

Chloroform ein nicht mehr zu bestimmendes, also sehr großes Molegewicht besitzt. Die übrigen Haloidsalze sind im Maximum pentamolekular assoziiert. Das gilt ausschließlich für die quaternären Jodide, während die zugehörigen Rhodanide, Bromide und Chloride eine in derselben Reihenfolge abnehmende Assoziationskraft besitzen. Ähnliches gilt für di- und trisubstituierte Salze in Chloroform. Die Tendenz, in kleinere Aggregate zu zerfallen, nimmt bereits in diesem indifferenten Medium meist mit der Verdünnung zu und wird in Pyridin und Phenol vollständig, da in diesen Medien alle Salze nur als Einzelmoleküle (wohl in Verbindung mit dem Medium) gelöst sind.

240. A. Hantzsch: Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzen und ihre Deutung als Valenzisomerie.

(Eingegangen am 1. Juni 1911.)

Bekanntlich sind schon längst verschiedenfarbige Modifikationen gewisser Pyridin- und Chinolinsalze, namentlich ihrer Jodmethylate, entdeckt worden¹⁾. Da derartige farbige Salze häufig farblose wäßrige Lösungen erzeugen, wurde diese Farbveränderung von H. Decker zuerst mit der elektrolytischen Dissoziation in Zusammenhang gebracht und auf »Ionisation von Chromophoren«²⁾, neuerdings aber auf Strukturisomerie³⁾ zurückgeführt. Nachdem kürzlich von H. Leupold und mir verschiedenfarbige Acridonium-haloide und -sulfite isoliert worden waren, die in Chloroform verschieden hohe Molekulargewichte ergaben, glaubten wir Polymerie als Ursache der Farbverschiedenheit annehmen zu sollen⁴⁾, welcher Auffassung sich kurz darauf Ch. K. Tinkler aus ähnlichen Gründen anschloß⁵⁾. Da jedoch nach der vorangehenden Arbeit alle organischen Ammoniumsalze in verschiedenen Medien nur verschieden stark assoziiert sind, könnte die Polychromie höchstens noch auf Verschiedenheit des Assoziationsgrades beruhen. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, sind jedoch alle diese Erklärungsversuche nicht aufrecht zu erhalten: Assoziation kann zwar graduelle und untergeordnete Unterschiede der Farbe und der Absorption bedingen, so daß stärker assoziierte Salze auch etwas dunkler

¹⁾ Claus und Decker, J. pr. [2] 39, 305 [1889].

²⁾ B. 37, 2939 [1904]. ³⁾ J. pr. [2] 79, 342 [1909].

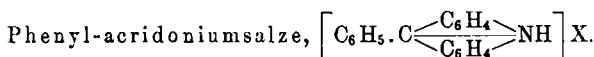
⁴⁾ B. 42, 68 [1909]. ⁵⁾ Soc. 95, 921 [1909].

sind und etwas stärker absorbieren; sie ist aber dennoch nicht die wahre Ursache der Polychromie dieser Salze. Letztere ist vielmehr auf Isomerie zurückzuführen; jedoch nicht, wie Decker glaubte, auf Strukturisomerie, sondern auf eine Chromoisomerie, die der der Violurate, Nitrophenolate usw. ähnlich ist und daher auch ähnlich zu erklären ist.

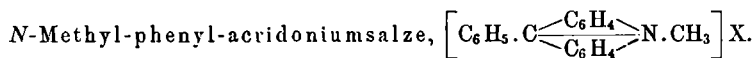
Die Ergebnisse der in der Acridinreihe von Dr. O. K. Hofmann und in der Pyridinreihe von Hrn. Spiro Kyropoulos experimentell ausgeführten Arbeiten seien in verschiedene Abschnitte zusammengefaßt.

Polychromie der festen Salze und ihre Unabhängigkeit von Natur der Anionen und Kationen.

Wie die folgenden Tabellen zeigen, ist die Zahl der verschiedenfarbigen Acridonium- und *N*-Methyl-acridoniumsalze mit farblosen Ionen sowie die der verschiedenfarbigen Modifikationen ein und desselben Salzes so vermehrt worden, daß hier jetzt alle Farben mit Ausnahme von Blau und Violett auftreten:



Perchlorat	Nitrat	Saures Sulfat	Chlorid	Bromid	Jodid
gelb, grün	gelbrot	gelb, rot, grün	braungelb, CHCl ₃ -Verbdg. gelbbraun	braungelb	braungelb, CHCl ₃ -Verbdg. rot



Perchlorat	Nitrat	Saures Sulfat	Nitrit	Sulfit	Fluorid	Chlorid	Bromid	Rhodanid	Jodid
gelb	gelb	gelb	braungelb	gelb, rot, grün, braun	gelb, grün	gelb, grün, Hydrate grüngelb und braun	braungelb	orange grün	rot

Schon nach dieser Zusammenstellung sind meine früheren Anschauungen zu modifizieren; denn Polychromie zeigt sich nicht nur bei Haloidsalzen und ausnahmsweise bei Sulfiten, sondern auch bei anderen Sauerstoffsalzen, die nicht wie die Sulfiten in tautomeren Formen möglich sind, z. B. bei den drei Formen des Phenylacridonium-

sulfats. Auch spezifisch auxochrome Wirkungen gewisser Anionen, z. B. vor allem des Jods, wie sie z. B. beim Mercurijodid im Vergleich zum Mercurichlorid auftreten, können die Polychromie der obigen Salze nur sekundär beeinflussen. Denn die Möglichkeit, daß die rote Farbe des Methylphenylacridoniumjodids im Gegensatz zur gelben Farbe des Chlorids dem Jodion zuzuschreiben sei, wird dadurch ausgeschlossen, daß das einfache, nicht methylierte Phenylacridoniumjodid nicht rot, sondern braungelb, also sehr ähnlich dem gelben Chlorid ist. Dieses braungelbe Jodid liefert nicht nur eine dunkelrote Chloroformlösung, sondern auch eine dunkelrote, feste Chloroformverbindung, die aber wieder das braungelbe reine Jodid regeneriert. Diese Phänomene können nicht durch eine spezifische Jodwirkung, sondern nur durch die Annahme erklärt werden, daß auch die Jodide gleich den Sulfaten und Sulfiten in verschiedenfarbigen Formen existieren würden, wenn sie nicht im freien Zustande spontan in eine einzige, die stabilste Form übergängen. So ist zwar das Methylphenylacridoniumjodid stets rot, aber das Phenylacridoniumjodid in der roten Form nur in Verbindung mit dem Schutzstoff Chloroform zu erhalten; ohne letzteren geht es spontan in die stabile, gelbbraune Form über.

Wie die Polychromie hiernach unabhängig von der Natur der Anionen auftritt, so wird sie auch von der Stärke und dem Substitutionsgrad der Kationen nicht beeinflußt. Denn sie tritt im Prinzip gleichartig auf bei den Salzen der alkaliähnlichen quaternären Acridoniumbasen, wie bei denen des sehr schwachen tertiären Phenylacridins. Dies ist mit Rücksicht auf die später zu behandelnden, anscheinend etwas anderen Verhältnisse in der Pyridinreihe zu betonen.

Aus alledem folgt: Die Polychromie der Acridoniumsalze wird von der Natur der Anionen und Kationen nicht prinzipiell, sondern nur graduell beeinflußt. An sich könnte jedes Salz in allen überhaupt möglichen polychromen Formen auftreten, wenn nicht durch den Einfluß der Anionen und Kationen die Stabilitätsverhältnisse oft einseitig zugunsten einiger, häufig nur einer einzigen Form verschoben werden würden.

Polychromie der Salzlösungen und ihre Unabhängigkeit von der Assoziation.

Ein und dasselbe Salz bildet, auch wenn es fest in verschiedenen polychromen Formen auftritt, in ein und demselben Lösungsmittel identische Lösungen, wenigstens als stabile Endzustände; polychrom sind aber seine Lösungen in verschiedenen Medien. Sehr charakteristisch zeigt sich dies an den

Lösungen der polychromen Methyl-phenyl-acridoniumsulfite.

Lösung	Äthylalkohol		Amylalkohol	Eisessig	Acetylen- di-u.tetra- chlorid	Aceto- nitril	Nitro- methan	Nitro- benzol
	absolut	H ₂ O- haltig						
konz.	rot	grün- gelb	grün- braun	rot	grün	gold- gelb	gelb- braun	braun

Diese Phänomene bedeuten natürlich: die Polychromie der Salzlösungen wird durch die verschiedene Natur der Lösungsmittel bestimmt; es bilden sich Verbindungen zwischen Salz und Lösungsmittel von bestimmter Farbe, die von der der festen Salze verschieden sein kann. Solche »Solvate« lassen sich auch bisweilen in fester Form isolieren. So löst sich, wie bereits erwähnt, das braungelbe Phenyl-acridoniumjodid in Chloroform mit roter Farbe und krystallisiert daraus in einer festen, ebenfalls roten Chloroformverbindung; ein Zeichen dafür, daß das braungelbe Salz in der roten Chloroformlösung tatsächlich als rote Chloroformverbindung vorhanden ist. Obgleich nun die Haloidsalze in nicht dissoziierenden Medien nach der vorangehenden Arbeit verschieden stark assoziiert sind, so besteht doch nach der folgenden Tabelle die Polychromie unabhängig von dem Assoziationsgrade der gelösten Salze, wie auch umgekehrt die Farbe der Lösungen trotz Verschiedenheit der Assoziation identisch sein kann. Die Polychromie kann also nicht durch Verschiedenheit der Assoziation erklärt werden.

	N-Methyl-phenyl-acridonium-				Phenyl-acridonium-	
	Chlorid	Bromid	Rhodanid	Jodid	Chlorid	Jodid
In Chloroform; assoziiert	grün- gelb 2—3-fach	hellrot 2—3-fach	rot 3—4-fach	tiefrot 5-fach	gelbbraun 1—2-fach	hellrot 1—2-fach
In Pyridin; nicht assoziiert	grün- braun	gelbrot	hellrot	tiefrot	—	—
In Phenol; nicht assoziiert	braun	braun	braun- orange	rotbraun	hellrot	rot

So ist also z. B. das Jodid des Methylacridoniums in Chloroform fünffach und in Pyridin gar nicht assoziiert, aber in beiden Medien von roter Farbe, wie es auch im festen Zustande braunrot ist. So ist das Jodid des einfachen Acridoniums in Chloroform rot, obgleich es darin viel weniger stark assoziiert ist, als das methylierte Salz usw. Überhaupt wird die Absorption und damit die Farbe der Lösungen

durch Verschiedenheit des Assoziationsgrades sehr wenig, manchmal sogar gar nicht merklich, beeinflußt. Wenn daher (nach Tafel II) Lösungen ein und desselben Salzes (von Pyridinmethyljodid) in Chloroform enorm viel stärker absorbieren als die wäßrigen und alkoholischen Lösungen und sich sogar durch Auftreten eines neuen Bandes von letzteren wesentlich unterscheiden, so kann diese außerordentlich starke optische Differenz nicht darauf beruhen, daß Chloroformlösungen von Haloidsalzen stärker assoziiert sind, als ihre Lösungen in Alkohol und Wasser.

Wäßrige Lösungen und die Unabhängigkeit der Farbe von der Dissoziation.

Im Prinzip verhält sich Wasser gegenüber den festen, polychromen Salzen nicht anders als die nicht ionisierenden Medien. Es wirkt als Lösungsmittel allerdings meist farbaufhellend oder hypsochrom, bisweilen aber doch auch farbvertiefend oder bathochrom. So löst es zwar das gelbe Chinolinmethyljodid farblos, aber das fast farblose Kotarninchlorid mit tief gelber und das gelbe Methylphenylacridoniumchlorid bei genügender Konzentration mit brauner Farbe. Auch diese Farbveränderungen sind chemisch auf die additive, nicht aber physikalisch auf die dissoziierende Wirkung des Wassers zurückzuführen. Es handelt sich hierbei also nicht um Bildung von Ionen, sondern von Hydraten von anderer Farbe. So erhält man z. B. aus der braungelben Lösung des eben erwähnten gelben Chlorids ein krystallisierendes braunes Hydrat. Daß bloße Ionisation keinen optischen Effekt hervorbringt, hat sich wie in anderen Fällen auch hier, und sogar besonders scharf nachweisen lassen: Die intensiv gelben Lösungen aller Kotarninsalze sind (nach Tafel I) in allen (wäßrigen, alkoholischen und Chloroform-) Lösungen optisch identisch, obgleich sie in ersteren praktisch vollständig in Ionen gespalten, in letzteren undissoziiert und sogar assoziiert gelöst sind. Wenn also, wie später gezeigt werden wird, auch in wäßrigen Lösungen gewisser Salze optische Veränderungen infolge von Veränderungen der Konzentration auftreten, so sind dieselben nicht auf Veränderung der Dissoziation, sondern auf chemische Veränderungen zurückzuführen¹⁾, hier also auf Verschie-

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei gern anerkannt, was in meinen früheren Arbeiten über die Unabhängigkeit der Absorption von der Ionisation nicht erwähnt worden ist, daß als erster Magnanini schon 1892 ausgesprochen und nachgewiesen hat, daß Veränderungen des Dissoziationsgrades ohne Veränderung der Farbe erfolgen (z. B. G. 22, I, 131, 28, II, 44 und 25, II, 373), und daß er von da an die scheinbaren Ausnahmen gleich mir chemisch (z. B. bei den Violuraten durch Umlagerung) erklärt hat.

bung von Lösungsgleichgewichten der polychromen Salze, die natürlich teils als Hydrate, teils als Ionen vorhanden sein können. In diesem Sinne ist auch meine frühere Annahme, daß bei Farbänderungen in wäßriger Lösung Depolymerisation eine Rolle spiele¹⁾, ebenso zu berichtigen wie die frühere Annahme Deckers, daß in den farbigen Haloidsalzen ein Chromophor vorhanden sei, der durch Abdissoziation der Halogene zerstört werde²⁾.

Nachweis der Isomerie bezw. von Isomerie-Gleichgewichten in Lösung.

Daß die Polychromie der Ammoniumsalze nach dem Ausschluß ihrer Erklärung durch Polymerie, Assoziation und Dissoziation auf Isomerie beruhen muß, ist danach eigentlich bereits indirekt bewiesen, kann aber auch optisch direkt bewiesen werden und zwar auf Grund folgender Tatsachen: Die Absorption der polychromen Lösungen polychromer Salze ist, wie durch Photographie im Ultraviolett nachgewiesen und auch durch Kurven veranschaulicht werden wird, in verschiedenen Lösungsmitteln stets erheblich, manchmal sogar enorm verschieden. Dieselbe variiert außerdem meist noch in ein und demselben Lösungsmittel mit der Natur der Anionen, sowie mit der Temperatur und der Konzentration — kurz, die Lösungen polychromer Salze charakterisieren sich durch außerordentliche optische Variabilität. Im scharfen Gegensatz zu diesen optisch variablen Salzlösungen gibt es farbige Lösungen nahe verwandter farbiger Ammoniumsalze von etwa gleich starker Absorption, die im Vergleich hiermit geradezu als optisch konstant oder »idiochrom« angesehen werden können, deren Absorptionskurven sich also unter den erwähnten vier Bedingungen (Lösungsmittel, Natur der Anionen, Konzentration und Temperatur) praktisch nicht merklich verändern³⁾.

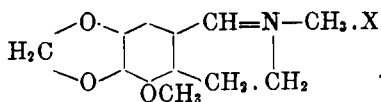
Die Bedeutung dieser optischen Unveränderlichkeit sei als der einfachste und grundlegende Fall zuerst behandelt. Sie gilt, wie

¹⁾ B. 42, 71 [1909].

²⁾ B. 37, 2939 [1904].

