

164. A. Hantzsch: Über die Chromoisomerie von Acridoniumsalzen.

(Eingegangen am 29. Juni 1917.)

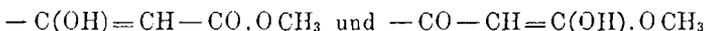
In einer vor kurzem erschienenen Arbeit von F. Kehrman und Knut Stahr¹⁾ erwecken diese Autoren schon durch deren Titel »über die sogenannte Chromoisomerie der Salze des Methyl-phenyl-acridoniums« den Eindruck und glauben anscheinend nachgewiesen zu haben, daß die Chromoisomerie der Methyl-phenyl-acridoniumsulfite, bisher wenigstens, von mir nicht bewiesen worden sei. Mit wie wenig Berechtigung und mit welchen Mitteln versucht worden ist, diesen Eindruck bei Fernerstehenden hervorzurufen, muß hiermit dargelegt werden.

Nach den Ergebnissen meiner Arbeiten bestehen — teils als Lösungsmittelfreie Salze (sogen. Anhydride), teils in Verbindungen mit verschiedenen Lösungsmitteln — drei chromoisomere, nämlich gelbe, braune und grüne Methyl-phenyl-acridoniumsulfite. Hr. Kehrman behauptet nun, daß nur ein gelbes, als normales Sulfit angesprochenes Salz und ein »in der Farbe von rotbraun bis olivgrün variierendes Salz« existiere, das »chinhydronartigen Charakter« aufweisen soll, und dem eine von mir schon diskutierte Formel zugeschrieben wird.

Hieraus ergibt sich zunächst Folgendes: Hr. Kehrman gibt damit die Existenz zweier farbverschiedener Salze zu, erteilt ihnen zwei verschiedene Strukturformeln, faßt sie also selbst als isomere Salze auf und behauptet dennoch unmittelbar darauf, daß »von irgendwelcher Chromoisomerie dieser zwei Salze keine Rede sein kann, da sie ganz verschiedene Konstitution besitzen«. Dieser Schluß ist ebenso kategorisch bestimmt, als unlogisch und unrichtig. Der Begriff der Chromoisomerie ist, wie Hr. Kehrman bekannt sein sollte, von mir eingeführt und verwendet worden als empirische Bezeichnung einer besonders feinen und bei ihrer Entdeckung ihrem Wesen nach noch nicht aufgeklärten Isomerie, die sich zunächst nur durch Verschiedenheit der Farbe zu erkennen gibt. Bei genauerer Bearbeitung derartiger Chromoisomerien ist nun aber deren Natur meist schon mit Erfolg aufgeklärt und auf bestimmte Verschiedenheit der Konstitution, vielfach sogar auf Verschiedenheit der Struktur zurückgeführt worden. So sind z. B. von mir die chromoisomeren (farblosen und gelben) Dioxy-terephthalsäure-Derivate bzw. die chromoisomeren (gelben

¹⁾ B. 50, 24 [1917].

und roten) Salze der Dioxy-terephthalester als strukturisomere Phenol- und Enol-Formen mit den Gruppen:



und die verschiedenen polychromen Violurate und verwandte Oximido-ketonsalze als strukturisomere Isonitrososalze und Nitroso-enolsalze mit den Gruppen $-CO-C(:N.O Me)-CO-$ und $-CO-C(NO)=C(OMe)-$ erwiesen worden; so sind auch für die chromoisomeren Acridoniumsalze von mir schon vor Kehrman verschiedene Konstitutions- und zum Teil sogar Struktur-Formeln diskutiert worden. Trotzdem bleiben aber natürlich alle diese Isomeren selbstverständlich nach wie vor empirisch »Chromoisomere« und müssen sogar dann noch so bezeichnet werden, wenn, wie bei den farbverschiedenen Acridoniumsalzen, deren Konstitution noch nicht sicher feststeht.

