

493. A. Hantzsch: Constitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.

(Eingegangen am 14. August 1906.)

In meiner ersten Arbeit gleichen Titels¹⁾ habe ich den Nachweis geliefert, erstens dass alle in völlig reinem Zustande erhaltenen, constitutiv unveränderlichen Nitrobenzol- und Nitrophenol-Derivate farblos sind und im sichtbaren Theile des Spectrums keine Lichtabsorption zeigen, und zweitens, dass eine den stabilen, farblosen, echten Nitrophenoläthern isomere Reihe von labilen, rothen, im sichtbaren Theile des Spectrums sehr stark absorbirenden, chinoiden *aci*-Nitrophenolestern existirt; ich habe daraus geschlossen, dass die schwach farbigen, festen Nitrophenole als feste Lösungen und deren stärker farbige, wässrige Lösungen als Gleichgewichte von farblosen, echten Nitrophenolen und farbigen *aci*-Nitrophenolen (bezw. deren Ionen) aufzufassen sind, und endlich, dass die intensiv farbigen Salze aus Nitrophenolen fast total isomerisirte *aci*-Salze sind, weil deren Farbe und Absorptionsspectrum dem der farbigen *aci*-Ester sehr ähnlich ist.

Danach werden also aus farblosen Wasserstoffverbindungen (und Alkylderivaten) farbige Alkalisalze durch intramolekulare Umlagerung erzeugt, und die betreffenden Wasserstoffverbindungen erscheinen als Pseudosäuren. Das Alkalimetall verstärkt also in den stark farbigen Salzen, wie der Wasserstoff in den schwach farbigen, festen Nitrophenolen, nicht als Auxochrom passiv die (vordem garnicht vorhandene) Körperfarbe, sondern ruft sie activ, aber indirect, dadurch hervor, dass das positive Metall durch eine chemische Veränderung zwischen sogen. Chromophor und sogen. Auxochrom die stärker negative Form (einer Nitronsäure) erzeugt, die farbige ist und als »chinoid« formulirt werden kann²⁾.

Hr. H. Kauffmann hat nun in einer hierdurch veranlassten Veröffentlichung kürzlich³⁾ verschiedene Punkte dieser Entwicklungen berichtigen zu können geglaubt. Er beginnt damit, dass ich mich »gegen die in der Farbentheorie entwickelte Wirkungsweise der Auxochrome gewandt« habe und möchte schon jetzt »jedem Zweifel

¹⁾ Diese Berichte 39, 1084 [1906].

²⁾ Leider ist in dieser Arbeit ein sinnentstellender Druckfehler enthalten. Dasselbst steht auf S. 1093, Zeile 5 von unten, dass die (von mir als unrichtig erwiesene) Angabe, dass erhitze und wieder erkaltete Nitrophenolsalzlösungen ihre ursprüngliche Farbintensität nur langsam wieder annehmen, den Lehren der chemischen Dynamik »entspricht«, während es natürlich heissen sollte »widerspricht«.

³⁾ Diese Berichte 39, 1959 [1906].

über die Berechtigung der Auxochromtheorie begegnen«. Dem gegenüber kann ich nur darauf hinweisen, dass ich zwar gewisse Anschauungen und specielle Folgerungen H. Kauffmann's aus dieser Theorie, namentlich über Nitrophenole, als nicht zutreffend habe erweisen müssen, dass ich aber mit keinem Worte die Berechtigung der Annahme von Auxochromen im allgemeinen geleugnet habe. Auch ich möchte deshalb, gleich Kauffmann, meine Anschauungen über die Beziehungen zwischen Constitution und Körperfarbe kurz entwickeln.