³⁾ Daß die erwähnten physikalischen und chemischen Veränderungen optisch absolut keinen Effekt haben, soll damit natürlich um so weniger behauptet werden, als geringe Effekte für Lösungen sehr schwach absorbierender Stoffe, z. B. durch den Einfluß der Lösungsmittel und der Temperatur, bereits optisch nachgewiesen worden sind. Doch werden diese Einflüsse bei genügend starker Absorption, also für farbige Stoffe, praktisch fast gleich Null und können deshalb in den hier allein interessierenden Fällen vernachlässigt werden.

Tafel I zeigt, für die Lösungen der den Isochinolinsalzen als deren Dihydroderivate strukturell verwandten Kotarninsalze,



Dieselben absorbieren ganz ähnlich und auch fast ebenso stark wie die Chinolinsalze nach Tafel VIII. Um so beachtenswerter ist deshalb, im Gegensatz zur optischen Variabilität der letzteren, die

Optische Konstanz der Kotarninsalzlösungen und ihre Konsequenzen.

Die Unabhängigkeit ihrer Absorption von der Natur der Lösungsmittel zeigt sich nach Tafel I durch die Identität der durch Photographie im Ultraviolett ermittelten Absorptionskurven der Lösungen in Wasser, Alkohol und Chloroform. Dadurch wird erstens bestätigt, daß die Absorption nicht beeinflußt wird vom Dissoziationsgrad — da die Salze in Wasser fast völlig, in Alkohol mäßig, in Chloroform nicht dissoziiert sind —, daß also die Ionen mit dem undissoziierten Salz optisch identisch sind. Zweitens wird danach die Absorption nicht beeinflußt durch die zweifellos vorhandenen, weil bisweilen in fester Form isolierbaren »Solvate« (Hydrate, Alkoholate, Chloroformate usw.), die danach ebenfalls optisch vom Salz nicht merklich verschieden sind.

Die Unabhängigkeit der Absorption von der Natur der Anionen gibt sich in Tafel I durch die optische Identität der Kotarninchlorid- und Kotarninjodid-Lösungen zu erkennen. Aus ihr folgt drittens: Die Absorption stark absorbierender (farbiger) Salzlösungen wird nicht merklich beeinflußt bzw. verstärkt durch die bei sehr schwach absorbierenden Jodiden nachgewiesene Eigenabsorption des Jods; letztere wird vielmehr durch die weit stärkere Absorption des Kations verdeckt und kann vernachlässigt werden. Viertens ist noch nach Tafel I die Unabhängigkeit der Absorption von der Temperatur und fünftens ihre Unabhängigkeit von der Konzentration, also die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, hervorzuheben. In kurzer Zusammenfassung: Die Absorption farbiger Ammoniumsalzlösungen ist praktisch identisch für undissoziierte Salze mit allen farblosen Anionen, sowie für die Ionen und die Solvate der betreffenden Salze; sie ist ferner praktisch unabhängig von der Temperatur, Assoziation und Konzentration, oder kürzer: Die Absorption farbiger Ammoniumsalze ist ausschließlich eine Eigenschaft der farbigen Ammoniumionen. Diese organischen Chromophore sind bei Ausschluß che-

mischer Veränderungen optisch ebenso konstant, wie die Chromophore anorganischer farbiger Anionen und Kationen zufolge meiner Untersuchungen über die Chromate, Permanganate, Kupfertetramminsalze u. a. m.

Optische Variabilität der polychromen Salzlösungen und ihre Konsequenzen.

Das optische Gegenstück, nämlich sehr große optische Veränderlichkeit der Absorption unter denselben Bedingungen, zeigt sich nun bei den Lösungen aller hier behandelten Salze, und zwar noch deutlicher als bei den Acridoniumsalzen bei Chinolin- und Isochiuolin-salzen, am schärfsten aber bei den Alkylpyridoniumsalzen, obgleich deren farbige Formen nur ausnahmsweise im festen Zustande zu isolieren sind. Am anschaulichsten gestalten sich diese Veränderungen bei den verschiedenen Lösungen des Pyridinmethyljodids, das im festen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur farblos ist, bei höherer Temperatur aber in einer labilen gelben Form besteht.

Erstens ist hier die Veränderlichkeit der Absorption mit der Natur der Lösungsmittel enorm stark. Wie Tafel II zeigt, absorbiert die farblose wäßrige Lösung fast so schwach wie Pyridinmethylchlorid; die gelbe Chloroformlösung absorbiert dagegen um mehr als 1000 Schwingungszahlen weiter nach Rot und außerdem noch, durch Auftreten eines neuen Bandes, sehr viel ausgesprochener selektiv. Erstere enthält also fast nur das farblose, letztere fast nur das sehr labile gelbe Jodid, das hiernach in Chloroformlösung zur stabilen Form wird. Äthyl- und Amylalkohollösungen enthalten Gleichgewichte beider: und zwar ist, entsprechend der Lage der Kurven, im Amylalkohol die Konzentration des gelben Salzes größer als im Äthylalkohol.

Zweitens ist die Veränderlichkeit der Absorption mit der Natur der Anionen bei den Alkylpyridoniumhaloiden in denselben Medien sehr beträchtlich. Denn nach Tafel III absorbiert das Chlorid in Alkohol am schwächsten, das Bromid mittelstark und das Jodid aus stärksten. Dieselbe Reihenfolge gilt auch, obgleich mit geringeren Differenzen, für wäßrige Lösungen. Die Absorption dieser Haloid-salzlösungen steigt also stark vom Chlorid über das Bromid bis zum Jodid.

Drittens ist die Veränderlichkeit der Absorption mit der Temperatur überall merklich; stark ist sie beim Jodid in Amylalkohol nach Tafel IV, schwächer beim Chlorid in Äthylalkohol und, am schwächsten beim Chlorid in Wasser nach Tafel V — überall aber im Sinne des Steigens der Absorption mit Steigen der Temperatur.

Viertens ist die Veränderlichkeit der Absorption mit der Konzentration in demselben Lösungsmittel, also die Ungültigkeit von Beers Gesetz, namentlich in konzentrierteren Lösungen sehr häufig nachzuweisen, wie die Tafeln II—V durch Einzeichnung der Verdünnungen an den oberen Enden der Absorptionskurven erkennen lassen. Nur für Chloroformlösungen sind diese Abweichungen teils nicht bestimmt, teils nicht eingezeichnet worden, weil die Untersuchung genügend konzentrierter Chloroformlösungen meist wegen zu geringer Löslichkeit der Salze nicht möglich war.

Die Abweichungen von Beers Gesetz sind in demselben Medium (Wasser) wieder bei den Jodidlösungen nach Tafel II am größten, bei den Chloridlösungen nach Tafel V am geringsten, und bei den Bromidlösungen nach Tafel III im Vergleich mit Chloridlösungen in Alkohol mittelstark. Sie sind auch bei ein und demselben Salz in verschiedenen Medien (Wasser, Äthylalkohol, Amylalkohol) nach den Tafeln II—V nachgewiesen worden. Überall nimmt die Absorption, auf gleich viele Salzmoleküle bezogen, mit steigender Verdünnung ab, um sich einem Grenzwerte zu nähern, der je nach der Natur der Medien und der Salze in etwa $\frac{n}{100}$ — $\frac{n}{1000}$ -Lösungen praktisch erreicht wird, da für stärkere Verdünnungen Beers Gesetz giltig wird.

Das Resultat dieser Beobachtungen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die starke optische Veränderlichkeit der Lösungen polychromer Salze durch die Natur der Lösungsmittel und der Anionen, sowie durch Temperatur und Konzentration ist an sich und auch speziell wegen der optischen Konstanz der nahe verwandten farbigen Kotarninsalzlösungen eine optische Anomalie, welche nur chemisch erklärt werden kann, und zwar wegen des Ausschlusses von Polymerie und Assoziation nur durch Isomerie. Die Lösungen von Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin- und Acridinsalzen enthalten also infolge ihrer optischen Veränderlichkeit als chemisch veränderliche Chromophore isomere Ammoniumionen von verschiedener Lichtabsorption; oder mit anderen Worten: Diese Lösungen enthalten chromoisomere Ammoniumsalze.

Ferner folgt aus den obigen und den am Schluß mitgeteilten speziellen optischen Untersuchungen:

In den Lösungen der Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalze sind nur in gewissen (später anzugebenden) Grenzfällen einheitliche Chromoisomere, in der Regel aber Lösungsgleichgewichte vorhanden, deren Verschiebung sich optisch durch

die Veränderungen der Absorption ermitteln läßt, und stets das folgende Resultat ergeben hat:

Die Lösungsgleichgewichte chromoisomerer Ammoniumhaloide werden durch Zunahme der assoziierenden (oder besser durch Abnahme der dissoziierenden) Wirkung der Lösungsmittel, durch Zunahme der Atomgewichte der Halogene, sowie durch Zunahme der Temperatur und der Konzentration zugunsten der stärker farbigen chromoisomeren Salze, und durch die entgegengesetzten Bedingungen natürlich umgekehrt zugunsten der schwächer farbigen Isomeren, verschoben.

Spezielles über die Ungültigkeit von Beers Gesetz.

Daß die Veränderung der Absorption mit der Konzentration, also die Ungültigkeit von Beers Gesetz, durch chemische Veränderungen der gelösten Stoffe bedingt wird, kann nach den vorliegenden und meinen früheren Untersuchungen (z. B. an Chromaten, Kupfersalzen, Permanganaten usw.) nicht zweifelhaft sein. Für den vorliegenden Fall kann die Ungültigkeit von Beers Gesetz nur bedeuten, daß in den betreffenden Lösungen Gleichgewichte von Chromoisomeren vorhanden sind, die sich mit der Konzentration verschieben, wie natürlich umgekehrt aus seiner Gültigkeit für bestimmte Lösungen (z. B. für Pyridinmethyljodid in den farblosen, verdünnten, wäßrigen Lösungen einerseits und in den gelben Chloroformlösungen andererseits) praktisch das Vorhandensein eines einzigen Chromoisomeren (des farbigen Jodids in der Chloroformlösung) erwiesen wird.

Hierbei muß jedoch auf eine merkwürdige Tatsache aufmerksam gemacht werden. Die Ungültigkeit von Beers Gesetz ist für die Lösungen dieser chromoisomeren Salze ohne Zusatzhypothese nicht mit dem Massenwirkungsgesetz vereinbar: denn da Hydrolyse (wie bei Monochromatlösungen) und andere chemische Veränderungen (wie bei Dichromatlösungen durch Bildung von Trichromaten) bei diesen Salzen der stärksten Säuren mit alkaliähnlichen Basen ausgeschlossen sind, so sollte die Absorption eigentlich proportional der Konzentration der Lösungen abnehmen. Dennoch ist es eine auch für verschiedene andere Fälle von mir nachgewiesene Tatsache, daß auch unzweifelhafte Isomerie-Gleichgewichte vom colorimetrischen Verdünnungsgesetz abweichen können, wenn auch bestimmte Erklärungen für diese Tatsache noch nicht gegeben werden können ¹⁾.

¹⁾ Während des Druckes dieser Arbeit ist das colorimetrische Verdünnungsgesetz auch von Jean Piccard in Liebigs Annalen (881, 347) behandelt und sind Abweichungen von demselben stets als Nachweise von Polymeriegleichgewichten gedeutet worden. Daß es sich hierbei aber auch um Isomeriegleichgewichte handeln kann, wird in derselben Zeitschrift ausführlicher gezeigt werden.

Isomerie der festen polychromen Salze.

Da die Lösungen eines Salzes (z. B. von Methylphenylacridoniumsulfat) in verschiedenen Lösungsmitteln polychrom sind, und dasselbe Salz im festen Zustande, also ohne Lösungsmittel, auch polychrom sein kann, so bedeutet dies zunächst die Unabhängigkeit der Polychromie vom Lösungsmittel und vom Aggregatzustand. Und da die Polychromie in Lösungen auf Isomerie zurückgeführt worden ist, so ist die Polychromie im festen Zustand schon danach nicht auf Assoziation oder gar auf Polymorphie, sondern ebenfalls auf Isomerie zurückzuführen. Dasselbe folgt aus den genetischen Beziehungen zwischen polychromen Salzlösungen und festen Salzen und zwar in erster Linie aus der Identität der Farbe vieler Salzlösungen mit der von »Solvaten« des festen Salzes. So scheiden sich aus den polychromen Lösungen eines Salzes in verschiedenen Medien bisweilen Hydrate, Alkoholate, Chloroformate usw. ab, die primär die Farbe der Lösung besitzen.

Beispiele:

Phenylacridoniumhydrogensulfat,

fest gelb, rot, grün \rightarrow gelbe H_2O -Lösung \rightarrow gelbes Hydrat.

Phenylacridoniumjodid,

fest braungelb \rightarrow rote $CHCl_3$ -Lösung \rightarrow rote $CHCl_3$ -Verbindung.

Methylphenylacridoniumchlorid,

fest gelb \rightarrow braune H_2O -Lösung \rightarrow braunes Hydrat.

Danach wirkt also die Addition von Lösungsmitteln im festen Zustand genau so wie im gelösten Zustand; auch für die festen Salze ist also anzunehmen, daß ihre Farbveränderungen beim Übergang in Solvate ebenfalls Isomerisationen bedeuten, die durch die verschiedene Stabilität der Chromoisomeren gegenüber den verschiedenen Lösungsmitteln hervorgerufen werden. So ist rotes Phenylacridoniumjodid unbekannt, wird aber in der roten Chloroformlösung erzeugt und daraus als feste rote Chloroformverbindung isoliert. Das angelagerte Lösungsmittel ist also geradezu der Schutzstoff für das frei nicht existenzfähige rote Chromoisomere, mit dessen Verlust auch das ursprüngliche braungelbe Chromoisomere zurückgebildet wird.

In anderen Fällen tritt eine Farbenveränderung auch dann ein, wenn der Einfluß des Lösungsmittels sich auf die Rolle eines Katalysators reduziert.

Beispiel:

Methylphenylacridoniumchlorid:

gelbes stabiles Salz \rightleftharpoons in fast allen Medien gelb,
$$\begin{array}{ccc} \uparrow & & \searrow \\ \text{grünes labiles Salz} & \leftarrow & \text{in Chloroform grün.} \end{array}$$

Das nur aus der grünen Chloroformlösung erhaltliche grüne Salz bildet also keine isolierbare Chloroformverbindung und ist so labil, daß es sich nur in einer Atmosphäre von Chloroform hält, aber ohnedem äußerst leicht in das gelbe Salz übergeht. Auch hier wird also die grüne Lösung mindestens überwiegend das grüne Salz in Form einer sehr lockeren Chloroformverbindung enthalten und deshalb primär grünes Salz ausscheiden.

Aber nicht nur die Natur der Lösungsmittel, sondern fast noch mehr die Stabilitätsverhältnisse der festen polychromen Salze spielen bei ihrer Abscheidung aus polychromen Lösungen eine wichtige Rolle. Man kann hier zweckmäßig drei Fälle unterscheiden.

Erstens: Sämtliche polychromen Formen eines Salzes sind relativ stabil — oder, was auf dasselbe herauskommt: ihre Umwandlungsgeschwindigkeiten sind sehr gering. Alsdann werden aus den verschiedenfarbigen Lösungen primär auch die verschiedenfarbigen festen Salze herauskommen. Dieser einfachste Fall muß aber zugleich der seltenste sein; so hat er sich aus bisher nur an den folgenden Salzen annähernd realisieren lassen.

Phenylacridoniumhydro-sulfate.

Feste Salze	konzentrierte Lösungen	Auskristallisierend
gelb } grün } rot }	gelb in H_2O rot in C_2H_6O	gelbes Salz (zuerst als Hydrat), grünes Salz rotes Salz
		nebeneinander

Eine Abweichung zeigt sich also hier bereits darin, daß die rote alkoholische Lösung auch grünes Salz ergibt; wahrscheinlich weil sie doch ein Lösungsgleichgewicht von Chromoisomeren darstellt, in dem nur die rote Form gegenüber der grünen sehr stark überwiegt¹⁾.