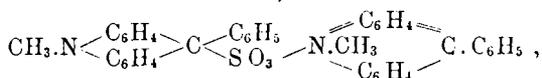
Hr. Kehrman erkennt also die Chromoisomerie dadurch an, daß er zweien dieser Chromoisomeren willkürlich zwei nicht bewiesene Strukturformeln zuerteilt, und leugnet gleichzeitig die Chromoisomerie z. B. auch durch die Behauptung, daß »keine einzige Tatsache innerhalb der Klasse der Acridoniumsalze aufgefunden worden ist, deren Deutung als ein Fall von Chromoisomerie aufrecht erhalten werden könnte«. Dabei erklärt Hr. Kehrman noch im Eingange zu seiner Arbeit »über die sogenannte Chromoisomerie der Acridoniumsalze« ausdrücklich, »sich streng an die experimentelle Behandlung der Frage zu halten«.

Daß eine solche Art der Polemik in einer wissenschaftlichen Zeitschrift nicht nach Gebühr charakterisiert werden kann, wird wohl allgemein zugegeben werden.

Die Behauptung, es existiere keine einzige Tatsache, die auf die Existenz von Chromoisomeren bei diesen Salzen hinweise, basiert aber außerdem noch teils auf positiv unrichtigen Beobachtungen Kehrmanns, teils auf unrichtigen Deutungen seiner wenigen neuen Beobachtungen. Hr. Kehrman hat nämlich auch mit völligem Unrecht auch die Existenz dreier chromoisomeren Salze bestritten und glaubt, nur zwei isomere Sulfite annehmen zu dürfen. Ohne Rücksicht auf die von mir bereits nachgewiesenen, scharf gesonderten, braunen und grünen Salze (mit und ohne addierte Lösungsmittel) soll angeblich außer dem gelben nur ein einziges, aber »in der Farbe von rotbraun bis olivgrün variierendes, chinhydrontypigen Charakter aufzuweisendes Salz« existieren, dessen Farbunterschiede nach Kehrman auf Pleochroismus oder Dichroismus, also seiner »Empfindung nach mehr auf ein optisch-kristallographisches Problem« zurückzuführen sein sollen. Diese Annahme ist unrichtig und von mir längst widerlegt. Erstens dadurch, daß, wie ich ausdrücklich als wichtig betont habe, aber von

Hrn. Kehrmann ignoriert worden ist, den drei farbverschiedenen Reihen von festen gelben, braunen und grünen Salzen auch je nach der Natur der Lösungsmittel dieselben drei farbverschiedenen gelben, braunen und grünen Lösungen bestehen, und daß sich sogar die rein grüne Chloroformlösung mit meßbarer Geschwindigkeit in eine braune umwandelt und dann rein braunes Salz abscheidet. Hierdurch war also der nach Kehrmanns Empfindung vorhandene Pleochroismus und natürlich auch die Annahme von Polymorphismus als Ursache der Farbverschiedenheit braun-grün bereits ausgeschlossen. Zweitens ist aber auch die Chromoisomerie des lösungsmittelfreien braunen und grünen »Anhydrids« bereits nachgewiesen, obgleich Kehrmann auch dies in Abrede stellt. Hr. Kehrmann hat nämlich selbst ein braunes Anhydrid erhalten, bezweifelt aber (und zwar, wie später gezeigt werden wird, wieder mit Unrecht) die Existenz des von mir über die grüne Pentachloräthan-Verbindung erhaltenen grünen Anhydrids, behauptet aber dennoch: »Liegt hier wirklich das grüne Anhydrid vor, so steht es allein, und die Hypothese der Chromoisomerie fällt einstweilen auch hier fort.« Diese Behauptung wird natürlich schon dadurch, daß auch er selbst ein braunes Anhydrid, also das Chromoisomere des grünen, isoliert hat, hinfällig, was ihn aber von seiner wieder unrichtigen Schlußbehauptung nicht zurückhält, daß angeblich »von der Chromoisomerie« auch hier . . . das Wesentliche, die Isomerie, noch nicht nachgewiesen ist«.

