

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-

Isomerie« eine ähnliche, nicht minder bedeutsame Thatsache treten, die auf der Entdeckung zwar nicht einer »Salz-Isomerie«, aber doch auf einer auffälligen Verschiedenheit nächst verwandter Salze beruht. Eine farblose, isomerisierbare Säure, die in der Regel farbige, also isomerisierte Salze erzeugt, liefert bisweilen mit anderen, aber nächst verwandten Metallen farblose Salze; letztere werden danach dem ursprünglichen, nicht isomerisierten Typus entsprechen, der in den farblosen Aethern stabilisiert ist, während die farbigen Salze die Analoga der (bisber meist fehlenden) farbigen Aether sind. Eine derartige Salzverschiedenheit ist natürlich nur dann zu erwarten und auch tatsächlich nur dann bisweilen nachgewiesen worden, wenn die beiden tautomeren Formen der Säure (die farblose und die farbige) etwa gleich stark (oder gleich schwach) sauer sind. Diese Verhältnisse finden sich z. B. beim Salicylaldehyd verwirklicht. Dieses »Aldehydphenol« ist farblos und bildet farblose Alkyl- und Acyl-Derivate; der Typus des echten Phenols  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH(R)} \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$  ist also hier wie stets farblos. Farbige sind dagegen die Ionen und fast alle Alkalisalze, die also chinoide Enolderivate  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \cdot \text{OMe}$  sind. Allein abweichend hiervon sind die sauren Alkalisalze und das neutrale Ammoniumsalz farblos, also wahre Phenolsalze  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{ONH}_4 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ . Schon eine kleine constitutive Veränderung verschiebt auch die Anlagerungsstelle des Kations; denn das farblose Dibromsalicylaldehyd liefert nur noch chinoide, gelbe Salze, also auch kein farbloses Ammoniumsalz mehr. Umgekehrt sind alle Salze aus *p*- und *m*-Oxybenzaldehyd im festen Zustand farblose Phenolsalze. Ganz ähnlich giebt der farblose, echte Dichlorhydrochinondicarbonsäureester  $C_6Cl_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$  zwar mit allen Alkalimetallen und auch mit Ammoniak und Monomethylamin intensiv gelbe, isomerisierte Chinoïdsalze und Ionen (von später zu besprechender Constitution), aber mit allen tertiären Aminen völlig farblose Phenolsalze. Wie diese Thatsachen zeigen, existiren also von derartigen tautomeren Wasserstoffverbindungen zwei Salzreihen: farblose Phenolsalze oder echte Benzolderivate:  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OMe} \\ \text{CO.R} \end{smallmatrix}$  und farbige, chinoïde Enolsalze oder isomerisierte Benzolderivate:  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C} \end{smallmatrix} (\text{OMe}). \text{R}$ .

Die beiden Typen verschieben sich aber sowohl nach der Natur des Anions (des Aldehydphenols oder Oxyphenolcarbonsäureesters) als auch nach der des Kations (Alkalimetall, Ammonium, Trialkylammonium), also schon durch geringfügige constitutive Aenderungen, sehr leicht, sind aber in festem Zustande scharf geschieden. Diese zwei Reihen von farblosen und farbigen Alkali- und Ammonium-

Salzen sind also gewissermaassen die Ersatzkörper für die bisher noch nicht aufgefundenen zwei Reihen von isomeren Estern; die farblosen Phenolsalze entsprechen den einzig bekannten farblosen echten Phenoläthern

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CO.R} \end{matrix}$ , die gelben Salze den noch zu entdeckenden gelben *aci*-Ethern  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{C}(\text{OCH}_3) \end{matrix} . \text{R}$ .

Von diesem Standpunkte aus ist auch eine schon längst bekannte Erscheinung ins rechte Licht zu setzen: gewisse Wasserstoffverbindungen (namentlich Derivate des Succinylobernsteinsäureesters) existiren in einer farblosen und einer farbigen Form, z. B. der Hydrochinondicarbonsäureester und dessen Dihalogenderivate, die freie Hydrochinondicarbonsäure u. a. m. Auch von derartigen »desmotropen« Formen, die bei der besonderen Beweglichkeit des Wasserstoffs besonders leicht in einander übergehen, ist die farblose Form das Analogon der farblosen Ester (oder farblosen Salze) und die farbige Form das Analogon der chinoiden farbigen Ester (oder farbigen Salze). Beide »Modificationen« sind also wirkliche Isomere, wie sie schon von Hantzsch und Herrmann vor etwa 18 Jahren<sup>1)</sup> gedeutet worden sind.

Die Auffassung der farbigen und farblosen Wasserstoffverbindungen und Salze als Stoffe von verschiedener Constitution ist durch ihre Analogie mit den farbigen und farblosen Nitrophenoläthern wohl genügend gestützt; auch dadurch, dass eine andere Erklärung für diese »Modificationen« meines Erachtens überhaupt nicht möglich ist. Man könnte nur auf Grund einer oberflächlichen Betrachtung zwischen Säuren und Salzen einwenden, dass bei der Salzbildung sich die Körperfarbe häufig anscheinend regellos verändere, sodass das Auftreten farbiger Salze aus farblosen Säuren gewissermaassen zufällig sei und nicht auf Aenderung der Constitution zu beruhen brauche. Eine solche Auffassung ist jedoch nicht zutreffend; denn, wie bei der Wichtigkeit dieses Gegenstandes deutlich gezeigt werden muss, bestehen zwischen Constitution und Körperfarbe von Säuren und den dazu gehörigen Salzen (und Estern) die einfachsten Beziehungen, wenn man sich auf die einfachsten Salze, nämlich auf Alkali- und Ammonium-Salze, beschränkt, und wenn man insbesondere die Salze solcher Metalle vorläufig ausschaltet, die, wie z. B. Silber, zwar farblose Ionen, aber nicht farblose Oxyde bilden<sup>2)</sup>. Alsdann gilt ganz

<sup>1)</sup> Literaturhinweise, die in dieser Arbeit sehr zahlreich werden müssten, sind, um Raum zu sparen, soweit als möglich unterblieben.

<sup>2)</sup> Die unter Umständen auftretende Körperfarbe von Salzen der Metalle mit farbigen Oxyden, also z. B. von gewissen Silber- und Quecksilber-Salzen, lässt sich ebenfalls befriedigend erklären, wird aber mit einigen anderen Ausnahmen, besonders der farbigen Jodide, erst später behandelt werden.

allgemein: Constitutiv unveränderliche farblose Säuren erzeugen nicht nur farblose Ionen, sondern auch mit farblosen Metallen (oder correcter mit farblosen Metalloxyden) stets farblose Salze und mit farblosen organischen Resten, namentlich Alkylen und Acylen, stets auch farblose Aether und Ester.

So selbstverständlich diese tausendfältig bestätigte Thatsache auch erscheint, so muss doch die Consequenz hiervon hervorgehoben werden, da dieselbe anscheinend noch nie deutlich ausgesprochen, jedenfalls aber häufig nicht berücksichtigt worden ist: Die einfache Substitution des Wasserstoffes in einer farblosen Verbindung (Säure) durch »farblose Metallatome« genügt nicht, um Körperfarbe zu erzeugen.

Als weitere Consequenz des obigen Satzes erscheint dann der folgende: Constitutiv unveränderliche farbige Säuren erzeugen nicht nur gleichfarbige Ionen, sondern mit farblosen Metallatomen auch gleichfarbige Salze und mit Alkylen und Acylen gleichfarbige Ester.

Dass auch dieser Satz trotz mancher scheinbarer Ausnahmen richtig ist, wird durch die Farbe der Chromate, Dichromate, Manganate, Permanganate und der complexen Salze, wie der Chloroplatinate, der Salze der Azobenzolsulfonsäuren u. s. w., bereits sehr wahrscheinlich gemacht und kann sogar auch dahin erweitert werden, dass Anwesenheit oder Abwesenheit von Krystallwasser die Körperfarbe nicht beeinflusst. Die Belege hierfür sollen jedoch erst später folgen:

Der Fall I: Wasserstoffverbindungen, Alkyl- und Acyl-Verbindungen, feste Salze (mit farblosen Metallatomen) und Ionen sämtlich a) farblos oder b) gleichfarbig bedeutet also im Sinne der Umlagerungstheorie die absolute constitutive Unveränderlichkeit des Säureesters XO bei den Substitutionen  $XOH \longrightarrow XOCH_3 \longrightarrow XOMe$  (wenn Me ein »farbloser« Metall bedeutet). Da also nicht isomerisierbare Säuren ausnahmslos Ionen, Aether und Salze (mit farblosen Metallen) ohne Auftreten (oder ohne Veränderung) der Körperfarbe bilden, so muss überall da, wo bei diesen Vorgängen die Körperfarbe auftritt (oder sich ändert), als Ursache eine constitutive Aenderung des Säurerestes angenommen werden.