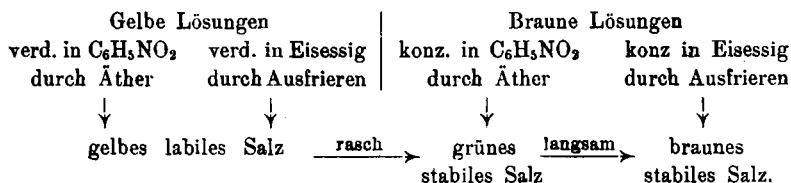
Zweitens: Wenn, was natürlich viel häufiger ist, die verschiedenen polychromen Formen eines Salzes in festem Zustand von sehr verschiedener Stabilität sind, aber nicht zu große Umlagerungsgeschwindigkeit besitzen, so lassen sich aus den polychromen Lösungen in verschiedenen Medien feste Salze von der Farbe der betreffenden Lösung wenigstens bisweilen durch plötzlichen Übergang vom gelösten in den festen Zustand, also durch rasches Ausfällen oder Ausfrieren, erhalten und zwar auch dann, wenn die betreffende Form, die in der Lösung durch Verbindung mit dem Lösungsmittel natürlich als stabile Form vorhanden war, im festen Zustande instabil ist. Nur verwand-

¹⁾ Übrigens gibt das nur als gelbes Salz bekannte saure Sulfat des Methylphenylacridoniums auch eine gelbe alkoholische Lösung und bestätigt dadurch, daß das analoge gelbe Salz des Phenylacridoniums in seiner grünen Alkohollösung weitgehend zu grünem Salz isomerisiert worden ist.

delt sich alsdann das primär ausgeschiedene Salz meist sehr rasch in eine andersfarbige Form von größerer Stabilität.

Beispiel: Methylphenylacridoniumsulfite.

(in fester Form polychrom als gelbes, grünes, rotes und braunes Salz)



Drittens: Wenn von den polychromen Formen eines festen Salzes nur einige oder nur eine einzige stabil bzw. bekannt sind, so wird sich infolge der Instabilität oder der praktisch unendlich großen Umwandlungsgeschwindigkeit der anderen Formen auch aus verschiedenen polychromen Lösungen stets nur diese eine monochrome Form isolieren lassen. Da dieser Fall leider am häufigsten ist (wie die eingangs gegebenen Tabellen der festen polychromen Salze zeigen), so ist es ganz erklärlich, daß ohne besondere Kautelen aus polychromen Lösungen in der Regel nur ein oder höchstens zwei feste Salze auskristallisieren. Außerdem ist noch zu berücksichtigen, daß in allen Fällen Löslichkeitsverhältnisse bei der Ausscheidung der festen Salze aus den Lösungsgleichgewichten von Chromoisomeren eine wesentliche Rolle spielen können; so wird z. B. ein bestimmtes Salz selbst dann, wenn es in einer Lösung in viel größerer Konzentration als seine Chromoisomeren vorhanden ist, doch bei erheblich größerer Löslichkeit nicht bzw. nicht allein auskristallisieren, sondern sich mit den schwerer löslichen Chromoisomeren abscheiden.

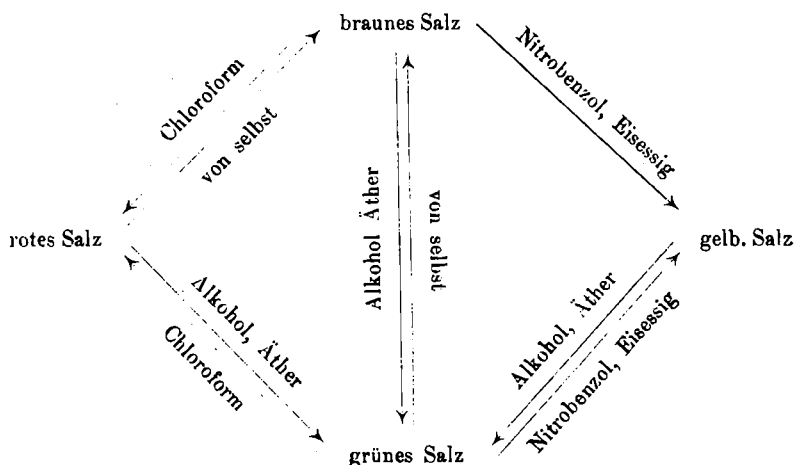
Alle diese Phänomene berechtigen also in Kombination mit den für die Lösungen nachgewiesenen Isomerie-Gleichgewichten zu dem Schluß: Auch die Polychromie der festen Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalze beruht auf der Existenz von Chromoisomeren, da die für die Lösungen nachgewiesene Polychromie auch ohne Lösungsmittel im festen Zustande primär erhalten bleibt, und die Ausnahmen hiervon durch spontane Umlagerungen zu erklären sind. Wir kommen damit schließlich zu den

Chromotropien (Farbveränderungen) der festen Salze.

Dieselben sind nach dem Vorangehenden natürlich auch chemischen Ursprungs: sie sind wahre intramolekulare Umlagerungen der unter den herrschenden Bedingungen instabilen Chromoisomeren in stabilere Isomeren. Derartige Chromotropien erfolgen im starren Zustand bis-

weilen anscheinend spontan, häufiger durch Berührung mit Spuren katalytisch wirkender Medien, namentlich mit Dämpfen von solchen Lösungsmitteln, durch welche die chromotropen Chromoisomeren mit gleicher Farbveränderung, also mit gleicher Isomerisation, gelöst werden. Beispiel:

Chromotropie der Methyl-phenyl-acridoniumsulfite.



Chromotropie in Lösung kann natürlich nur sehr selten auftreten, weil die Chromotropie durch Lösungsmittel, d. i. die Isomerisation durch das betreffende Medium, in der Regel spontan schon während des Lösungsvorganges erfolgt. Dennoch hat sich in einem, freilich auch nur in einem einzigen Falle beobachten lassen, daß sich eine primär erzeugte Lösung von derselben Farbe wie das feste Salz, in eine andersfarbige Lösung mit meßbarer Geschwindigkeit verwandelt, und sich aus dieser das zweite Chromoisomere abscheidet¹⁾. Dieser Fall betrifft die grüne Chloroformlösung des

¹⁾ Daß ich die von Decker beobachtete Farbaufhellung alkoholischer Lösungen von Nitrochinolin-methyljodid durch Wasser auch für ein Zeitphänomen gehalten habe, ist vom Autor im J. pr. [2] 79, 342 [1909] berichtigt worden. Dieses Mißverständnis wird aber begreiflich durch den eigentümlich stilisierten Satz Deckers (B. 37, 2939 [1904]), den ich, um ihn kurz verständlich zu machen, etwas verändert zitieren muß: »Bringt man in die konzentrierte alkoholische Lösung des Salzes Wasser, so sieht man die Farbe verblassen und verschwinden« — eine Fassung, die wohl jeder Leser nur auf eine mit dem Auge verfolgbare, also auf eine Zeit-Reaktion beziehen wird. Ob es danach von Hrn. Decker angebracht gewesen ist, mich gleichzeitig (l. c. S. 346) stilistisch zu belehren, kann unerörtert bleiben.

grünen Methylphenylacridoniumsulfits, die nur bei 0° etwas länger haltbar ist, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch das in Chloroform nur spurenweise lösliche rote Sulfid abscheidet und hierbei schließlich gelb wird. Da auch das feste rote Salz eine gelbe Chloroformlösung gibt, so ist ihre gelbe Farbe nur eine Folge der durch die Schwerlöslichkeit bedingten großen Verdünnung.

Zahl der Chromoisomeren.

Wie sich die polychromen Lösungen im allgemeinen als Lösungsgleichgewichte von Chromoisomeren erwiesen haben, so werden natürlich auch die verschiedenfarbigen festen Salze im allgemeinen feste Lösungen und nur in speziellen Grenzfällen einheitliche Formen darstellen.

a) Zahl der chromoisomeren Acridoniumsalze.

Als homogene Chromoisomere haben sich mit ziemlicher Sicherheit die gelben, grünen und roten Salze erwiesen; alle übrigen, also die orangen, grüngelben, braungelben, grünbraunen und dunkelbraunen Formen sind danach feste Lösungen oder Mischsalze von zwei oder auch allen drei dieser Chromoisomeren. Die drei Chromoisomeren sind vor allem bei den sauren Phenylacridoniumsulfaten realisiert; denn gerade diese Salze treten in scharf gesonderten, gelben, grünen und roten Formen auf und dokumentieren sogar ihre Unfähigkeit, aus alkoholischer Lösung als Mischsalze auszukristallisieren, dadurch, daß aus diesem Medium das rote und grüne Salz meist nicht nur neben einander, sondern in scharf begrenzten Krystall-Verwachsungen ausgeschieden wird, und daß beide Salze langsam spontan in das ebenso scharf gesonderte gelbe Salz übergehen, ohne daß z. B. aus der roten Form vorher ein oranges Mischsalz entsteht. Die Einheitlichkeit dieser drei Sulfate, deren jedes also eine konstante (nicht nüancierte) Farbe besitzt, erscheint noch charakteristischer durch den Vergleich mit gewissen anderen Salzen, die sich im Gegensatz zu den Sulfaten unter gleichen Bedingungen mit variabler Farbe ausscheiden und bisweilen fast kontinuierliche Übergänge zwischen zwei Farben aufweisen. Derartige Salze sind also sicher Mischsalze oder feste Lösungen bzw. Lösungsgleichgewichte von verschiedenen Chromoisomeren. So erscheint z. B. das Methylphenylacridoniumchlorid aus Wasser nicht nur als gelbbraunes, sondern bisweilen auch als grünes Monohydrat; so kristallisiert das Phenylacridoniumnitrat unter anscheinend gleichen Bedingungen in bald heller, bald dunkler orangen Nadeln und das entsprechende Perchlorat aus verdünntem Alkohol bald braungrün, bald gelbgrün

und manchmal sogar so rein gelb, wie das konstant gelbe Perchlorat des Methylphenylacridoniums.

Zusammensetzung der Mischsalze und der Lösungsgleichgewichte. Auf welche Weise Mischsalze als feste Lösungsgleichgewichte auf bestimmte Chromoisomere als auf ihre Komponenten zurückgeführt werden können, läßt sich am besten an den polychromen Methylphenylacridoniumsulfiten zeigen. Von diesen kann nicht nur ein gelbes, rotes und grünes Salz, sondern auch ein dunkelbraunes Salz erhalten werden, so z. B. aus der ätherischen Lösung von Methylphenylacridol durch Schwefeldioxyd. Letzteres gibt sich nun als Mischsalz von rotem und grünem Sulfid dadurch zu erkennen, daß sowohl das aus alkoholischer Lösung durch Äther gefällte, rein grüne Salz als auch das aus der Chloroformlösung des letzteren spontan sich ausscheidende, rein rote Salz beim Aufbewahren langsam von selbst in das braune Salz übergeht. Dies erkennt man am deutlichsten dadurch, daß sowohl der anfangs rein grüne Strich der grünen Krystalle als auch der anfangs rein rote Strich der roten Krystalle schließlich denselben braunen Ton annimmt, der sich auch durch Zusammenreiben von beliebigen grünen und roten Salzen erzeugen läßt. Danach sind also die dunkelbraunen Salze Mischsalze von grünen und roten Salzen. Wie leicht übrigens dieses feste Isomerie-Gleichgewicht einseitig zu verschieben ist, zeigt sich dadurch, daß das braune Mischsalz schon durch Berührung mit Äther in das ätherstabile grüne Salz und durch Berührung mit Chloroform in das chloroformstabile rote Salz umgewandelt wird.

Die orangen Salze, z. B. Phenylacridoniumnitrat, und die dunkelgelben Salze, z. B. Phenylacridoniumbromid, sind natürlich Mischsalze von gelben und roten Formen, und die grüngelben bis hellgrünen Salze, z. B. das Hydrat des Methylphenylacridoniumchlorids sowie des Phenylacridoniumperchlorats, Mischsalze von gelben und grünen Formen. Die Zusammensetzung der Mischsalze aus zwei oder auch allen drei einfachen Salzen läßt sich auch durch Herstellung ihrer Mischfarbe in Lösung, d. i. durch Vermischen gelber, roter und grüner Lösungen, genügend ermitteln, die natürlich aus verschiedenen Salzen mit gleichem Kation in demselben Medium hergestellt werden müssen. Hierfür eignen sich z. B.:

die gelbe Chloroformlösung von Methylphenylacridonium-chlorid,				
» grüne	»	»	»	-sulfid,
» rote	»	»	»	-jodid,

wozu allerdings zu bemerken ist, daß die Chloridlösung verdünnt sein muß, da sie konzentriert grüngelb ist, und daß nur die frisch berei-

tete Sulfitlösung verwendet werden darf, da sie sich ziemlich rasch durch Uebergang in das kaum lösliche rote Salz verändert. So ist eine Mischung der roten Jodidlösung und der grünen Sulfitlösung braun — wodurch bestätigt wird, daß das dunkelbraune Sulfit ein Mischsalz aus rotem und grünem Sulfit ist. Ferner erwiesen sich danach die gelbbraunen Salze als »dreifache« Mischsalze; denn deren Farbe ließ sich erzeugen durch Vermischen der konzentrierten grüngelben Chloroformlösung des Methylphenylacridoniumchlorids mit geringen Mengen der roten Lösung des Jodids; da nun die grüngelbe Lösung grünes und gelbes Chlorid enthält, sind die braungelben Salze Mischsalze von grünen und gelben mit wenig roten Chromoisomeren. Ferner, da die alkoholische Lösung und das Hydrat des Chlorids, sowie das wasserfreie Bromid gelbbraun sind, so stellen dieselben flüssige bezw. feste Lösungen von rotem Chlorid bezw. Bromid in einem Gemisch von gelbem und grünem Salz dar. Damit ist auch die Existenz der frei nicht isolierbaren roten Form des Chlorids wenigstens indirekt nachgewiesen; und der dunkler braune Farbenton des Bromids und seiner wäßrigen und alkoholischen Lösungen zeigt also an, daß in diesen Gleichgewichten die Konzentration der roten Form noch etwas größer ist als beim Chlorid. Aber selbst die rein roten Jodidlösungen enthalten nicht ausschließlich die rote Form, sondern ebenfalls ein Isomeriegleichgewicht, das nur sehr weit zugunsten der roten Form verschoben ist; dies ist auch hier durch die Ungültigkeit von Beers Gesetz, d. i. durch die Veränderlichkeit der molekularen Absorption mit der Verdünnung nachgewiesen worden. Da nun Beers Gesetz überhaupt nur für sehr verdünnte Lösungen dieser Salze gilt, so sind im Prinzip alle Acridoniumsalze im gelösten und wohl auch im festen Zustande als Isomeriegleichgewichte der gelben, grünen und roten Salze aufzufassen, die nur in gewissen Grenzfällen fast vollständig auf die Seite einer dieser drei Chromoisomeren verschoben sind.

