

produkt. Zur Reinigung wurde es in Benzol gelöst, wobei geringe Mengen des dunkel gefärbten Nebenproduktes zurückblieben, hierauf wurden durch Kochen mit Tierkohle Spuren von Farbstoff weggenommen und die Substanz beim Erkalten in gelben glänzenden Nadeln vom Schmp.  $184^{\circ}$  erhalten.

0.1248 g Sbst.: 0.352 g  $\text{CO}_2$ , 0.0494 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$  (407). Ber. C 76.66, H 4.18.

Gef. » 76.92, » 4.42.

Das Produkt ist sehr schwer löslich in siedendem Äther und Alkohol; es wird gut von heißem Aceton und sehr gut von kochendem Toluol mit rotbrauner Farbe aufgenommen.

Das in Alkohol unlösliche 4-Phenoxy-2.1-anthrachinon-2'.1'-phenoxazin (Formel VIII) wog nach dem Auskochen mit Wasser und verdünnter Salzsäure 2 g und wurde aus der 70-fachen Menge siedenden Nitrobenzols umkrystallisiert und hierbei schöne glänzende, dunkelblaue Krystalle erhalten, die bei  $428^{\circ}$  schmolzen.

0.1907 g Sbst.: 0.535 g  $\text{CO}_2$ , 0.0624 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.231 g Sbst.: 6.6 ccm N ( $16^{\circ}$ , 772 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$  (405). Ber. C 77.03, H 3.70, N 3.45.

Gef. » 76.52, » 3.66, » 3.42.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, wird sehr schwer von siedendem Pyridin und gut von kochendem Nitrobenzol mit blauer Farbe aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird olivgrün gefärbt. Bei Zusatz von Wasser schieden sich blaue Flocken ab. Es gelang nicht, durch Natronlauge und Hydro-sulfit die Substanz zu verküpen.

## 229. A. Hantzsch: Über die Chromoisomerie der Acridoniumsalze.

(Eingegangen am 15. August 1916.)

In meiner Arbeit über »Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzen und deren Deutung als Valenzisomerie«<sup>1)</sup> habe ich diese Isomerie einwandfrei an den Pyridonium- und Methylpyridoniumhaloiden nachgewiesen, gleichzeitig aber auch die Existenz farbverschiedener Chinolin-, Isochinolin-, Acridin-, Kotarnin- und Neokotarnin-

<sup>1)</sup> B. 44, 1783 [1911].

salze festgestellt, die ihrem ganzen Verhalten nach gleichfalls nur als Chromoisomere gedeutet werden können. Dennoch hat Hr. F. Kehrman, und zwar einzig deshalb, weil sich aus den *holo*-chinoiden rotgelben Methyl-phenazoniumsalzen *meri*-chinoide grüne Salze darstellen lassen, gewisse dunkelgrüne Acridoniumsalze höchst wahrscheinlich auch für *meri*-chinoide, also nicht für isomere Formen erklärt; er hat sogar trotz meiner hierdurch veranlaßten Feststellung, daß *meri*-chinoide Acridoniumsalze unter denselben Bedingungen wie *meri*-chinoide Phenazoniumsalze nicht entstehen, also wahrscheinlich überhaupt nicht bestehen, seit langer Zeit wiederholt Behauptungen aufgestellt und Versuche angekündigt, nach denen die Chromoisomerie der Acridoniumsalze angeblich mindestens in Frage gestellt wird. Demgegenüber habe ich es nunmehr doch für angezeigt gehalten, die Grundlosigkeit dieser Angriffe durch eine erneute und genauere Untersuchung der am deutlichsten in die Augen springenden farbverschiedenen Acridoniumsalze, nämlich der *N*-Methyl-phenyl-acridonium-Sulfite einwandfrei darzutun. Von diesen Salzen  $(C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}_6H_4 \\ \text{C}_6H_4 \end{smallmatrix} > N \cdot CH_3)_2SO_3$  sind drei wohlcharakterisierte Formen bekannt (l. c. s. 1795 und 1796):

1. Gelbes Salz,
2. Braunrotes Salz,
3. Grünes Salz,

wozu noch gewisse, namentlich braungrüne Mischsalze kommen. Während ich mich damals darauf beschränken konnte, diese farbverschiedenen Formen indirekt durch ihre »Chromotropien«, d. i. durch ihre wechselseitigen Übergänge und gleichzeitig dadurch, daß sie hierbei Methylphenylacridoniumsulfite bleiben, als Chromoisomere zu erweisen, habe ich nunmehr diese Chromotropien quantitativ verfolgt und so weit vermehrt, bis dadurch gegenüber Hrn. Kehrman's Behauptung auch das grüne Salz einwandfrei nicht als ein *meri*-chinoides, sondern als ein Isomeres der anderen Sulfite erwiesen wurde.

Ausgangsprodukt war das methylschwefelsaure *N*-Methyl-phenyl-acridonium, das aus reinem Phenylacridin durch etwa zweistündiges Erhitzen mit frisch destilliertem Dimethylsulfat in Benzollösung (statt in Nitrobenzol) und nachheriges Ausfällen mit Äther erhalten und dann nochmals aus warmer alkoholischer Lösung durch Fällen mit Äther gereinigt wurde. Aus 2 Mol. dieses gelben Salzes erhält man nach meiner früheren Vorschrift durch 1 Mol. neutrales Natriumsulfit in wäßriger Lösung zuerst das feste gelbe Sulfit, das aber auch jetzt stets so rasch in das grüne Salz übergang, daß es nicht isoliert werden konnte. Etwas beständiger scheint übrigens das gelbe Sulfit des einfachen, nicht methylierten Phenylacridins zu sein.

Das grüne Sulfit ist ein Dihydrat  $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + 2H_2O$ ; es ist an der Luft und über Chlorcalcium ziemlich beständig, verliert aber

über Schwefelsäure und noch rascher über Phosphorpentoxyd 2 Mol. Wasser<sup>1)</sup>:

Gewichtsverlust für 2 H<sub>2</sub>O: Ber. 5.5, Gef. 5.3,  
geht aber dabei über in das

braune wasserfreie Sulfit, (C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

Auf diese Weise erhalten, bildet es ein braunes Pulver; an feuchter Luft wird es langsam zuerst braungrün und dann dunkelgrün, geht also (vielleicht über ein braungrünes Mischsalz) allmählich wieder in das grüne Dihydrat über. Rascher wird das braune Salz, wie bereits früher beobachtet, durch Verreiben mit feuchtem Äther wieder grün, doch auch hier nur unter der früher nicht beobachteten Gewichtszunahme; sie betrug 5.5% und entsprach somit genau der Wiederaufnahme von 2 Mol. H<sub>2</sub>O.

Mit diesem braunen, pulverförmigen, wasserfreien Sulfit ist das schon früher aus dem Methyl-phenyl-acridol (der Pseudobase des Methyl-phenyl-acridoniumhydrates) durch Schwefeldioxyd in nicht wasserhaltigen Lösungsmitteln entstehende braune Salz identisch; verschieden davon ist aber das durch Umkrystallisieren des braunen und auch des grünen Sulfits aus absolutem Alkohol entstehende gleichfalls braune Salz. Dieses ist ein braunes Monoalkoholat (C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH; was man am einfachsten dadurch nachweisen kann, daß man das braune wasserfreie Salz in gewogener Menge mit wenig Alkohol übergießt; hierbei gibt es merkwürdiger Weise erst eine grüne Lösung, die aber bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenig Sekunden braun wird und dann bei genügender Konzentration das braune Alkoholat meist mikrokristallinisch ausscheidet. Verdampft man ohne zu filtrieren und zur Vermeidung von Oxydation möglichst rasch in einen elektrisch heizbaren Vakuum-Exsiccator (der übrigens auch bei den später folgenden ähnlichen Versuchen fast stets verwendet wurde), so ergab sich

Gewichtszunahme für 1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH. Ber. 11.5. Gef. 10.3.

Der Alkoholgehalt wurde zweifellos deshalb etwas zu niedrig gefunden, weil das Salz in dem erwärmten Exsiccator bereits etwas Alkohol verloren hatte. Im übrigen ist dieses Alkoholat viel beständiger als die beiden vorher beschriebenen Salze, denn es bleibt an der Luft, sowie auch über Schwefelsäure und sogar Phosphorpentoxyd anscheinend beliebig lange unverändert.

<sup>1)</sup> Der Wassergehalt des grünen Salzes konnte bei der früher allein ausgeführten Schwefelbestimmung nicht bemerkt werden, da er bei dem hohen Molgewicht des Sulfites von 620 den Schwefelgehalt nur innerhalb der Versuchsfehler beeinflusst; letzterer beträgt für wasserfreies Salz 5.17%, für Dihydrat 4.91%; gefunden wurde 4.89% S.

Aus Alkohol krystallisiert es beim langsamen Verdunsten in den bereits früher beschriebenen, schönen dicken, fast schwarz erscheinenden Tafeln, aus der heiß gesättigten Lösung beim Abkühlen in feineren, braunrot schimmernden Kryställchen. Alle diese verschiedenen aussehenden Salze geben aber denselben braunen Strich und bestätigen damit wieder, daß die Oberflächenfarbe solcher Krystalle je nach ihrer Größe anscheinend merklich wechseln kann.

Gegen Amylalkohol verhält sich das braune wasserfreie und das grüne wasserhaltige Salz ähnlich wie gegen Äthylalkohol, nur daß die anfangs auch grüne Lösungsfarbe langsamer in braun umschlägt. Abweichender ist das Verhalten gegen Methylalkohol. Alle drei Salze werden von ihm viel leichter, aber niemals grün, sondern höchstens anfangs braun, aber schon bei mäßiger Verdünnung gelb gelöst, und enthalten dann natürlich das im festen Zustande sehr unbeständige gelbe Sulfid; beim Verdunsten im Vakuumexsiccator hinterbleibt wieder ein braunes Salz, aber nicht als Metholat, sondern frei von Lösungsmittel, denn bei einem solchen quantitativ angestellten Versuch wurde das ursprüngliche wasserfreie, braune Salz ohne Gewichtszunahme zurückerhalten.

Das bereits früher beschriebene charakteristische Verhalten gegenüber Chloroform gilt für alle vorher beschriebenen Salze: sie werden von Chloroform anfangs leicht und (wie in Alkohol) zuerst mit intensiv grüner Farbe gelöst; doch werden diese Lösungen rasch — und zwar die des wasserfreien braunen Salzes am schnellsten — braun, um dann ein braunrotes Salz abzuscheiden. Zu diesen Versuchen ist jedoch reines Chloroform zu verwenden, wie man es am einfachsten aus dem käuflichen Präparat erst durch wiederholtes Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit konzentriertem Ammoniak, hierauf mit Wasser bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion und schließlich durch Trocknen und Aufbewahren über Kaliumcarbonat im Dunkeln erhält. Nur dann erzielt man sicher die folgenden Resultate; ohnedem beobachtet man bisweilen abweichende Erscheinungen.

Das so erhaltene braunrote Salz ist eine Chloroform-Verbindung,  $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + \frac{1}{2}CHCl_3$ , in der das Chloroform so außerordentlich fest haftet, daß seine Gegenwart früher und anfangs auch jetzt längere Zeit verborgen blieb<sup>1)</sup>. Obige Formel ergab sich

<sup>1)</sup> Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei erwähnt, daß die früher (B. 44, 78 [1911]) angegebene Analyse des braunen Salzes, obwohl sie im Anschluß an die Besprechung des durch Chloroform erhaltenen Salzes angeführt ist, sich nicht auf das chloroformhaltige, sondern auf das aus Methylphenylacridol durch Schwefeldioxyd erhaltene braune, jetzt als wasserfrei

am einfachsten durch die Gewichtszunahme des wasserfreien Salzes beim Übergießen mit Chloroform und nachheriges Eindunsten im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz.

Gewichtszunahme für  $\frac{1}{2}$   $\text{CHCl}_3$ . Ber. 14.9. Gef. 15.1.

Daß auch das Dihydrat bei gleicher Behandlung unter Verlust von  $2\text{H}_2\text{O}$  in dieselbe Chloroformverbindung übergeht, zeigen die folgenden, genügend stimmenden Analysen:

Für Ersatz von  $2\text{H}_2\text{O}$  durch  $\frac{1}{2}$   $\text{CHCl}_3$  Gewichtszunahme. Ber. 9.6.

» Gef. 10.3, 9.8, 9.6.

Schließlich gilt dasselbe auch für das Monoalkoholat; hier war die für Ersatz von  $1\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  durch  $\frac{1}{2}$   $\text{CHCl}_3$  berechnete Gewichtszunahme von 2.6 % genau so groß, wie die gefundene.

Die Chloroformverbindung ist geruchlos und so stabil, daß man das gebundene Chloroform nur durch die üblichen Reaktionen organischer Chlorverbindungen bequem nachweisen kann.

An trockner Luft und über Schwefelsäure ist sie anscheinend beliebig lange haltbar und verliert selbst beim Erwärmen über den Siedepunkt des Chloroforms nur so langsam und meist auch unter partieller Zersetzung an Gewicht, daß niemals das gesamte Chloroform unter Hinterlassung des einheitlichen braunen Salzes glatt abgespalten werden konnte. Auch durch Kochen mit Wasser wird es, hauptsächlich wegen seiner Schwerlöslichkeit, nur sehr langsam in das grüne Dihydrat verwandelt; und noch langsamer erfolgt diese Umwandlung an feuchter Luft. Am glattesten und quantitativ verläuft sie bei dem bereits früher aufgefundenen, aber damals als einfacher Übergang von braunrotem in grünes Sulfid aufgefaßtem Vorgange des Verreibens von fein gepulvertem Chloroformsalz mit wasserhaltigem Äther, bis alle Partikelchen nicht mehr einen braunroten, sondern einen grünen Strich zeigen.

Für Ersatz von  $\frac{1}{2}$   $\text{CHCl}_3$  durch  $2\text{H}_2\text{O}$  Gewichtsverlust. Ber. 3.6.

» Gef. 3.6.

Am raschesten wird das Chloroformsalz durch Übergießen mit etwas Methylalkohol zersetzt; unter deutlichem Geruch nach Chloroform verwandelt es sich hierbei wieder in das braune, Lösungsmittelfreie Sulfid.

---

erkannte Salz bezieht und hierfür stimmt. Daß diese Salze damals nicht von einander geschieden wurden, lag daran, weil in dieser ersten Mitteilung die geringen Unterschiede in der Farbe und im Verhalten zwischen dem »Chloroformsalz« und den anderen braunen Salzen noch nicht erkannt und deshalb alle diese Salze unter der Bezeichnung »braunes« Sulfid zusammengefaßt wurden.

Die bisherige Untersuchung dieser Sulfite hat zwar drei verschiedene braune Salze, aber bisher nur ein einziges grünes Salz, nämlich das Dihydrat, ergeben. Zum direkten Nachweis der Chromoisomerie fehlten aber noch die entsprechenden grünen Salze, namentlich das dem braunen, wasserfreien Sulfid isomere, grüne, wasserfreie Salz, da aus dem grünen Dihydrat durch Entwässerung nicht ein grünes, sondern ein braunes Salz entsteht.

Dieses Ziel ließ sich endlich auf Grund der Beobachtung erreichen, daß das wasserfreie, braune Salz sich wenigstens vorübergehend in Chloroform grün löst, daß also diese Lösung ein grünes Salz enthalten muß, ehe sie mit meßbarer Geschwindigkeit in braun umschlägt. Es war deshalb zu erwarten, daß dieses braune Salz in anderen chloroformähnlichen Lösungsmitteln beständigere grüne Lösungen erzeugen und aus diesen auch als festes, grünes Salz abgeschieden werden könnte. Dies hat sich tatsächlich bestätigt. Reines, symmetrisches Tetrachloräthan löst alle vorher besprochenen Sulfite leicht mit intensiv smaragdgrüner Farbe, die sich im Unterschiede zu der nur anfangs grünen Chloroformlösung beliebig lange hält. Beim Eindunsten der möglichst konzentrierten Lösung des wasserfreien braunen Salzes im geheizten Vakuumexsiccator und häufigem Umrühren erhält man allerdings auch hier eine braune Tetrachloräthan-Verbindung, welche wohl die Formel  $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + C_2H_2Cl_4$  besitzt. Daß hierbei nach eingetretener Gewichtskonstanz statt der berechneten Gewichtszunahme von 27.1% nur eine solche von 23.8%, also reichlich 3% Tetrachloräthan zu wenig gefunden wurde, ist darum unwesentlich, weil dieses Salz durch Methylalkohol wieder mit einem Gewichtsverlust von reichlich 23% das ursprüngliche braune Salz ergab. Es hatte sich also das addierte 1 Mol. Tetrachloräthan im erwärmten Exsiccator zu einem kleinen Betrage bereits verflüchtigt.

Bemerkenswerter war aber, daß aus der grünen Tetrachloräthanlösung durch reinen Petroläther bisweilen grünstichige Salze gefällt wurden, deren grüner Stich um so deutlicher wurde, je plötzlicher die Salze sich abschieden. Und wenn sie auch beim Trocknen wieder braunstichiger wurden, so deutete dies doch bereits auf die Existenz eines festen, wasserfreien, grünen Sulfids, also auf die Existenz der zwei Chromisomeren hin.

Das unter diesen Versuchsbedingungen, d. i. gegen Tetrachloräthan im festen Zustand noch sehr labile grüne Salz ist nun aber gegenüber Pentachloräthan viel beständiger und aus dieser Lösung isolierbar. Das ursprüngliche wasserfreie, braune Salz (nicht aber das braune Alkoholat) löst sich in Pentachloräthan, obgleich ziemlich schwer, gleichfalls mit grüner Farbe; beim Verdunsten im geheizten Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz erhält man allerdings

auch hier eine braune Pentachloräthan-Verbindung,  $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + \frac{1}{2} C_2HCl_5$ ;

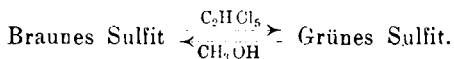
Gewichtszunahme für  $\frac{1}{2} C_2HCl_5$ . Ber. 16.2. Gef. 16.3; sie ist luftbeständig und besitzt kaum den campherähnlichen Geruch des Pentachloräthans, geht aber durch Befeuchten mit Methylalkohol wieder quantitativ in das ursprüngliche, lösungsmittelfreie Sulfit über. Scheidet man jedoch aus der konzentrierten grünen Pentachloräthanlösung das Salz plötzlich ab und entfernt den Überschuß des Lösungsmittels rasch durch Petroläther, so erhält man die an sich labilen grünen Salze, die also durch plötzlichen Übergang aus der stabilen, grünen Lösung in den festen Zustand an der bei langsamer Ausscheidung leicht erfolgenden Umlagerung in die im festen Zustande stabilen, braunen Salze gehindert werden und dann, infolge der sehr geringen Umwandlungsfähigkeit in starrer Form, sehr gut isoliert werden können.

Am besten verfährt man folgendermaßen: Etwa 0.2—0.3 g wasserfreies, braunes Sulfit wird tropfenweise mit Pentachloräthan verrührt, wobei es sich anfangs löst, bald aber undeutlich krystallinisch wieder fest wird. Alsdann verrührt man die Masse mit Hexan oder mit reinem Petroläther, der sich im Vakuum ohne Rückstand verflüchtigt, und erhält so die Gesamtmenge des ursprünglich braunen Salzes als grünes Salz; man wäscht und dekantiert noch solange mit frischem Petroläther, bis eine Flüssigkeitsprobe nach Verdunsten des Petroläthers keinen campherähnlich riechenden Rückstand mehr hinterläßt. Dieses primäre, Salz ist eine grüne Pentachloräthan-Verbindung von der Formel  $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + \frac{1}{3} C_2HCl_5$ .

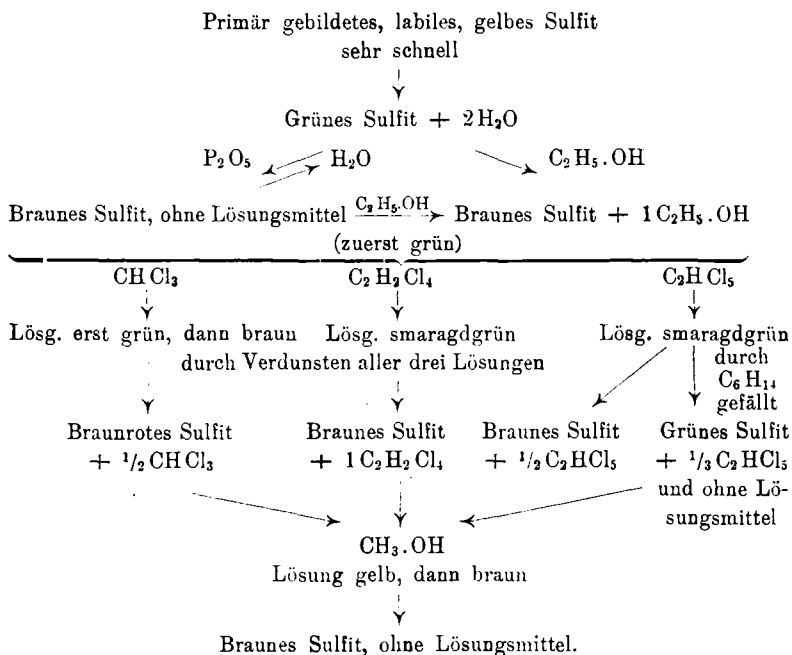
Gewichtszunahme für  $\frac{1}{3} C_2HCl_5$ . Ber. 10.8. Gef. 10.5.

Es verlor aber beim weiteren Digerieren mit Petroläther ohne Farbänderung noch solange an Gewicht, bis es ebensoviel wog als das ursprüngliche braune Salz — und ist alsdann also das gesuchte lösungsmittel-freie grüne Sulfit,  $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3$ . Nur wegen seiner feinen Zerteilung erscheint es lichter grün als die kompakten Krystalle des grünen Dihydrats; der Strich des fein zerriebenen Dihydrats ist von dem des reinen grünen Sulfits nicht zu unterscheiden. Auf die übliche Weise mit Methylalkohol behandelt, verwandelt es sich ohne Gewichtsveränderung wieder in das ursprüngliche braune Salz. Durch Erhitzen kann es dagegen wegen partieller Zersetzung nicht so glatt zurückisomerisiert werden.

Hiermit ist das Problem gelöst: das grüne Salz ist dem braunen chromoisomer; die Umwandlung läßt sich in knappster Form folgendermaßen darstellen:



Ausführlicher werden die genetischen Beziehungen der chromoisomeren Acridonium-Sulfite und ihre wechselseitigen Übergänge durch folgendes, natürlich nicht vollständiges Schema dargestellt:



Durch die genauere Untersuchung dieser Chromoisomerie der Acridoniumsulfite und das obige Umwandlungsschema ihrer Chromotropien werden die wesentlichen früheren, mehr qualitativen Beobachtungen<sup>1)</sup> bestätigt. Diese Resultate lassen sich jetzt bestimmter folgendermaßen zusammenfassen:

<sup>1)</sup> Einige frühere Angaben sind jetzt allerdings zu berichtigen, so vor allem die von der gegenseitigen Umwandlung zwischen braunem und grünem Sulfite ohne Gewichtsveränderung und einige spezielle Bedingungen dieses Überganges; was zweifellos vor allem darauf zurückzuführen ist, daß bei den früher nicht allseitig quantitativ verfolgten Übergängen die verschiedenen braunen Salze, namentlich das wasserfreie und das alkoholhaltige Salz, für identisch gehalten wurden, obgleich sie sich z. B. bei der Aufbewahrung über Chlorcalcium und Schwefelsäure sowie an der Luft verschieden verhalten; vielleicht z. T. auch darauf, daß der Wassergehalt des grünen Salzes übersehen und bisweilen nicht völlig reine Lösungsmittel, namentlich Chloroform, verwendet worden waren.



Die chromoisomeren Acridoniumsalze und speziell die *N*-Methylphenyl-acridoniumsulfite können, wie schon früher angegeben, in drei Reihen bestehen:

1. Gelbe Salze, als Sulfite labil, aber in gewissen Lösungen stabil.
2. Braune (braunrote bis dunkelbraune) Salze, zu denen von den Sulfiten gehören: stabiles Salz ohne Lösungsmittel, Salz mit  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ , Salz mit  $\frac{1}{2}\text{CHCl}_3$ , Salz mit  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , Salz mit  $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{HCl}_3$ .
3. Grüne Salze, zu denen von den Sulfiten gehören: Salz ohne Lösungsmittel, Salz +  $\frac{1}{3}\text{C}_2\text{HCl}_3$ , Salz +  $2\text{H}_2\text{O}$ .

Diese Zusammenstellung läßt besonders deutlich erkennen, daß die Farbverschiedenheit auch hier nicht vom Lösungsmittel bedingt ist, und daß durch Addition verschiedener Lösungsmittel die Farbe der festen Salze nur indirekt, und zwar dadurch verändert wird, daß die Beständigkeit der Chromoisomeren durch verschiedene, in festem Zustand addierte Lösungsmittel verschieden variiert.

Dasselbe gilt natürlich für die gelösten Salze. Auch hier bestehen drei verschiedenfarbige Lösungen, also speziell von den Sulfiten:

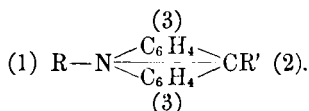
1. Gelbe Lösungen: in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$ , u. a.
2. Braune Lösungen: in  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$  und den übrigen Alkoholen.
3. Grüne Lösungen: in  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$  und  $\text{CHCl}_3$  labil, in  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  stabil.

Diese Lösungen sind also die der gleichfarbigen, festen Chromoisomeren; ihre Farbe wird wieder nur durch die Natur der Lösungsmittel, aber nicht etwa durch Dissoziationsphänomene bestimmt, wie denn z. B. alle Sulfite in dem stark dissoziierenden Methylalkohol und dem praktisch nicht dissoziierenden Nitrobenzol gleichartig als das in diesen Medien völlig stabile gelbe Salz gelöst werden. Die drei verschiedenfarbigen Lösungen werden, ähnlich wie gewisse feste Salze in Form sogen. Mischsalze, in gewissen Lösungsmitteln durch Mischfarben mit einander verbunden und enthalten dann natürlich Lösungsgleichgewichte der Chromoisomeren, was z. B. für die braungrüne Pyridinlösung und die konzentrierte braungelbe Methylalkohollösung gilt.

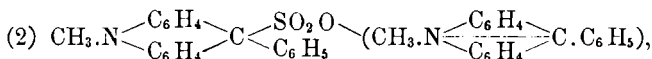
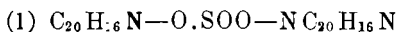
Die Deutung und Formulierung der chromoisomeren Sulfite läßt drei Möglichkeiten zu, von denen aber keine die schon früher angenommene Valenzisomerie entbehren kann.

Erstens kann es sich hierbei überhaupt nur um Valenzisomerie handeln, die, wie früher bereits entwickelt, auf der Annahme beruht, daß das Anion eines Ammonium-Kations nicht direkt am Stickstoff

und auch nicht an dem Gesamtkomplex, sondern an eine bestimmte der vier direkt an den Stickstoff gebundenen Gruppen fixiert ist. Dadurch entstehen »valenzisomere« Ammoniumsalze, also z. B. von Ammoniumsalzen von der Form  $(R_3NR')X$  zwei Isomere:  $X-(R_3NR')$  und  $(R_3NR')-X$ . Dem entsprechen z. B. die zwei chromoisomeren, farblosen und gelben Pyridoniumsalze  $X-(R.N:C_5H_5)$  und  $(R.N:C_5H_5)-X$  und danach auch die drei Formen der chromoisomeren Acridoniumsalze, da die Acridonium-Kationen drei (mit Ziffern bezeichnete) verschiedene Bindestellen für das Anion aufweisen:



Speziell für die Chromoisomerie der Acridoniumsulfite kommen aber noch die folgenden Möglichkeiten hinzu: nämlich zweitens die Annahme der bekannten Möglichkeit einer Strukturisomerie der schwefligsauren Salze; also im speziellen Falle eine Isomerie zwischen echtem Acridoniumsulfid (1) und acridol-sulfonsaurem Acridonium (2):



Alsdann wäre das Sulfonat (2) das Analogon der von mir entdeckten farblosen, acridolsulfonsauren Alkalien<sup>1)</sup>, müßte aber, wie alle normalen Acridinsalze, gelb sein. Danach würde das gelbe Sulfid dieser Formel entsprechen, die braunen und grünen Salze würden aber auch dann Valenzisomere bleiben.

Drittens könnte die Chromoisomerie der Sulfite  $SO_3(C_{20}H_{16}N)_2$  auch dadurch erzeugt werden, daß die an das zweiwertige Sulfition gebundenen Acridoniumionen im Sinne der ersterwähnten Auffassung als Valenzisomere verschieden wären. Da sich hierbei jedoch für die obige Formel (1) sechs Möglichkeiten, also sechs Chromoisomere ergeben, ist diese komplizierteste Annahme am wenigsten wahrscheinlich. Eine Entscheidung über diese Fragen ist gegenwärtig begreiflicherweise nicht möglich.

Sicher unmöglich ist aber die nach Hrn. Kehrman »sehr wahrscheinliche Annahme«, daß die dunkelfarbig, namentlich die grünen Acridoniumsalze wegen ihrer äußeren Ähnlichkeit mit den grünen *meri-chinoiden* Phenazoniumsalzen, die den heller farbigen Salzen zugehörigen *meri-chinoiden* Salze seien. Denn gerade die grünen Acridoniumsalze sind sicher Chromoisomere der braunen Salze. Hrn.

<sup>1)</sup> B. 42, 79 [1909].

Kehrmanns seit fast drei Jahren wiederholte Anzweiflungen und Angriffe, die freilich schon von Anfang an mit dem Verhalten dieser farbverschiedenen Sulfite unvereinbar und deshalb unbegründet waren, und die schließlich mangels einer experimentellen Begründung in Behauptungen des Inhalts gipfelten, daß er »zeigen werde, was von dieser sogenannten Chromoisomerie der Acridinsalze zu halten ist«, können also, da sie lediglich ein Charakteristikum für diese Art der Polemik sind, auf sich beruhen.

Hrn. Dr. M. Dabelow, der die obigen Versuche in einigen Wochen ausgeführt hat, danke ich für seine Mitwirkung bestens.

**230. Carl Bülow und Peter Neber: Über die  
Einwirkung von Cyankallium auf Oxalmonoester-[2,4-dichlor-  
phenylhydrazon]-säure-chlorid (Umwandlung von Acet- in  
Cyan-essigester-Derivate).**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. Januar 1914.)

Haller<sup>1)</sup> fand vor 28 Jahren, daß sich die Natriumverbindung des Cyan-essigsäureesters mit neutralen Diazoniumsalzen verkuppeln läßt. Die Reaktionsendkörper faßt er als wahre Azoverbindungen der Formel  $[C_6H_5.N:N].CH^*(CN).COOR$  auf, deren saure Natur durch das Methinwasserstoffatom\* bedingt sein soll; denn sie lösen sich unverändert auf in kalten, stark verdünnten, ätzenden und selbst in schwachen, kohlensauen Alkalilaugen.

1892 teilte Krückeberg<sup>2)</sup> mit, daß man im Gegensatz zur vorstehenden ersten Beobachtung kein einheitliches Produkt erhält, wenn man Phenyl Diazoniumchlorid mit dem aliphatischen Komponenten in essigsaurer Lösung zusammenlegt.

Denn löst man es in alkoholischem Kali und fügt nachher die berechnete Menge Säure hinzu, so fällt ein gereinigt bei 82° schmelzender Körper aus, während man einen ganz anderen, sich erst bei (108°) 125° verflüssigenden erhält, wenn die Salze durch stark überschüssige Mineralsäure zerlegt werden. Der zweite kann wieder in den ersten zurückverwandelt werden, indem man ihn auf 130° erhitzt, und der erste in den zweiten, wenn man ihn mit Essigsäureanhydrid kocht.

<sup>1)</sup> Haller, C. r. 106, 1171 [1888].

<sup>2)</sup> Krückeberg, J. pr. [2] 46, 579 [1892].