Übrigens ist auch gegenüber der Bestimmtheit, mit der Hr. Kehrmann dem Salz, dessen »Farbe von rotbraun bis olivgrün variiert«, die nach ihm *meri*-chinoider Formel,



ohne weiteres beilegt, festzustellen: Dieser »Beweis« beruht zunächst auf der experimentell unrichtigen Annahme, daß Hr. Kehrmann dieses in der Farbe variiierende Salz für rein gehalten hat, während es tatsächlich ein Gemisch von braunem und grünem Salz war; aber selbst wenn das grüne Salz im Sinne der obigen Formel *meri*-chinoid wäre, mußte dies erst dadurch bewiesen werden, daß ein *holo*-chinoides Anion durch Verbindung mit einem benzoiden (hydrochinonähnlichen) Anion zu einem *meri*-chinoiden Salz von den Eigenschaften dieses Acridoniumsalzes zusammentreten kann.

Richtig ist in der Arbeit von Kehrmann und Stahrfoß allerdings die Tatsache, daß die meisten Formeln der von mir und Dr. Dabelow dargestellten und analysierten Additionsprodukte der Sulfite mit verschiedenen Lösungsmitteln korrigiert werden mußten. Unrichtig ist aber, daß die infolge eines konstanten Berechnungsfehlers korrigierten

Analysen von Hrn. Kehrman ausdrücklich und ausschließlich mir, die experimentellen Versuche über die chromoisomeren Salze ebenso bestimmt meinem damaligen Privatassistenten Dr. Dabelow zugeschrieben werden¹⁾. Daß diese von Hrn. Kehrman mit großer Ausführlichkeit behandelten analytischen Unstimmigkeiten für die Frage und den Nachweis der Chromoisomerie ohne Bedeutung sind, ergibt sich schon aus den vorstehenden Feststellungen.

Es folgen nunmehr neue Beobachtungen über diese Chromoisomeren, aus welchen die Unrichtigkeit der übrigen gegen unsere Auffassung gerichteten Behauptungen Kehrmanns besonders einleuchtend hervorgeht. Zunächst sind jetzt außer dem grünen und braunen Salz auch das gelbe, also alle drei Sulfite frei von Lösungsmitteln isoliert worden.

1. Braunes Anhydrid. Da dasselbe bereits von Kehrman aus dem braunen Monoalkoholat und dem grünen Tribhydrat bei 85°

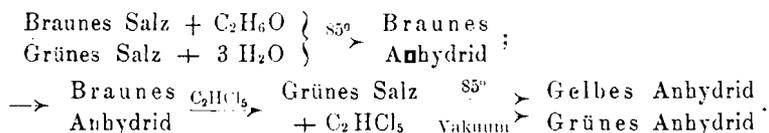
¹⁾ Nur weil Hr. Kehrman wiederholt von den »falschen Rechnungen von Hantzsch« und den schönen Bestätigungen von Dabelows Versuchen spricht, sowie »das experimentelle Geschick dieses Mitarbeiters schätzt«, muß ich (was sonst unterblieben wäre) im Einverständnis mit Hrn. Dabelow ausdrücklich erklären, daß die Versuche und deren Anstellung mir zuzusprechen sind, und daß ich nur die Berechnungen der Analysen meinem Privatassistenten vollständig überlassen hatte — wie es auch als von vornherein wahrscheinlich von Hrn. Kehrman hätte angenommen werden dürfen. Dadurch, daß er auch diese Verhältnisse ohne jeden Grund umgekehrt darstellt und zu meinen Ungunsten entstellt, zeigt er selbst, wie seine diesen Äußerungen vorausgeschickte Versicherung, er werde sich »streng an die experimentelle Behandlung der Frage halten«, zu bewerten ist. Genau dasselbe gilt demnach auch für seine Schlußbemerkung über die ungeeignete Art und Weise der Durchführung meiner Untersuchungen und über »eine Anzahl anscheinend guter Beobachtungen anderer Autoren über Chromoisomerie« — da Hr. Kehrman wohl wissen sollte, daß alle wesentlichen Beobachtungen und Untersuchungen über Chromoisomerie von keinem anderen Autor als mir herrühren.