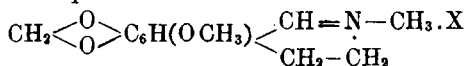
b) Die Zahl der chromoisomeren Chinolin-,
Isochinolin- und Pyridinsalze

ist mit Sicherheit noch nicht zu bestimmen, weil diese Isomeren viel labiler als die der Acridinreihe sind und nur ausnahmsweise im festen Zustand erhalten werden können. Bisher sind nur zwei (also nicht drei) Chromoisomere zu unterscheiden; erstens schwächer absorbierende, in der Chinolinreihe fast farblose, in der Pyridinreihe ganz farblose Salze; zweitens stärker absorbierende, in der Chinolinreihe dunkelgelbe bis orangerote, in der Pyridinreihe gelbe Salze. In festem

Zustände sind die schwächer absorbierenden Formen so viel häufiger, daß die stärker absorbierenden geradezu als abnorm erscheinen. So sind von einfachen, nicht alkylierten Salzen die einzigen Vertreter der farbigen Reihe das längst bekannte Jodid und das von mir kürzlich beschriebene Chinolinsulfid¹⁾. Etwas häufiger tritt die stärker absorbierende Reihe bei den quaternären Salzen und namentlich den Jodmethylenen auf. Hier bestehen auch bisweilen zwei gesonderte feste Chromoisomere. Relativ beständig sind die von Decker entdeckten gelben bezw. orangeroten Formen von Jodmethylenen einiger Chinolin- und Cinchonincarbonsäureester²⁾. Bei den meisten anderen Jodmethylenen, z. B. beim Methylpyridoniumjodid, ist die Chromoisomerie nur vorübergehend zu fixieren: Diese in der Pyridinreihe gewöhnlich farblosen Salze werden beim Schmelzen nach Claus und Decker bekanntlich gelb und bleiben dann auch beim Erstarren, aber nur kurze Zeit, gelb und sind alsdann in die sehr labilen Chromoisomeren verwandelt. Daß es sich auch hier tatsächlich um Isomerie handelt, wird durch den oben bereits gelieferten Nachweis von Lösungsgleichgewichten in den verschiedenfarbigen Lösungen dieses Jodids und vor allem dadurch dargetan, daß die Chloroformlösung intensiv gelb ist und ein neues Band aufweist, also ganz anders absorbiert als das Jodid in anderen Medien. Diese Chloroformlösung enthält also tatsächlich das gelbe labile Jodid, oder mit anderen Worten: auch das farblose Jodid wird durch Chloroform in das chloroformstabile gelbe Chromoisomere verwandelt. Diese Beobachtungen ermöglichten auch den Nachweis der gelben Salzreihe bei einfachen Pyridoniumsalzen. Wie zu erwarten, tritt sie nur beim Pyridoniumjodid in Chloroformlösung, da aber sehr deutlich, auf. Denn das farblose, feste jodwasserstoffsäure Salz gibt eine gelbe Chloroformlösung, die optisch der des Jodmethyls sehr ähnlich ist, also den in freiem Zustande unbekanntem, bisher einzigen Repräsentanten der farbigen einfachen Pyridoniumsalze wenigstens in Lösung enthält.

Chromoisomerie bei Kotarnin- und Neokotarninsalzen.

Von diesen beiden einander stellungsisomeren cyclischen Ammoniumsalzen, die entsprechend der Strukturformel



eine Kohlen-Stickstoff-Doppelbindung an Stelle des ebenfalls ungesättigten Pyridinrings enthalten, ist Chromoisomerie am deutlichsten ausgeprägt bei den Neokotarninsalzen. Denn die von A. Salvay³⁾

¹⁾ B. 42, 80 [1909]. ²⁾ J. pr. [2] 79, 342 [1909].

³⁾ Soc. 97, 1208 [1910].

in Form eines gelben und roten Chlorids isolierten Modifikationen verhalten sich im Prinzip wie die polychromen Acridoniumsalze und sind daher auch als Chromoisomere aufzufassen.

Bei den längst bekannten Kotarninsalzen liegen die Verhältnisse besonders eigenartig. Im festen Zustand sind die meisten Salze mit farblosen Anionen, mit Ausnahme des deutlich gelben Jodids, nur ganz schwach gelbstichig; dagegen sind alle Kotarninsalzlösungen in allen Medien sehr intensiv gelb, aber, wie oben bereits hervorgehoben, unter einander optisch identisch. Dies kann nur so erklärt werden: Auch die Kotarninsalze bestehen in zwei Chromoisomeren, aber in fester Form fast nur als die schwach, in allen Lösungen nur als die stark absorbierenden Isomeren, so daß die Lösungsgleichgewichte hier praktisch vollständig zugunsten der letzteren verschoben sind.

Deutung und Formulierung der chromoisomeren Ammoniumsalze.

Hierbei muß zunächst gegenüber Gomberg¹⁾ betont werden, daß alle, insbesondere auch die Acridoniumsalze, echte Ammoniumsalze, also keine Carboniumsalze sind. Denn Gombergs Behauptung (l. c.), mein »Einwurf gegen die Chinocarbonium-Konstitution des Methylphenylacridolchlorids sei völlig entkräftet worden« durch Kernmanns an sich sehr bemerkenswerten Nachweis von der Existenz eines normaldissoziierenden Oxoniumsalzes und sogar der entsprechenden Oxoniumbase zeigt nur, daß Gomberg die wesentlichste Tatsache, trotzdem ich sie ihm gegenüber nochmals hervorgehoben habe²⁾, gar nicht erfaßt hat. Acridinsalze können deshalb nur echte Ammoniumsalze sein, weil ihnen elektrisch³⁾ und auch optisch⁴⁾ die echten Acridoniumbasen entsprechen, während die indifferenten, farblosen, isomeren Pseudobasen, die Acridole, nach dem Gomberg'schen Carboniumtypus gebaut sind. Oder mit anderen Worten: Nicht die Leitfähigkeitsphänomene an sich, sondern die Existenz einer farbigen, alkaliähnlich leitenden, echten Ammoniumbase und einer farblosen, nicht leitenden Pseudobase ist mit Gombergs Auffassung der farbigen Acridoniumsalze als Carboniumsalze

¹⁾ A. 376, 213. ²⁾ B. 43, 340 [1910]. ³⁾ B. 82, 575 [1899].

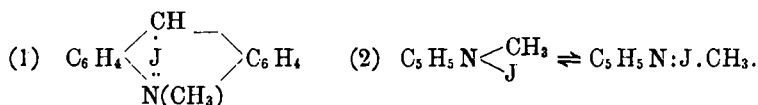
⁴⁾ Vergl. Dobbie, Soc. 87, 269 [1905].

⁵⁾ Zu der kürzlich erschienenen Arbeit von Adolf Kauffmann und Paul Strübin (B. 44, 680 [1911]) »Zur Konstitution der Pseudoammoniumbasen« und der soeben publizierten Arbeit von W. König (J. pr. [2] 83, 406) sei nur bemerkt, daß allerdings die Natur der Pseudobasen der Chinolinreihe bisher noch unsicher war, daß aber die grundlegenden Untersuchungen in der Acridinreihe vorgenommen worden sind und die Natur dieser Pseudobasen, der Acridole, eindeutig ermittelt worden war.

unvereinbar. Denn nach Gomberg wären erstens die echten Acridoniumsalze und die Acridole analog konstituiert, also die notorischen Pseudobasen die echten Acridoniumbasen, und zweitens wäre die Existenz der zwei Basen (der farblosen Carbinolbasen und der farbigen Ammoniumbasen) überhaupt nicht zu erklären, da Gombergs Carboniumformel tatsächlich die der Acridole ist, also nicht gleichzeitig auch für die echten Ammoniumbasen gelten kann.

Also Ursache der Chromoisomerie wäre natürlich zuerst die Möglichkeit von Strukturisomerie zu diskutieren; um so mehr, als dies von Tinkler und Decker bereits geschehen ist.

Allein Tinklers Strukturformeln der angeblich trimolekularen Jodide¹⁾ sind nach meinem Nachweis, daß es sich bei diesen Salzen nur um Assoziationen handelt, ebensowenig aufrecht zu erhalten wie die Strukturformeln von H. Decker²⁾, der die Acridoniumjodide ebenfalls mit dreiwertigem Jod zu formulieren vorschlägt (1) und für Methylpyridoniumjodid eine Tautomerie im Sinne der Formeln (2) annimmt:



Denn erstens enthalten die Jodide, wie ich nachgewiesen habe, nicht dreiwertiges Jod, und zweitens ist die Farbverschiedenheit gar nicht eine spezielle Eigentümlichkeit der Jodide, sondern auch solcher Sauerstoffsalze, deren Anionen niemals dreiwertig fungieren. Außerdem ist die Deckersche Auffassung und speziell die von ihm angenommene Tautomerie mit der bekannten Festigkeit der Bindung von Alkylen unvereinbar.

Ausgeschlossen ist auch nach den obigen Darlegungen über Carbonium- und Acridoniumsalze für die farbigen Pyridoniumsalze die Carboniumstrukturformel $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{X} \end{array} > \text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_3$. Dieselbe wird außerdem dadurch eliminiert, daß die Neokotarinisalze gar keinen Pyridinring, sondern statt dessen nur eine Doppelbindung, d. i. den Komplex $\text{HC}=\text{N}-\text{CH}_3$ enthalten, so daß deren stärker farbige Formen

als Chromophor den gesättigten Komplex $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \diagup \end{array}$ enthalten müßten — was natürlich unmöglich ist.

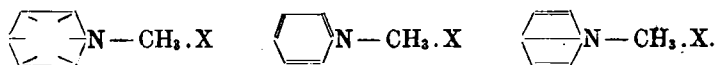
Die Chromoisomerie der Ammoniumsalze durch Stereoisomerie zu erklären, also z. B. auf ein aus der Ringebene heraustretendes Stickstoffatom zurückzuführen, ist deshalb ganz unwahrscheinlich, weil

¹⁾ Soc. 95, 921 [1909].

²⁾ J. pr. [2] 79, 339—351 [1909].

solche Stereoisomere sich optisch sehr wenig unterscheiden würden, und weil meine erste Deutung der chromoisomeren Nitrophenolsalze als Stereoisomere sogar zugunsten ihrer Auffassung als valenzisomere Salze aufgegeben werden mußte.

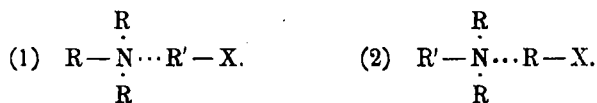
Eine weitere Möglichkeit ist die Annahme von Allodesmie — also von Bindungsänderung der Pyridin-, Chinolin- und Acridinringe, etwa im Sinne der folgenden drei Symbole für die Salze des Methylpyridoniums:



Doch ist gegen diese Auffassung geltend zu machen, daß danach nur der Pyridinring variochrom erscheint, und daß daher auch freies Pyridin, Chinolin und Acridin in Chromoisomeren existieren sollten. Doch wird auch die Allodesmie als Ursache der Chromoisomerie durch die Existenz chromoisomerer (gelber und roter) Neokotarninsalze ausgeschlossen, da in ihnen gar kein Stickstoffring vorhanden ist, der Allodesmie aufweisen könnte.

Schließlich ist eine von W. Ostwald¹⁾ für wahrscheinlich erachtete Möglichkeit, diese und überhaupt alle Chromoisomere kolloidchemisch zu erklären, für jeden ausgeschlossen, der sich mit diesen polychromen Formen experimentell beschäftigt hat und deren Gesamtverhalten, z. B. die Chromotropie fester kristallisierter Salze und das optische Verhalten der polychromen Lösungen, kritisch berücksichtigt.

Danach ist die letzte Erklärungsmöglichkeit auch die wahrscheinlichste: Die Annahme von Valenzisomerie bei den chromoisomeren Ammoniumsalzen, durch welche bereits die polychromen Violurate, Nitrophenolate usw. erklärt werden konnten. Nach A. Werners Auffassung der Ammoniumsalze ist der Stickstoff mit dem Wasserstoff der angelagerten Säure durch Nebenvalenz verbunden, entsprechend der Bildung des Salmiaks $\text{H}_3\text{N} + \text{H} - \text{Cl} \rightarrow \text{H}_3\text{N} \cdot \text{H} - \text{Cl}$. Während nun Ammoniumsalze von symmetrischer Struktur NH_4X und NR_4X nur in einer Form denkbar sind, könnten solche mit verschiedenen an Ammoniumstickstoff gebundenen Gruppen, z. B. schon von dem Typus $(\text{NR}_2\text{R}')\text{X}$ in zwei »Valenzisomeren« existieren; denn von diesen verschiedenen Gruppen könnte sowohl R als auch R' durch Nebenvalenz mit dem Stickstoffatom und durch Hauptvalenz mit dem Anion verbunden sein, entsprechend den beiden verschiedenen Nebenvalenzformeln:



¹⁾ Grundriß der Kolloidchemie, S. 1, Anm.

Das für die Isomerieverhältnisse Wesentliche dieser Auffassung läßt sich unabhängig von der die Isomerie erklärenden Nebenvalenztheorie A. Werners folgendermaßen ausdrücken:

Die Ammoniumionen sind nicht symmetrisch konstituiert: eine der vier am Stickstoff gebundenen Gruppen ist in anderer (schwächerer) Bindung vorhanden, als die drei übrigen. In den Ammoniumsalzen ist das Anion an eine bestimmte Gruppe, und zwar an die abweichend fixierte, gebunden. Infolgedessen können Ammoniumionen und Ammoniumsalze, in denen diese vier Gruppen nicht gleich sind, in Isomeren existieren, die in ihrer einfachsten Formulierung



einer vor Jahren von Ladenburg diskutierten Auffassung¹⁾ entsprechen. Diese valenzisomeren Ammoniumsalze werden einander zwar sehr ähnlich sein, aber doch um so verschiedener werden, je mehr sich die am Stickstoff gebundenen Gruppen von einander unterscheiden. Eine solche erhebliche Verschiedenheit besteht nun gerade für die Salze aus Pyridinbasen, da in ihnen das Anion entweder am Wasserstoff bzw. Methyl oder am ungesättigten Kohlenstoffring (wenn man diesen vorläufig als Ganzes betrachtet) gebunden sein kann. Danach bestehen also (mindestens) zwei valenzisomere Methylpyridoniumsalze entsprechend den einfachsten Formeln



die auch gemäß diesen Formeln bezeichnet werden können. So sind z. B. die zwei Formen des Jodmethylats, je nachdem das Jod vom Methyl oder vom Kohlenstoff des Ringes gebunden wird, folgendermaßen zu unterscheiden:

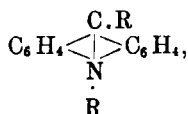
- (1) Pyridinmethyljodid, $C_5 H_5 N \cdot CH_3 J$ oder $C_5 H_5 \equiv N \dots CH_3 - J$,
- (2) Methylpyridinjodid, $J \cdot C_5 H_5 N CH_3$ • $J - C_5 H_5 \dots N - CH_3$.

Diesen beiden valenzisomeren Typen werden also die farblosen und die gelben chromoisomeren Pyridoniumsalze entsprechen.

Für die Chinolin- und Isochinolinsalze wird Ähnliches gelten.

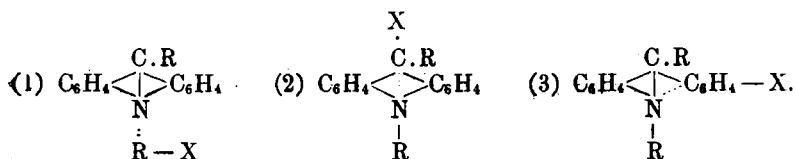
Für die besonders gut untersuchten Acridinsalze besteht auch eine besonders gute Übereinstimmung zwischen der Zahl der von der Theorie vorauszusagenden Valenzisomeren und der wirklich nachgewiesenen Chromoisomeren.

In den Acridoniumionen sind entsprechend der üblichen Strukturformel



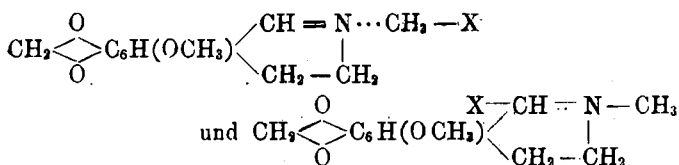
¹⁾ B. 10, 561 [187]

von den vier am Ammoniumstickstoff gebundenen Gruppen drei derselben verschieden; danach sind drei valenzisomere Acridoniumsalze denkbar, da das Anion an drei verschiedene Gruppen fixiert sein kann:



Diesen drei Formeln entsprechen danach die drei Chromoisomeren, also die gelben, grünen und roten Phenylacridonium- und Methylphenylacridoniumsalze.