Der nächst einfache Fall II: Wasserstoff- und Alkyl-Verbindungen farblos; Ionen und Salze mit farblosen Metallatomen farbig, bedeutet also, dass derartige Wasserstoffverbindungen Pseudosäuren sind, oder dass die »Halochromie« hier sicher auf Umlagerung zurückzuführen ist. Dieser Nachweis ist einmal ganz allgemein indirect dadurch geliefert, dass ausnahmslos nur solche Wasserstoffverbindungen farbige Salze erzeugen, deren Constitutionsformel

eine constitutive Veränderung zulässt, zweitens direct dadurch, dass viele hierher gehörige Stoffe thatsächlich als Pseudosäuren erwiesen sind.

Beispiele: Echtes Nitroform  $\text{H.C}(\text{NO}_2)_3$  und sein Kohlenstoffäther  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NO}_2)_3$  (Trinitroäthan) farblos; Ionen und Salze des *aci*-Nitroforms,  $\text{C}(\text{NO}_2)_2:\text{NO}.\text{OMe}$ , dunkelgelb; *pseudo*-Aethylnitrosäure,  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NOH})\text{NO}_2$ , und Aether,  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NOR})\text{NO}_2$ , farblos; sogenannte äthylnitrosäure Salze und Ionen roth; gewisse Nitrophenole und alle echten Nitrophenoläther farblos; Salze und Ionen (sowie *aci* Ester) gelb bis roth.

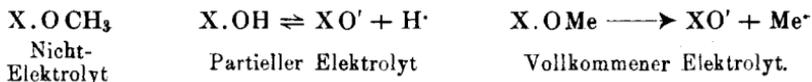
Der eben besprochene Fall II ist aber in Bezug auf die Wasserstoffverbindung nur ein Grenzfall; denn verschiedene dieser farblosen Wasserstoffverbindungen isomerisiren sich bereits in wässriger Lösung zu farbigen Ionen (z. B. Dinitromethan, Trinitromethan, *p*-Nitrophenol, Trinitrophenol); sie sind auch im festen Zustande manchmal nur »fast« farblos. Somit gelangt man zum allgemeineren Fall III: Wasserstoffverbindung (meist schwach) farbig, Alkylverbindung farblos, Salze und Ionen von derselben, aber intensiveren, Farbe als die Wasserstoffverbindung. Es ist also eine (nach den unten folgenden Belegen) hundertfältig beobachtete Thatsache, dass die bei Wasserstoffverbindungen bisweilen vorhandene und je nach den äusseren Bedingungen (Temperatur, Natur des Lösungsmittels) etwas variable Farbe nach Ersatz des beweglichen Wasserstoffes durch ein unbewegliches Radical verschwindet. Da nun auch die Wasserstoffverbindung in all' diesen Fällen tautomer, also constitutiv mehrdeutig, die Alkyl- oder Acyl-Verbindung aber constitutiv eindeutig ist, so hat man bei schwach farbigen Wasserstoffverbindungen zur Ermittlung des Ursprungs und der Bedeutung der Körperfarbe nicht von der constitutiv unbestimmten »freien Säure«, sondern von ihren constitutiv bestimmten Alkyl- oder Acyl-Derivaten auszugehen. Berücksichtigt man ferner, dass der Wasserstoff das niedrigste Homologe der Alkyle  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  mit dem Werthe  $n = 0$  ist, und ferner, dass nachweislich (s. die vorangehende Abhandlung) Wasserstoff und Alkyl bei gleichartiger Constitution (wie bei  $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$  und  $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ ) optisch identisch sind, d. i. gar keine eigene Lichtabsorption hervorrufen, so sind obige Erscheinungen (und damit auch der Fall III) zweifellos so zu deuten: Wenn einer farblosen Alkylverbindung farbige Ionen und farbige Salze zugehören, so entspricht die farblose Alkylverbindung dem Typus der Pseudosäure und die farbigen Salze dem der echten Säure; die schwach farbigen Wasserstoffverbindungen sind feste Lösungen von farbiger, echter Säure in farbloser Pseudosäure.

Dieser Satz ist natürlich in folgender Fassung auch als Diagnose von Pseudosäuren zu verwerthen: Jeder Farbenunterschied zwischen einer (meist schwach farbigen) Wasserstoffverbindung und dem zugehörigen Alkyl- oder Acyl-Derivat ist die Ursache und somit das sichtbare Zeichen einer constitutiven Veränderung, die dadurch verursacht wird, dass der Wasserstoff (partiell) anders gebunden ist als das Alkyl oder Acyl.

In der stabilen, farblosen Alkylverbindung ist also der Typus der Pseudosäure, in der Alkaliverbindung der der echten Säure fixirt; die Wasserstoffverbindung nimmt die Mitte ein, sie kann je nach der Natur der Gruppe XO, d. i. je nach deren Tendenz zur Ionisations-Isomerie und nach äusseren Bedingungen (Art der Lösung, Temperatur) ihre Constitution, oder, richtiger, die Lage des Gleichgewichtes der beiden Tautomeren, wechseln. Wenn man also (etwas willkürlich) den Typus der festen Säure mit X.OH und den der Pseudosäure mit  $X \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \leftarrow \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  bezeichnet, so gilt im allgemeinen:

Alkyl- od. Acyl-Verbind. (Derivat d. Pseudosäure)	Wasserstoff- verbindung	Alkalisalz (Derivat der echten Säure)
$X \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \leftarrow \\ \text{R} \end{smallmatrix}$	$X \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \leftarrow \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rightleftharpoons X.OH$	X — O Me
farblos	farblos    farbig	farbig.

Die schwache und je nach den Bedingungen variable Körperfarbe solcher tautomeren Wasserstoffverbindungen bringt also die Variabilität ihrer Constitution direct zur Wahrnehmung; sie veranschaulicht das bewegliche Gleichgewicht von Pseudosäure und echter Säure, das sich, angezeigt durch den Wechsel der Farbintensität mit der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels, verschieben lässt und das sogar in festem Zustande als feste Lösung bestehen kann. Die Lage dieses Gleichgewichtes ist natürlich von der Natur des Säureradicals sehr abhängig und wird im allgemeinen umso mehr nach der Seite der farbigen *aci*-Form verschoben, je negativer es ist, d. i. je stärker es zur »Ionisations-Isomerie« hinneigt. Wichtiger ist, dass die Wirkung der mit dem Säureradical XO verbundenen Atome oder Complexe: Alkyl-, Wasserstoff-, Alkali-Metall genau der bekannten Reihenfolge ihres Einflusses auf die Dissociationstendenz bei einem constitutiv unveränderten Säureradical XO entspricht; denn dann ist bekanntlich



Obigen Entwicklungen ist der Fall, dass der Pseudotypus farblos und der echte Säuretypus farbig ist, nur deshalb zu Grunde gelegt worden, weil er der häufigste ist. Das Umgekehrte ist natürlich

auch möglich und führt zu denselben Consequenzen. Das Gleiche gilt für die Beziehungen zwischen echten Basen (bezw. deren Salzen) und den zugehörigen Pseudobasen. Da z. B. Phenylacridoniumsalze farbig sind, so ist die echte, sehr unbeständige Phenylacridoniumbase ebenfalls gelb, die isomerisirte, beständige Verbindung aber farblos und schon deshalb eine Pseudobase.

Noch complicirter ist der Fall IV, welcher hier nur kurz am Anthrachinon und an den Alizarinderivaten veranschaulicht werde: Stammsubstanz (z. B. Anthrachinon) sowie deren nicht isomerisierbare Derivate (Alizarin-diacetat und Alizarin-dimethyläther) bereits von ausgesprochener Körperfarbe (gelb); isomerisierbare Hydroxylderivate (Alizarin) intensiver farbig (roth); Salze (aus Alizarin) noch dunkler (violett). Hier sind also die gelben Formen echte Dioxyanthrachinonderivate  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_2 \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{matrix}$ ; das freie, rothe Dioxyanthrachinon erscheint als partiell, und die violetten Farbstoffsalze als (fast) total chinoïd isomerisirt:  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(OMe)} \\ \text{C(OMe)} \end{matrix} C_6H_2 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ , wie dies schon Perkin<sup>1)</sup> ausgesprochen hat.