Angesichts einer derartigen Polemik kann ich auch die in der Einleitung zu dieser Arbeit gegebene, aber nicht begründete Erklärung Kehrmanns, nach der er alle aus seiner völlig falschen Analyse und der daraus abgeleiteten ebenso falschen Formel des *meri*-chinoiden Methylphenazoniumjodids hervorgegangenen Mißverständnisse und Mißerfolge von sich auf mich übertragen will und angeblich seine »Abwehr gegen Hrn. Hantzsch . . . als genau den Tatsachen entsprechend Wort für Wort aufrecht erhält«, auf sich beruhen lassen. Sachlich genügt, daß seine im Anschluß an diese unrichtige Arbeit gemachte Annahme, die dunkelgrünen Acridoniumsalze seien nicht Chromoisomere, sondern als *meri*-chinoide Salze überhaupt nicht Isomere der von ihm als *holo*-chinoid bezeichneten andersfarbigen Salze, ebenfalls als unrichtig erwiesen worden ist.

erhalten worden ist, beschränke ich mich auf den Hinweis, daß ich es schon früher aus der Methylalkohollösung im geheizten Vakuum-Exsiccator gewonnen habe.

2. Grünes Anhydrid entsteht, wie gegenüber der Anzweiflung meiner früheren Versuche durch Kehrman erwartungsgemäß bestätigt wurde, aus der grünen Pentachloräthan-Verbindung, die ihrerseits aus dem trocknen Anhydrid gewonnen wurde, und zwar am einfachsten durch wochenlanges Stehen im Vakuum über flüssigem Paraffin bis zur Gewichtskonstanz. Da bei dieser Umwandlung: braunes Anhydrid \rightarrow grüne Pentachloräthan-Verbindung \rightarrow grünes Salz, nur 0.4 % Gewichts-differenz beobachtet wurde, ist bestätigt, daß dieses tiefgrüne Salz tatsächlich auch kein Lösungsmittel mehr addiert hatte. Dasselbe Anhydrid entstand aber auch bisweilen aus den später nochmals zu besprechenden Alkoholaten; so z. B. aus einem längere Zeit aufbewahrten, ursprünglich braunen, alsdann aber schon grünlich gewordenen Präparat, aber einmal auch aus einem frisch dargestellten, noch braunen Alkoholat durch Erwärmen auf 80–85°. Da auch Kehrman hierbei aber sonst stets das braune Anhydrid entsteht, geht daraus hervor, daß auch bei diesen Chromoisomeren derartige Vorgänge oft schon durch kaum kontrollierbare Faktoren beeinflusst werden.

3. Gelbes Anhydrid. Von der gelben Reihe war bisher nur das primär aus der wäßrigen Lösung des Chlorids durch Natriumsulfid ausfallende Salz von mir dargestellt worden, dessen rein gelbe Farbe aber, zweifellos durch das anwesende Wasser, so rasch in die grüne Farbe des Trihydrats umschlägt, daß es nicht analysiert werden konnte, also vielleicht auch ein Hydrat sein dürfte. Um so bemerkenswerter ist es, daß das gelbe wasserfreie Salz bei Ausschluß von Wasser entsteht und zwar aus derselben grünen Pentachloräthan-Verbindung, die bei gewöhnlicher Temperatur das grüne Anhydrid liefert, durch Erhitzen auf 85°; daß auch dieses Salz lösungsmittelfrei ist, wurde gleichfalls dadurch festgestellt, daß bei der Umwandlung: braunes Anhydrid \rightarrow grüne Pentachloräthan-Verbindung \rightarrow gelbes Salz, das Endprodukt fast ohne Gewichtsveränderung aus dem braunen Ausgangsprodukt entstanden war. Allerdings war es bisher nie rein gelb, sondern etwas grünstichig, also durch Spuren des grünen Anhydrids etwas verunreinigt. Es bleibt bis 100° gewichtskonstant und auch im Exsiccator unverändert, geht aber an feuchter Luft langsam, durch Betupfen mit Wasser sehr rasch in das grüne Trihydrat und durch Chloroform in die braune Chloroform-Verbindung über. Hier-nach sind die drei lösungsmittelfreien Chromoisomeren durch folgende besonders glatte Isomerisation mittels Pentachloräthans mit einander verknüpft:



Da gelbes und grünes Anhydrid durch Wasser und Alkohol wieder die ursprünglichen Additionsprodukte erzeugen, so ist hiermit der Kreislauf geschlossen.

Die Behauptung Kehrmanns: »die von Lösungsmitteln befreite Verbindung zeigt verschiedene, zwischen rotbraun und grün liegende Farbentöne«, ist also wieder unrichtig und darauf zurückzuführen, daß Hr. Kehrman keine reinen braunen und grünen Anhydride, sondern inhomogene Salzgemische unter den Händen gehabt und hierbei nicht einmal beachtet hat, daß ich auf die Existenz solcher »Mischsalze« wiederholt hingewiesen habe. Ebenso unrichtig ist danach auch seine weitere Behauptung, wonach angeblich »das Auftreten verschiedener Farbentöne damit zusammenhängt, daß dieses merkwürdige Salz die Neigung besitzt, mit den verschiedensten Lösungsmitteln Additionsprodukte zu bilden, deren Farbe mit der Natur des Lösungsmittels von olivgrün bis braun wechselt«; richtig ist vielmehr gerade das Umgekehrte: das Auftreten verschiedener Farben ist unabhängig von der Addition von Lösungsmitteln, was von mir ebenfalls schon früher betont, aber von Kehrman gleichfalls ignoriert worden ist.

Weiterhin ist die Existenz zweier scharf gesonderter chromoisomere Chloroform-Verbindungen, $(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2\text{SO}_3$, 1CHCl_3 , einer braunroten und einer tiefgrünen, nachgewiesen worden.

Die bereits früher beschriebene braunrote Chloroform-Verbindung, die aus allen bisher bekannten Anhydriden, dem Hydrat und dem Alkoholat durch Digerieren mit Chloroform entsteht, wurde auch aus dem gelben Anhydrid erhalten. Die Gewichtszunahme betrug 18.8 %, stimmte also auf 1 Mol. CHCl_3 : Ber. 19.2 %. Die grüne Chloroform-Verbindung war bisher nur dadurch angedeutet, daß sich die Salze meist zuerst in Chloroform mit grüner Farbe lösten, um dann aber stets, meist sehr rasch, unter Braunfärbung die braune Chloroform-Verbindung abzuschcheiden. Umso merkwürdiger ist es, daß dieses braune, feste Chloroformsalz im Exsiccator sich allmählich von selbst in das grüne Chloroformsalz isomerisiert, allerdings wieder, wie hier so oft, mit einer von unbekanntem Katalysatoren sehr stark abhängigen Geschwindigkeit. So war ein mehrere Monate altes braunes Chloroformsalz beim bloßen Verweilen unter einer Glasglocke im Innern tiefgrün geworden und nur noch mit dünner, brauner Haut überzogen, hatte hierbei aber nur etwa 4 % Gewicht verloren. Darauf-

hin wurde beobachtet, daß ein aus dem grünlich gelben Anhydrid erhaltenes braunes Chloroformsalz im Exsiccator schon nach einigen Tagen scharf abgegrenzte grüne Punkte zeigte, dann mißfarbig braungrün, nach 3 Wochen aber rein grün geworden war und hierbei nur 0.8% verloren hatte. Dieses tiefgrüne Salz war also schon hier nach als das grüne Chromoisomere der braunen Chloroform-Verbindung anzusehen und erwies sich mit Sicherheit als solches dadurch, daß es, als es nach 2 Wochen noch 3% Chloroform verloren, aber seine tiefgrüne Farbe beibehalten hatte, durch Erwärmen mit etwas Chloroform und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz 99% der Menge des ursprünglichen braunen Chloroformsalzes regenerierte. Somit bestehen also auch zwei scharf gesonderte chromoisomere Chloroform-Verbindungen dieser Acridoniumsulfite.

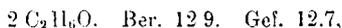
Übrigens blieb das grüne Anhydrid beim Übergießen mit Chloroform zunächst grün und lieferte auch beim raschen Abdunsten kleiner Mengen der alsdann entstandenen grünen Lösung wieder einen grünen Rückstand, freilich bei Anwendung der für genauere analytische Versuche erforderlichen etwas größeren Mengen gleichzeitig auch einen braunen Rückstand, stets aber scharf abgegrenzt von dem grünen Salz.

Die Existenz dieser zwei scharf von einander geschiedenen, braunen und grünen, chloroformhaltigen Salze bestätigt besonders deutlich, daß die Chromoisomerie auch bei Addition von Lösungsmitteln bestehen bleibt. So erweist sich also auch Hrn. Kehrmanns Angriff auf meinen schon früher gelieferten Nachweis, wonach angeblich »die Farbe mit der Natur der Lösungsmittel von olivgrün bis braunrot wechselt«, als unrichtig. Richtig ist wieder gerade das Gegenteil: die Farben sind bei reinen Salzen scharf gesondert entweder olivgrün oder braunrot; sie wechseln an sich auch nicht mit der Natur des Lösungsmittels, sondern verändern sich durch dasselbe nur dann scheinbar, wenn sich durch diese Addition auch die Konstitution verändert. Hrn. Kehrmanns Irrtum ist also darauf zurückzuführen, daß die von ihm ausschließlich untersuchten Alkoholate entweder unreine Salzgemische gewesen sind oder bei weiterer Verarbeitung ihm unreine Salzgemische geliefert haben — als welche ich derartige olivgrüne bis braunrote Salze schon längst erkannt und deshalb mit dem Namen »Mischsalze« bezeichnet habe, was freilich wiederum von Hrn. Kehrman unbeachtet geblieben ist.

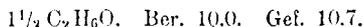
Besonders merkwürdig ist nur, daß Kehrman selbst aus ein und derselben Alkohollösung ein braunes und ein grünes Alkoholat

gewonnen und damit meine ähnlichen früheren Resultate¹⁾ bestätigt, dennoch aber nicht erkannt hat, daß sein Angriff auf meine Auffassung dieser Phänomene völlig unberechtigt gewesen ist. Daß die von ihm ausschließlich untersuchten Alkoholate wegen ihrer wechselnden Zusammensetzung und ihres bisweilen stark wechselnden Verhaltens besonders ungünstige Versuchsobjekte sind, zeigen folgende Beobachtungen:

Aus den alkoholischen Lösungen wurde außer dem Kehrmannschen braunen Monoalkoholat bisweilen auch ein gleichfalls braunes Dialkoholat erhalten, das bei 80—82° gleichfalls das braune Anhydrid lieferte:



während einmal sogar ein Salz mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Alkohol entstanden war.



Merkwürdiger ist, daß der Alkohol aus dem Dialkoholat bei 80—82° rascher weggegangen war als aus dem letzteren; denn das Dialkoholat hatte schon nach 7 Stdn. seine gesamten 12.7 %, das Salz mit $1\frac{1}{2}$ Alkohol aber nach 7 Stdn. nur 7 % und erst nach 24 Stdn. seine gesamten 10.7 % verloren. Noch merkwürdiger ist das verschiedene Verhalten der Alkoholate beim Erhitzen insofern, als Kehrmanns Monoalkoholat bei 80—85° das braune Anhydrid lieferte, meine Salze aber hierbei in das grüne Anhydrid übergegangen waren, und am eigenartigsten sind folgende Beobachtungen:

Ein aus Alkohol umkrystallisiertes, aber nicht analysiertes, reinbraunes Alkoholat war nach 5 Monaten über Chlorcalcium reingrün geworden und verlor bei 85° 7.6 % Alkohol; eine andere Probe ähnlichen Ursprungs war nach gleicher Zeit im verschlossenen Wägegläschen zwar oberflächlich noch braun, wurde aber beim Herausnehmen und Umschütteln in einigen Minuten auch grün und verlor bei 85° 9.3 %. Genauer wurden diese Veränderungen und deren schwer festzustellende Ursachen nicht untersucht, denn es genügt der schon hiermit erbrachte Nachweis, daß auch die Alkoholate in grünen und braunen Formen — also höchstwahrscheinlich wie die Chloroformate auch in Chromoisomeren existieren, und daß die Alkoholate mit der Zwischenfarbe braunrot bis olivgrün nicht, wie Kehrmann ohne weiteres angenommen hat, reine Salze, sondern Salzgemische sind.

¹⁾ B. 42, 68 [1909]. Ebenso ist auch (S. 80) bereits die von Kehrmann als neu angeführte Beobachtung angeführt, daß das grüne Salz sich aus den farblosen, wäßrigen Lösungen von methyl-phenyl-acridolsulfonsauren Salzen ausscheidet.

Sehr eigenartig verschieden verhalten sich auch die lösungsmittelfreien Chromoisomeren gegen Pentachloräthan.

Das braune Anhydrid wird, wie bereits früher beschrieben, beim Verreiben mit Pentachloräthan grün und ergab nach öfterem Auswaschen mit Petroläther die grüne Verbindung mit 1 Mol. Pentachloräthan (Ber. 32.6, Gef. 35.5), blieb im Vakuum-Exsiccator über flüssigem Paraffin trotz steter, wenngleich sehr langsamer Gewichtsabnahme rein grün, verwandelte sich aber bei 80° in das oben beschriebene grünlich gelbe Anhydrid. Wurde dagegen das braune Anhydrid, nachdem es durch Verreiben mit Pentachloräthan grün geworden war, direkt im Vakuum über flüssigem Paraffin zur Trockne gebracht, so hatte es nach 2 Stdu. (während welcher Zeit die grüne Pentachloräthanlösung des grünen Anhydrids fast das gesamte Pentachloräthan schon verloren hatte) zwar auch rapid an Gewicht verloren, aber immer noch über 57 % Pentachloräthan zurückgehalten, war aber merkwürdigerweise grünlich gelb geworden und bestand danach also größtenteils aus dem gelben Salz + 2 Mol. Pentachloräthan, bei dessen Bildung aus dem Anhydrid sich eine Gewichtszunahme von 65.5 % berechnet. Alsdann verlor es im gleichen Exsiccator weiterhin noch sehr langsam, aber ohne Farbveränderung, das eine Mol. Pentachloräthan; nach etwa 14 Tagen betrug die Gewichtszunahme nur noch 31.2 %; das Salz war danach im wesentlichen eine gelbe Verbindung + 1 Mol. Pentachloräthan, der eine Gewichtszunahme von 32.6 % entspricht. Dieses Salz verlor von nun ab das letzte Mol. Pentachloräthan weit rascher, wurde dabei rasch auch wieder dunkler und schließlich zu dem tiefgrünen Anhydrid, denn es wog alsdann nur noch 0.4 % mehr als das ursprüngliche braune Anhydrid.

Das grüne Anhydrid verhielt sich gegen Pentachloräthan anders als das braune; es lieferte unter gleichen Bedingungen überhaupt keine feste isolierbare Verbindung mit Pentachloräthan; denn es wog nach dem Übergießen mit Pentachloräthan schon nach 2 Stdn. nur noch etwa 3 % mehr als vordem, hatte also fast wieder die ursprüngliche Menge an unverändertem grauem Anhydrid ergeben.

Hiernach gibt es also zwei gelbe Verbindungen (mit 1 und mit 2 Mol.) Pentachloräthan und eine grüne Verbindung (mit 1 Mol.) Pentachloräthan. Da nun endlich früher aus Pentachloräthan-Lösungen auch die Abscheidung eines braunen Salzes beobachtet wurde, scheinen die drei Chromoisomeren auch in der Form von Pentachloräthan-Verbindungen (als gelbes, grünes und braunes Salz + Pentachloräthan) zu bestehen.

Die folgende Tabelle gibt eine kurze Übersicht über die chromoisomeren Methyl-phenyl-acridoniumsulfite und ihre Verbindungen mit Lösungsmitteln:

	Gelbe Reihe	Braune Reihe	Grüne Reihe
lösungsmittelfrei	homogenes Salz	homogenes Salz	homogenes Salz
Hydrate	Salz (+ n H ₂ O?)	Salz + 1 H ₂ O	Salz + 3 H ₂ O
Alkoholate	—	S. + 1 u. 2 C ₂ H ₅ O	S. + 1 u. 1½ C ₂ H ₅ O
Chloroform-Verbin- dungen	—	Salz + 1 CHCl ₃	Salz + 1 CHCl ₃
Pentachloräthan- Verbindungen	S. + 1 C ₂ HCl ₅	(S. + n C ₂ HCl ₅ ?)	S. + 1 u. 2 C ₂ HCl ₅

Zu den drei homogenen (lösungsmittelfreien) Chromoisomeren kommen also sicher noch zwei chromoisomere Chloroform-Verbindungen (braun und grün), sowie fast sicher zwei chromoisomere Alkoholate (gleichfalls braun und grün) und zwei chromoisomere Pentachloräthan-Verbindungen (gelb und grün).

Hrn. Kehrmanns Deutungen des Farbenwechsels dieser Salze und seine Angriffe gegen deren »sogenannte« Chromoisomerie sind also in allen Punkten als unrichtig bzw. unberechtigt erwiesen. An dieses Ergebnis einer leider nicht zu umgehenden Richtigstellung nach Art von Hr. Kehrman abfällige Bemerkungen über die Arbeitsweise eines wissenschaftlichen Gegners zu knüpfen, halte ich nicht für angemessen.

Meinem Assistenten Hr. Willy Köhler statue ich für die Ausführung der oben mitgeteilten Versuche meinen besten Dank ab.

165. A. Hantzsch: Über die angebliche Keto-Enol-Isomerie beim Succinylobernsteinester und Dioxy-terephthalsäure-ester.

(Eingegangen am 12. Juli 1917.)

Ogleich der Succinylobernsteinester von mir durch seinen glatten Übergang in ein Tetrabromid nach Kurt H. Meyers Brommethode als ein Dienol erwiesen worden ist¹⁾, das sogar wegen seiner nur sehr geringen optischen Veränderlichkeit in allen Lösungsmitteln — im scharfen Unterschiede zum Acetessigester — überhaupt keine Keto-Enol-Gleichgewichte, geschweige denn die reine Ketoform erzeugt, soll dieser Ester doch nach der etwa gleichzeitig veröffentlichten Arbeit von H. D. Gibbs und H. C. Brill²⁾ in seiner bisher allein bekannten Modifikation vom Schmp. 127° aus 90 % Enolform und 10 % Ketoform bestehen, und außerdem noch in einer zweiten, rein gelben Modi-

¹⁾ B. 48, 772 [1915].

²⁾ The Philippine Journ. of Science 10(A), 51 und C. 1915, II, 392.