Bei den Kotarnin- und Neokotarninsalzen spielt das doppelt an Stickstoff gebundene, ungesättigte Kohlenstoffatom die Rolle des ungesättigten Ringes; so könnten sich die beiden Chromoisomeren folgendermaßen darstellen lassen:

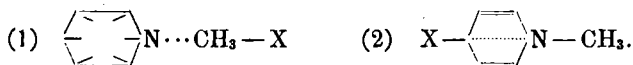


Weitere Auflösung dieser Formeln.

Zunächst könnte man die Ionisierbarkeit der am Kohlenstoff gebundenen Anionen durch A. v. Baeyers Zickzackzeichen darstellen: $\text{C}_6\text{H}_5 \equiv \text{N} \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{X}$ und $\text{X} \cdots \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{N} - \text{CH}_3$. Diese Formeln erklären auch im Unterschiede zu A. v. Baeyers früherer Formel des Triphenylcarboniumsulfats, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdots \text{SO}_4\text{H}$, die Ursache der Ionisierbarkeit: durch die Nebenvalenzbindung des Kohlenstoffatoms, das danach seine Affinität auf fünf Gruppen verteilen muß, wird das Anion durch einen besonders geringen Affinitätsbetrag, also besonders locker gebunden. Doch sollen derartige Formeln wegen ihrer Kompliziertheit nur in besonderen Fällen gebraucht werden.

Wichtiger ist die weitere Auflösung der Nebenvalenzformeln in Bezug auf den ungesättigten Ring. Da Nebenvalenzen wie Hauptvalenzen sich zwischen bestimmten Atomen betätigen, so wird auch in den ringförmigen Ammoniumsalzen ein bestimmtes Kohlenstoffatom des Ringes der Träger dieser Bindungen sein. Nimmt man als solches, zwar willkürlich aber doch mit einiger Wahrscheinlichkeit, das dem Stickstoff gegenüberstehende Kohlenstoffatom des Pyridinringes an, so kann man die obigen Formeln der Alkylpyridoniumsalze auf Grund

von Werners Nachweis, daß der Stickstoff drei Hauptvalenzen und eine Nebenvalenz besitzt, noch folgendermaßen auflösen:



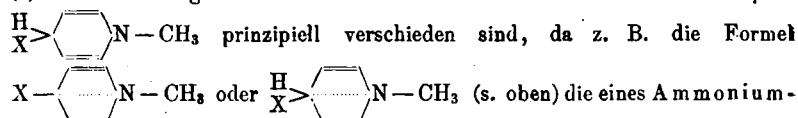
In den Salzen der Formel (1) ist der Pyridinring normal, d. i. benzolähnlich; in der Formel (2), in der das Anion X in der Binde-sphäre des Ringes steht, werden sich dagegen auch die ungesättigten Ring-Kohlenstoffatome an der Bindung beteiligen, so daß zur Valenz-isomerie noch eine »Allodesmie« hinzutritt und einen chinonähnlichen Zustand des Ringes erzeugt¹⁾.

Man könnte danach die Salze der Formel (1) als normale oder benzoide Pyridinsalze, die der Formel (2) als abnorme oder chinoide Pyridinsalze bezeichnen. Diese Auffassung wird durch das optische Verhalten der beiden Salzreihen gestützt und ermöglicht geradezu die

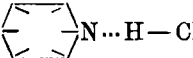

Konstitutionsbestimmung der chromoisomeren Ammonium-salze.

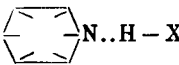
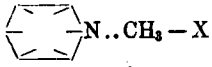
Für die Alkylpyridoniumsalze ergibt sich unter Berücksichtigung der Absorptionsspektren des freien Pyridins und des Hydrochlorids Folgendes: Nach Tafel VI absorbieren Pyridin und Pyridoniumhydrochlorid fast gleich. Beide sind im Ultraviolett durch eine einfache Kurve mit einem einzigen kleinen Band charakterisiert. Nun ist die Absorption der am schwächsten absorbierenden Methylpyridonium-Salzlösungen, z. B. von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3)\text{Cl}$, in Wasser optisch dem Pyridoniumchlorid und vor allem dem freien Pyridin außerordentlich ähnlich. Diese farblosen Salze werden also, wie freies Pyridin, den normalen oder »benzoiden«

¹⁾ Bemerkte sei noch, daß die obigen Nebenvalenzformeln unter (2) und (3) von Gomberts Strukturformeln der Carboniumsalze mit dem Komplex



salzes ist, in der das Anion zwar vom Kohlenstoff gebunden wird, aber doch gleichzeitig zum Stickstoff in derselben Beziehung steht, wie in den einfachen Ammoniumsalzen, während nach Gomberts Formeln ein an der Salzbildung gar nicht beteiligter Ammoniakstickstoff vorhanden wäre. Andererseits ist anzuerkennen, daß durch Gomberts Carboniumsalzformeln ein richtiger Gedanke ausgedrückt werden soll, der sich freilich mit Hilfe der alten Strukturformeln nicht richtig ausdrücken läßt. Die nächsten Analogen der valenzisomeren Ammoniumsalze sind die von Werner entdeckten valenzisomeren anorganischen Komplexsalze. Vergl. z. B. A. 875, 6 [1910].

Pyridinring¹⁾ unverändert enthalten, also den Formeln  und  entsprechen. Den gelben Salzen kommt danach die zweite Nebenvalenzformel $X - \text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{CH}_3$ zu, in der nach Obigem der Pyridinring »chinoid« geworden ist. In der Tat zeigen diese »chinoiden« Salze nach Tafel VI eine enorm viel stärkere und ausgesprochen selektive Absorption mit einem neuen Band. Daß die einfachen Pyridoniumsalze $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HX}$ im festen Zustand nur in der farblosen Form bestehen und die Existenz der gelben Reihe sich auf die Chloroformlösung des Jodids beschränkt, wird auf der besonders großen Affinität des Ammoniumwasserstoffs zum Anion einerseits und dem benzolähnlich festen Gefüge des Pyridinringes andererseits beruhen. Danach sind von den Säureadditionsprodukten des Pyridins die benzoiden farblosen Salze $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \dots \text{H} - \text{X}$ ausschließlich, die festen chinoiden gelben Salze $X - \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \dots \text{H}$ gar nicht beständig, sondern nur unter den für sie günstigsten Existenzbedingungen in Lösung indirekt nachzuweisen. Erst dann, wenn (wie in den Methylpyridoniumsalzen) der Ammoniumwasserstoff durch ein Alkyl ersetzt wird, kann sich wegen der geringeren Affinität des Alkoholradikals zum Anion bisweilen noch die (an sich geringste) Affinität des Kohlenstoffringes zum Anion geltend machen und so die Existenzbedingungen der chinoiden alkylierten Salze $X - \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \dots \text{CH}_3$ etwas mehr begünstigen. Diese Verhältnisse lassen sich folgendermaßen kurz darstellen:

Chromoisomere oder valenzisomere	Benzoide Salze: farblos, optisch normal (pyridin- ähnlich)	Chinoide Salze: gelb, optisch abnorm (chinon- ähnlich).
Pyridoniumsalze $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HX}$	 ausschließlich bekannt	$X - \text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{H}$ nur in CHCl_3 -Lösung des Jodids bestehend
Alkylpyridoniumsalze $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{CH}_3\text{X}$	 stabil	$X - \text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{CH}_3$ ²⁾ nur als Jodide und in CHCl_3 bestehend

¹⁾ Daß Pyridin und Benzol gleich konstituiert sind, soll damit natürlich nicht behauptet werden.

²⁾ Natürlich bestehen die chinoiden Salze in Form von Lösungsgleichgewichten untergeordnet auch bei anderen Haloidsalzen und in anderen Medien.

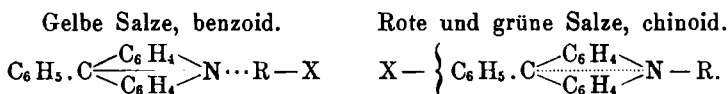
Für Chinolin- und Isochinolin-Salze gilt natürlich Analoges im Sinne der abgekürzten Formeln:



Da der Chinolinring lockerer ist als der Pyridinring, so sind die chinoiden Salze in der Chinolinreihe bereits etwas mehr begünstigt als in der Pyridinreihe.

Von den drei chromoisomeren Acridonium- bzw. Phenylacridoniumsalzen werden die gelben Salze als die schwächst absorbierenden die benzoide Formel besitzen, während den grünen und roten Salzen je eine der beiden obigen chinoiden Formeln (2) und (3) zuzuweisen ist, die hier in eine zusammengefaßt seien:

Phenylacridonium- und Methylphenylacridoniumsalze.



In Lösung verhalten sie sich gerade umgekehrt wie die Pyridoniumsalze. Sie sind in allen Medien, sogar in Wasser, wie Tafel XI zeigt, optisch vom Phenylacridin stark verschieden, während fast alle Pyridoniumsalze optisch sich fast wie Pyridin verhalten. Andererseits sind Acridoniumchloride und -jodide auch in so verschiedenen Medien, wie Wasser und Chloroform, nach Tafel XII einander optisch sehr ähnlich und erinnern durch die Form ihrer stets zwei Banden zeigenden Kurven optisch überaus an die gelbe Chloroformlösung des chinoiden Methylpyridinjodids. Danach sind die Lösungsgewichte aller Acridoniumsalze sehr weit auf die Seite der chinoiden Reihe verschoben; selbst die im festen Zustande benzoiden Salze werden schon durch Wasser weitgehend in die stärker absorbierenden Chromoisomeren verwandelt. Dies läßt sich auch direkt beobachten: Das gelbe Methylphenylacridoniumchlorid gibt mit wenig Wasser eine viel dunklere, braungelbe Lösung und alsdann ein braungelbes Hydrat, das nach Obigem ein Mischsalz der gelben, roten und grünen Form ist. Auch im festen Zustand zeigt sich die größere Stabilität der chinoiden Acridinsalze dadurch, daß sie in zahlreichen Chromoisomeren, also auch in den stärker absorbierenden Formen häufig auftreten, und zwar nicht nur als Salze der quaternären Basen, sondern auch als Salze des tertiären Phenylacridins. Das hängt natürlich mit der besonders ungesättigten Natur der Acridinringe zusammen und bedeutet im Sinne der obigen Formeln, daß diese Ringe mit ihren disponiblen Restaffinitäten nicht nur mit dem Methyl, sondern auch mit dem Wasserstoff der Ammoniumkationen bei der Fixie-

rung der Anionen viel erfolgreicher konkurrieren können, als der viel festere Pyridinring. Es ergibt sich also Folgendes:

In der Pyridin- und Chinolinreihe sind die schwächer absorbierenden, in der Acridinreihe die stärker absorbierenden Chromoisomeren bevorzugt. Oder im Sinne ihrer Auffassung als Valenzisomere:

Der benzolähnlich feste Pyridinring mit geringer Restaffinität bevorzugt die pyridinähnlich absorbierenden, sogenannten benzoiden Salze; der lockere Acridinring mit stärkerer Restaffinität die stärker farbigen, auch optisch nicht acridinähnlichen, sondern viel stärker selektiv absorbierenden, sogenannten chinoiden Salze.

Darstellung der chromoisomeren Acridoniumsalze.

(Nach Versuchen von Dr. O. K. Hofmann.)

Phenyl-acridoniumsalze, $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \leftarrow \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \rightarrow \end{array} \text{NH} \right] \text{X}$, sind zum Teil schon von Bernthsen¹⁾, aber natürlich ohne Rücksicht auf die hier wesentlichen Farbverschiedenheiten, kurz beschrieben worden. Sie wurden aus der Base und einem Überschuß der betreffenden Säure aus wäßriger oder alkoholischer, manchmal auch aus ätherischer Lösung erhalten.

Das Chlorid wird auf die verschiedenste Weise nur in gelbbraunen Krystallen gewonnen, die im durchfallenden Lichte grünlich erscheinen.

Ber. Cl 12.27. Gef. Cl 12.15, 12.30.

Es löst sich in Wasser und Alkohol mit gelber, in Chloroform mit gelbbrauner Farbe und bildet mit letzterem ein bräunliches, aber sehr unbeständiges Additionsprodukt.

Bromid, braune Nadeln mit grünem Dichroismus; die Lösung in Wasser und Alkohol ist gelb, die in Chloroform rötlich.

Ber. Br 23.81. Gef. Br 23.65.

Das Jodid wurde ebenfalls stets nur gelbbraun, also nie rot erhalten, und enthielt trotz wiederholter Reinigungsversuche etwa $\frac{1}{2}$ % zu wenig Jod.

Ber. J 33.2. Gef. J 32.6, 32.7, 32.6.

Während aber die wäßrige und alkoholische Lösung gelb ist, ist die Chloroformlösung rot und gibt auch beim Verdunsten Krystalle einer roten Chloroformverbindung, die bei 70° wieder das gelbbraune Salz regeneriert.

Ber. CHCl_3 31.33. Gef. CHCl_3 32.21.

Das Perchlorat krystallisiert aus wäßrigem Alkohol meist in gelbbraunen Nadelchen, die stark dichroitisch nach braungrün sind

¹⁾ A. 224, 17.

und ein fast grünes Pulver liefern; doch variiert die Farbe der Krystalle und des Pulvers je nach den Krystallisationsbedingungen mehr oder minder stark nach Gelb.

Das Nitrat krystallisiert aus Alkohol stets in großen, orangeroten Nadeln von wechselnder Nuance; es löst sich in Alkohol gelb, in Chloroform gelbrot.

Ber. N 8.82. Gef. N 9.03.

Saure Sulfate, besonders wichtig wegen der gesonderten Existenz der drei Chromoisomeren: eines gelben, roten und grünen Salzes.

a) Gelbes Salz krystallisiert meist aus der verdünnten, wäßrigen Lösung von Phenylacridin in Schwefelsäure in Gestalt gelber Nadeln, die in der Regel $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten und bei 120° ohne Veränderung der Farbe wasserfrei werden.

Ber $\frac{1}{2}$ H₂O 4.9, SO₄ (H₂O-freies Salz) 27.3.

Gef. » 4.0, » 27.4.

Bisweilen sind die Nadeln auch braungelb, bestehen also alsdann aus einem Mischsalz (viel gelbem, wenig grünem und rotem Salz). Dieses Mischsalz geht manchmal beim Aufbewahren, anscheinend spontan, in das rein gelbe Salz über.

b) Rotes Salz und c) grünes Salz krystallisieren in scharf gesonderten Individuen neben einander aus der roten, etwas grünstichigen Lösung von Phenylacridin in alkoholischer Schwefelsäure, wobei je nach der Konzentration und Temperatur bald dieses, bald jenes überwiegt. Auch bilden beide Krystalle häufig Verwachsungen, derart, daß in die grünen Krystalle an dem einen Ende rote Krystalle keilförmig eingewachsen, aber auch dann immer scharf abgegrenzt sind. Ausnahmsweise wurde das grüne Salz, neben viel gelbem bzw. braungelbem Salz, auch aus wäßriger Schwefelsäure erhalten. Bis 140° bleibt die Farbe und das Gewicht der beiden Chromoisomeren unverändert.

SO₄. Ber. 27.3. Gef. für rotes Salz 27.4, für grünes Salz 27.2.

Beide Salze gehen von einzelnen Stellen aus sehr langsam in das gelbe Salz über, das hierbei als Pulver auftritt. Diese Umlagerung erfolgt als wahre Isomerisation ohne Gewichtsverlust, ist jedoch nie vollständig, sondern hört nach einiger Zeit, wohl durch Verschwinden katalytisch wirkender Spuren von Wasser oder Alkohol, ganz auf.

Methyl-phenyl-acridoniumsalze, $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \leftarrow \text{C}_6\text{H}_4 \\ \leftarrow \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \right] \text{X}$.