Die Theorie der Chromophore und Auxochrome, wonach die im Chromophor enthaltene oder latente Körperfarbe durch hinzutretende Auxochrome verstärkt wird, hat zweifellos einen grossen Fortschritt bedeutet, obgleich sie freilich wohl weniger eine Theorie im strengen Sinne des Wortes, als vielmehr eine glücklich gewählte Darstellung für empirisch festgestellte Thatsachen ist. Trotzdem ist sie aber auch nach meiner Ansicht noch lange nothwendig, weil die meisten Erscheinungen auf andere Weise zur Zeit entweder noch garnicht oder wenigstens nicht präciser durch Formeln dargestellt, bezw. erklärt werden können. Dies gilt z. B. auch nach meiner Ueberzeugung für die Azokörper, bei denen die Farbintensität der chromophoren Azogruppe durch die mit ihr verbundenen »Auxochrome« von dem anscheinend farblosen Azoisobuttersäureester bis zu den rothen Azobenzol- und Azodicarbonsäure-Derivaten fast continuirlich gesteigert wird. Aber auch hier begegnet man bereits Schwächen oder sogar Widersprüchen. Die heterogensten Gruppen wirken bald farbsteigernd, bald abschwächend, und gerade die sonst als besonders starke Auxochrome angesehenen Hydroxyl- und Amino-Gruppen sind bisweilen garnicht besonders farbvertiefend. Man hat durch derartige Beobachtungen — wonach die Auxochrome bald farbvertiefend, bald farbaufhellend wirken können — die Grundbegriffe derartig dehnen müssen, dass sie an Bestimmtheit fast alles zu wünschen übrig lassen und jedenfalls bisher noch keine annähernd allgemeinere Erklärung über den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution gegeben haben. Die im allgemeinen treffliche Zusammenstellung von H. Kauffmann über Körperfarbe und Constitution¹⁾ hat nur den Beleg hierfür liefern können. So hat man schon früher bereits (z. B. in dem oben erwähnten Falle der Amido- und Oxyazo-Körper) wiederholt versucht, die passive Rolle von Chromophor und Auxochrom zu einer activen umzugestalten; so steht auch nur in scheinbarem Gegensatz zur Auxochromtheorie die chemische Theorie der Körperfarbe, die vielfach und so auch von Kauff-

¹⁾ Ahrens'sche Sammlung chemischer und technisch-chemischer Vorträge, Bd. IX, Heft 8. Stuttgart 1904.

mann als Chinontheorie, besser und allgemeiner aber als Umlagerungstheorie bezeichnet wird, weil sie auch auf zahllose »Nicht-Benzolderivate« ausgedehnt werden muss. Danach wird, wie für die Nitrophenolderivate unzweifelhaft bewiesen ist, die chemische Veränderung durch eine active, chemisch häufig bereits nachweisbare Wirkung zwischen dem sogen. Chromophor (der Nitrogruppe) und dem sogen. Auxochrom (der Hydroxylgruppe) hervorgerufen.

Nach meinen obigen Erklärungen halte auch ich die Auxochromtheorie in allen Fällen für berechtigt oder besser für unvermeidlich, auf die sich die chemische Theorie (noch) nicht anwenden lässt. Hr. Kauffmann's »Versuche zur Befestigung der Auxochromtheorie« sind also mir gegenüber nicht nöthig; wenn aber dadurch die Auxochromtheorie an Stelle der für die Nitrophenolderivate bewiesenen Umlagerungstheorie, theilweise wenigstens, wieder eingeführt werden soll, so sind derartige Versuche als aussichtslos nachzuweisen. Hr. Kauffmann hält (S. 1962) »das für die Beurtheilung der Farbe von nitrirten Kohlenwasserstoffen von Hantzsch beigebrachte Material für nicht umfassend genug«; er glaubt, in einem besonderen Capitel (S. 1961) die (von mir niemals in Frage gestellte) Thatsache beweisen zu sollen: »es giebt constitutiv unveränderliche, echte, aromatische Nitroderivate, die gefärbt (soll heissen farbig) sind« — und behauptet sogar, dass ich »das Gegentheil dieses Satzes für erwiesen halte«. Letztere Behauptung ist durchaus unrichtig; dass höher molekulare Nitrokohlenwasserstoffe farbig sein können, ist ebenso allgemein anerkannt und bekannt, wie die noch bemerkenswerthere Thatsache, dass sogar nicht nitrirte hochmolekulare Kohlenwasserstoffe farbig sein können. Ich habe nur behauptet, dass constitutiv unveränderliche Nitrobenzolderivate (im Gegensatz zu den constitutiv veränderlichen Nitrophenolderivaten) farblos sind. Hr. Kauffmann will aber auch diesen Nachweis bemängeln, indem er erklärt (S. 1961): »Dieser Befund hat keine allgemeine Bedeutung und ist nur durch die zufällige Auswahl der Stoffe bedingt«. Diese Behauptung ist ganz unzutreffend. Thatsächlich habe ich nicht nur für einige, sondern für zahlreiche echte, constitutiv unveränderliche Nitrobenzolderivate, sobald sie sich völlig rein darstellen liessen, auch Farblosigkeit nachgewiesen und inzwischen diese Zahl noch vermehrt, indem auch *m*-Dinitrophenol und dessen Aethyläther farblos erhalten wurden¹⁾.

