

jodid¹⁾ im Verhältnis 1:1 versetzt. Es krystallisiert ein rotgelber Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure den Schmp. 228° zeigte.

$\text{BiCl}_3, (\text{CH}_3)_3\text{SJ}$. Ber. C 6.96, H 1.75, S 6.19.
Gef. » 6.74, » 1.85, » 6.10.

Thiophenol-wismut.

Die Verbindung wurde durch Versetzen einer salzsauren Lösung von Wismutchlorid mit Thiophenol erhalten. Es fällt bei dieser Reaktion sofort ein rotes Öl aus, das in kürzester Zeit zu einem rotgelben Körper erstarrt. Zur Reinigung wurde er aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 98—99°.

$(\text{C}_6\text{H}_5.\text{S})_3\text{Bi}$. Ber. C 40.36, H 2.83, S 17.96.
Gef. » 40.08, » 3.08, » 18.01.

4. F. Kehrman und Knut Stahrfoos: Über die sogenannte Chromoisomerie der Salze des Methyl-phenyl-acridiniums.

[III. vorläufige Mitteilung über Chromoisomerie von Onium-Verbindungen.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1916.)

Gegenüberdem nochmals wiederholten²⁾ Versuch Hantzsch', dem einen von uns die Schuld an dem Mißerfolg seiner Bearbeitung des Methyl-phenazoniumjodids aufzubürden, erklären wir, daß wir die in der »Abwehr gegen Hrn. Hantzsch« überschriebenen Mitteilung gegebene aktenmäßige Darstellung als genau den Tatsachen entsprechend Wort für Wort aufrecht erhalten.

Zur Charakterisierung des Geistes, in dem diese Erwiderung geschrieben ist, mag die Hervorhebung eines Umstandes genügen. Er behauptet, ich hätte eine »mehrere Seiten lange Erörterung« geschrieben, auf welche er nur »eine kurze Richtigstellung« geben werde.

Nun beträgt der Umfang meiner Abwehr etwas über drei Berichte-Seiten, während Hantzsch' Erwiderung nur 2½ Seiten lang ist (124 Zeilen gegen 92 Zeilen).

Weiter auf den Inhalt dieser Erwiderung einzugehen, habe ich schon deswegen keine Veranlassung, weil ich fest entschlossen bin,

¹⁾ Diese Verbindung, bekanntlich früher Trimethylsulfinjodid benannt, wird nur noch im Kahlbaumschen Katalog unter diesem Namen aufgeführt.

²⁾ B. 49. 1865 [1916].

mich streng an die experimentelle Behandlung der Frage zu halten und auf polemische Bemerkungen nicht mehr reagieren werde.

Gemeinsam mit Hrn. Dr. Knut Stahrfoß habe ich die früher mit v. Danecki begonnene Bearbeitung der Salze des Methyl-phenyl-acridiniums fortgesetzt, und wir haben die Untersuchung nun zu einem gewissen Abschluß gebracht.

Unsere Resultate zeigen, daß bis heute keine einzige Tatsache innerhalb der Klasse der Acridiniumderivate aufgefunden worden ist, deren Deutung als Fall von »Chromoisomerie« aufrecht erhalten werden könnte. Den bestimmten Nachweis, daß Hantzsch' Beobachtungen über die »chromoisomeren« Salze des gewöhnlichen Phenyl-acridins irrtümlich sind¹⁾, hat der eine von uns bereits in einer vorhergehenden Arbeit²⁾ erbracht. Heute soll nun näher auf die Salze des Methyl-phenyl-acridiniums, die aus Phenyl-acridin durch Addition von Methylsulfat entstehen, eingegangen werden.

Da ist in allererster Linie festzustellen, daß die früher³⁾ von Hantzsch beschriebenen chromoisomeren Salze mit verschiedenen starken Mineralsäuren hier ebenso wenig existieren, wie vom Phenyl-acridin. Chlorid, Bromid, Sulfate, Methylsulfat, Chlorat, Perchlorat, Nitrat und viele andere Salze mit farblosen Mineralsäuren sind alle gelb. Eine Ausnahme macht das Jodid, das dunkelorange-rot ist, wie ja fast alle Jodide von farbigen Onium-Basen tiefer farbig sind, als die meisten übrigen Salze, insbesondere die Chloride und Bromide.