Zu den früheren Beobachtungen¹⁾ kommen folgende neue hinzu: Chlorid. Außer dem längst bekannten, rein gelben Salz läßt sich noch ein hellgrünes Salz erhalten, und zwar beim Verdunsten

¹⁾ B. 42, 75 [1909].

der grünen Chloroformlösung im Vakuum. Dieses Salz ist jedoch sehr labil und nur haltbar bei Gegenwart von etwas Chloroformdampf und Ausschluß von Wasser. An der Luft geht es ohne merkliche Gewichtsveränderung sehr rasch in das stabile, gelbe Salz über. Aus der wäßrigen, gelbbraunen Lösung erhält man zwei chromoisomere Hydrate; nämlich zuerst regelmäßig das bereits von Leupold und mir beschriebene gelbbraune Monohydrat (ber. $1 \text{ H}_2\text{O}$ 5.57, gef. $1 \text{ H}_2\text{O}$ bei 120° 5.66); sodann, aber nur bisweilen, und stets nur in geringer Menge, aus den Mutterlaugen ein grünes Hydrat, das sich von diesem nicht trennen ließ, da beide stets in innigem Gemisch neben einander krystallisierten.

Vom gelbbraunen Bromid ist nur noch zu erwähnen, daß die Farbe der Lösungen in der Reihenfolge der Lösungsmittel Wasser, Alkohol, Pyridin und Chloroform von braun bis rot variiert.

Rhodanide sind bisher noch nicht beschrieben. Aus der alkoholischen Lösung von Methylphenylacridol wird durch Zusatz wäßriger Rhodanwasserstoffsäure und auch aus der wäßrigen Lösung des sauren Sulfates durch Rhodanammonium zuerst ein gelbes, voluminöses Salz gefällt, das aber schon beim Filtrieren und Trocknen dichter und dabei orange wird. Beim langsamen Abkühlen der gelben, wäßrigen Lösung krystallisiert es in hellorangen Prismen, beim raschen Abkühlen in gelben, mikroskopisch kleinen Krystallen. Ob diese beiden Formen Chromoisomere sind, ist unentschieden, zumal auch die orange Form einen nur wenig dunkleren Strich liefert als die gelbe. Die Alkohollösung ist gelb, die Pyridin- und Chloroformlösungen sind hellrot; sie ergeben sämtlich ein und dasselbe feste Salz, das bis 110° gewichtskonstant bleibt. Ein grünes Rhodanid wurde einmal, aber nicht wieder, aus der alkoholischen Lösung durch Äther als anscheinend amorphes Pulver gefällt.

Analyse des hellorangen Salzes:

$\text{C}_{70}\text{H}_{16}\text{N}\cdot\text{SCN}$. Ber. S 9.77. Gef. S 9.61.

Das Jodid wurde stets nur in der schon bekannten tiefroten Form erhalten, deren Krystalle auch im Strich entschieden dunkler sind, als das rote Phenylacridoniumsulfat. Ob diese Farbdifferenz dadurch hervorgerufen ist, daß das schon in Chloroformlösung pentamolekulare Jodid im festen Zustand noch höher assoziiert ist, oder darauf, daß das rote Sulfat ein Mischsalz von roter und gelber Form ist, muß dahingestellt bleiben. Mit Wasser, Alkohol und Acetonitril gibt das Jodid konzentriert bräunlichgelbe, verdünnt gelbe Lösungen. Von den roten Lösungen in Pyridin und Chloroform wird erstere beim Verdünnen rein gelb, letztere bei gleicher Konzentration

orange — ein Zeichen dafür, daß bei letzterer das Gleichgewicht am vollständigsten auf die Seite der roten Form verschoben ist.

Fluoride existieren von verschiedener Zusammensetzung, konnten jedoch nicht rein erhalten werden.

Das zweifachsaure Salz, $C_{20}H_{16}NH, 2\frac{1}{2}HF$, krystallisiert vorwiegend aus der Lösung von Methylphenylacridol in wäßrigem Fluorwasserstoff.

Ber. Fl 17.36. Gef. Fl 16.67.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol verwandelt es sich größtenteils in das gleichfalls gelbe, einfachsaure Salz, $C_{20}H_{16}NH, HF$, das beim Erhitzen unter Abgabe von Fluorwasserstoff grüngelb wird.

Ber. Fl 12.33. Gef. Fl 14.90.

Saures Sulfat und Nitrat waren auch jetzt nur gelb zu erhalten, obgleich das nicht methylierte Sulfat in drei Chromoisomeren besteht; ebenso das Perchlorat, das z. B. aus Methylphenylacridol und wäßriger Perchlorsäure in feinen Nadeln erhalten wird. Auch seine Lösungen sind gelb, mit Ausnahme der rotbraunen, konzentrierten Pyridinlösung.

Ber. ClO₄ 26.93. Gef. ClO₄ 26.46.

Das Nitrit krystallisiert unter den verschiedensten Bedingungen stets als gelbbraunes Mischsalz.

Die neutralen Sulfite, $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3$, sind wegen ihrer Polychromie und ihren Chromotropien besonders wichtig. Während ich mit Dr. Leupold (loc. cit.) nur ein grünes und ein braunrotes Salz unterscheiden konnte, ist letzteres von Dr. O. K. Hofmann als ein Mischsalz aus roter und grüner Form erkannt und außerdem noch ein gelbes Salz isoliert worden.

a) Das gelbe Salz ist das labilste; es konnte nie aus den gelben, wäßrigen Lösungen erhalten werden, da es hierbei spontan in die grüne Form übergeht, wohl aber aus den ebenfalls gelben Lösungen in Eisessig oder Nitrobenzol durch Fällen mit Äther, sowie auch durch Verreiben des gepulverten, grünen Salzes mit Nitrobenzol auf dem Tonteller. Doch wurden die feinen, gelben Nadelchen, besonders in noch feuchtem Zustande, so rasch grün, daß sich keine zur Analyse genügende Menge erhalten ließ. Sie erwiesen sich aber dadurch sicher als die gelbe Form des Sulfites (und nicht etwa als das Sulfat), daß sie qualitativ alle erwarteten Reaktionen zeigten und auch beim Befeuchten mit Äther sofort in die grüne Form übergingen.

b) Das grüne Salz krystallisiert nicht, wie früher angegeben, in reinem Zustand aus der alkoholischen Lösung; denn die daraus erhaltenen schönen, fast schwarzgrünen Krystalle zeigen nicht einen rein dunkelgrünen, sondern einen mehr oder minder braungrünen

Strich und gehören daher einem Mischsalze an. Das reine Salz mit rein grünem Strich wird nur durch wiederholtes Befeuchten der fein gepulverten Krystalle mit Äther erhalten. Es ist aber nur »ätherstabil«, also als solches nicht haltbar, denn es gibt nach dem Trocknen und längerem Aufbewahren im Exsiccator wieder einen braungrünen Strich, geht also spontan wieder in dasselbe Mischsalz über, das die prächtigen, schwarzgrünen Krystalle aus Alkohol bildet.

c) Das rote Salz, bisher nicht streng unterschieden von dem braunen, scheidet sich rein aus der anfangs grünen Chloroformlösung des grünen Salzes in kleinen Blättchen ab; es gibt einen roten Strich und unterscheidet sich von dem grünen, in Chloroform leicht löslichen Salz durch eine so geringe Löslichkeit in diesem Solvens, daß sich das Chloroform nur gelb färbt. Pyridin lagert analog, aber viel langsamer um. Das »chloroformstabile« rote Salz ist aber als solches ähnlich veränderlich wie das »ätherstabile« grüne Salz. Denn die roten Krystalle geben nach längerer Zeit einen braunen Strich, und zwar von derselben Nuance, die nach längerem Aufbewahren auch das ätherstabile grüne Salz zeigt. Damit ist also erwiesen: Außer dem gelben labilen Sulfit besteht ein gegen Äther stabiles grünes und ein gegen Chloroform stabiles rotes Salz. Letztere beiden verwandeln sich aber ohne ihre Schutzflüssigkeiten allmählich in das braune Sulfit, das demnach ein Mischsalz aus grünem und rotem Salz darstellt.

Das braune Mischsalz entsteht außerdem noch aus Phenylmethylacridol und Schwefeldioxyd, und zwar beim Überleiten des völlig trocknen Gases als braunes Pulver, sowie beim Einleiten in die ganz absolut-alkoholische Lösung der Pseudobase und Eindunsten im trocknen Kohlensäurestrom in fast schwarz erscheinenden Kryställchen. Beide Salze erweisen sich durch ihren rein braunen Strich als identisch. Wasser ist bei diesen Operationen tunlichst zu vermeiden; so wird die absolut-alkoholische rote Lösung schon an der Luft rasch braungrün und hinterläßt beim Verdunsten ein mehr oder minder grünes Salz.

Ebenso wird nur aus absolut-ätherischer Lösung der Pseudobase durch Schwefeldioxyd das braune Mischsalz, dagegen aus gewöhnlichem Äther das grüne Salz gefällt. Endlich wird aus der Essigesterlösung des Acridols durch Schwefeldioxyd das braune, aber aus der Benzollösung das grüne Sulfit niedergeschlagen. Alle diese Tatsachen zeigen, daß die Farbe der ausgeschiedenen Salze und damit die Lage der Lösungs-gleichgewichte durch die Natur der Medien und bisweilen schon durch kleine Mengen fremder Stoffe, namentlich von Wasser, außerordentlich stark beeinflusst wird.

Äthyl-, Benzyl- und Allyl-phenyl-acridoniumsalze wurden zunächst als Jodide aus Phenylacridin erhalten; doch reagiert die Base namentlich mit Äthyl- und Benzyljodid viel träger und unvollständiger als mit Methyljodid. Sämtliche Jodide sind gleich dem Jodid der methylierten Reihe rot und, wie am Äthylphenylacridoniumjodid (ber. J 30.9, gef. J 30.6) ermittelt wurde, in Chloroform ebenfalls pentamolekular:

CHCl_3	$(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
22.2	0.4260	0.033 ^o	2268	411

Das Chlorid der Äthylreihe ist gelbgrün. Da auch die übrigen Salze nicht wesentlich neue Eigenschaften zeigten, wurden sie nicht genauer untersucht. Es genügt, festgestellt zu haben, daß die Chromoisomerie der quaternären Phenylacridoniumsalze durch die Natur und Größe des eingeführten Kohlenwasserstoffrestes kaum beeinflußt wird, während sie bei den Salzen des tertiären Phenylacridins nach obigen doch wesentlich modifiziert ist. Dies bedeutet, daß die Affinitätswirkungen der gesättigten und auch der ungesättigten Alkyle von einander nicht wesentlich, wohl aber erheblich von der des Ammoniumwasserstoffs verschieden sind.

Optische Untersuchungen.

Dieselben wurden wegen der Hydrolyse der gewöhnlichen Acridin-, Chinolin- und Pyridinsalze vorzugsweise an den Salzen der quaternären Alkylderivate ausgeführt, da nur bei den Salzen dieser alkaliähnlichen Basen die Hydrolyse praktisch gleich Null ist. Letztere wurde bei den Lösungen der übrigen Salze durch Zusatz der betreffenden Säure bis zur optischen Konstanz kompensiert.

Molekularextinktionen von Acridoniumsalzen.

(Nach Dr. O. K. Hofmann.)

Daß in konzentrierteren Lösungen aller nicht ionisierenden Medien Gleichgewichte von Chromoisomeren vorhanden sind, die sich mit der Konzentration verschieben, wird in der folgenden Tabelle durch die Veränderlichkeit der Molekularextinktionen mit der Verdünnung, also durch die Ungültigkeit von Beers Gesetz angezeigt, und zwar unabhängig davon, ob das betreffende Salz stark oder gar nicht assoziiert ist. Die mit König-Martens Spektralphotometer und einer Quecksilberbogenlampe erhaltenen Extinktionen — meist Mittelwerte aus mindestens zwei gut übereinstimmenden Versuchen bei 20° — konnten nur für Gelb und Grün, nicht aber für Blau ermittelt werden, da letzteres von einigermaßen konzentrierten Lösungen zu stark absorbiert wird.

Mol.-Extinktionen von Methyl-phenyl-acridoniumhaloiden.

Salz	Lösungsmittel	Mol.-Gew.	Konz.	Mol.-Extinktion	
				$\lambda = 578$ (gelb)	$\lambda = 546$ (grün)
Chlorid	Phenol + 20 % Benzol	einfach	$n/_{10}$	14.2	17.5
			$n/_{50}$	11.3	14.2
Jodid	Phenol + 20 % Benzol	einfach	$n/_{10}$	6.2	7.1
			$n/_{50}$	13.1	15.5
Jodid	Pyridin	einfach	$n/_{30}$	195	334
			$n/_{150}$	133	222
			$n/_{300}$	136	207
			$n/_{300}$	—	170
Jodid	Chloroform	fünffach	$n/_{10}$	137	—
			$n/_{50}$	—	381
			$n/_{300}$	198	—
			$n/_{500}$	205	400

Doch streben, wie man sieht, die Molekularextinktionen in jedem Lösungsmittel mit steigender Verdünnung einem Grenzwerte zu, der einem nunmehr von der Konzentration nicht mehr veränderlichen Gleichgewicht der Chromoisomeren entspricht. Dieses Gleichgewicht war bei den von Hantzsch und Leupold früher gemessenen, viel verdünnten, wäßrigen und alkoholischen Lösungen (l. c. S. 83) praktisch bereits erreicht, da diese Lösungen dem Gesetz von Beer folgten.

Daß Beers Gesetz für konzentriertere Lösungen nicht gilt, ließ sich auch photographisch nachweisen, so z. B. durch die hier nicht wiedergegebene Photographie von Methylphenylacridoniumjodid in Pyridin im sichtbaren Spektralgebiet: eine Lösung von $v = 10$ absorbierte erheblich stärker als eine Lösung von $v = 100$ in zehnmal größerer Schichtdicke.

Absorptionsspektren chromoisomerer Ammoniumsalz-Lösungen.

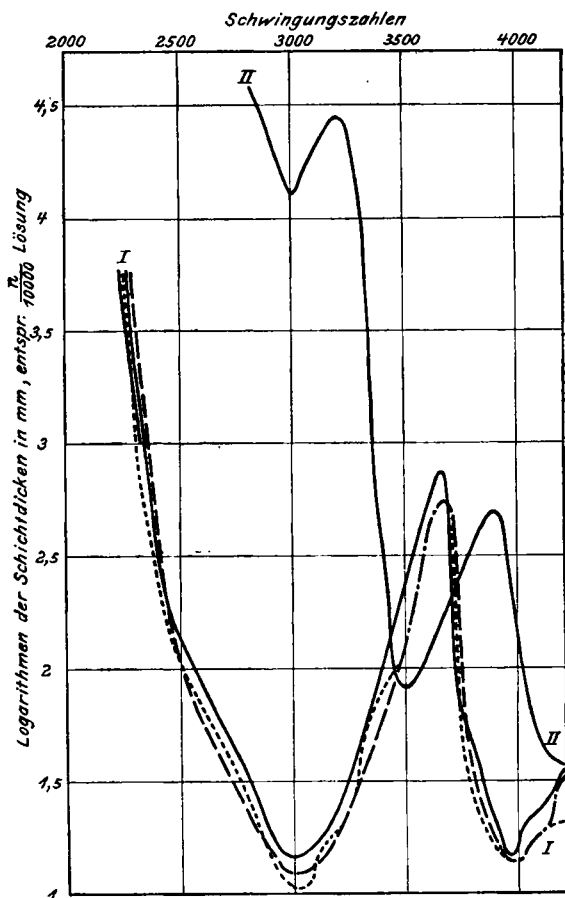
(Nach Hrn. Spiro Kyropoulos.)

a) Kotarninsalze.

Die Lösungen dieser Salze seien wegen ihrer prinzipiell wichtigen optischen Unveränderlichkeit an die Spitze gestellt. Tafel I zeigt diese Unabhängigkeit der Absorption vom Lösungsmittel und damit von der Dissoziation und der Assoziation, von der Natur der Anionen, sowie von Konzentration und Temperatur dadurch, daß alle

Kurven sehr wenig verschieden sind und ihre Abweichungen ins Gebiet der Versuchsfehler fallen¹⁾.

Tafel I.