¹⁾ Bei diesem Anlass sei auch erwähnt, dass eine mir von Hr. Holleman freundlichst zugesandte, tiefer schmelzende »Modification« von Trinitroanisol sich nach dem von Gorke und mir beschriebenen Reinigungsverfahren vom Schmelzpunkt des reinen Trinitroanisols erhalten liess. Eine zweite Modification des Trinitroanisols besteht also nicht.

Dieser Befund darf aber auch für alle constitutiv unveränderlichen Nitrophenolderivate Gültigkeit beanspruchen. Denn wenn *o*-Nitroanisol nur durch Destillation im fast absoluten Vacuum, und Trinitroanisol nur vorübergehend farblos erhalten werden kann und sich schon langsam an der Luft wieder gelb färbt, so ist es wohl selbstverständlich, dass die bisher als gelblich oder gelb beschriebenen Nitrophenoläther nur deshalb schwach farbig erscheinen, weil die Schwierigkeiten, sie völlig rein zu erhalten, bisher nicht überwunden werden können und schon Spuren von Verunreinigungen recht stark »anfärben« können. Hierher gehört auch der von H. Kauffmann so stark in den Vordergrund gestellte Nitrohydrochinodimethyläther. Wie ich mich mit Hrn. Dr. Gorke überzeugte, versagen bei diesem Aether die Methoden, die zur völligen Reinigung des Trinitroanisols und *o*-Nitroanisols führen, und zeigen nur die besondere Zersetzlichkeit des Hydrochinonderivates an. Denn dieser Nitrokörper giebt durch beliebig oft wiederholtes Ausschütteln der Aetherlösung mit Bicarbonat (wodurch Trinitroanisol entfärbt wird) stets gelbe Zersetzungsproducte (wohl freies Nitrohydrochinon) an die wässrige Schicht ab; ebenso erhält man bei anhaltender Destillation im Vacuum des Kathodenlichts (wodurch Nitroanisol farblos erhalten wird) in geringer Menge farblose Destillate — allein auch diese werden selbst im Vacuum langsam wieder gelb. Angesichts einer solchen Zersetzlichkeit ist die Behauptung H. Kauffmann's entschieden zurückzuweisen, dass von diesem Nitroderivat und seinen Verwandten meine »Anschauung durchbrochen wird«. Zur Begründung eines solchen Ausspruchs wäre vor allem der Nachweis zu verlangen, dass diese Substanzen völlig rein wären — was sie eben nach meinen oben angeführten Erfahrungen nicht sein können¹⁾.