Obgleich diese zahlreichen, complicirteren Fälle jetzt noch nicht eingehend behandelt werden sollen, so bestätigt sich doch bisher überall die Prognose der Umlagerungstheorie:

Jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen (mit farblosen Metallatomen) ist auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen.

Nomenclatur. Die Bezeichnung der aus den farblosen Formen durch Isomerisation hervorgehenden farbigen Formen durch die Vorsilbe *aci* wäre zwar auch hier anwendbar; sie ist aber vielfach zu eng und namentlich dann ganz unzweckmässig, wenn, wie dies oben für den Salicylaldehyd mit seinen zwei (farblosen und farbigen) Salzreihen gezeigt worden ist, auch die farblose Wasserstoffverbindung constitutiv unveränderte farblose Salze bildet, also gar keine indifferente Pseudosäure, sondern auch eine echte Säure ist. Für solche Fälle wird zweckmässiger an Stelle der hier nicht passenden Vorsilbe *aci* die Vorsilbe »*chromo*« (ebenfalls mit kleinen Anfangsbuchstaben) zur Unterscheidung der farbigen Nebenformen angewendet. Diese sind also ganz allgemein als *chromo*-Verbindungen, bezw. *chromo*-Salze zu bezeichnen, womit die Erscheinung selbst nach A. v. Baeyer auch hier als »Halochromie« bezeichnet werden kann. Die Bezeichnung als »*chromo*-Verbindungen« hat auch (gegenüber »*aci*«) den Vorzug, für alle

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 1899, I 453.

derartige Stoffe also auch für solche, deren farbige Formen überhaupt nicht sauer sind, wie z. B. die farbigen Nitroaniline, anwendbar zu sein.

Die in den schwach farbigen Wasserstoffverbindungen vorhandenen Gleichgewichte können ausserdem noch als theilweise isomerisirte Formen durch die Vorsilbe »*mero*« (von *μερος*, Theil) gekennzeichnet werden; also z. B. ist ein schwach farbiges Oxybenzophenon,



*mero-chromo*-Oxybenzophenon.

Schliesslich muss noch der leider fast allgemein gewordene sprachliche Missbrauch des Wortes »gefärbt« an Stelle von »farbig« beanstandet werden, da hierdurch auch leicht wissenschaftliche Missverständnisse entstehen können. »Farbig« sind Körper mit Eigenfarbe, z. B. Azokörper, Chinone, oder Farbstoffe, die also niemals als »gefärbte« Stoffe bezeichnet werden dürften. »Gefärbt« sind nur farblose Stoffe durch farbige Fremdkörper. So sind z. B. die rothen *aci*-Nitrophenolester und die *aci* Salze farbig. Die echten farblosen Nitrophenole werden durch kleine Mengen der *aci*-Formen (oder *chromo*-Formen), wenn Letztere als Verunreinigungen aufzufassen sind, »gefärbt«. Wenn aber die *aci*-Formen als integrirende Bestandtheile zum Gleichgewicht der »*mero-aci*-Nitrophenole« gehören, sind die freien Nitrophenole schwach »farbig«. Es wäre dringend zu wünschen, dass Stoffe mit Eigenfarbe künftig nicht mehr gefärbt, sondern farbig genannt werden.

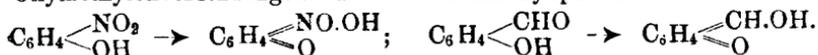
Von den Körperklassen, an denen die obigen Anschauungen bisher consequent bestätigt worden sind, seien hier zunächst drei nahe verwandte Gruppen behandelt, nämlich Phenolderivate von der Form  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ , deren *chromo* Formen vorläufig analog der Diketonformel des Chinons als  $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{R}$  formulirt werden sollen. Es handelt sich also um die Isomerisation der

1. Phenolaldehyde (Oxybenzaldehyde),
2. Phenolketone (Oxyketone der Benzolreihe mit den ringförmigen Verwandten der Oxy-Chromone, -Xanthone und -Chalkone),
3. Phenolcarbonsäuren und ihre Derivate (namentlich Derivate der Hydrochinondicarbonsäure).

### I. Isomerisation von Oxybenzaldehyden (Aldehydphenolen).

(Nach Versuchen von Dr. W. Prätorius und Frä. Edith Morgan.)

Die Aldehydphenole stehen formell den Nitrophenolen am nächsten; unter ähnlichen Umständen, wie diese in chinöide *aci*-Nitrophenole (*chromo*-Nitrophenole) übergehen, isomerisiren sich jene zu chinöiden Oxy-methylenverbindungen oder *chromo*-Aldehydphenolen:



Die Alkyl- oder Acyl-Derivate vom eindeutigen Phenoltypus  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$  sind ausnahmslos farblos. Die freien Wasserstoffverbindungen sind auch meist farblos, also echte Oxybenzaldehyde. Dies gilt soweit bekannt ausnahmslos für alle *p*- und *m*-Oxy-Benzaldehyde und auch für die Mehrzahl der *o* Verbindungen wie für Salicylaldehyd. Doch tritt hier durch den Einfluss gewisser Substituenten und zwar durch Methoxyl und Aethoxyl bereits Körperfarbe auf; die Verbindungen  $(4)RO \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{OH (1)} \\ \text{CHO (2)} \end{smallmatrix}$  sind schon in festem Zustande gelb, also z. Th. als *mero-chromo*-Oxyaldehyde partiell zur chinoiden Form isomerisirt. Aber auch hier wird bei der Substitution des beweglichen Wasserstoffs durch Alkyl oder Acyl der ursprüngliche farblose Phenoltypus wieder vollkommen hergestellt, denn die Aethyl-derivate dieser gelben *mero-chromo*-Oxybenzaldehyde  $RO \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$  und ihre Acetyl-derivate  $RO \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$  sind farblos. Dasselbe gilt für die stark farbigen Nitrooxybenzaldehyde, deren Triacetate  $\text{NO}_2 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{OAc} \\ \text{CH(OAc)}_2 \end{smallmatrix}$  nach Auwers ebenfalls farblos sind.

Bei der Salzbildung verhalten sich die Aldehydphenole zwar etwas verschieden von den Nitrophenolen, aber genau so, wie es dem Unterschiede zwischen den beiden chinoiden Typen  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NO} \cdot \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  und  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  entspricht.

Die *chromo*-Nitrophenole sind Salpetersäure-Derivate, also sehr stark sauer, die *chromo*-Aldehydphenole sind Enole, also sehr schwach sauer, und wohl nur wenig negativer als die echten Aldehydphenole. Daher existiren (bisher wenigstens) gar keine von den sehr schwach sauren echten Nitrophenolen ableitbaren farblosen Nitrophenolsalze, sondern nur farbige Salze der sehr stark sauren *aci* Nitrophenole. Dagegen sind die Salze aus Aldehydphenolen theils farbige Enolsalze, theils farblose Phenolsalze — je nach der grösseren oder geringeren Tendenz des Anions zum Uebergang in den Chinontypus oder auch je nach der Beschaffenheit des Kations (Metalls). So sind, wie die Versuche ergaben, sämmtliche Salze und Ionen aus Para-Oxybenzaldehyd sowie die seines Monobrom- und Dibrom-Derivats farblos, also vom Phenoltypus. Analysirt wurde zum Beleg vom Dibrom-*p*-Oxybenzaldehyd das gut krystallisirende Baryumsalz.

Ber. Ba 27.57. Gef. Ba 27.59.

Die Salze aus Meta-Oxybenzaldehyd sind in festem und wasserfreiem Zustand ebenfalls sämmtlich farblos, geben aber gelbe,

wässrige Lösungen. Hier liegt also ein Fall vor, wonach anscheinend die Körperfarbe erst durch Ionisation erzeugt wird. Aber auch hier wird die Körperfarbe primär hervorgerufen durch intramolekulare Umlagerung, nämlich des Phenolsalzes in das chinöide Enolsalz — eine Umlagerung, die auch ohne Ionisation durch Wasser bewirkt werden kann, wie bei den Salzen aus Salicylaldehyd gezeigt werden wird.

Durch trocknes Ammoniak wird *p*-Oxybenzaldehyd aus ätherischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur als farbloses Salz gefällt, das sich auch in flüssigem Ammoniak farblos löst. *m*-Oxybenzaldehyd wird aber erst bei etwa  $-40^{\circ}$  gefällt, da das Salz sich bei steigender Temperatur wieder in Aether ebenso wie in den übrigen Medien löst. Unter diesen Umständen erhält man das *m*-Oxybenzaldehyd-Ammonium am besten beim Ueberleiten von trockenem Ammoniak über den festen Aldehyd, wobei er in einer Ammoniakatmosphäre (im Schiffchen mit verschliessbarem Glasrohr) gewogen, ohne Wasserverlust fast die berechnete Menge Ammoniak aufnimmt, um im Exsiccator schliesslich (wie das *p*-Salz) wieder reinen Aldehyd zurückzulassen.

$\text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{ONH}_4$  (Gewichtszunahme).

Ber.  $\text{NH}_3$  13.9. Gef.  $\text{NH}_3$  13.6.

Mit Aminen giebt *m*-Oxybenzaldehyd auch farblose, aber in allen Medien selbst bei  $-40^{\circ}$  lösliche und kaum krystallisirbare Salze.

Erst beim Ortho-Oxybenzaldehyd, der als *o*-Formylphenol dem *o*-Nitrophenol entspricht und gleich diesem die relativ grösste Neigung zur Isomerisation zum farbigen chinöiden Typus besitzt, treten feste gelbe Salze auf, die bisher sogar ausschliesslich bekannt waren, sodass hier der wichtige Nachweis einer farblosen Salzreihe erst erbracht werden musste. Man hat also beim Salicylaldehyd zu unterscheiden:

1. Farblose *o*-Aldehydphenol-Derivate. Hierher gehören ausser dem freien, auch in allen neutralen Medien farblos sich lösenden Salicylaldehyd seine sauren Alkalisalze und das neutrale Ammoniumsalz in wasserfreiem Zustand.

Saures Kaliumsalz,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ , wird aus ätherischer Salicylaldehydlösung durch etwas weniger als  $\frac{1}{2}$  Mol. Kaliumäthylat gefällt.

Ber. K 13.86. Gef. K 13.42.

Saures Natriumsalz entsteht analog, aber auch bei Ueberschuss von Natriumäthylat, da hierdurch nicht das neutrale Natriumsalz ausfällt. Der völlig farblose Niederschlag wird schon durch Spuren von Wasser gelbstichig.

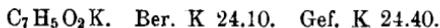
Ber. Na 8.66. Gef. Na 8.57.

Neutrales Ammoniumsalz,  $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ , wird aus der Lösung des Aldehyds in Aether, Toluol und Ligroin bei gewöhnlicher Temperatur und bei  $-40^{\circ}$  völlig farblos gefällt. Es schmilzt bei  $85^{\circ}$  und lässt sich bei raschem Trocknen fast ohne Ammoniakverlust analysiren.

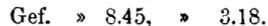
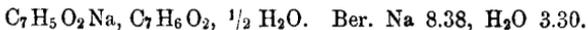
Ber.  $\text{NH}_3$  12.23. Gef.  $\text{NH}_3$  12.02, 12.13.

Auch beim vorsichtigen Ueberleiten von Ammoniakgas über Salicylaldehyd entsteht im Kältegemisch dasselbe farblose Salz vom Schmp.  $85^{\circ}$  ohne Abspaltung von Wasser. Gewichtszunahme als  $\text{NH}_3$ : Ber. 13.93; Gef. 13.70 pCt. Als echtes Ammoniumsalz regenerirt es im Exsiccator grösstentheils den farblosen Aldehyd, liefert aber meist auch etwas gelbes Hydrosalicylamid. Beim längeren Verweilen in einer Ammoniakatmosphäre oder beim anhaltenden Ueberleiten von Ammoniak, sowie in alkoholischer Lösung wird es unter Wasserverlust fast vollständig in Hydrosalicylamid vom Schmp.  $160^{\circ}$  verwandelt. Das Ammoniumsalz löst sich nicht in Aether oder Toluol, wohl aber in Chloroform, und zwar farblos, also auch als Phenolsalz. Dagegen wird es von flüssigem Ammoniak intensiv gelb, also als chinoïdes Enolsalz, aufgenommen, aber nach Verdunsten des Ammoniaks unter  $0^{\circ}$  als farbloses Phenolsalz vom Schmp.  $85^{\circ}$  zurückgewonnen.

2. Gelbe chinoïde *chromo*-Aldehydphenol-Derivate sind zunächst als Ionen die begünstigteren Formen; denn, wie die eben erwähnte Lösung des Ammoniumsalzes in flüssigem Ammoniak, sind auch die wässrigen Lösungen der farblosen Salze intensiv gelb, enthalten also wenigstens überwiegend die isomerisirten Ionen. Da diese Lösungen beim Erhitzen noch dunkler werden, scheint sich bei höherer Temperatur die Concentration dieser *chromo*-Ionen noch zu vermehren. Ferner sind chinoïd die neutralen Alkalisalze, gleichviel ob aus wässriger oder alkoholischer Lösung, z. B. durch 1 Mol. Kaliumäthylat, gefällt. Das so gewonnene neutrale Kaliumsalz ergab:



Gelb sind aber auch die sauren Salze im wasserhaltigen Zustaud wodurch bestätigt wird, dass die gelbe Farbe nicht auf Ionisation, sondern auf Isomerisation zurückzuführen ist. So krystallisirt das farblose saure Natriumsalz aus verdünnt-alkoholischer Lösung oder aus reinem Wasser in gelben Blättchen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.



Farbig sind auch die durch Doppelzersetzung erzeugten Salze des Bleis, Quecksilbers und Thalliums.

Wie man hiernach sieht, ist die Vermuthung Brunner's, dass die gelbe Farbe von Salicylaldehydsalzen auf das Vorhandensein eines »Iso-Salicylaldehyds« hinweise, richtig — freilich in ganz anderem Sinne, als es der Entdecker der vermeintlichen Iso-salicylsäure annahm.

Durch die Einführung von Halogenatomen in das Molekül des Salicylaldehyds wird dessen Neigung zur Bildung der gelben chinoïden Form verstärkt. So lösen sich Monobromsalicylaldehyd und Dibromsalicylaldehyd zwar in organischen, nicht dissociirenden Flüssigkeiten noch farblos, aber in Wasser mit gelber Farbe; ebenso sind auch die alkoholischen Lösungen zwar wesentlich schwächer, aber doch noch

deutlich gelb; gelb sind ferner nicht nur die Alkalisalze, sondern auch die auf die verschiedenste Weise hergestellten Ammoniumsalze.

Das Ammoniumsalz des Dibrom-salicylaldehyds, durch Fällung aus indifferenten Lösung oder aus dem festen Aldehyd erhalten, ist viel beständiger als das des Salicylaldehyds; es lässt sich aus Alkohol oder Aether umkrystallisiren, zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen und geht namentlich nicht in ein bromirtes Hydrosalicylamid über.

$C_7H_3Br_2O_2(NH_4)$ . Ber.  $NH_3$  5.7. Gef.  $NH_3$  5.8, 5.9.

Gelb sind auch die Salze von Trimethylamin und Piperidin.

Dagegen wirkt die Einführung von Hydroxylgruppen in das Molekül des Salicylaldehyds eher im umgekehrten Sinne wie die von Halogenen; denn Resorcyaldehyd und Phloroglucylaldehyd sind gleich dem Salicylaldehyd farblos und bilden auch wasserfreie farblose Alkalisalze, wogegen allerdings die Schwermetallsalze des Bleis, Thalliums und Quecksilbers gelb sind.

Bemerkenswerth ist, dass, wie Frl. Morgan fand, auch das Hydrosalicylamid in denselben beiden Zuständen besteht wie die Salze aus Salicylaldehyd.

Das bekannte Hydrosalicylamid vom Schmp.  $160^\circ$  ist gelb, im Unterschied zum farblosen Hydrobenzamid: es ist also nicht das dem Letzteren analoge echte Hydrosalicylamid (1), sondern das vom Chinonimid abzuleitende *chromo*-Hydrosalicylamid (2):



(1) farblos



(2) gelb.

Das farblose, echte Hydrosalicylamid entsteht bei tiefer Temperatur aus der gelben Form, am besten, wenn man sie bei etwa  $-40^\circ$  mit flüssigem Ammoniak digerirt; während hierbei ein Theil mit schwach gelber Farbe in Lösung geht, wird die Hauptmasse des festen gelben Körpers farblos, freilich um bei steigender Temperatur sehr rasch wieder das ursprüngliche gelbe Product vom Schmp.  $160^\circ$  zu bilden.

Obgleich Hydrosalicylamid schwer löslich ist, sind doch gleichconcentrirte (0.1-procentige) Lösungen in neutralen Flüssigkeiten von verschiedener Farbe, enthalten also Gleichgewichte beider Formen. Tief gelb ist die Lösung in Alkohol, etwas heller die in Chloroform, Pyridin und Aceton, fast farblos die in Essigester, anscheinend ganz farblos die in Aether. Alle farbigen Lösungen werden beim Abkühlen auf  $-40^\circ$  heller; Alkohol- und Pyridin-Lösungen beim Erhitzen merklich dunkler.

## II. Isomerisation von aromatischen Oxyketonen (Oxychromonen, Oxyxanthonen u. s. w.).

(Nach Versuchen des Hrn. Dr. M. B. Blackler.)

Während bei den Oxyaldehyden das Hauptgewicht auf den Nachweis der zwei (farblosen und gelben) Reihen von Salzen gelegt worden ist, sind bei den Oxyketonen und ihren Derivaten vor allem die oben entwickelten Beziehungen zwischen Constitution und Körperfarbe der Wasserstoffverbindungen, sowie ihrer Alkyl- und Acyl-Derivate einerseits und ihrer Salze andererseits im einzelnen verfolgt und bestätigt worden.

Wie die folgende Uebersicht zeigt, bilden diese Körper geradezu eine continuirliche Reihe, die sich nach der zunehmenden Tendenz zur Umlagerung in die chinoïden *chromo*-Verbindungen anordnen lässt, die bekanntlich meist gelb, bisweilen sogar roth sind.

Aus der grossen Zahl dieser Verbindungen sind nur die wichtigsten Repräsentanten ausgewählt, diese aber genau auf ihre Körperfarbe geprüft und hierbei verschiedene als gelb angeführte Stoffe doch durch sorgfältige Reinigung farblos erhalten worden. Hier sind also alle drei in der Einleitung angeführten Fälle vertreten.

1. Sämmtliche Derivate, also Alkyl- und Acyl-Verbindungen und Alkalisalze farblos. Beispiele: *o*-, *m*- und *p*-Oxyacetophenon; 2.4-Dioxyacetophenon (Acetylresorcin); Propionylresorcin; 3-Oxychromon; Methyloxychromon; Dimethyloxychromon; *m*-Oxycumarin u. a.

2. Alkyl- und Acyl-Verbindungen farblos; Wasserstoffverbindungen ebenfalls noch farblos; Alkalisalze gelb (*chromo*-Salze). Beispiele: *m*-Chlor-*o*-Oxyacetophenon; *m*-Methyl-*o*-Oxyacetophenon; *p*-Oxybenzophenon, sowie dessen Monobromderivat,  $\text{HO.C}_6\text{H}_3\text{Br.CO.C}_6\text{H}_5$ , und Dibromderivat  $\text{HO.C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{.CO.C}_6\text{H}_5$ ; *o*-Oxybenzophenon; 2-Oxychromon; Aethyl-2-Oxychromon; Phenyl-3-Oxychromon; 1.3-Dioxychromon; 3-Oxyxanthon; 4-Oxyxanthon; Aesculetin und noch zahlreiche verwandte Stoffe, wie aus den umfassenden Arbeiten von Kostanecki über Xanthon- und Chromon-Derivate hervorgeht.

4. Alkyl- und Acyl-Verbindungen farblos; Wasserstoffverbindungen (als *mero chromo*-Verbindungen) schwach farbig (meist gelblich); Alkalisalze intensiv farbig (gelb). Beispiele: 2.5-Dioxyacetophenon; 3-Methyl-*o*-Oxybenzophenon; 2.5-Dioxybenzophenon; 2.2'-Dioxybenzophenon; 2.3.4-Trioxybenzophenon; 2.5.2'.6'-Tetraoxybenzophenon; 2.2'.3'.4'-Tetraoxybenzophenon;  $\alpha$ -Oxynaphtylmethylketon;  $\alpha$ -Oxynaphtyläthylketon und deren Bromderivate; Tetraoxynaphtylphenylketon; Umbelliferon; Homoumbelliferon; Daphnetin; 1-Oxyxanthon; 2-Oxyxanthon; 1.6-Dioxyxanthon, 1.7-Dioxyxanthon (Euxanthon); Oxy-Phe-

nonaphtoxanthone u. a.; Phenyl-Oxy-Benzopyron; Oxyphenyl-Oxy-Benzopyron; Dibenzoyl-Hydrochinon u. a. m.

Der Uebergang des Phenoltypus  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$  in den Chinoïdtypus  $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{R}$  ist, wie die Repräsentanten der Gruppen 1—3 zeigen, natürlich von constitutiven Veränderungen stark abhängig; er wird z. B. durch gewisse Substituenten, die also als »Auxochrome« aufzutreten scheinen, verstärkt. Aber auch hier wirken die Auxochrome nicht passiv durch ihren blossen Eintritt in das Molekül, sondern activ, indem sie die Neigung zur Herstellung der isomerisirten *chromo*-Körper begünstigen. Dies wird direct dadurch bewiesen, dass die vorangehenden etwa 40 Körper, deren Zahl sich leicht noch vermehren liesse, auch bei Anwesenheit dieser »Auxochrome« stets farblos sind, wenn sie als Alkyl- und Acyl-Derivate dem Phenoltypus entsprechen, dass die »auxochrome« Wirkung erst bei den isomerisirbaren Wasserstoffverbindungen sich äussert und bei den Alkalisalzen am stärksten ist. Dass die Ortho-Oxyketone zur Bildung von *chromo*-Verbindungen am meisten hinneigen, stimmt mit der bekannten Thatsache überein, dass die gegenseitige Wirkung der Substituenten in Nachbarstellung am stärksten ist; dass auch Meta-Verbindungen, z. B. 2-Oxyxanthon, farbige, also chinoïde Formen zu liefern vermögen, hat ebenfalls sein Analogon in der Bildung farbiger Salze aus *m*-Nitrophenolen. Die bekannte Erscheinung, dass mit zunehmender Grösse der Kohlenwasserstoffreste die Neigung zur Bildung farbiger Formen zunimmt, zeigt sich auch hier; z. B. *o*-Oxyacetophenon bildet noch farblose Salze, das noch farblose *o*-Oxybenzophenon gelbe Salze, Oxynaphtylmethylketon ist bereits als solches schwach gelb. Natürlich wirken auch die Substituenten je nach ihrer Natur und Stellung verschieden stark isomerisirend; so z. B. sind die 2.4-Dioxyderivate,  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ , zur Isomerisation weniger geneigt, als die 2.5 Derivate; das 1.7-Dioxyxanthon (Euxanthon) ist intensiv, das isomere 1.6-Derivat nur schwach gelb. Bemerkenswerther, weil eine directe chemische Stütze der Umlagerungstheorie, ist der Umstand, dass Halogene in Nachbarstellung zum Phenolhydroxyl den Phenoltypus stabilisiren. Denn während *p*-Oxybenzophenon gelbe, chinoïde Salze,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$ , liefert, sind die seines Dibrom-Derivates farblos, also Phenol-

salze,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} \text{Br} \\ \swarrow \text{O} \text{Me} \\ \searrow \text{Br} \end{matrix}$ . Durch die negativen Bromatome wird

also, wie begreiflich, das positive H- oder Me-Atom in deren Nachbarstellung festgehalten.

Von experimentellem Detail ist dem bereits bekannten folgendes hinzuzufügen.

*p*-Oxybenzophenon-Derivate.

Kaliumsalz, aus ätherischer Lösung des farblosen Ketons durch Kaliumäthylat gefällt, enthält alsdann 1 Mol. Krystallalkohol.

$C_{13}H_9O_2K, C_2H_6O$ . Ber. K 13.83. Gef. K 13.75, 13.50.

Ueber Schwefelsäure wird es wasserfrei.

$C_{13}H_9O_2K$ . Ber. K 16.56. Gef. K 16.47, 16.46.

Das Salz ist unter allen Umständen intensiv gelb, gleich der alkalischen Lösung des Ketons. Gelb ist auch das aus der Aether-Lösung durch Ammoniakgas niederfallende Ammoniumsalz.

Monobrom-*p*-Oxybenzophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} OH^{(1)} \\ Br^{(2)} \end{matrix}$ ,

entsteht durch Bromirung unter Kühlung (4 g Keton, 100 g Eisessig, 3.1 g Brom), wird mit Wasser ausgefällt und aus wenig Eisessig oder aus Benzol umkrystallisirt, wobei zuerst etwas Dibromketon entfernt wird. Farblose Nadelchen vom Schmp. 180—181°.

$C_{13}H_9O_2Br$ . Ber. C 56.32, H 3.25, Br 28.57.

Gef. » 56.36, » 3.37, » 28.61.

Die Lösung des freien Ketons in allen indifferenten Flüssigkeiten ist farblos, die in Alkalien gelb, aber weniger intensiv als die des bromfreien Ketons. Auch das auf die oben angegebene Weise dargestellte Kaliumsalz (ber. K 12.42, gef. K 12.28) ist heller; es enthält keinen Krystallalkohol.

Dibrom-*p*-Oxybenzophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2 < \begin{matrix} OH^{(1)} \\ Br_2^{(2,6)} \end{matrix}$ ,

nach obigem Verfahren durch Bromirung mit der doppelten Brommenge erhalten; farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 151—152°. In allen Medien farblos löslich.

$C_{13}H_8OBr_2$ . Ber. Br 44.93. Gef. Br 44.94.

Die Salze sind farblos, also in Folge des Einflusses der zwei dem Hydroxyl benachbarten Bromatome echte Phenolsalze.

Das Kaliumsalz,

Ber. K 9.91. Gef. K 9.70, 9.79,

wie oben dargestellt, giebt in concentrirter Lösung mit Blei-, Silber- und Baryum-Salzen rein weisse Niederschläge; das Baryumsalz krystallisirt aus wässriger Lösung völlig farblos.

2,4-Dioxy-acetophenon (Acetoresorcin) ist zwar farblos und auch in kalten Alkalien farblos löslich, doch werden diese Lösungen beim Erhitzen gelblich, um beim Erkalten sich wieder zu entfärben, deuten also damit die Bildung von *chromo*-Ionen bei höherer Temperatur an. Die festen Blei-, Silber- und Mercuri-Salze sind farblos.

2,4-Dioxy-propioiphenon (Propioresorcin) soll nach Goldzweig und Kaiser<sup>1)</sup> gelb sein, was angesichts der Farblosigkeit des Aceto-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 91.

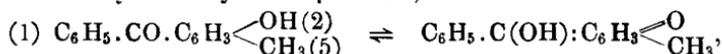
resorcins sehr auffallend erschien. Thatsächlich ist auch dieses Oxyketon durch wiederholtes Kochen der alkalischen Lösung mit Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren aus Wasser schliesslich ganz farblos zu erhalten. Es enthält alsdann, auch gegen die Literaturangabe, 1 Mol. Wasser, schmilzt als Hydrat bei 56°, wird im Exsiccator wasserfrei und schmilzt dann bei 97.5°.

1 Mol. H<sub>2</sub>O. Ber. 9.78. Gef. 10.06.

Auch die Salze sind nicht, wie beschrieben, gelb, sondern völlig farblos.

Von den nun folgenden, schwach farbigen Oxyketonen sind Benzoyl- und Acetyl-Derivate oder Methyläther häufig auch als farbig beschrieben; thatsächlich sind sie aber in völlig reinem Zustande ebenfalls völlig farblos. Dass aber die freien Oxyketone wirklich schwach farbig sind, wurde in solchen Fällen dadurch unzweifelhaft dargethan, dass sie auch aus den farblosen Acetylderivaten wieder farbig erhalten wurden.

*m*-Methyl-*o*-Oxybenzophenon,



bleibt nach allen Reinigungsmethoden intensiv citronengelb. Auch seine Lösungen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sind gelb; nur die Ligroinlösung erscheint farblos, ergiebt aber auch wieder gelbe Krystalle.

Die Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen werden nach der gewöhnlichen Methode der Acylierung fast stets durch das gelbe Ausgangsmaterial verunreinigt erhalten, das selbst durch häufiges Umkrystallisiren nicht beseitigt werden kann<sup>1)</sup>. Dagegen erhält man die farblosen Acylderivate sofort rein, wenn man zu den trocknen Alkalisalzen, die in Aether oder Chloroform suspendirt sind, die reinen Säurechloride unter Schütteln oder gelindem Erwärmen so lange vorsichtig zusetzt, bis die gelbe Farbe der Salze verschwunden ist. Aus dem Filtrat vom Kochsalz krystallisiren dann die farblosen Acylkörper.

Nach diesem sehr empfehlenswerthen Verfahren wurden sämtliche Acetyl- und Benzoyl-Derivate von farbigen Oxyketonen farblos erhalten.

So bildet das Benzoylderivat des gelben *m*-Methyl-*o*-Oxybenzophenons völlig farblose Nadeln, die bei 86° schmelzen.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.74, H 5.06.

Gef. » 79.51, » 5.21.

<sup>1)</sup> Dieses Verhalten zeigt wieder sehr deutlich, wie schwer echte Benzol-derivate manchmal farblos, bzw. frei von färbenden Verunreinigungen erhalten werden können, dass sie aber in reinem Zustande farblos sind.

Dass Alkyläther von Oxyketonen, auch wenn sie als farbig beschrieben sind, in reinem Zustand farblos sind, wurde bestätigt beim Dimethyläther des 2 5-Dioxybenzophenons. Dieses Dimethoxybenzophenon ist von H. Kauffmann<sup>1)</sup> als gelblich beschrieben, liess sich aber unschwer durch Thierkohle rein weiss erhalten.

$\alpha$ -Oxynaphtyl- $\beta$ -Methyl-Keton, ( $\alpha$ ) HO.C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.CO.CH<sub>3</sub> ( $\beta$ ). Bereits als schwach gelb beschrieben<sup>2)</sup>, behält seine gelbliche Farbe nach allen Reinigungsverfahren bei; bildet auch schwach gelbliche Lösungen in allen Medien — mit Ausnahme der farblosen Ligroinlösung.

Die Alkalilösungen und Alkalisalze, auch das schwer lösliche Baryumsalz, sind tief gelb.

Benzoyl- und Acetyl-Derivate sind von Ullmann<sup>3)</sup> als schwach bräunlich beschrieben; doch erhält man durch Einwirkung der Säurechloride auf das trockne Natriumsalz nach der eben beschriebenen Methode, wie zu erwarten, farblose Producte.

Das Acetylderivat krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen und aus Eisessig in farblosen Tafeln; es schmilzt erst bei 107.5°, und nicht nach der Literaturangabe<sup>3)</sup> schon bei 96.5°.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.68, H 5.26.

Gef. » 73.42, » 5.15.

Das Benzoylderivat bildet ebenfalls lange, farblose Prismen, löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und schmilzt erst bei 131° und nicht, wie angegeben, schon bei 103.5°.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.61, H 4.87.

Gef. » 78.42, » 4.84.

$\alpha$ -Oxynaphtyl- $\beta$ -Aethyl-Keton, ( $\alpha$ ) HO.C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.CO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ( $\beta$ ), wurde nach der folgenden, von den Literaturangaben etwas abweichenden Methode viel leichter und in besserer Ausbeute erhalten.

20 g Chlorzink werden mit 16 g Propionsäure bis zur vollständigen Lösung des Chlorzinks erhitzt; alsdann werden im Oelbad bei 160–170° 30 g  $\alpha$  Naphtol eingetragen und die Masse noch so lange erhitzt, bis sie kirschroth geworden ist, was etwa 10 Minuten erfordert. Das erkaltete Product wird mit Wasser geschüttelt, bis das zuerst erhaltene Oel zu einer krystallinischen Masse erstarrt und alsdann durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, in zarten, schwach grüngelblichen Blättchen vom Schmp. 81° erhalten. Es gleicht dem vorher beschriebenen Keton; die Salze sind intensiv gelb, das Benzoylderivat vom Schmp. 97° ist aber farblos.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.94, H 5.76.

Gef. » 78.69, » 5.47.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 344, 4.

<sup>2)</sup> Friedländer, diese Berichte 28, 1946 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 1466 [1897].

Die beiden Naphtylketone lassen sich in Eisessiglösung leicht bromiren. Die mit Wasser ausgefällten und aus Alkohol umkrystallisirten Bromderivate sind intensiver gelb als das bromfreie Keton.

Brom-Oxynaphtyl-methyl-keton bildet glänzend gelbe Nadeln vom Schmp. 126—127°,

$C_{12}H_9O_2Br$ . Ber. Br 30.07. Gef. Br 29.8;

und ist auch in allen Lösungsmitteln intensiver gelb als das bromfreie Keton; seine Ligroinlösung ist zwar heller, aber doch nicht farblos.

Das Natriumsalz krystallisirt aus Wasser in gelben Tafeln mit  $3\frac{1}{2}$  Mol. Wasser.

Ber.  $H_2O$  17.7, Na 8.03.

Gef. » 17.1, 17.3, 17.3, » 8.10, 8.07.

Das Acetylderivat bildet farblose Nadeln vom Schmp. 107°.

Ber. Br 26.04. Gef. Br 25.76.

Das Benzoylderivat ist ebenfalls farblos. Schmp. 133—134°.

Ber. Br 21.67. Gef. Br 21.45.

Brom-Oxynaphtyl-äthyl-keton, gelbe Nadeln vom Schmp. 98°.

$C_{13}H_{11}O_2Br$ . Ber. Br 28.66. Gef. Br 28.31.

Verhält sich in jeder Weise wie das niedrigere Homologe.

Benzoylderivat, farblose Nadeln vom Schmp. 126°.

Ber. Br 20.87. Gef. Br 20.63.

Tetraoxy-Phenyl-naphtyl-keton,  $HO.C_{10}H_6.CO.C_6H_2(OH)_3$ , aus Gallussäure und  $\alpha$ -Naphtol erhalten, ist zwar gemäss der Literaturangabe<sup>1)</sup> grüngelb, bildet aber nicht, wie ebenda bemerkt, ein gelbes, sondern ein farbloses Tetraacetat; denn es wurde durch wiederholtes Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung in farblosen Nadeln vom Schmp. 130° (angegeben 129°) erhalten.

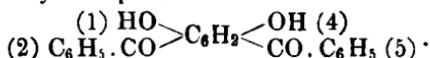
Die zahlreichen Derivate des farblosen Xanthon's bestätigen nach Kostanecki's Versuchen ausnahmslos meine Auffassung, dass alle constitutiv unveränderlichen Körper, auch hochmolekulare, wie die Derivate der Phenylnaphtylxanthere, farblos sind. Dass auch Meta-Derivate, wie 2-Oxyxanthon, gelblich sein und gelbe Salze bilden können, wie Kostanecki gefunden hat<sup>2)</sup>, wurde über jeden Zweifel dadurch erhoben, dass auch das aus dem farblosen Acetylderivat regenerirte Oxyxanthon wieder die ursprüngliche gelbe Farbe besass.

Endlich sei hervorgehoben, dass es auch gelbe Oxyketone giebt aus denen rothe Alkalisalze und dennoch farblose Acylderivate her-

<sup>1)</sup> Graebe und Eichengrün, Ann. d. Chem. 269, 315.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1618 [1892].

vorgehen, z. B. das gelbe Dibenzoylhydrochinon<sup>1)</sup>, das als ein verdoppeltes Ortho-Oxybenzophenon erscheint:

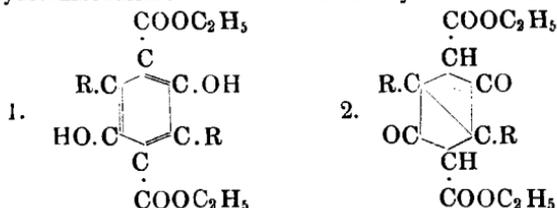


### III. Isomerisation von Oxybenzoësäure-Derivaten.

Diese Isomerisation findet viel schwieriger statt, denn weder die Salicylsäureester, noch andere Oxybenzoësäurederivate geben farbige Salze. Erst durch zweimalige Einführung von Hydroxyl und Carbäthoxyl in doppelte *o*-Stellung treten isomere *chromo*-Verbindungen und namentlich farbige Salze auf. Gerade diese Stoffe sind aber die ältesten Objecte, an denen zuerst der Begriff der Desmotropie, und zwar von F. Herrmann und mir auf Grund der Existenz von farbigen und farblosen Formen entwickelt worden ist: es sind die Derivate des Succinylobernsteinsäureesters und speciell der Hydrochinondicarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$ . Ihre theils farblosen, theils farbigen Derivate sind freilich, wohl wegen Mangels directer Beweise für unsere Ansicht, ziemlich allgemein nach A. v. Baeyer's Vorgang<sup>2)</sup> ohne Rücksicht auf die Körperfarbe schlechthin als Dioxyterephthal-säurederivate angesehen und ihre farbigen Modificationen als »physikalische Isomerien« nicht sonderlich beachtet werden.

Aber alle Thatsachen auch auf diesem Gebiete, die durch neuere Untersuchungen von Dr. Vargas Eyre im Sinne der Umlagerungstheorie gesichtet und vermehrt worden sind, fügen sich unserer Auffassung vollkommen ein. Auch hier folgt aus der Existenz einer farblosen und einer farbigen Salzreihe und aus der Farblosigkeit aller constitutiv unveränderlichen Verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OR})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , dass die constitutiv veränderlichen, schwach farbigen, freien Oxycarbonsäureester partiell und deren stark farbige Salze total isomerisirt sind, und zwar analog wie die *chromo*-Verbindungen aus Oxybenzaldehyden und Oxybenzophenonen. Daraus folgt aber auch, dass die Ester jetzt nicht mehr nach F. Herrmann's ursprünglicher Auffassung als Chinohydroderivate der Formel (2) oder einer ähnlichen Structur entsprechen können:

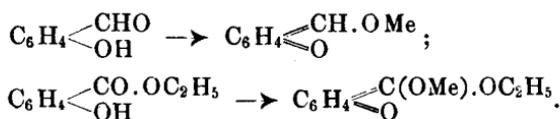
Hydrochinondicarbonsäureester      Chinohydrodicarbonsäureester.



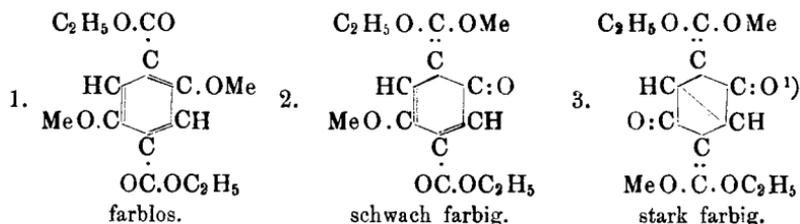
<sup>1)</sup> Doebner, diese Berichte 12, 661 [1879].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 428 [1886].

Denn gerade derartige Formeln (2) sind die von neutralen Estern; sie besitzen kein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom und sind daher auf Salze überhaupt nicht übertragbar. Thatsächlich sind aber gerade die Salze dieser Ester am intensivsten farbig. Die Verschiebung des Wasserstoffs, oder die Bildung der *chromo*-Verbindungen, verläuft also anders als Herrmann annahm, nämlich ganz analog wie bei Nitrophenolen oder Aldehydphenolen, welch' letztere als Phenolaldehyde den hier behandelten Phenolcarbonsäureestern nächst verwandt sind. Wie die *chromo*-Salze aus Salicylaldehyd dadurch entstehen, dass sich das Metall am Sauerstoff des Aldehyds festsetzt, so werden sie hier dadurch gebildet, dass es vom Carbäthoxyl fixirt wird, wodurch hier wie dort der chinoide Typus entsteht:



Ueberträgt man diese Isomerisation, die freilich beim Salicylsäureester nicht ausführbar ist, auf den »verdoppelten« Salicylsäureester, also auf den Hydrochinondicarbonsäureester, so sind drei Typen möglich, die für die Dimetallsalze wie folgt zu formuliren sind:



In der That entspricht die Farbe der Salze aus den Derivaten der Hydrochinondicarbonsäureester mit »farblosen« Metallen genau diesen Entwicklungen. Wie sich besonders scharf bei den Salzen aus Dichlorhydrochinondicarbonsäureester,  $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , zeigt, sind die Dimetallsalze intensiv gelb, also wohl nach Formel 3 »doppelt-chinoïd«. Die leichter erhältlichen sauren Salze sind aber weniger intensiv gelb und je nach der Natur des Kations sogar farblos. Es sind nämlich, wie die genaue Nachprüfung der bisweilen nicht ganz zutreffenden Literaturangaben ergab, von den sauren Salzen aus Dichlorhydrochinondicarbonsäureester:

<sup>1</sup>) Die etwas gezwungene Formulirung beim Uebergang von 2. in 3. verschwindet bei Annahme einer anderen, später zu begründenden Chinonformel.

Gelb: Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Ammonium- und Monomethylamin-Salz;

Schwach gelb: Piperidin- und Dimethylamin-Salz;

Farblos (auch in deutlich krystallinischer Form): Trimethylamin-, Triäthylamin- und Tripropylamin-Salz, also die Salze der tertiären Amine, obgleich deren wässrige Lösungen, wie zu erwarten, auch gelb sind.

Die farblosen Trialkylammoniumsalze sind also in fester Form sicher Phenolsalze,  $\text{ROOC} \begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{Cl}_2 \\ \diagdown \\ \text{COOR} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH, NR}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOR} \end{array}$ , die stark gelben Alkalisalze sind chinoid,  $\text{ROOC} \begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{Cl}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C(OMe).OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ ; die schwach farbigen Salze der secundären Amine sind vielleicht Gemische oder feste Lösungen beider Formen.

Diese Auffassung findet im Verhalten des freien Dichloresters ihr Analogon und somit ihre Bestätigung. Der feste Ester ist farblos, bildet ein farbloses Alkoholat und in der Kälte farblose Alkohollösungen, ist also alsdann das echte Benzolderivat, das als Diacetylderivat  $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OAc})_2(\text{COOR})_2$  stabilisirt wird. Allein der geschmolzene und in Benzol oder Chloroform gelöste Ester ist intensiv grüngelb; ebenso grüngelb wird die alkoholische Lösung beim Erhitzen; er ist alsdann also chinoid isomerisirt und von derselben Constitution wie die ebenfalls grüngelben Ionen, d. h. die Lösungen des Esters in überschüssigen Alkalien.

Auch die Salze aus dem ursprünglichen (nicht chlorirten) Hydrochinondicarbonsäureester, sowie aus der Hydrochinondicarbonsäure zeigen nach F. Herrmann<sup>1)</sup> ähnliche Unterschiede und sind auf ähnliche Weise zu erklären, was aber erst nach genauerer Untersuchung ihrer wahren Körperfarbe geschehen soll.

Die Farblosigkeit aller constitutiv unveränderlichen Derivate auch dieser Reihe wird durch folgende Beispiele belegt:

Von der Hydrochinon-dicarbonsäure ist farblos ausser dem bereits bekannten Diacetat auch das Dibenzoat,



es wird aus der gelben Lösung des Natriumsalzes durch Schütteln mit Benzoylchlorid nach Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 172° erhalten.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_8$ . Ber. C 67.5, H 4.7.

Gef. » 67.2, » 4.6.

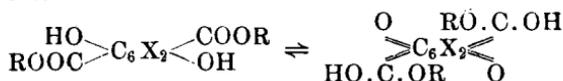
Vom Dibrom-hydrochinon-dicarbonsäureester ist farblos das analog erhaltene Dibenzoat,  $\text{C}_6\text{Br}_2(\text{O.COC}_6\text{H}_5)_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , vom Schmp. 183°,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 211, 327.

$C_{26}H_{20}Br_2O_8$ . Ber. C 50.1, H 3.5.  
Gef. » 49.7, » 3.5,

vom Dichlorester das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Diacetat,  $C_6H_2(O.COCH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ , vom Schmp. 183°.

Alle diese Verbindungen lösen sich auch farblos und ohne jede Fluorescenz in allen Lösungsmitteln und bei allen Temperaturen, entsprechend ihrer chemischen Unveränderlichkeit als echte Benzolderivate. Dass die freien Ester im Gegensatz hierzu je nach ihrer Constitution bald farblich, bald farblos sind und auch nach der Natur der Lösungsmittel und der Temperatur bald farblich, bald farblos gelöst werden, bedeutet also die durch Wanderung des Wasserstoffs hervorbrachte Atomverschiebung, also das Vorhandensein von beweglichen Gleichgewichten:



(woselbst X = H, Cl, Br oder J).

Zu diesen merkwürdigen, namentlich beim Dichlorester sehr auffallenden Erscheinungen sei nur hinzugefügt, dass durch Spuren von hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen sowohl dieser Farbenwechsel als auch die Körperfarbe selbst sehr beeinträchtigt werden kann. So ist der bald als grüngelb, bald als goldgelb beschriebene Hydrochinondicarbonsäureester, wie man ihn aus Succinylobernsteinsäureester durch Einwirkung von Brom darstellt, fast stets gelbstichig durch eine minimale, analytisch nur schwer nachweisbare Menge von Bromchinondicarbonsäureester, die sich nur durch Sublimation oder durch anhaltendes Kochen der Benzollösung mit Thierkohle entfernen liess, ohne dass sich hierbei der Schmelzpunkt (133.5°) veränderte. Der reine *mero-chromo*-Hydrochinondicarbonsäureester ist lichtgrün, giebt eine noch schwächer grüne, alkoholische, aber eine farblose Benzollösung von stark blauer Fluorescenz und eine tief blaugrüne Eisenchloridreaction. Sein Dichlorderivat ist völlig farblos, also reiner Dichlorhydrochinondicarbonsäureester; doch löst er sich merklich mit gelber Farbe in heissem Wasser, ist also in wässriger Lösung (partiell) isomerisirt und zufolge des Umstandes, dass sich die Lösung mit Natrium und Phenolphthalein als zweibasische Säure titiren lässt (ber. Na 14.24, gef. Na 14.66), auch erheblich ionisirt.

Von seinen Salzen wurden analysirt:

Dinatriumsalz. Aus der alkoholischen Lösung des Esters durch 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat gefällt; tief grüngelb und mit gleicher Farbe in Wasser löslich, daraus aber wegen Zersetzlichkeit kaum umkrystallisirbar.

$C_{12}H_{10}O_6Cl_2Na_2$ . Ber. Na 12.53. Gef. Na 12.71.

Kalium- und Rubidium-Salz sind ganz ähnlich.

**Mononatriumsalz;** nach obiger Vorschrift durch 1 Mol.-Gew. Natriumalkoholat ausfallend; hellgelb, enthält Krystallalkohol.

$C_{12}H_{11}O_6Cl_2Na, C_2H_6O$ . Ber. Na 5.26. Gef. Na 5.10.

Aus der farblosen, ätherischen Lösung werden beim Einleiten von Ammoniak oder Aminen als saure Salze von deutlich gelber Farbe gefällt:

**Mon ammoniumsalz.**

$C_{12}H_{11}O_6Cl_2.NH_4$ . Ber.  $NH_3$  5.00. Gef.  $NH_3$  4.90.

Die farblosen Trialkylammoniumsalze (vom Phenoltypus) entstehen analog; sie sind auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol absolut farblos und werden von Wasser nur schwer, aber natürlich mit gelber Farbe (also unter Atomverschiebung), gelöst.

Trimethylammoniumsalz: Blätter.

Ber.  $N(CH_3)_3$  15.44. Gef.  $N(CH_3)_3$  15.10.

Triäthylammoniumsalz:

Ber.  $N(C_2H_5)_3$  23.82. Gef.  $N(C_2H_5)_3$  24.01.

Tripopylammoniumsalz: Bildet besonders schöne, durchsichtige Blätter ohne jeden gelblichen Stich.

Die Versuche, aus diesen farblosen Salzen auch farblose Alkalisalze vom Phenoltypus zu erhalten, waren erfolglos.

#### 495. Carl Schwalbe: Reduction von aromatischen Sulfosäuren zu Mercaptanen vermittelt Alkalisulphydrat.

(Eingegangen am 15. August 1906.)

Zur Darstellung von aromatischen Mercaptanen kommen zur Zeit zwei Methoden in Betracht. Die eine von Leuckardt<sup>1)</sup> angegebene beruht auf der Darstellung des Thionkohlensäureesters des Mercaptans aus Diazverbindung und Xanthogenat mit nachfolgender Verseifung des Esters. Die zweite Methode führt über das Sulfochlorid durch Zinkstaubreduction zum Mercaptan<sup>2)</sup>.

Vergegenwärtigt man sich die weitgehende Analogie zwischen Phenol und Mercaptan, ferner diejenige zwischen Natriumhydroxyd und Natriumsulphydrat, so liegt der Versuch nahe, vermittelt einer der üblichen Phenolschmelze ganz analogen Reaction unter Verwendung von Sulphydrat an Stelle von Hydroxyd von den Sulfosäuren zu den Mercaptanen zu gelangen.

In der That gelingt dies, wie ich zeigen werde, wenn man der leichten Zersetzlichkeit der Sulphydrate Rechnung trägt, die Reaction unter Druck vor sich gehen lässt, also eine Druckschmelze anwendet.

<sup>1)</sup> Leuckardt, Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 179.

<sup>2)</sup> Man vergleiche die vorzüglichen Vorschriften von Bourgeois, Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 426 [1899].