I. Kotarninsalze; $\frac{n}{10}$ — $\frac{n}{10000}$ -Lösungen.

———— Chlorid in CHCl_3 und $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ bei 19° und $\frac{n}{10}$ bei 65° .

----- Chlorid in H_2O und verd. HCl .

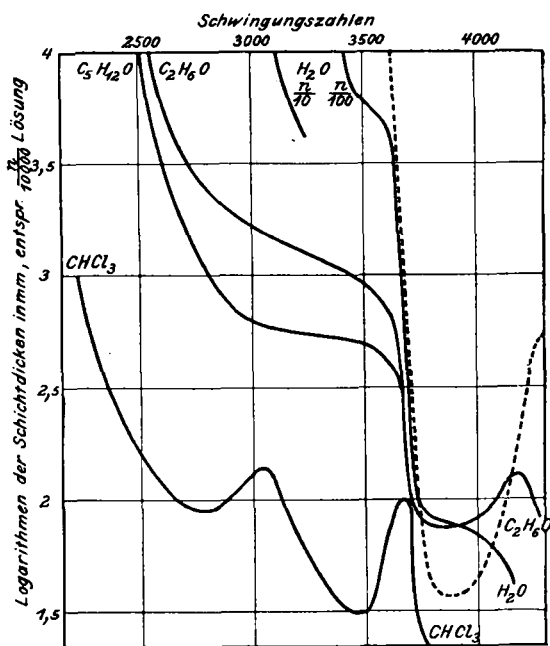
..... Jodid in $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

II. Hydrokotarninchlorid in verd. HCl .

¹⁾ Von festen Kotarninsalzen wurden auf ihre Farbe hin verglichen: Chlorid, Fluorid, Perchlorat, Sulfat, Sulfit und Jodid. Mit Ausnahme des deutlich gelben Jodids sind alle diese Salze sehr schwach grünlichgelb; doch wird das Chlorid an der Luft durch Bildung eines Hydrats langsam tief gelb.

Die Kurve des Hydrokotarninchlorids ist deshalb beigefügt, weil sie durch die viel schwächere Absorption dieses Salzes indirekt dartut, daß die stark selektive Absorption der Kotarninsalze nicht durch die komplizierte Zusammensetzung des Kations, sondern durch die Doppelbindung C:N bedingt ist, die wegen ihres ungesättigten Charakters die Bildung von stark absorbierenden Chromoisomeren begünstigt. Daß die Absorption der Kotarninsalze der der Chinolinsalze sehr ähnlich, aber wegen der Abwesenheit von Lösungsgleichgewichten praktisch konstant ist, zeigt ein Vergleich mit Tafel VIII und IX, auf denen die optische Variabilität der Chinolinsalzlösungen als Folge des Vorhandenseins von Chromoisomeren dargestellt ist.

Tafel II.



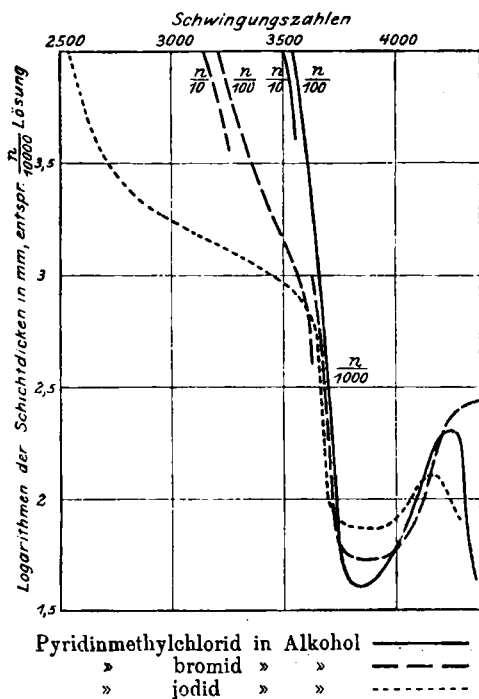
- Pyridinmethyljodid in H₂O, C₂H₆O, C₆H₁₂O¹⁾ und CHCl₃.
 - - - - - Pyridinmethylchlorid in H₂O.

¹⁾ Die Amylalkohol-Kurve ist versehentlich in ihrem untersten (unwesentlichen) Teile hier nicht richtig wiedergegeben. Der richtige Verlauf findet sich auf Tafel IV.

b) Pyridonium- und Methyl-pyridoniumsalze.

Der Kontrast zwischen den optisch sehr stark variablen Lösungen dieser Salze und den optisch konstanten Kotarninsalzen tritt am schärfsten beim Methylpyridoniumjodid hervor. Nach Tafel II (S. 1817) sind die optischen Differenzen zwischen der schwach absorbierenden wäßrigen und der sehr stark absorbierenden und ein neues Band aufweisenden Chloroformlösung dieses Salzes geradezu enorm. Erstere enthält zufolge ihrer großen optischen Ähnlichkeit mit der beigefügten Kurve des farblosen Chlorids bei genügender Verdünnung fast nur das analoge, farblose, benzoide Jodid, aber bei höheren Konzentrationen zufolge der Ungültigkeit von Beers Gesetz für n_{10} - und n_{100} -Lösung doch nachweisbare Mengen des gelben chinoiden Jodids. Letzteres ist in der Chloroformlösung wenigstens von n_{100} -Lösungen an praktisch vollständig vorhanden, da von hier an Beers Gesetz gilt. Konzentriertere Chloroformlösungen zu untersuchen, scheiterte an der zu geringen Löslichkeit. Daß in alkoholischen Lösungen des Salzes zufolge ihrer optischen Mittelstellung Gleichgewichte beider Isomeren vorhanden sind und die äthylalkoholische Lösung mehr farb-

Tafel III.

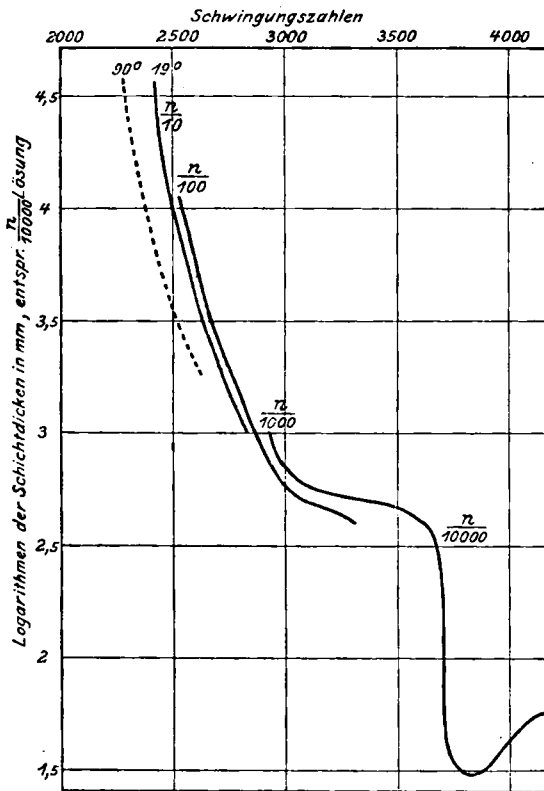


loses, die Amylalkohollösung mehr farbiges Jodid enthält, zeigt ebenfalls die Lage und Form der Kurven auf Tafel II. Tafel IV gibt an

Amylalkohollösungen den erheblichen Einfluß von Temperatur und Konzentration wieder und stellt dar, daß mit deren Zunahme die Konzentration des gelben Jodids zunimmt. Da nach Tafel V diese optische Variabilität bei den stets sehr schwach absorbierenden Chloridlösungen nur noch sehr schwach abgeschwächt besteht, ist in diesen fast nur das farblose Salz enthalten. Leider ist das Chlorid in Chloro-

form zu wenig löslich, um darin optisch untersucht werden zu können. Die Bromide zeigen nach Tafel III ein mittleres Verhalten; denn sie absorbieren in der zum Vergleich gewählten Alkohollösung stärker

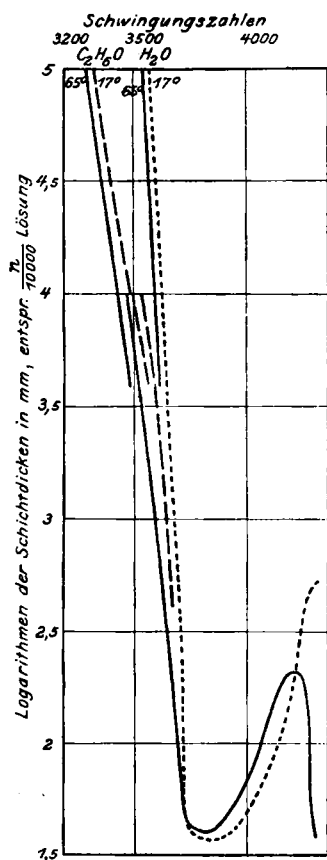
Tafel IV.



Pyridinmethyljodid in $C_5H_{12}O$ bei 19° ———, bei 90° - - - - -
 von $\frac{n}{10}$ — $\frac{n}{10000}$.

als die Chloride, aber viel schwächer als die Jodide. Ähnliche, aber natürlich geringere Differenzen zeigen die drei Haloidsalze in wässriger Lösung, die Kurven brauchen deshalb nicht dargestellt zu werden. Tafel VI zeigt die große optische Analogie der farblosen Methylpyridoniumsalze mit Pyridoniumhydrochlorid und mit freiem Pyridin — sowie andererseits die völlige Verschiedenheit der gelben Salzreihe, die wegen ihrer sehr stark selektiven Absorption als »chinoid« be-

Tafel V.



Pyridinmethylchlorid in H₂O
bei 170° -----, bei 65° _____.

Pyridinmethylchlorid in C₂H₆O
bei 170° -----, bei 65° _____.

Obere Kurvenäste $\frac{n}{10}$, untere Kurven-

äste $\frac{n}{100}$ und $\frac{n}{1000}$ -Lösungen.

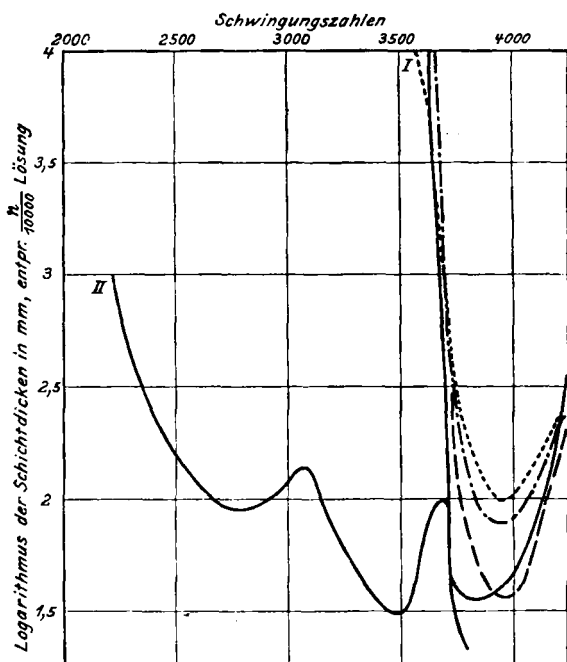
zeichnet werden darf. Auf diesen Unterschieden basiert die oben entwickelte Konstitutionsbestimmung der beiden chromoisomeren Alkylpyridoniumsalze, deren Berechtigung hier einleuchtend dargestellt wird.

Bemerkenswert ist noch zufolge der großen optischen Ähnlichkeit von Pyridoniumchlorid mit Pyridin, daß die Absorption durch einfachen Übergang des Ammoniaktypus in den Ammoniumtypus, also durch direkte Anlagerung der Säure ohne chemische Umlagerung, kaum verändert wird: das Band wird dadurch nur wenig vertieft, so wie es erwartungsgemäß durch Methylierung, d. i. beim Methylpyridoniumchlorid, nur wenig nach dem Sichtbaren verschoben wird.

Die Existenz chinoider einfacher Pyridoniumsalze gibt sich auf Tafel VII durch die selektive Absorption der gelben Chloroformlösung des an sich farblosen Pyridoniumhydrojodids zu erkennen. Doch ist die Kurve des Hydrojodids bei aller Ähnlichkeit mit der des Pyridoniummethyljodids in Chloroform schwächer selektiv und mehr nach der Seite der schwach absorbierenden benzoiden Salze verschoben. Dies bedeutet natürlich, daß in Chloroformlösung ein Gleichgewicht der beiden Jodide C₅H₅N..HJ und J.C₅H₅≡NH vorhanden ist¹⁾.

¹⁾ Die Absorption einer Lösung von festem Pyridoniumjodid in Chloroform war mit der einer Lösung von Pyridin + Jodwasserstoff nicht ganz identisch; die letztere absorbierte etwas schwächer; doch spielt diese wohl durch Zersetzlichkeit des Salzes bedingte Differenz hier keine Rolle.

Tafel VI.



I. Pyridin in C_2H_5O -----, in H_2O - - - - - } $\frac{n}{10} - \frac{n}{1000}$.
 PyHCl in C_2H_5O und H_2O (+ HCl) - - - - - }
 Py CH_2Cl in H_2O ----- }

II. Py CH_2J in $CHCl_3$ ----- $\frac{n}{100} - \frac{n}{1000}$ ($\frac{n}{10}$ nicht darstellbar).

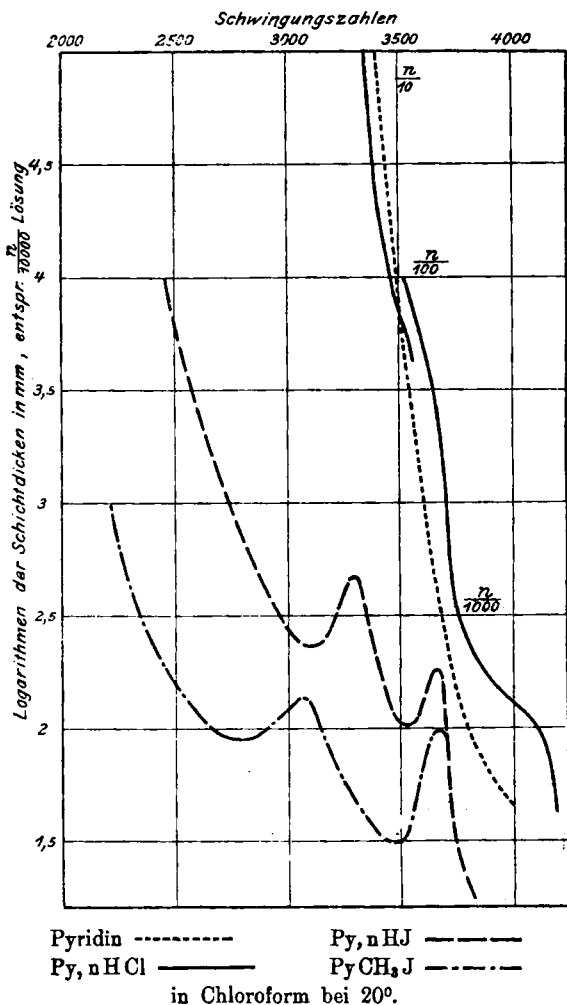
Das Chlorid ist dagegen selbst in Chloroformlösung fast nur als benzoides Salz vorhanden, denn es absorbiert fast ebenso wie freies Pyridin. Immerhin scheint in den konzentriertesten Lösungen zufolge ihrer etwas stärkeren Absorption doch wohl eine sehr geringe Menge des chinoiden Chlorids anwesend zu sein. Daß hier das in Wasser und Alkohol auftretende schwache Ultraviolettband des Pyridins verschwunden ist, liegt an der in diesem Spektralgebiet starken Absorption des Chloroforms.

c) Chinolin- und Isochinolinsalze

zeigen nach den Tafeln VIII, IX und X ähnliche Verhältnisse, aber nicht so starke Kontraste wie die entsprechenden Pyridinsalze; teils

weil die farblosen Formen wegen der stärkeren Absorption der Chinolin-Ionen stärker absorbieren, teils wohl auch, weil die Lösungs-

Tafel VII.