Nach H. Kauffmann's Ansicht vermag auch die Auxochromtheorie leicht zu erklären (l. c., S. 1961), wie ich zu meinem Ergebniss der Farblosigkeit von Nitrophenolderivaten gekommen sei. Ich hätte danach »rein zufällig« die Auswahl auf Stoffe mit schwachen oder schwächsten Auxochromen beschränkt. Hr. Kauffmann will dies dadurch begründen, dass »die magneto-optische Anomalie das einfachste Maass für die auxochrome Kraft oder Wirkungsweise einer

¹⁾ Wie schwer färbende Verunreinigungen zu entfernen sind, dafür werden später zahlreiche Beispiele gegeben werden. Es ist z. B. wiederholt nicht gelungen, Acetylkörper, denen farblose Benzoylkörper oder Propionylkörper zugehören, farblos zu erhalten, was nach Kauffmann's Standpunkt also bedeuten würde, dass C_2H_5CO ein besseres Auxochrom als $CH_3.CO$ sei, tatsächlich aber nur bedeutet, dass die Acetylkörper bisher nicht rein erhalten werden konnten.

Gruppe« sei, wonach sich die Auxochrome ziffermässig in eine Wirksamkeitsskala anordnen lassen sollen.

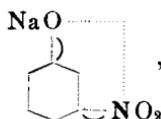
Abgesehen davon, dass dieser innige Zusammenhang zwischen magnetooptischer Anomalie und Absorptionsvermögen noch nicht bewiesen und das Versuchsmaterial gerade hier »nicht umfassend genug« ist, ist diese Wirksamkeitsskala in der von Kauffmann angenommenen Allgemeinheit zweifellos nicht richtig. Dies ergibt sich sowohl aus den später zu behandelnden Absorptionserscheinungen im Ultraviolett, als auch daraus, dass diese Scala gerade für alle diejenigen Stoffe, um die es sich hier handelt, nicht gilt. Danach soll Methoxyl ein schwach positives und Acetyl ein negatives Auxochrom sein. Thatsächlich sind aber, wie in der darauf folgenden Arbeit durch unzählige Beispiele bewiesen werden wird, die Gruppen OCH_3 und O.COCH_3 an Stelle eines beweglichen Wasserstoffs von gleicher Wirksamkeit; sie machen aus den schwach farbigen Wasserstoffverbindungen X.OH farblose Alkyl- und Acyl-Derivate X.OCH_3 und X.O.COCH_3 ; die Körperfarbe wird also hier ebenso wie bei den Nitrophenolen überhaupt nicht durch die optische Beschaffenheit der Gruppen OCH_3 und O.COCH_3 bedingt, die weder positiv noch negativ auxochrom wirken, sondern durch ihre gemeinsame chemische Eigenschaft: dass sie unbeweglich sind und deshalb die constitutiv veränderlichen Wasserstoffverbindungen X.OH , die zur farbigen Form $\text{X} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ isomerisierbar sind, als stabile Alkyl- und Acyl-Verbindungen vom farblosen Typus X.O.R fixiren.

So ist auch der als Ueberschrift des zweiten Abschnittes von Kauffmann hervorgehobene Satz: »der Wirkungsgrad einer freien Hydroxylgruppe ist etwas kleiner (angeblich halb so gross) als der des Methoxyls« nicht aufrecht zu erhalten. Tautomere Wasserstoff- oder Hydroxyl-Verbindungen sind vielmehr (siehe ebenfalls die zahlreichen Beispiele der folgenden Abhandlung) ausnahmslos farbiger, als die zugehörigen Alkyl- oder Methoxyl-Verbindungen, eben weil erstere zu den farbigen *aci*-Formen isomerisierbar und theilweise wirklich isomerisirt sind.

Ueberhaupt habe ich, gerade um die von H. Kauffmann auch auf andere Körperklassen, z. B. auf die Nitroaniline¹⁾, ja sogar auf Halogenverbindungen hinübergespielte, jetzt noch verfrühte Discussion zu

¹⁾ Auf die Natur der farbigen Nitroaniline werde ich erst später eingehen, und will nur bemerken, dass die Auxochromtheorie auch hier nicht genügt, und dass gerade die nach Kauffmann ganz unwahrscheinliche Auffassung derselben als Chinoide von Baly auf Grund ihres optischen Verhaltens (Chem. Soc. 89, 514 [1906]) vertreten wird.

vermeiden, meine Untersuchungen und Schlussfolgerungen bisher ausdrücklich auf die farblosen oder fast farblosen Wasserstoffverbindungen beschränkt, welche farbige Alkalisalze bilden. Diese sehr zahlreichen Beispiele (Nitrophenole, Violursäure und andere Oximidoketone, Aethylnitrolsäure, Dinitro- und Trinitro-Paraffine u. s. w.) zeigen ferner evident, dass das Auftreten der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen und Ionen aus farblosen Wasserstoffverbindungen vom Vorhandensein des Benzolringes ganz unabhängig ist — denn die meisten dieser hierher gehörigen Pseudosäuren sind Nicht-Benzolderivate, viele sogar einfache Methanderivate. Dass nach Kauffmann »der Benzolring beim Eintritt von Auxochromen tief umwälzende Zustandsänderungen des Ringes erleidet« (und bald der Formel von Kekulé, bald der von v. Baeyer, bald der von Dewar entspricht) kommt also, wenigstens gerade für die zwischen Kauffmann und mir discutierte Frage, garnicht in Betracht. So sind z. B. derartig unbestimmte Vorstellungen (S. 1964), dass bei der Salzbildung der *m*-Nitrophenole »der Benzolring der Nitrogruppe seine Mitwirkung zur Bildung farbiger Derivate zur Verfügung stellt«, keinesfalls »zweifelloes einwandsfreier«, als die consequente Auffassung, dass es sich auch hier um dieselbe Atomverschiebung, wie in der *o*- und *p*-Reihe, also um Bildung von *m*-Chinoïden handelt, zu der sich ebenfalls Baly und seine Mitarbeiter, und zwar gerade auf Grund der von Kauffmann so betonten optischen Untersuchungen im Ultraviolett bekennen. Hr. Kauffmann versucht sogar die chinoïde Auffassung der farbigen Nitrophenolderivate dadurch zu bestreiten, dass er den »Schwerpunkt von Hantzsch's Entdeckung auf das Gebiet der Partialvalenz verlegt« und z. B. die *m*-Nitrophenolsalze durch folgende Formel darstellen will:



ohne vor der Consequenz zurückzuschrecken, dass hiernach auch die übrigen farbigen Formen analog constituirt und speciell die farbigen *aci*-Ester »Partial-Valenz-Isomere« des farblosen Aethers sein würden. Eine solche ganz neue Isomerie, für deren Vorhandensein auch nicht eine einzige Thatsache angeführt werden kann, wäre also wohl a priori abzulehnen, ganz abgesehen davon, dass bei den oben erwähnten zahlreichen »Nichtbenzolderivaten«, bei denen analoge Partialvalenz-Formeln überhaupt versagen, dennoch ganz analoge Erscheinungen nachgewiesen worden sind.

Die im Anschluss hieran aufgestellte Behauptung (S. 1964), dass »die benzoïden und chinoïden Formen der auxochromhaltigen Nitro-

benzole und Nitrophenole zwei Grenzzustände darstellen, zwischen welchen alle möglichen Uebergänge bestehen«, wird durch das Verhalten der für die Theorie grundlegenden Körper direct widerlegt. Denn gerade die isomeren farbigen und farblosen Ester verhalten sich auch darin wie echte Isomere, dass sie in scharf gesonderten Formen auftreten, die z. B. durch Krystallisation getrennt werden können. Anscheinend continuirliche Uebergänge zwischen farbigen und farblosen Formen treten vielmehr, ganz im Sinne der Umlagerungstheorie, nur bei den freien Nitrophenolen, wie überhaupt ganz allgemein nur bei freien Wasserstoffverbindungen auf und auch nur dann, wenn sie tautomer, also umlagerungsfähig sind. Dieser Wechsel der Körperfarbe ist danach zweifellos ein sichtbarer Effect der intramolekularen Verschiebung des Wasserstoffs, der nach der Umlagerungstheorie dann aufhören muss und auch thatsächlich aufhört, wenn der bewegliche Wasserstoff durch Alkyl oder Acyl ersetzt ist.

Derartige Erscheinungen bleiben nach der Auxochromtheorie unerklärlich. So ist auch die Behauptung Kauffmann's unbaltbar, dass »die Auxochromtheorie die stärker farbige Modification bei Nitrophenolen ebenso gut wie die Chinontheorie erklären könne«, da die von der Chinontheorie als *aci* Formen angesprochenen Formen nach der Auxochromtheorie Ionen seien. Auch hierbei wird wieder einer der Cardinalpunkte meiner Untersuchungen unberücksichtigt gelassen: dass die farbigen *aci*-Nitrophenolester als Ester Nicht-Elektrolyte sind, und dass danach das Auftreten von Körperfarbe nicht auf Bildung von farbigen Ionen, sondern primär auf Bildung von farbigen Umlagerungsproducten zurückgeführt werden muss.

Endlich discutirt Hr. Kauffmann die von Herrmann und mir aufgestellten Formeln von Derivaten des Succinylbersteinsäureesters, welche, weil sie nicht echte Chinone darstellen, nach seiner Ansicht farblos sein sollten. Diese etwa 18 Jahre alten Formeln werden in der That in der folgenden Arbeit umgeformt werden — aber aus anderen Gründen. Denn an sich könnten derartige »Chinonhydroderivate« auch nach den alten Formeln trotz Kauffmann's Einwand sehr wohl farblich sein, da die Körperfarbe eben unabhängig vom Benzolring ist und auch offene, einfache Diketone, wie Diacetyl, farblich, d. i. »chinoid« sein können. Wesentlich ist aber auch hier, was wieder nur die Umlagerungstheorie, nicht aber die Auxochromtheorie zu erklären vermag, dass alle Derivate des Hydrochinondicarbonsäureesters von der Form $C_6H_2(OR)_2(COOC_2H_5)_2$ die als echte Benzolderivate nicht isomerisierbar sind, auch ausnahmslos farblos sind, und dass nur diejenigen Derivate, die bewegliche H-Atome oder ionisierbare Metallatome enthalten, farblich sind und als

umgelagerte »Pseudobenzolderivate« aufgefasst werden können. Auch hierauf wird die folgende Arbeit Bezug nehmen.

Zum Schluss muss ich noch auf die Absorptionerscheinungen im Ultraviolett kurz eingehen. Kauffmann misst denselben für die vorliegende Frage grosse Bedeutung zu; er glaubt mich auch auf die mir bekannte Thatsache aufmerksam machen zu sollen, dass »alle Benzolderivate streng genommen schliesslich farbig sind, da sie im Ultraviolett absorbiren«. Dem gegenüber brauche ich nur darzuthun, dass die neuesten Arbeiten Baly's auf diesem Gebiete¹⁾ gerade meine Theorie, nicht aber die des Hrn. Kauffmann, bestätigen. Die ziemlich complicirten Absorptionscurven der farblosen Alkohollösungen von *p*-Nitrophenol und *p* Nitroanisol fallen auch im äussersten Ultraviolett fast genau zusammen; der Wirkungsgrad einer freien Hydroxylgruppe ist also bei echtem, undissociirtem $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ nicht, wie Kauffmann angiebt, weniger als halb so gross (0.622) als der des Methoxyls (1.457) bei $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, sondern optisch absolut identisch, wie dies nach der Umlagerungstheorie zu erwarten war. Wieder in Uebereinstimmung mit ihr liegt die Absorptionscurve des dunkelgelben *aci-p*-Nitrophenolnatriums ganz entfernt und verläuft ganz anders. Für die Ortho-Reihe sind die Prognosen meiner Auffassung ebenfalls genau bestätigt. Die Absorptionscurve des intensiver farbigen Ortho-Salzes ist von der des Para-Salzes zwar in ihrer Lage verschieden, aber in ihrem Verlauf äusserst ähnlich; die Curven des freien Nitrophenols und des Nitroanisols sind auch in der Ortho-Reihe wieder von der Curve des Salzes sehr verschieden. Sie sind aber auch nicht wie in der Para-Reihe identisch; denn da das freie *o*-Nitrophenol deutlich farbig ist, also etwas *aci*-Form enthält, liegt seine Curve der des Natriumsalzes etwas näher als die des farblosen Methyläthers.

Diese Verhältnisse bilden also eine ausgezeichnete Bestätigung meiner Auffassung: Die echten, nicht isomerisirten Nitrophenolderivate sind im sichtbaren und unsichtbaren Spectrum optisch identisch und von den *aci*-Formen verschieden²⁾.

Kurz zusammengefasst gilt also Folgendes:

Obleich die Chromophor- und Auxochrom-Theorie auch jetzt noch unentbehrlich ist, namentlich überall da, wo die Farbintensität »chromophorer« Moleküle durch »auxochrome« gewissermaassen con-

¹⁾ Chem. Soc. 89, 518—521.

²⁾ So wird auch von Hrn. Baly die Chinontheorie für die farbigen Nitrophenolderivate in etwas veränderter Form vertreten. Doch sei die Bemerkung gestattet, dass die von ihm (l. c. S. 517) aufgestellten speciellen Formeln für die farbigen Nitroaniline kaum richtig sein können, weil sie sich auf die ebenfalls farbigen Dialkylnitroaniline nicht übertragen lassen.

tinuirlich gesteigert wird, so »mag die Umlagerungstheorie nicht nur in manchen Fällen zutreffend sein« (wie Hr. Kauffmann meint), sondern sie ist für alle die zahlreichen Stoffe sicher zutreffend, deren Körperfarbe sich bei gewissen einfachen chemischen Veränderungen (z. B. durch Salzbildung) verändert. Die Körperfarbe erscheint oder verschwindet alsdann plötzlich, genau entsprechend den plötzlich eintretenden chemischen Veränderungen; sie verändert sich, wenn sie im Gefolge der intramolekularen Umlagerungen erscheint (im Gegensatz zu ihrer continuirlichen Steigerung durch Auxochrome), discontinuirlich.

Die folgende Abhandlung bietet zahlreiche weitere Belege für die Richtigkeit dieser Auffassung und damit zugleich für die Unmöglichkeit, die Ansichten des Hrn. H. Kauffmann auf diese Gebiete zu übertragen; sie weist zugleich deutlich darauf hin, dass die Auxochromtheorie allmählich von der chemischen Theorie absorbiert werden dürfte.

494. A. Hantzsch: Ueber Beziehungen zwischen Körperfarbe und Constitution von Säuren, Salzen und Estern.

(Eingegangen am 14. August 1906.)

Ganz ähnliche Erscheinungen wie bei Nitrophenolderivaten treten auch bei zahlreichen anderen Körpern auf; die freien Wasserstoffverbindungen sind häufig farblos oder schwach farbig, die Alkalisalze intensiv farbig, die Alkyl- und Acyl-Derivate farblos. Die Stoffe, welche bei dieser einfachsten constitutiven Veränderung, also bei der Substitution von Wasserstoff durch Alkalimetalle oder Kohlenwasserstoffreste, die Körperfarbe verändern, gehören den verschiedensten Gruppen zu. Viele derselben sind bereits als Pseudosäuren nachgewiesen (z. B. Dinitroäthan, Trinitroäthan, Nitrophenole, Nitrosäuren); für andere steht dieser Nachweis noch aus. Der exacteste chemische Beweis dafür, dass derartige Farbveränderungen auf Veränderung der Constitution beruhen, ist für die Nitrophenole dadurch geliefert, dass neben den farblosen echten Nitrophenoläthern isomere farbige *aci*-Nitrophenolester isolirt werden konnten. Die anderen tautomeren Verbindungen, welche farblose und farbige Derivate liefern, haben freilich bisher noch nicht zwei Reihen isomerer Aether geliefert, obgleich Anzeichen für deren Existenz vorhanden sind. Doch kann alsdann an Stelle des noch fehlenden chemischen Beweises für die Constitutionsverschiedenheit der farblosen und farbigen Derivate durch »Aether-