Es bleiben also zunächst nur noch die Sulfite übrig. Ihr Entdecker der wohl fühlen mochte, daß er auch hier nicht mehr auf festem Boden stand, hat inzwischen Hrn. Dr. Dabelow veranlaßt, die früheren diesbezüglichen Angaben nachzuprüfen. Wir schätzen das experimentelle Geschick dieses Mitarbeiters, dem es gelungen ist, in wenigen Wochen die Ungenauigkeit mancher früheren Angaben von Hantzsch darzutun⁴⁾.

Daß die Beobachtungen Dr. Dabelows vielfach ganz richtig sind, geht auch daraus hervor, daß sie oft ganz gut mit den unserigen übereinstimmen.

Um so mehr ist zu bedauern, daß eine ganze Anzahl von Rechenfehlern Hrn. Hantzsch verhindert hat, diese Beobachtungen nun seinerseits auch richtig zu deuten.

Aus den Beobachtungen von Hantzsch und Dabelow, sowie aus unseren eigenen ziehen wir die folgenden Schlüsse:

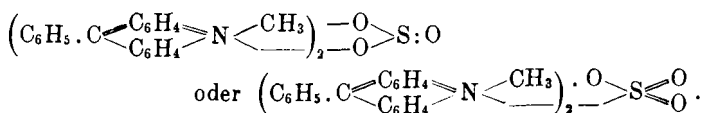
¹⁾ Diese Isomerie wird jetzt von Hantzsch nicht mehr aufrecht erhalten.

²⁾ B. 49, 1338 [1916].

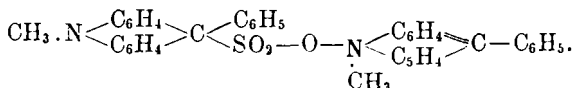
³⁾ B. 44, 1783 [1911].

⁴⁾ Was auch von Hantzsch anstandslos zugegeben wird.

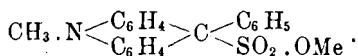
Es existieren I. ein gelbes, sehr unbeständiges, vielleicht normales Sulfid, das sich nicht isolieren läßt. Es könnte, je nachdem es sich von der symmetrischen oder der unsymmetrischen Schwefligsäure ableitet, einer der beiden folgenden Formeln entsprechen:



II. Ein je nach den weiter unten zu präzisierenden Bedingungen in der Farbe von rotbraun bis olivengrün variiendes, Chinhydron-artigen Charakter aufweisendes Salz der Methyl-phenyl-acridan-sulfosäure mit Phenyl-methyl-acridinium als Base von der Formel:



III. Die fast farblosen Alkali-Salze derselben Säure,



Hantzsch hat diese 3 Verbindungen entdeckt, deutet sie aber auf seine Weise.

Von irgend welcher »Chromoisomerie« der Verbindungen I. und II. unter einander kann keine Rede sein, da sie ganz verschiedene Konstitution haben. Es bleibt also nur noch das Salz Nr. II übrig, wo die Tatsache der verschiedenen, mehr oder weniger tiefen Farbe auffallen muß.

Wir haben nun, in Übereinstimmung mit Hrn. Dr. Dabelow, festgestellt, daß das Auftreten verschiedener Farbtöne damit zusammenhängt, daß dieses merkwürdige Salz die Neigung besitzt, mit den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Wasser, Chloroform, halogenierten Kohlenstoffen usw. feste, krystallisierte Additionsprodukte zu bilden, welche das Lösungsmittel häufig recht fest gebunden enthalten, und deren Farbe mit der Natur dieses Lösungsmittels, selbst wenn dieses ganz farblos ist, von olivengrün bis braunrot wechselt.

Aber auch die von dem Lösungsmittel befreite Verbindung, welche man aus den Additionsprodukten regenerieren kann, zeigt verschiedene, zwischen rotbraun und grün liegende Töne.

Ehe wir unsere eigene Ansicht über die Natur des Salzes Nr. II begründen, wollen wir zuerst unsere experimentellen Befunde vorausschicken.

Versetzt man eine kalt gesättigte, wäßrige Auflösung von Methyl-phenyl-acridiniumsulfat mit einer kalten konzentrierten ebensolchen Lösung von Dinatriumsulfid in Anteilen, so bemerkt man das alsbald-

dige Auftreten einer gelben Trübung, welche schnell etwas dunkler wird und sich in Gestalt eines harzigen, bräunlichen Niederschlages an den Boden und die Wände des Gefäßes setzt (gelbes, vielleicht normales Sulfid). Nach kurzer Zeit, besonders schnell, wenn man nach Zusatz eines geringen Überschusses Natriumsulfid-Lösung die Gefäßwände reibt, verschwindet diese Ausscheidung und macht einem schweren, sandigen, dunkelolivgrünen bis fast schwarzen Krystallpulver Platz, während die darüber stehende Flüssigkeit sich fast entfärbt. Nach Hrn. Dr. Dabelow ist der Körper ein Dihydrat, da er beim Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure oder P_2O_5 5.3 % an Gewicht verlor, während Hr. Dr. Stahrfoß, der die Krystalle bei 85° bis zur Gewichtskonstanz trocknete, einen Verlust von 8.00 % konstatierte, was ziemlich genau auf ein Trihydrat stimmt. Ber. 8.01 %. Wie die weitere Untersuchung ergab, kann man in der Tat ein Anhydrid weder durch Trocknen über Schwefelsäure, noch durch Einwirkung von SO_2 auf die Pseudobase erhalten. Die so erhaltene braune Substanz ist vielmehr ein Monohydrat, und dieser Befund wird aufs schönste durch verschiedene, von Hrn. Dabelow durchgeführte Versuche bestätigt, falls man nur Sorge trägt, die Resultate richtig zu berechnen.

In Chloroform löst sich das vermeintliche braune Anhydrid mit grüner Farbe und verwandelt sich dann rasch in eine rotbraune Verbindung, welche Hantzsch für eine Verbindung von 1 Mol. Anhydrid mit $\frac{1}{2}$ Mol. Chloroform hält und zwar auf Grund der folgenden Analyse. Er berechnet die Gewichtszunahme, die durch die Aufnahme von $\frac{1}{2}$ Mol. $CHCl_3$ hervorgerufen wird, zu 14.9 % und Dabelow findet 15.1 %, also scheinbar eine recht gute Übereinstimmung.

Leider ist die Rechnung falsch, da diese Reaktion nicht eine Zunahme von 14.9 %, sondern nur von 9.63 % verlangt.

Nimmt man aber an, daß hier das Monohydrat reagiert und unter Verlust von 1 H_2O ein ganzes Molekül Chloroform aufnimmt, so ergibt sich eine theoretische Zunahme von 15.9 %, was viel besser mit Hrn. Dabelows Befund von 15.1 % Zunahme stimmt.

Hr. Dabelow hat auch die Gewichtszunahme bestimmt, die auftrat, wenn man das grüne vermeintliche Dihydrat mit Chloroform umsetzt. Hantzsch berechnet hierfür 9.6 % und Dabelow findet in recht guter Übereinstimmung damit 10.3, 9.8 und 9.6 %.

Nun ist aber auch diese Rechnung falsch, denn die Verwandlung des Dihydrats in das $\frac{1}{2}$ -Chloroformiat verlangt nicht 9.6 %, sondern nur 3.62 % (Zunahme¹⁾).

¹⁾ Wir fanden in einem analogen Versuch 11.08 % Zunahme. 0.1173 g Hydrat ergaben 0.1302 g Chloroform-Verbindung.

Berechnet man jedoch die theoretische Zunahme der Umwandlung von Trihydrat in das Mono-chloroformiat, so erhält man die Zahl 9.72 %, was recht gut mit Hrn. Dabelows Analysen stimmt. Endlich berechnet Hantzsch die Gewichtszunahme, die bei der Verwandlung des Anhydrids in das Derivat mit 1 Mol. Tetrachlor-äthan auftritt, richtig zu 27.1 % und Dabelow findet im Versuch nur 23.8 %, also eine mangelhafte Übereinstimmung.

Nimmt man aber an, daß nicht Anhydrid, sondern Monohydrat vorgelegen hat, so beträgt die theoretische Zunahme nur 23.5 %, also eine recht gute Übereinstimmung mit dem Versuchsergebnis. Schließlich berechnen sich als Gewichtsverlust beim Übergang des Trihydrats in Monohydrat 5.34 %, dagegen beim Übergang des Dihydrats in Anhydrid 5.49 %, während Hr. Dabelow 5.3 % fand. Die Zahl stimmt demnach besser auf die erste als auf die zweite Umwandlung, die von Hantzsch angenommen wird.

Nach Vorstehendem kann es kaum noch zweifelhaft sein, daß Hantzsch' vermeintliches braunes Anhydrid in Wahrheit ein Hydrat ist.

Er hat nun auf einem anderen Wege ein Anhydrid erhalten, jedoch ist dieses nicht braun, sondern grün gefärbt und soll deswegen »chromoisomer« mit dem braunen Anhydrid sein.

Wir haben das grüne Anhydrid deshalb noch nicht nachprüfen können, weil es uns bisher nicht möglich gewesen ist, uns das zu seiner Darstellung nötige Pentachlor-äthan zu verschaffen ¹⁾. Liegt aber hier wirklich das Anhydrid vor, so steht es allein, und die Hypothese der Chromoisomerie fällt einstweilen auch hier fort. Oder aber, es liegt kein Anhydrid vor, und dann wäre erst festzustellen, was der Körper in Wirklichkeit ist, ehe weitere Hypothesen seine Natur betreffend aufgestellt werden können. Unsere Untersuchung verschiedener Proben von braunen und grünen Salzen unter dem Mikroskop hat ergeben, daß die meisten Krystalle starken Pleochroismus, anscheinend häufig Dichroismus, entsprechend zwei verschiedenen Krystallachsen aufweisen. Unserer Empfindung nach liegt hier weniger ein chemisches wie ein optisch-krystallographisches Problem vor. Von der »Chromoisomerie« bleibt hier vorläufig nur die erste Hälfte des Wortes zu Recht bestehen, da eben das Wesentliche von

¹⁾ Wir gestatten uns deshalb, an diejenigen Herren Fachgenossen, die es können und dürfen, die Bitte um freundliche Überlassung einer kleinen Quantität davon zu richten.

Hantzsch' Theorie, nämlich die Isomerie, bisher nicht nachgewiesen ist¹⁾).

Man kann das grüne Hydrat aber noch auf andere Weise erhalten: Wenn man nämlich das fast farblose, gut krystallisierte Na-Salz der Methyl-phenyl-acridan-sulfonsäure mit Wasser übergießt, so löst es sich im ersten Moment zwar auf, aber sofort erscheint eine grüne Farbe, und es bildet sich ein reichlicher Niederschlag des grünen Hydrats. Dasselbe entsteht in diesem Fall dadurch, daß ein Teil des Acridan-Derivats der Hydrolyse anheimfällt und der unzersetzte Anteil sich dann mit dem regenerierten Acridiniumsulfid zu [Methyl-phenyl-acridinium]-[methyl-phenyl-acridan-sulfonat] umsetzt. Gleichzeitig entsteht wieder Natriumsulfid. Bei dieser Bildungsweise kann die Entstehung des gelben Sulfits überhaupt nicht wahrgenommen werden.

Die Ansicht von Hantzsch, daß eine solche Verbindung deswegen hier nicht vorliegen könne, weil sie gelb gefärbt sein müsse, können wir als richtig nicht anerkennen. Unserer Meinung nach befindet sich ganz im Gegenteil die intensive Farbe der Verbindung im besten Einklang mit der Konstitution eines Acridansulfonsäure-Acridiniumsalzes. Die Koexistenz eines sich vom Dihydro-acridin ableitenden und dessen Sättigungsverhältnisse aufweisenden Komplexes mit chinoidem Acridinium in ein und demselben Moleküle wird einen *merichinoiden* Charakter und damit die tiefe Farbe bedingen müssen.

Hierdurch wird die früher ausgesprochene Vermutung des einen von uns, daß es sich bei den farbigen Sulfiten möglicherweise um Chinhydrone handeln könne, bestätigt, wenn auch in etwas anderer Weise, wie es von vornherein wahrscheinlich erscheinen konnte. Hantzsch scheint übrigens, falls wir seinen folgenden Ausspruch:

»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 und acridol-sulfonsaurem Acridonium«

richtig verstanden haben, zu glauben, daß die Formel des unsymmetrischen Sulfits und diejenige eines acridansulfonsauren Salzes ein und dieselbe sei. Das ist, wie wir oben gezeigt haben, jedoch nicht der Fall. Die beiden wirklichen Sulfite des Acridiniums, das symmetrische sowohl wie das unsymmetrische, sind vollständig *holo-chinoid* und müßten daher gelb sein.

¹⁾ Sollte das Hrn. Hantzsch nachträglich noch gelingen, so wird dadurch die Berechtigung unseres Vorgehens in keiner Weise berührt.

Aus Äthylalkohol haben auch wir ein grünlich-braunes Alkoholat erhalten, welches durch längeres Erwärmen auf 85° 7.13 % an Gewicht verlor, während sich für 1 Molekül Alkohol 6.91 % berechnen. Diese Krystalle liefern ein braunes Pulver, welches nach Verlust des Alkohols seine braune Farbe beibehält. Hantzsch, der nicht den Gewichtsverlust, sondern die Gewichtszunahme bei der Aufnahme von Alkohol durch das »wasserfreie« Salz bestimmt hat, gelangt auf Grund eines Rechenfehlers zu einer Formel mit 1 Mol. Alkohol. Er findet nämlich 10.3 % Zunahme und berechnet für 1 Mol. Alkohol falsch 11.5 %, woraus er dann auf 1 Molekül schließt. Er meint dann, »der Alkoholgehalt wurde zweifellos deshalb etwas zu niedrig gefunden, weil das Salz in dem erwärmten Exsiccator bereits davon etwas verloren hatte.«

Man kann übrigens aus den konzentrierten Lösungen des Tri- oder auch des Mono-hydrats im Äthyl- oder Methylalkohol nach Belieben ein grünes oder ein braunes Salz erhalten. Versetzt man beispielsweise in einem Reagensglase die stark konzentrierte alkoholische Lösung einiger Milligramme schnell mit viel wasserhaltigem Äther und reibt mit einem Glasstabe, so erhält man fast immer einheitliche dunkelgrüne Krystalle, verfährt man aber so, daß man eine etwas weniger konzentrierte alkoholische Lösung warm tropfenweise mit Äther unter Reiben mit dem Glasstab versetzt, so bilden sich in der Regel einheitliche braune Krystalle. Bei dazwischen liegenden Darstellungsbedingungen kann man meistens beide Salze neben einander auftreten sehen.

Es mag schließlich noch erwähnt werden, daß das bei der Darstellung des braunen Sulfits aus Phenyl-methyl-acridol und SO_2 auftretende Wassermolekül offenbar mit dem Salz verbunden bleibt.

Zur Vermeidung eines Mißverständnisses, welches durch Hantzsch' letzte Veröffentlichung entstehen könnte, halten wir es für notwendig, hier ausdrücklich festzustellen, daß wir nie und nirgends die Existenz der von ihm mit dem Namen der Chromoisomerie belegten Erscheinungen an sich in Frage gestellt haben. Dazu haben wir bisher keine Veranlassung, da eine Anzahl anscheinend guter Beobachtungen anderer Autoren hierüber vorliegen.

Wir wenden uns lediglich gegen seine Behauptung, derartige Erscheinungen bei den Acridin-Derivaten festgestellt zu haben, und bezweifeln nach den gemachten Erfahrungen auch sehr, daß die Art und Weise, in der er seine Untersuchungen durchführt, besonders geeignet sei, den Dingen auf den Grund zu kommen. Die weitaus meisten Beobachtungen, aus denen er die Chromoisomerie der Acridin-Salze ableiten zu können glaubte, haben sich ja als ungenau erwiesen.

Lausanne, 26. Oktober 1916. Org. Laboratorium der Universität.