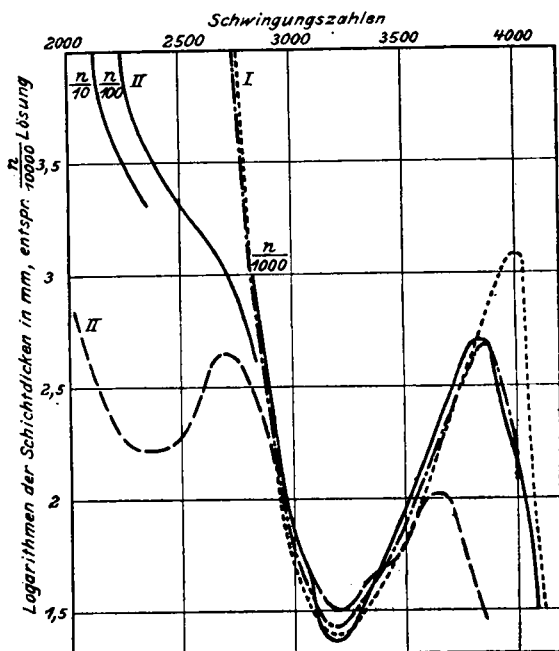


gleichgewichte etwas stärker auf die Seite der chinoiden Salze verschoben sind.

Beachtenswert ist der Vergleich der aus ätherischer Lösung durch Jodwasserstoffgas gefällten Hydrojodide von Chinolin und Pyridin. Das feste Chinolinsalz ist deutlich gelb, obwohl schwächer als Chino-

Dimethyljodid, das feste Pyridinsalz ist farblos. Dennoch absorbiert die Chloroformlösung von Chinolinhydrojodid nach Tafel IX schwächer selektiv als die von Pyridinhydrojodid nach Tafel VIII. Während also das Gleichgewicht der Hydrojodide in der Chinolinreihe in festem Zustande stärker auf die Seite des chinoiden Salzes verschoben ist, als in der Pyridinreihe, kehren sich diese Verhältnisse in Chloroformlösung um.

Tafel VIII.



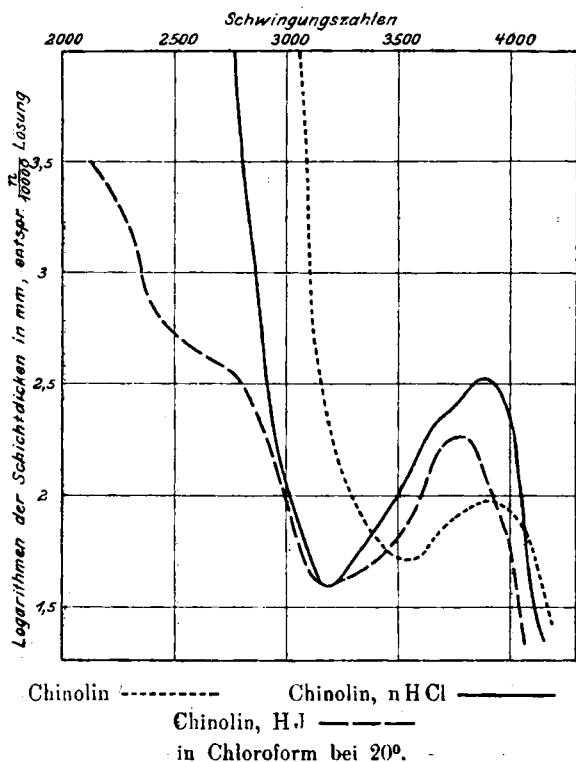
- I. Chinolinmethylchlorid in C_2H_6O -----, in H_2O -----.
 II. » jodid in C_2H_6O ————— ($\frac{n}{10}, \frac{n}{100}, \frac{n}{1000}$).
 II. » » in $CHCl_3$ -----.

d) Acridoniumsalze

verhalten sich nach Tafel XI und XII ziemlich anders. Ihre erhebliche optische Verschiedenheit von Phenylacridin einerseits und die große optische Ähnlichkeit von Chlorid- und Jodidlösungen sowohl in Wasser, Alkohol und Chloroform unter einander und mit dem chinoiden Pyridinmethyljodid in Chloroform illustrieren, daß die chinoiden

Salze in allen Medien und sogar in Form der Chloride, weitaus überwiegen. Ferner sind Gleichgewichte von Chromoisomeren zwar in

Tafel IX.



konzentrierten Lösungen zufolge der oben nachgewiesenen Inkonzanz der Molekularextinktionen mit der Verdünnung noch vorhanden, aber in den noch verdünnteren photographierten Lösungen nicht mehr nachweisbar, weil für stark verdünnte Acridinsalzlösungen, im Gegensatz zu den gleich stark verdünnten Pyridinsalzlösungen, Beers Gesetz gültig ist.

Schließlich bestätigt die große optische Ähnlichkeit des in Wasser praktisch vollständig dissoziierten Chlorids mit der alkoholischen Lösung und Chloroformlösung, daß das Gleichgewicht der Ionen von dem der nicht dissoziierten Chromoisomeren nicht wesentlich verschieden ist. Ebenso bestätigt die geringe optische Verschiedenheit des in Chloroform dimolekularen Chlorids von dem in Chloroform pentamolekularen Jodid,

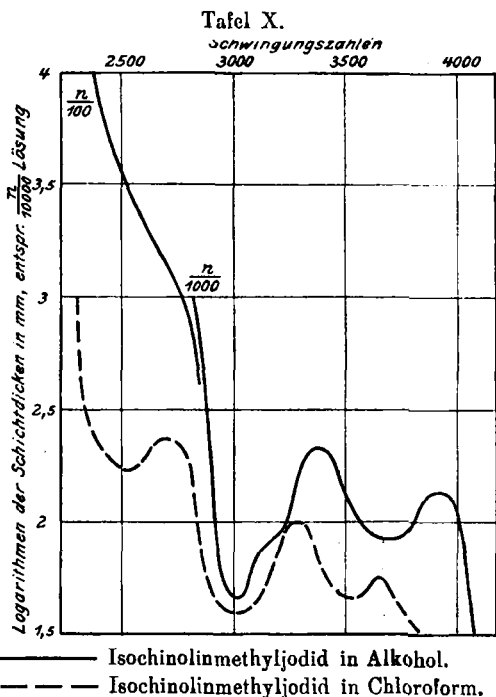
daß durch Zunahme des Assoziationsgrades die Absorption nur unwesentlich zunimmt, nicht aber prinzipiell verändert wird.

Zusammenfassung.

Die farblosen und gelben Modifikationen von Salzen der Pyridin-, Chinolin- und Isochinolinreihe, sowie die sehr verschiedenfarbigen Modifikationen von Salzen der Acridinreihe sind nicht polymere oder verschieden stark assoziierte, sondern isomere Salze, da die Polychromie auch in monomolekularen oder nur schwach assoziierten Lösungen auftritt, und da sie durcheinamentlich in verschiedenen Medien oft außerordentlich verschiedene Absorption hervorgerufen wird.

Diese Chromoisomerie wird auch durch genaue optische Untersuchung nachgewiesen. Die Lösungen der polychromen Salze sind im scharfen Gegensatz zu den optisch konstanten monochromen (gelben) Lösungen

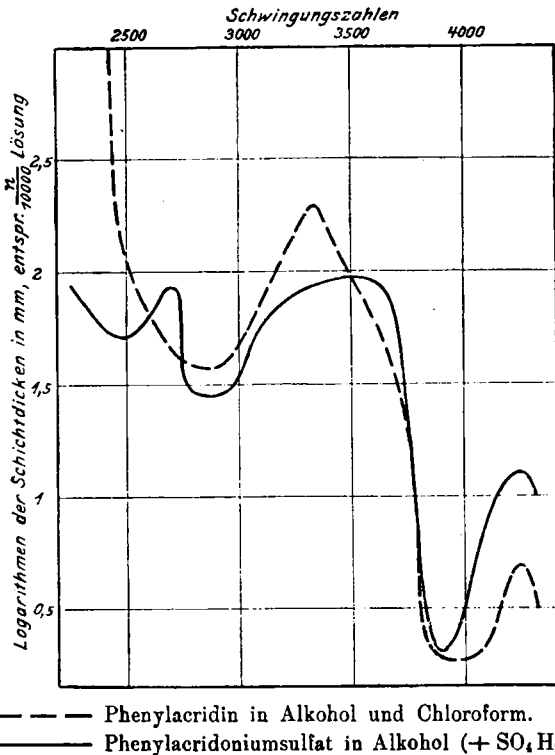
aller Kotarninsalze optisch stark variabel. Durch Verschiedenheit der Lösungsmittel und der Halogen-Anionen, sowie der Temperatur und der Konzentration wird die Absorption der Kotarninsalze nicht merklich, dagegen die von Pyridin- und Chinolinsalzen, namentlich durch Lösungsmittel, sehr stark beeinflusst. Zuzufolge der optischen Konstanz aller Kotarninsalzlösungen sind also die farbigen Ammoniumionen als die wahren Chromophore anzusehen und daher, unabhängig vom allfälligen Vorhandensein von Solvaten oder Ionen, optisch konstant. Die starke optische Anomalie oder Variabilität von Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzlösungen unter den gleichen Bedingungen beruht auf chemischer Ursache, also auf Chromoisomerie ihrer Ammoniumionen. In den polychromen Lösungen sind Gleichgewichte von Chromoisomeren vorhanden, die sich bei Wechsel der oben angeführten Bedingungen ver-



schieben, in Grenzfällen praktisch vollständig auf die Seite eines einzigen Chromoisomeren.

Die festen polychromen Salze sind wegen ihrer direkten Beziehungen zu den gleichfarbigen polychromen Lösungen ebenfalls Chromoisomere, und zwar entweder einheitliche Formen oder feste Lösungsgleichgewichte, d. i. sogen. Mischsalze. Danach beruhen also alle hier auftretenden optischen Veränderungen in Lösung, ebenso wie die »Chromotropien« der festen Salze, auf derselben chemischen Ursache, und zwar auf Isomerisation.

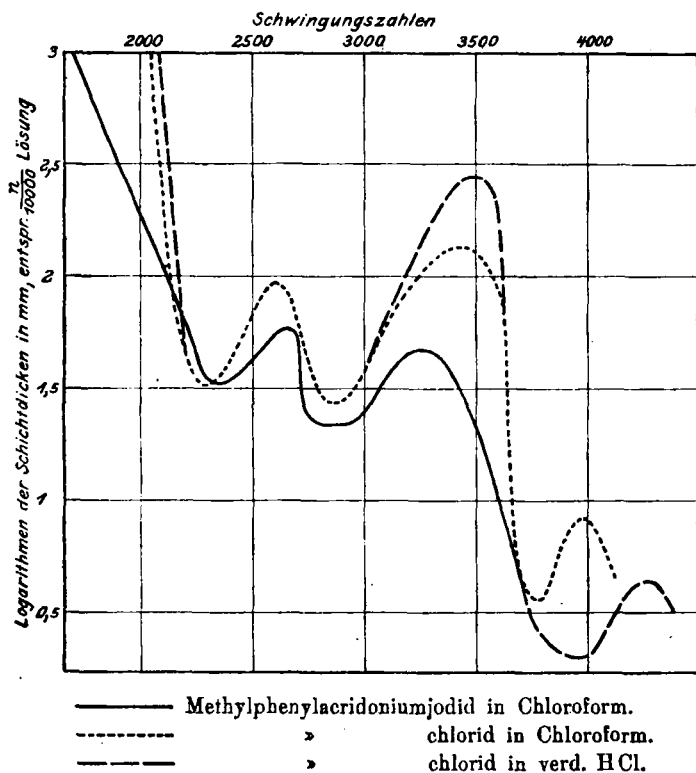
Tafel XI.



Als gesonderte Chromoisomere sind in der Acridinreihe die gelben, grünen und roten Salze anzunehmen; die andersfarbigen Salze sind Mischsalze; z. B. die dunkelbraunen Salze Gemische oder feste Gleichgewichte von grünen und roten, die hellbraunen Salze solche von grünen, roten und gelben Salzen. In der Pyridinreihe sind mit Sicherheit nur zwei — sehr schwach und sehr stark absorbierende — Chro-

moisomere zu unterscheiden, deren Lösungsgleichgewichte sich bei den Haloidsalzen mit Zunahme der assoziiert wirkenden Natur der Lösungsmittel, der Atomgewichte der Halogene, sowie mit Zunahme der

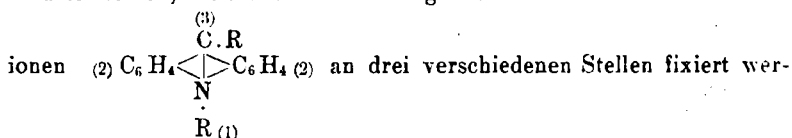
Tafel XII.



Konzentration und Temperatur zugunsten der stark absorbierenden Formen verschieben. In der Pyridinreihe herrschen die schwächer absorbierenden Salze, in der Acridinreihe, namentlich in Lösungen, die stärker absorbierenden Formen vor. Chinolinsalze zeigen ein mittleres Verhalten. Auch Kotarnin- und Neokotarninsalze bestehen in Chromoisomeren. Die Lösungen der ersteren enthalten wegen ihrer optischen Konstanz praktisch nur eine einzige Art der Chromoisomeren.

Die chromoisomeren Ammoniumsalze können ungezwungen nur als Valenzisomere nach A. Werner aufgefaßt werden. Danach sind alle Ammoniumionen an sich von nicht symmetrischer Konstitution; von den vier am Stickstoff gebundenen Gruppen ist eine anders als die drei übrigen, nämlich nur mit Nebervalenz, am Stickstoff fixiert. Diese

bindet das Anion; daher sind auch die Ammoniumsalze von nicht symmetrischer Konstitution und bei Verschiedenheit der am Stickstoff gebundenen Gruppen, in verschiedenen Valenzisomeren möglich. Dieselben sind in den chromoisomeren Ammoniumsalzen verwirklicht. Die beiden chromoisomeren Reihen der Pyridoniumsalze erhalten danach (in abgekürzter Schreibweise) die Formeln $C_5H_5 \equiv N \dots R - X$ und $X - C_5H_5 \equiv N - R$. Die chromoisomeren Acridoniumsalze existieren in drei Reihen, weil das Anion zufolge der Struktur der Acridonium-



Bei den chromoisomeren Kotarnin- und Neokotarninsalzen übernimmt die Doppelbindung die Funktion der ungesättigten Kohlenstoffringe.

In der Pyridinreihe entsprechen die stabileren, pyridinähnlich schwach absorbierenden Salze der Formel $C_5H_5 \equiv N \dots R - X$ mit unverändertem Pyridinring, die stärker und viel ausgesprochener selektiv absorbierenden Salze der Formel $X - \langle \dots \rangle N - R$ mit einem nach Art der Carboniumsalze chinonähnlich veränderten Pyridinring. Erstere können als benzoide, letztere als chinoide Salze bezeichnet werden. Ähnliches gilt für Chinolin- und Isochinolinsalze. Von den drei Acridinsalzen sind wohl die gelben Salze benzoid, fixieren also das Anion am Wasserstoff bzw. Methyl, und die roten und grünen Salze chinoid, fixieren also das Anion an einem der zwei verschiedenen Kohlenstoffringe. Die chinoiden valenzisomeren Salze werden gegenüber den benzoiden Salzen um so mehr begünstigt, je ungesättigter die mit dem Ammoniumstickstoff verbundenen Ringe werden. Sie sind daher in der Pyridinreihe selten, in der Chinolinreihe etwas häufiger, in der Acridinreihe am häufigsten. Danach können die Stabilitätsverhältnisse der valenzisomeren Salze und die Veränderungen ihrer Lösungsgleichgewichte durch chemische und physikalische Einflüsse schematisch so dargestellt werden:

