidetrichter befindliche, durch Zinkstaub entfärbte Masse mit reinem Benzol ausgeschüttelt, der Extrakt in einen Filterapparat übergedrückt, dann in einen Kolben einlaufen gelassen und durch Abdestillation der Hauptmenge des Benzols konzentriert. Aus diesem Rückstand schied sich, meist erst nach Zusatz von Ligroin, das reine Methyldihydrophenazin in sammetweichen weißen Nadelchen ab, das rasch filtriert, mit Ligroin ausgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali oder Chlorcalcium getrocknet und aufbewahrt werden muß. Die von Dr. H. Weil-München ausgeführte Mikroanalyse ergab:

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 79.6, H 6.1, N 14.3.
Gef. » 78.9, » 6.3, » 14.9.

Methylhydrophenazin schmilzt scharf bei 164°, aber nur in einer luftfreien (CO_2 -) Atmosphäre. Bei der üblichen Schmelzpunktsbestimmung bräunt es sich schon gegen 130° und verflüssigt sich bald darauf. An der Luft färbt es sich graugrün, in etwas saurer Atmosphäre grün. Es ist farblos löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin; seine Lösungen in neutralen Medien färben sich an der Luft schnell rot. Die Salze sind auch farblos; so wird z. B. aus ätherischer Lösung durch Salzsäuregas das farblose Hydro-

chlorid gefällt; dagegen löst es sich wie das nicht methylierte Dihydrophenazin in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Die farblosen Salze färben sich aber an der Luft, namentlich in wäßriger oder alkoholischer Lösung, rasch grün, werden also zunächst zu den *meri*-chinoiden Salzen oxydiert. Ferner werden 2 Mol. Methylhydrophenazin durch Addition von 1 Mol. Jod oder Brom glatt in die grünen Salze verwandelt, entsprechend der Gleichung:



So färbt sich die ätherische oder benzolische Lösung von Methylhydrophenazin durch Zusatz von Jod oder Brom in Chloroformlösung sofort grün und scheidet dann ebenso rasch die grünen festen Salze aus; durch Anwendung berechneter Mengen Jod erhält man quantitativ das grüne *meri*-chinoide Jodid; es war mit dem inzwischen von Kehrmann beschriebenen Salze identisch.

Analog entsteht durch langsamen Zusatz von genau 1 Mol. Brom bei fortwährendem Schütteln das bisher noch nicht dargestellte grüne *meri*-chinoide Bromid, $C_{26}H_{24}N_4Br_2$, das nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Exsiccator sofort rein war.

Ber. Br 29.2. Gef. Br 29.0, 29.9¹⁾.

Löst sich in Wasser, Alkohol und Chloroform leichter als das Jodid.

Der bisher noch nicht gelieferte exakte Nachweis, daß diese auch in Lösung grünen Salze als *meri*-chinoide Formen durch ein zweites Molekül Brom oder Jod glatt in die mit gelber Farbe gelösten *holo*-chinoiden Salze übergehen, ließ sich wegen der Schwerlöslichkeit des Jodids und seiner Neigung, bei Abwesenheit von Wasser das Trijodid zu bilden, am besten beim Bromid erbringen, aber wegen der langsam Autoxydation in Lösung scharf nur unter folgenden Bedingungen: Grünes Bromid wurde durch Eintragen und Umschütteln in heißem luftfreien Alkohol schnell gelöst, mit frisch ausgekochtem Wasser versetzt und dann mit Jodlösung bis zur Gelbfärbung titriert, wobei sich der Farbenumschlag (grün in gelb) genügend deutlich erkennen ließ.

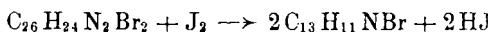
0.0699 g Bromid verbrauchten 12.2 ccm I_{50} Jodlösung.

Noch schärfer war der Farbenumschlag, als das Bromid in Chloroformlösung zuerst mit Wasser, und dann mit etwas überschüssiger Jodlösung versetzt wurde, worauf nach gutem Umschütteln das alsdann

¹⁾ Alle Halogenbestimmungen von Phenazinderivaten werden zweckmäßig im Bombenrohr ausgeführt, da bei Ausfällung des Halogens durch wäßrige Silbernitratlösung mit dem Halogensilber bisweilen kleine Mengen von Phenazin-Doppelsalzen ausfallen und dann etwas zu hohe Halogenwerte ergeben.

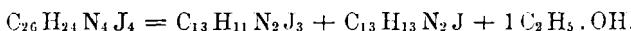
noch vorhandene freie Jod mit Stärke und Thiosulfat zurücktitriert wurde.

0.0699 g Bromid verbrauchten 12.3 ccm n_{50} Jodlösung, während nach der Gleichung:



12.5 ccm Jodlösung hätten verbraucht werden sollen.

Diese Oxydation des *meri*-chinoiden Salzes durch Jod zum *holo*-chinoiden Salz erfolgt aber glatt nur bei Anwesenheit von Wasser; aus alkoholischer Lösung des Jodids erhält man, wie Hr. Kehrmann kürzlich auch fand¹⁾, durch Jod das schwarzgrüne *meri*-chinoiden Trijodid:

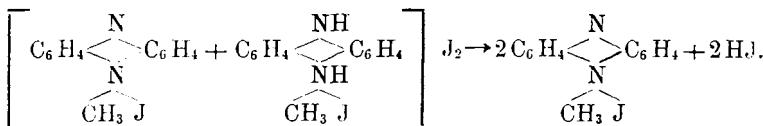


Ber. J 53.7. Gef. J 53.5, 53.6, 54.0, 53.6.

Dieses Trijodid wird nun zwar auch aus der wäßrigen Lösung der *holo*-chinoiden Methylphenazoniumsalze durch Jodwasserstoff oder durch angesäuerte Jodkaliumlösung¹⁾ als Dihydrat gefällt,

Ber. J 54.3. Gef. J 54.3, 54.9,

und läßt sich nach Kehrmann aus Alkohol umkrystallisieren, wird aber durch Wasser vollständig in *holo*-chinoides Jodid und Jodwasserstoff verwandelt, indem die zwei angelagerten Jodatome die zwei Wasserstoffatome des Methyl-hydrophenazin-Salzes oxydieren.



Man erkennt dies schon daran, daß das grüne Salz sich in Wasser zwar schwer, aber mit rein gelber Farbe löst; noch deutlicher dadurch, daß seine grüne alkoholische Lösung beim Versetzen mit ausgekochtem (sauerstofffreiem) Wasser sofort gelb wird und beim Eindunsten das braunrote *holo*-chinide Jodid ergibt.

Diese wäßrige Lösung reagiert natürlich wegen des entstandenen Jodwasserstoffs stark sauer; was nur deshalb erwähnt werde, weil das aus fast neutralen Lösungen des methylschwefelsauren Methylphenazoniums durch Jodkalium gefällte Salz, das nach Kehrmanns Analyse fast denselben Jodgehalt besaß, wie das *holo*-chinide Jodid, also nur durch Spuren des *meri*-chinoiden Trijodids grün gefärbt sein konnte, natürlich in wäßriger Lösung, bezw. beim Schütteln mit Silbernitrat keine merklich saure Reaktion zeigen konnte. Wenn also Hr. Kehrmann²⁾ bemerkte, daß ich den Vorgang »nicht richtig ge-

¹⁾ B. 48, 1932 [1915]. ²⁾ B. 47, 283 [1914].

deutet« hätte, so liegt das wieder nur daran, daß ich Hrn. Kehrmanns unrichtige Angaben über die Zusammensetzung des Salzes für richtig gehalten habe¹⁾.

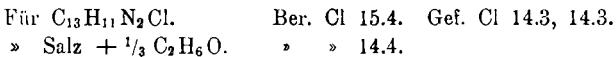
Eigenartig sind die folgenden Beobachtungen über die Bildung *meri-chinoider* Salze aus *holo-chinoiden* Salzen bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln, die sich dem Auge sehr deutlich durch den Farbenumschlag gelb→grün zu erkennen gibt.

So wirkt ähnlich der Jodwasserstoffsäure, die das Kehrmannsche Trijodid erzeugt, auch Chlorwasserstoffsäure auf Methylphenazoniumchlorid; nur bildet letztere, wie zu erwarten, kein Trichlorid, sondern zerstört durch das im Sinne der Gleichung:



freiwerdende Chlor gewisse Mengen dieses Salzes. Das noch nicht beschriebene *holo-chinoide* Methyl-phenazoniumchlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$, wird aus der wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Jodids durch Digerieren mit Chlorsilber beim Abdunsten in kleinen Krystallen gewonnen, die meist durch etwas *meri-chinoides* Chlorid grünlich angefärbt sind und dann erst aus alkoholischer Lösung durch Äther hellorange ausgefällt werden.

Nach den mit zwei Proben von verschiedener Darstellung ausgeführten Chlorbestimmungen enthält das Salz etwa 1 % weniger Chlor, als der obigen Formel entspricht; vielleicht bindet es $\frac{1}{3}$ Mol. Alkohol.



Leitet man nun in die gelbe, konzentrierte, alkoholische Lösung dieses *holo-chinoiden* Salzes trocknes Salzsäuregas ein, so färbt sie sich allmählich grün und scheidet, wenn der Alkohol mit Säure gesättigt ist, meist schon beim Stehen kleine tiefgrüne Krystalle ab; dieselben bestehen aus *salzaurem meri-chinoiden* Chlorid, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2$, HCl . Dasselbe Salz kann auch noch aus dem Filtrat durch Zusatz von mit Salzsäure gesättigtem Äther ausgefällt werden.



Das addierte Salzsäuremol ist sehr locker gebunden, weshalb auch die obigen Analysen zweier gesondert hergestellten Proben nicht gut stimmen. Über Natronkalk verwandelt es sich in das neutrale *meri-chinoide* Chlorid, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2$.

¹⁾ Nicht richtig gedeutet hatte aber Hr. Kehrmann damals die Bildung dieses Salzes durch die reduzierende Wirkung von Jodkalium. Mein Einspruch hiergegen war durchaus berechtigt; denn das Salz entsteht nur durch die reduzierende Wirkung von Jodwasserstoff.

Gewichtsverlust von 1 Mol. HCl. Ber. HCl 7.0. Gef. HCl 6.8, 7.0.
 $C_{26}H_{24}N_4Cl_2$. Ber. Cl 15.4. Gef. Cl 14.8, 14.9, 15.2.

Das neutrale Salz besitzt dieselbe grüne Farbe, wie das saure Salz.

Noch auffallender als die Bildung des *meri*-chinoiden Methylphenazoniumchlorids aus den *holo*-chinoiden Salzen durch Chlorwasserstoff ist es, daß das *holo*-chinoide Chlorid, Bromid und methylschwefelsaure Salz — nicht aber das Jodid und das Perchlorat — beim Erhitzen auf etwas über 100° wenigstens partiell die entsprechenden *meri*-chinoiden Salze bilden, da sie hierbei intensiv grün werden und sich dann auch mit grüner Farbe lösen. Und am auffallendsten ist es schließlich, daß das gelbe Chlorid schon in Chloroformlösung das grüne *meri*-chinoide Chlorid erzeugt. Denn die anfangs gelbe Chloroformlösung dieses Salzes färbt sich schon beim Stehen langsam, rasch beim Sieden intensiv grün und liefert dann beim Eindunsten das *meri*-chinoide Chlorid in bisweilen zentimeterlangen grünen Nadeln. Diese unerwarteten Reaktionen schienen anfangs, namentlich so lange, als das grüne *meri*-chinoide Trijodid auf Grund der unrichtigen Analyse Kehrmanns noch für ein Chromoisomeres des roten Jodids gehalten wurde, auf eine Isomerisation der gelben Salze zu den grünen hinzuweisen; indes wurde später nachgewiesen, daß die so entstandenen grünen Salze stets durch Zersetzungprodukte verunreinigt waren, die den für die Bildung der *meri*-chinoiden Salze notwendigen Wasserstoff geliefert haben mußten. So wurden in der Mutterlauge auch Phenazin- und Aposafranon-ähnliche Zersetzungprodukte nachgewiesen.

Schließlich noch einige bisher unbekannte Eigenschaften dieser *meri*-chinoiden Salze, in Zusammenhang mit Versuchen zur Isolierung der freien *meri*-chinoiden Base.

Wie zu erwarten, konnte die freie Base aus den grünen *meri*-chinoiden Methylphenazoniumsalzen durch Kali nach Kehrmann¹⁾ ebenso wenig gewonnen werden, wie die Base aus den nicht methylierten Salzen nach Claus²⁾; es entstehen neben Phenazin stets undefinierte Zersetzung- und Oxydationsprodukte von sehr verschiedener Farbe. Dennoch ließ sich nachweisen, daß die Base der *meri*-chinoiden einfachen Phenazoniumsalze spontan in Phenazin und Hydrophenazin zerfällt, und daß die Base der *meri*-chinoiden Methylphenazoniumsalze sich in Methylphenazoniumsalz und Methyldihydrophenazin spaltet. Dieser Nachweis gelang auf Grund der Beobachtung, daß die molare Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen der grünen Salze bei steigender Verdünnung stark zunimmt, also auf starke Hydrolyse hinweist. Dementsprechend kann

¹⁾ B. 46, 346 [1913].

²⁾ A. 168, 15.

man die zerstörende Wirkung alkalischer Flüssigkeiten vermeiden und schon der rein wäßrigen Lösung der *meri-chinoïden* Salze durch Äther oder Benzol die hydrolytisch abgespaltenen Basen, und zwar bei öfters wiederholtem Ausschütteln fast vollständig entziehen. Denn alsdann entfärbte sich die grüne Lösung der gewöhnlichen, nicht methylierten Salze schließlich vollständig, und ergab als Rückstand der gelblichen Extrakte, namentlich bei Ausschuß von Sauerstoff mit Hilfe des oben erwähnten Apparates, ein gut trennbares Gemisch von gelbem Phenazin und farblosem Hydrophenazin; wodurch zugleich erwiesen ist, daß die den grünen Salzen entsprechende freie *meri-chinoïde* (*chinhydronehähnliche*) Base im Unterschiede zum Chinhydron auch im festen Zustande nicht besteht, sondern stets total in ihre Komponenten zerfällt.

Unter gleichen Bedingungen wird die grüne Lösung der *meri-chinoïden* Methylphenazoniumsalze schließlich rein gelb und hinterläßt dann *holo-chinoïdes* Salz, während aus dem Äther-Extrakt bei Luftabschluß Methylhydrophenazin gewonnen werden kann.

Durch all diese Versuche ist natürlich auch die völlige Verschiedenheit der *meri-chinoïden* Salze von den chromoisomeren Acridinsalzen bestätigt worden, deren Existenz noch neuerdings von mir über jeden Zweifel erhoben worden ist¹⁾.

Wenn daher Hr. Kehrmann am Schluß seiner hierauf bezüglichen Veröffentlichung²⁾ äußern zu dürfen glaubt, er werde »hoffentlich Gelegenheit haben, zu berichten, wie es mit der Chromoisomerie gewisser Acridinsalze bestellt ist«, so könnte diese seine Hoffnung nur den Zweck haben und günstigsten Falls das Ergebnis liefern, bei Nachprüfung meiner Versuche ganz untergeordnete und für die Chromoisomerie unwesentliche Unstimmigkeiten aufzuspüren; wobei die Wahrscheinlichkeit dieser Prognose dadurch charakterisiert wird, daß derartige Versuche von Hrn. Kehrmann schon vorher bereits dreimal³⁾ angekündigt worden sind, aber innerhalb fast dreier Jahre noch nicht ein einziges Mal ein Resultat zu verzeichnen hatten.

Wichtiger aber ist Folgendes: Hr. Kehrmann hat in dieser wissenschaftlichen Polemik wiederholt meine Versuche über die Chromoisomerie der Acridinsalze ohne irgend welche experimentelle Anhaltpunkte, also ohne Grund, angezweifelt und vor allem deren nicht anzutastendes Hauptergebnis ohne jede Berechtigung zu diskreditieren versucht; und auch nicht ohne Erfolg; denn das Referat des selbstverständlich objektiven Berichterstatters über die letzte Arbeit Kehrmanns⁴⁾ schließt mit dem Satze: »der Verfasser wendet sich gegen

¹⁾ B. 48, 1388 [1915].

²⁾ B. 48, 1935 [1915].

³⁾ B. 46, 344, 1220 [1913]; 48, 1933 [1915].

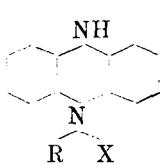
⁴⁾ C. 1916, I, 56.

die von Hantzsch ausgesprochene Chromoisomerie der Acridinsalze*, obgleich hiergegen Einwendungen überhaupt nicht gemacht werden können.

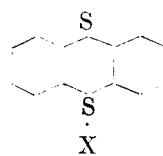
Ich begnüge mich damit, festzustellen, daß eine solche Art der Polemik glücklicherweise zu den seltensten Ausnahmen gehört.

Zur Konstitution der sogen. *meri-chinoiden* Salze.

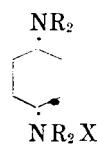
Die merkwürdigen chemischen Eigenschaften der *meri-chinoiden* Salze haben mich veranlaßt, gegenüber der Auffassung all dieser tief farbigen Derivate aus Phenazinen und Thiazinen sowie aus *p*-Diaminen und Thianthren¹⁾ als chinhydrone-ähnlicher molekularer Additionsprodukte eine andere Möglichkeit ihrer Konstitution zu erwägen und Versuche zu ihrer experimentellen Prüfung anzustellen. Denn die ziemlich allgemein angenommene additive Natur dieser Salze lässt doch manche ihrer Eigentümlichkeiten, vorläufig wenigstens noch unerklärt; so vor allem die hier besonders scharf nachgewiesene Tatsache, daß die den Salzen zugehörigen freien *meri-chinoiden* Basen, z. B. Phenazin-Hydrophenazin, im Gegensatz zum Chinhydrone nicht existieren, während umgekehrt die Salze in Lösung nicht wie Chinhydrone und alle derartigen Mol.-Additionsprodukte weitgehend in ihre Komponenten (gelbes *holo-chinoides* Salz und farbloses Dihydrosalz) zerfallen, da ihre Lösungen auch bei großer Verdünnung grün bleiben. Deshalb ist eine andere Auffassung all dieser sogen. *meri-chinoiden* Salze wenigstens diskutabel: Diese Salze könnten vielleicht überhaupt keine Additionsprodukte, sondern einheitliche, chemische, monomolare Verbindungen mit einem ungesättigten Stickstoff- oder Schwefelatom sein, dessen ungesättigter Zustand zugleich die intensive Farbe dieser Salze nach bekannten Analogien erklären würde — beispielsweise im Sinne folgender Formeln:



sogen. *meri-chinoide*
Phenazoniumsalze



sogen. Wurstersche
Thianthoniumsalze



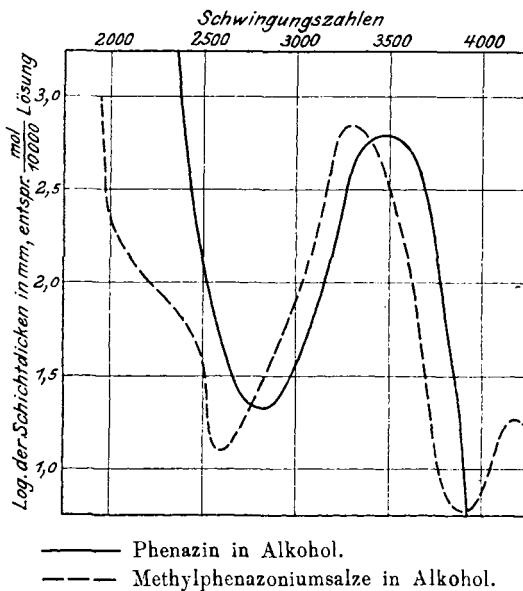
Salze

Zu Gunsten dieser Auffassung, wonach Chinhydrone und sogen. *meri-chinoiden* Salze nicht analoge Konstitution besitzen würden, spricht auch die Lichtabsorption dieser Stoffe: diese verändert sich nämlich beim

¹⁾ Fries und Engelbertz, A. 407, 194.

Übergange von *holo*-chinoiden Salzen in *meri*-chinoide in ganz anderem Sinne, als beim Übergang von Chinon in Chinhedron bzw. chinhedron-artige Additionsprodukte, während trotz der großen Strukturverschiedenheit zwischen Phenazoniumsalzen und Chinon doch erwartet werden sollte, daß sich die Absorption beider in demselben Sinne ändern würde, wenn auch die dunkler farbigen (grünen) Salze chinhedronartige Additionsprodukte wären. Tatsächlich wird aber gerade umgekehrt die Absorption einfacher beim Übergang von Chinon in seine Mol.-Additionsprodukte mit Phenolen, und komplizierter beim Übergang der gelben Phenazoniumsalze in die grünen Salze.

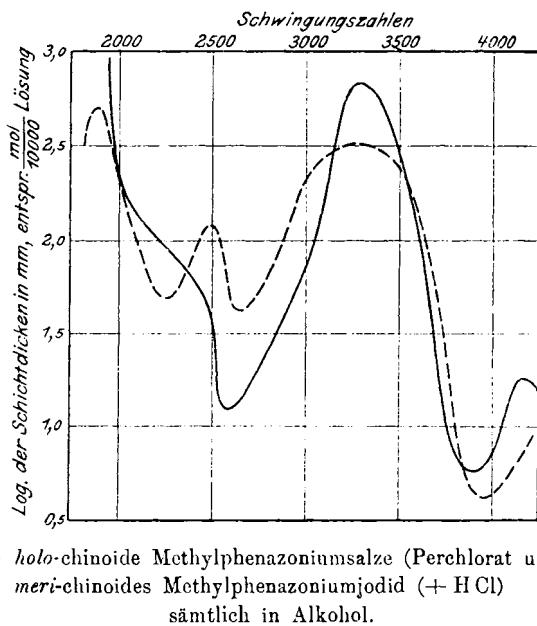
Tafel I.



Die gelben Methylphenazoniumsalze, die nach Tafel I wie zu erwarten dem Phenazin optisch recht ähnlich sind, zeigen gleich diesem im Ultraviolet nur ein einziges großes und im sichtbaren Spektralgebiet gar kein Band, sondern absorbieren darin nur allgemein. Die grünen Salze dagegen, deren Kurve auf Tafel II mit der der gelben Salze zusammengestellt ist, zeigen zwei Bänder und absorbieren vor allem im sichtbaren Spektralgebiet ganz anders: denn obgleich die Kurve mit dem Ultraviolet-Apparat nicht sehr weit nach dem Rot zu verfolgt werden konnte, zeigt sie doch das Auftreten eines weiteren Bandes bei etwa $1900 \mu\mu$ durch ihre scharfe Wendung nach

unten an; sie verläuft also von da ab gerade entgegengesetzt als die Kurve der gelben Salze, die von da ab gleichmäßig, und noch weiter als dies auf der Tafel dargestellt wird, nach oben verläuft. Ganz ähnlich absorbiert übrigens das grüne, gewöhnliche, d. i. nicht methylierte *meri*-chinoide Phenazoniumsalz; auch wurden die Spektren beider Salze durch Anwesenheit von Säure sowie während der kurzen Versuchszeit durch den Luftsauerstoff nicht wesentlich verändert.

Tafel II.



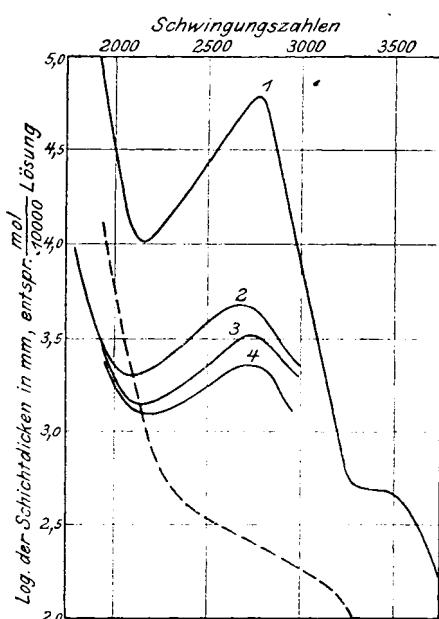
— *holo*-chinoide Methylphenazoniumsalze (Perchlorat und Jodid)
 - - - *meri*-chinoide Methylphenazoniumjodid (+ H Cl)
 sämtlich in Alkohol.

Ganz anders wird dagegen die Chinonkurve bei der Bildung chinhydrontartiger Additionsprodukte verändert. Nur muß man bei deren photographischer Aufnahme berücksichtigen, daß diese Additionsprodukte besonders in alkoholischen Lösungen partiell in ihre Komponenten zerfallen und daß dies gerade beim gewöhnlichen Chinhydrion in seinen nur sehr verdünnt herstellbaren Lösungen besonders weitgehend geschehen muß. So stellt auch die kürzlich von I. Lifschitz¹⁾ aufgenommene Photographie einer alkoholischen Chinhydronlösung nur die Absorption eines Gleichgewichts Chinhydron \rightleftharpoons Chinon + Hydrochinon dar; so entfernen sich auch diese Kurven nach meinen Versuchen

¹⁾ B. 48, 1734 [1915].

(s. Tafel III) um so mehr von der des Chinons, je mehr man in den zugehörigen Lösungen durch Vergrößerung der Konzentration des

Tafel III.



- Vollkurve 1. Chinon in Alkohol.
 » 2. $\frac{1}{100}$ -Chinon + 1n-Hydrochinon in Alkohol.
 » 3. $\frac{1}{100}$ -Chinon + 2n-Hydrochinon in Alkohol.
 » 4. $\frac{1}{100}$ -Chinon + 3n-Hydrochinon in Alkohol.

Strichkurve. Chinon in Phenol + etwas Chloroform.

Hydrochinons auch die des Chinhydrins vergrößert. Da man auf diese Weise aber wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse überhaupt keine optisch konstanten, also keine chinonfreien Lösungen darstellen kann, so wurde dafür die Absorption einer Lösung von Phenochinon, d. i. von Chinon in viel überschüssigem Phenol, das durch etwas Chloroform verflüssigt worden war, bestimmt, in der also praktisch alles Chinon in sein Phenol-Additionsprodukt übergegangen sein mußte. Die Absorption dieser braunstichig-rotgelben Lösung ist nun zwar, entsprechend ihrer dunkleren Farbe, auch stärker als die des Chinons, aber viel einfacher: denn das hochgelegene steile Chinonband ist ebenso wie der kleine tiefliegende Sprung verschwunden und hat einer

fast kontinierlichen Absorption Platz gemacht. Und da sich auch die Absorption des Gleichgewichts Chinhydrin \rightleftharpoons Chinon + Hydrochinon mit zunehmender Konzentration des Chinhydrins der Phenochinon-Absorption nähert, so wird auch Chinhydrin sicher einfacher absorbiert, als Chinon.

Jedenfalls besteht also zwischen den sog. meri-chinoiden Salzen und diesen Mol.-Additionsprodukten nicht die optische Ähnlichkeit, die durch den Augenschein vorgetäuscht worden ist, und die für die Auffassung der grünen Salze als analoger Mol.-Additionsprodukte zu sprechen schien. Das optische Verhalten spricht eher für ihre Auffassung als monomolare Verbindungen im Sinne der oben aufge-

stellten Formeln. Definitiv sollte diese Frage entschieden werden durch Molgewichts- und Leitfähigkeits-Bestimmungen an den Lösungen der sog. *meri*-chinoiden Salze, da sie alsdann das charakteristische und einfache Verhalten der als binäre Elektrolyte dissoziierenden Salze zeigen sollten. Leider konnten aber bisher trotz aller Bemühungen genügend genaue Resultate bei diesen beiden Bestimmungen mit den Lösungen der *meri*-chinoiden Methyl-phenazonium-Salze und auch der sog. Wursterschen Salze nicht erhalten werden; die zahlreichen Versuche wurden schon durch die geringe Löslichkeit dieser Salze sowie durch deren Hydrolyse bzw. Alkoholyse erschwert und scheiterten vor allem an ihrer Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff und ihrer Zersetzung in Lösung.

Vielleicht werden andere Forscher hierdurch angeregt, diese Frage mit Hilfe geeigneterer Versuchsstoffe zu lösen. Ich selbst werde mich ohne besonderen Anlaß nicht weiter mit *meri*-chinoiden Salzen beschäftigen, da der eingangs erwähnte eigentliche Zweck dieser Arbeit erreicht worden ist.

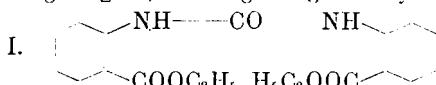
Diese Arbeit ist experimentell bereits im letzten Sommersemester gemeinsam mit meinem damaligen Privatassistenten Hrn. Dr. A. Schwiete vollendet worden, dem ich für seine vortreffliche Unterstützung auch hierdurch bestens danken möchte.

50. Gustav Heller: Über die Konstitution des Anthranils. 10. Mitteilung.

[Mitteil. aus dem Laborat. für angew. Chemie u. Pharmazie der Univ. Leipzig.]
(Eingegangen am 24. Januar 1916.)

In der letzten Abhandlung¹⁾ konnte der Nachweis geführt werden, daß die einfachen Acylantranile Derivate der viergliedrigen Lactamform des Anthranils sind und ebenso die Abkömmlinge von zweibasischen Säuren, Oxaryl- und Malonyl-bisanthranil. Daran reihen sich Versuche zur Darstellung von ähnlichen Verbindungen.

Die Bemühungen, Carbonyl-bis-anthranilsäure zu erhalten, um sie auf ihre Fähigkeit, in Anthranilderivate überzugehen, zu prüfen, waren erfolglos. Zwar gelang es, den zugehörigen Äthylester:



durch Einwirkung von Phosgen auf Anthranilsäureester zu erhalten,

¹⁾ B. 48, 1183 [1915].