

berechnet sich aus dem Werthe λ_{32} die ungefähre Dissociationsconstante 0.5×10^{-10} , die also wesentlich kleiner als die des Phenols ist. Dieser Constante würde für die Verdünnung 32 eine Hydrolyse des Natriumsalzes von ca. 8.8 pCt. entsprechen, während Farmer das Natriumsalz bei v_{32} zu nur 1.2 pCt. hydrolysiert fand.

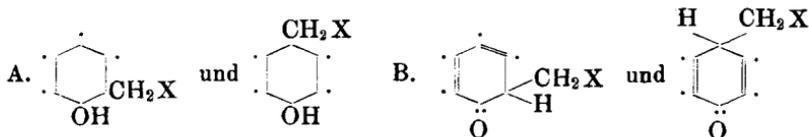
Hrn. Dr. H. Gorke sprechen wir für die Ausführung einiger oben genannten Messungen unseren besten Dank aus.

504. K. Auwers:

Ueber die Constitution der »Pseudophenole«.

(Eingegangen am 15. August 1906)

Wie bereits vor einigen Jahren an dieser Stelle ¹⁾ dargelegt wurde, handelt es sich bei der Frage nach der Constitution der »Pseudophenole« nur noch um eine Entscheidung darüber, ob diese Verbindungen trotz ihrer Uulöslichkeit in Alkalien und ihrer ungewöhnlichen Reactionsfähigkeit dennoch den Bau normaler Phenole (A) besitzen, oder ob man in ihnen desmotrope Ketone (B) zu erblicken hat.



Ich habe mich damals zu Gunsten der ersten Auffassung ausgesprochen, während Zincke beide Formulierungen neben einander benutzt, jedoch der zweiten den Vorzug giebt. Ihm hat sich kürzlich A. Werner ²⁾ in einem Aufsatz, der einen dankenswerthen gedrängten Ueberblick über das bereits weit ausgedehnte Gebiet der Pseudophenole giebt, angeschlossen, während im allgemeinen in den Lehr- und Hand-Büchern, sowie in der Originalliteratur die Frage noch als offen behandelt wird.

Da eine endgültige Entscheidung zwischen den desmotropen Symbolen mit rein chemischen Mitteln naturgemäss schwer herbeizuführen ist, habe ich versucht, dieses Ziel auf physikalisch-chemischem Wege zu erreichen, und mich dazu wie in früheren Fällen der kryoskopischen Methode bedient.

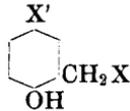
Gehören die »Pseudophenole« ihrer Constitution nach zu den Phenolen, so darf man bei ihnen die gleichen bekannten kryoskopi-

¹⁾ Diese Berichte 34, 4256 [1901].

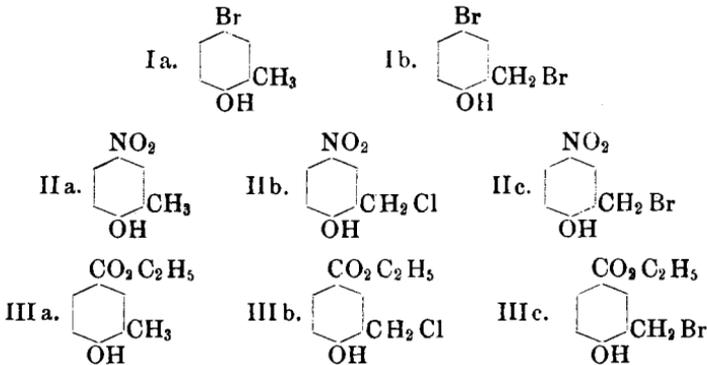
²⁾ Chem. Zeitschr. 5, 1, 26, 51 [1906].

schen Anomalien erwarten, die bei den Phenolen und einer Reihe anderer Körperklassen in bestimmten Lösungsmitteln auftreten: sind sie dagegen Ketone, so sollten sie sich wie andere Ketone kryoskopisch normal verhalten. Allerdings sind die meisten der bisher dargestellten Pseudophenole für die Zwecke einer derartigen Untersuchung nicht geeignet, da sie fast alle hoch substituiert sind und erfahrungsgemäss durch Substituenten, die sich in *o*-Stellung zum Hydroxyl befinden, die kryoskopischen Anomalien von Phenolen und anderen Verbindungen geschwächt oder gänzlich aufgehoben werden. Ferner war zu bedenken, dass nur bei solchen Phenolen die kryoskopische Anomalie kräftig ausgeprägt zu sein pflegt, die in *m*- oder besser noch in *p*-Stellung zum Hydroxyl einen stark negativen Substituenten enthalten.

Somit kamen in erster Linie Pseudophenole der allgemeinen Form



— der Raumersparniss halber sollen im Folgenden nur die Phenolformeln gegeben werden — in Betracht, wo X und X' negative Substituenten bedeuten. Dieser Bedingung entsprechen die folgenden fünf »Pseudophenole«, mit denen zugleich auch ihre Stammsubstanzen, die drei »echten Phenole« Ia, IIa und IIIa, untersucht wurden.



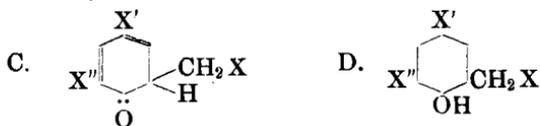
Soweit es angängig war, wurde für die kryoskopischen Bestimmungen das für derartige Untersuchungen besonders geeignete *p*-Dibrombenzol als Lösungsmittel verwendet; nur die Verbindungen Ia und b wurden in Benzol untersucht.

Die im experimentellen Theil S. 3175 ff. tabellarisch und graphisch wiedergegebenen Versuchsergebnisse lassen irgendetwelche Unterschiede im

kryoskopischen Verhalten zwischen den »Pseudophenolen« und den »echten Phenolen« nicht erkennen. Namentlich die Curventafeln, auf denen die ausgezogenen Curven die »Phenole«, die gestrichelten die »Pseudophenole« darstellen, zeigen dies deutlich, denn die kryoskopischen Curven der gruppenweise zusammengehörigen Körper liegen dicht zusammen; bei den drei Nitroverbindungen sogar so dicht, dass sie fast zusammenfal'en. Es entspricht dabei durchaus den früher festgestellten Gesetzmässigkeiten, dass die Substanzen Ia und b, die das kryoskopisch wenig wirksame Brom als *p*-Substituenten zur Hydroxylgruppe enthalten, nur eine sehr schwach ausgeprägte kryoskopische Anomalie aufweisen, während bei den Nitroderivaten und Carbonsäureestern dank diesen beiden kräftig wirkenden Gruppen das »kryoskopische Molekulargewicht« in bekannter Weise mit der Concentration der Lösung rasch ansteigt. Es ergibt sich somit der Schluss, dass die »Pseudophenole« in ihrer Constitution mit den gewöhnlichen Phenolen übereinstimmen.

Gegen die Beweiskraft dieser Versuche liesse sich nur der meines Erachtens sehr fern liegende Einwand erheben, dass solchen Ketonen, wie sie in den Pseudophenolen vorliegen könnten, trotz ihres abweichenden Baues doch die gleichen kryoskopischen Anomalien wie den Phenolen zukommen könnten. So unwahrscheinlich dies ist, schien doch eine experimentelle Prüfung dieses Einwandes angezeigt.

Da nach allen bisherigen Erfahrungen eine Ketongruppe niemals der Träger kryoskopischer Besonderheiten von der hier in Frage stehenden Art ist, so müsste man annehmen, dass die thatsächlich bei den Pseudophenolen auftretenden Anomalien durch das Wasserstoffatom der Gruppe $>C<\overset{H}{\text{CH}_2}X$ hervorgerufen werden. Ist dies der Fall, dann muss die kryoskopische Anomalie der oben erwähnten Pseudophenole bestehen bleiben, wenn in *o*-Stellung zu der Ketongruppe ein negativer Substituent tritt (C); sie muss dagegen verschwinden, wenn jene Substanzen in Wirklichkeit Phenole (D) sind.

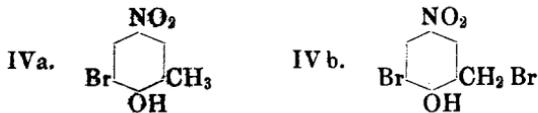


Im ersten Falle würde sich nämlich der Substituent X'' in *m*-Stellung zu dem Bestandtheil des Moleküls befinden, der das abnorme kryoskopische Verhalten bedingt, also nach den bestehenden Gesetzmässigkeiten¹⁾ die Anomalie nicht schwächen, sondern verstärken.

¹⁾ Vergl. z. B. Zeitschr. für phys. Chem. 30, 535 ff. [1899] und diese Berichte 33, 1306 [1900].

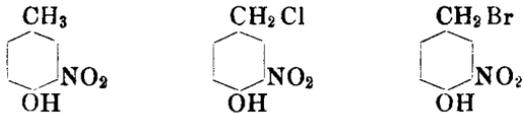
Im zweiten Falle aber würde er als *o*-Substituent sie aufheben oder stark vermindern.

Die Untersuchung des »Phenols« IVa und des »Pseudophenols« IVb



hat in beiden Fällen das gleiche Ergebniss gehabt: die Anomalie der im Kern nicht bromirten Stammsubstanzen wird durch den Eintritt des *o*-ständigen Bromatoms auf einen sehr geringen Betrag herabgedrückt; ein Beweis dafür, dass beide Körper gleichartig constituirte »Phenole« sind.

Im Einklang damit steht endlich eine letzte Versuchsreihe. Vertauscht man im Molekül der oben unter IIa, b und c aufgeführten Verbindungen die Nitrogruppe mit der kohlenstoffhaltigen Seitenkette, so sollte die kryoskopische Anomalie verschwinden, wenn die entstehenden Körper



sämmtlich »Phenole« sind, sie sollte dagegen bei den beiden Halogenderivaten nach den eben gemachten Ausführungen erhalten bleiben, wenn diese desmotrope Ketone sind.

Tabelle II und mehr noch ein Blick auf Fig. 2 lehren, dass das erstere zutrifft, d. h. alle drei Verbindungen das kryoskopisch normale Verhalten von Phenolen mit negativem *o*-Substituenten zeigen.

Alle besprochenen Versuche haben somit eine über das erwartete Maass noch hinausgehende Uebereinstimmung in dem kryoskopischen Verhalten der sogenannten Pseudophenole und echten Phenole ergeben; eine Uebereinstimmung, die auf Grund der bisher erkannten, in weitestem Umfange geltenden kryoskopischen Gesetzmässigkeiten nach meiner Ueberzeugung die Annahme einer constitutionellen Verschiedenheit beider Körpergruppen völlig ausschliesst.

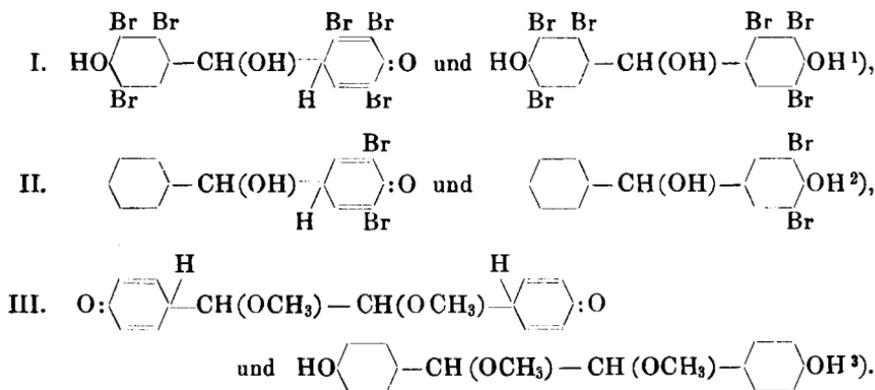
Mit diesem Ergebniss steht das chemische Gesamtverhalten der »Pseudophenole« keineswegs in Widerspruch, denn abgesehen von ihrer Unlöslichkeit in Alkalien, die eine Folge der leichten Zersetzlichkeit dieser Körper ist, zeigen sie die Reactionen hydroxylierter Verbindungen, wie namentlich Esterbildung beim Erhitzen mit Säureanhydriden oder Chloriden und Vereinigung mit Isocyanaten zu Urethanen. Dass die Veresterung durch Acetylchlorid bei manchen dieser Substanzen schon bei Zimmertemperatur geschieht, ist bereits früher

beobachtet worden; neuerdings ist festgestellt worden, dass auch die Urethanbildung aus »Pseudophenolen« und Phenylisocyanat bereits in der Kälte vor sich geht. (Vergl. den experimentellen Theil.)

Wollte man annehmen, dass in all' diesen Fällen zuvor eine Umagerung der Keto- in die Phenol-Form stattfindet, so wäre zu erwarten, dass umgekehrt die Pseudophenole auch als Ketone zu reagiren vermögen. Dies ist jedoch bislang noch niemals beobachtet worden, obwohl es nicht an Versuchen in dieser Richtung gefehlt hat.

Zincke giebt der Ketonformel den Vorzug vor der von ihm gleichfalls als berechtigt anerkannten Phenolformel lediglich deswegen, weil einige Umwandlungsproducte gewisser »Pseudobromide« nach seinen Beobachtungen in einer alkalilöslichen und einer alkaliumlöslichen Modification auftreten können. In diesen Isomeren sollen die Phenol- und Keto-Formen der betreffenden Substanzen vorliegen, und es wird dann weiter geschlossen, dass die alkaliumlöslichen Modificationen in ihrer Constitution den Pseudophenolen entsprechen. Auch A. Werner erblickt in der Thatsache dieser Isomerien das zu Gunsten der Zinckeschen Auffassung entscheidende Argument.

Es handelt sich dabei um folgende drei Körper:



Zu diesen drei Isomeriefällen ist zunächst zu bemerken, dass Zincke selbst die Formulirung der alkaliumlöslichen Nebenformen als chinoiden Substanzen nur mit einem gewissen Vorbehalt giebt, denn im ersten Falle konnte das vermuthliche labile Isomere wegen allzu-grosser Zersetzlichkeit nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden; im zweiten liegen sehr eigenthümliche Beziehungen zwischen dem

¹⁾ Ann. d. Chem. 320, 168, 175 [1902]; 330, 64, 76 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. 334, 370 ff., 377 ff. [1904].

³⁾ Ann. d. Chem. 335, 163, 172 [1904].

labilen Product und dem zugehörigen krystallwasserhaltigen Methylenchinon vor, die eine sichere Feststellung der Constitution der einzelnen Körper erschweren; im dritten endlich weist Zincke selbst auf die Möglichkeit hin, dass die als chinöide Form aufgefasste Modification in Wirklichkeit das zu Grunde liegende Methylenchinon mit Krystall-Methylalkohol darstellen könne.

Aber auch wenn man die in den obigen Formeln gegebene Auffassung jener interessanten Isomeriefälle als sehr wahrscheinlich oder sogar als bewiesen ansehen will, so lassen sich diese Isomeren doch meines Erachtens nicht als beweiskräftiges Material dafür, dass die »Pseudophenole« Ketone sind, verwerten. Denn einmal sind die drei chinöiden Körper, wenn man an Zincke's Grundanschauung über die Ursache der Reactionsfähigkeit von Pseudophenolen festhält, nicht durch directen Austausch des Halogenatoms der Stammsubstanzen gegen Hydroxyl oder Methoxyl entstanden, sondern durch Anlagerung von Wasser oder Methylalkohol an die primär gebildeten Zwischenproducte, die Methylenchinone; aus der Constitution der Endproducte lässt sich somit kein sicherer Schluss auf die der Ausgangsmaterialien ziehen. Zweitens aber nöthigt das chemische Verhalten jener Substanzen keineswegs zu der Annahme, dass sie die gleiche Constitution wie die »Pseudophenole« besitzen; eher könnte man umgekehrt schliessen, dass diese ausserordentlich unbeständigen Körper von den in Abwesenheit von Wasser und Alkoholen recht haltbaren Pseudophenolen abweichend gebaut seien und dies als ein Argument zu Gunsten der von Zincke gewählten chinöiden Formulirung jener labilen Nebenformen anführen.

Die Frage nach der Bedeutung dieser vereinzelt, von Zincke entdeckten Isomeriefälle tritt nach meinem Dafürhalten zurück gegenüber der Thatsache, auf die ich neben dem kryoskopischen Verhalten der »Pseudophenole« den grössten Werth lege, dass nämlich zwischen dieser Körperklasse und den »echten« Phenolen eine Scheidung heute garnicht mehr möglich ist. Ich habe diesen Gedanken bereits früher¹⁾ ausführlich begründet und kann mich daher darauf beschränken, nochmals die Hauptpunkte meiner früheren Ausführungen hervorzuheben und einige, durch die inzwischen gesammelten Erfahrungen bedingte Ergänzungen dazu zu geben.

Das chemische Verhalten eines Körpers von der allgemeinen

Formel $C_6H_3 \begin{matrix} R \\ \leftarrow CH_2 X \\ OH \end{matrix}$, in der R einen beliebigen Substituenten, X ein

»negatives« Element oder Radical bedeutet, hängt, wie ich zeigte, von

¹⁾ Diese Berichte 34, 4261 ff. [1901].

drei Factoren ab: der Stellung von CH_2X zum Hydroxyl und der chemischen Natur von X und R. In erster Hinsicht kann man allerdings bis zu einem gewissen Grade die *o*- und *p*-Derivate den *m*-Verbindungen gegenüberstellen, was nöthig ist, wenn man jene als chinoiden Pseudophenole auffassen will. Nur unter jenen findet man nämlich Körper, die den »Pseudophenol-Typus« in reinsten Form darstellen, d. h. bei denen der Substituent X durch eine ausserordentlich gesteigerte Reactionsfähigkeit ausgezeichnet ist. Aber nicht alle *o*- und *p*-Verbindungen verhalten sich so, vielmehr kann man durch Variirung von X die Reactionsfähigkeit mehr und mehr abschwächen und gelangt so schrittweise zu Verbindungen, die im wesentlichen den gewöhnlichen Phenolen gleichen, ohne dass man an einer bestimmten Stelle die Grenze ziehen könnte. Beispielsweise sind Substanzen mit der Gruppe $-\text{CH}_2\text{NO}_2$ bei aller Zersetzlichkeit doch erheblich beständiger, als die entsprechenden Halogenderivate. Wird X ein Rhodanradical, so entstehen Körper, von denen einzelne sich kaum noch von gewöhnlichen Phenolen unterscheiden, und in noch ausgesprochenerem Maasse ist dies der Fall, wenn X der Rest einer organischen

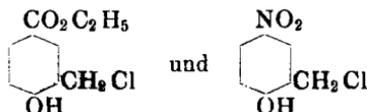
Säure ist, denn bei den Acetaten $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ findet man

alle Abstufungen der Reactionsfähigkeit vom augenblicklichen Zerfall bei der Berührung z. B. mit Alkoholen bis zur vollkommenen Indifferenz gegen diese Mittel.

Ebenfalls gegen die Annahme einer constitutionellen Verschiedenheit der *o*- und *p*-Derivate von den *m*-Verbindungen spricht der Umstand, dass die Natur des oder der Substituenten R bei allen derartigen Substanzen den gleichen Einfluss auf das chemische Verhalten ausübt. Es giebt Radicale, welche die Reactionsfähigkeit oder, was dasselbe besagt, die Zersetzlichkeit aller dieser Phenole verstärken, und es giebt solche, die umgekehrt ihre Beständigkeit erhöhen und sie damit indifferenten gegen chemische Agentien machen. Unter den ersteren zeichnet sich, wie früher ausführlich dargelegt worden ist, das Methyl durch besonders starke Wirkung aus, denn wie die ein- oder mehrfach methylylirten *o*- und *p*-Verbindungen die reaktionsfähigsten »Pseudophenole« sind, so können auch die beständigeren *m*-Derivate durch den Eintritt von mehreren Methylen beispielsweise gegenüber Alkalien einen so hohen Grad von Empfindlichkeit erhalten, dass sie sich in dieser Beziehung in nichts von den »Pseudophenolen« unterscheiden.

Im Gegensatz zum Methyl hemmen »negative« Substituenten, wie CO_2R und mehr noch NO_2 , die Reactionsfähigkeit sowohl der *o*- und

p-Verbindungen einerseits, wie der *m*-Derivate andererseits. So wird z. B. in den Verbindungen



das Chlor durch Alkoholreste in der Kälte erst nach tagelangem Stehen in alkoholischer Lösung oder durch mehrstündiges Kochen ausgetauscht; nur gegenüber organischen Basen wie Anilin oder Dimethylanilin tritt die Reaktionsfähigkeit dieser »Pseudophenole« zu Tage, da sie sich im Gegensatz zu den *m*-Verbindungen mit diesen Stoffen sofort oder binnen sehr kurzer Zeit umsetzen.

Diese wenigen Andeutungen werden genügen, um erkennen zu lassen, dass von einem grundsätzlichen Unterschied zwischen »Pseudophenolen« und »Phenolen« nicht gesprochen werden kann, dass es sich vielmehr überall nur um Gradunterschiede handelt und beide, früher getrennte Körpergruppen unmerklich in einander übergeben.

Kryoskopisches und chemisches Verhalten der »Pseudophenole« sprechen somit gleichermaßen dafür, dass diese Verbindungen trotz ihrer Eigenart zu den Phenolen gehören. Es empfiehlt sich daher auch, jene früher von mir vorgeschlagene Bezeichnungsweise fallen zu lassen, da sie nicht mit den seitdem von Hantzsch¹⁾ für die Verwendung des Präfixes »pseudo« aufgestellten Grundsätzen übereinstimmt. Will man für die alkalilunlöslichen Phenole eine besondere zusammenfassende Bezeichnung einführen, so könnte man sie nach einem Vorschlage, den ich Hrn. P. Jacobson verdanke, »Kryptophenole« benennen, wobei sich das Präfix »krypto« gegebenenfalls in ähnlicher Weise auch bei anderen Körpergruppen verwenden liesse.

Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass der Begriff »Kryptophenole« keineswegs mit dem zusammenfällt, was ich früher unter dem Namen der »Pseudophenole« zusammenzufassen versuchte. Es sind im Laufe der Zeit zahlreiche vereinzelte oder gruppenweise zusammengehörige²⁾ alkalilunlösliche Phenole bekannt geworden, die in ihrem chemischen Verhalten sonst keinerlei hervorstechende Eigentümlichkeiten besitzen, bei denen die Unfähigkeit, sich in wässrigen Laugen zu lösen, somit eine mehr nebensächliche Erscheinung ist, die man etwa auf gleiche Stufe stellen kann mit der Unlöslichkeit gewisser schwacher Säuren und Basen in wässrigen Laugen oder verdünnten Mineralsäuren. Bei den früheren »Pseudophenolen« ist dagegen die

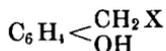
¹⁾ Diese Berichte 38, 998 [1905].

²⁾ Vergl. u. a. Anselmino, diese Berichte 35, 4099 [1902]; Rogow, Journ. für prakt. Chem. [2] 72, 315 [1905].

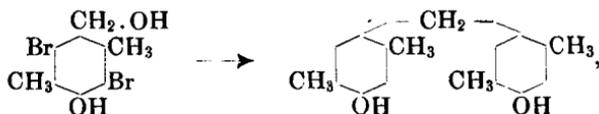
Alkaliunlöslichkeit verbunden mit einer abnorm gesteigerten Umsetzungsfähigkeit.

Decken sich somit schon in dieser Hinsicht beide Begriffe nicht, so haben weiter neuere Untersuchungen gelehrt, dass die typische Reaktionsfähigkeit jener Phenole nicht immer Unlöslichkeit in Alkalien bedingt, sondern dass sie auch bei alkalilöslichen Phenolen auftritt, die Ausdehnung jener Körpergruppe mithin beträchtlich weiter reicht als ursprünglich angenommen wurde.

Es ist früher (a. a. O.) gesagt worden, dass ein Körper



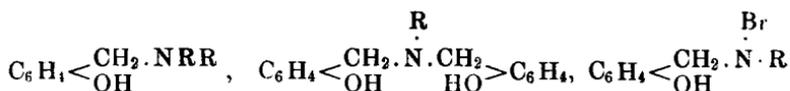
nur dann »Pseudophenol-Charakter« besitze, wenn X ein negatives Atom oder Radical sei; dass aber nicht alle negativen Substituenten diese Wirkung ausüben, sondern beispielsweise die Gruppen Hydroxyl, Cyan und Carboxyl nicht. Sieht man von der Forderung der Alkaliunlöslichkeit ab, so kann man im Gegensatz zu der früher vertretenen Anschauung auch das Hydroxyl unter die wirksamen Substituenten X einreihen, denn auch eine Anzahl alkalilöslicher Oxybenzylalkohole zeichnet sich durch eine ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit aus. Namentlich die Thatsache, dass manche von diesen Alkoholen schon bei gelindem Erwärmen mit Methyl- oder Aethyl-Alkohol glatt ätherificirt werden¹⁾, entspricht der analogen Umwandlung, welche die alkalilöslichen Oxybenzylhaloide bei der Behandlung mit Alkoholen erleiden, nur dass bei diesen Substanzen diese Umwandlung im allgemeinen noch leichter eintritt. Dass umgekehrt jene Aether durch Brom- und Jod-Wasserstoff, einzelne auch durch Chlorwasserstoff in kalter, alkoholischer Lösung unter Abspaltung des Alkoholrestes in Haloide übergeführt werden, steht damit im Zusammenhang. Endlich sei noch erwähnt, dass mehrfach methyirte Oxybenzylalkohole bei verschiedenen Reactionen neben den zu erwartenden Producten oder an ihrer Stelle Derivate des Diphenylmethans liefern, gleichfalls eine Erscheinung, die bei den Oxybenzylhaloïden häufig beobachtet wird. Ein Beispiel bietet die Reaction:



die eintritt, wenn man den gebromten Oxyalkohol durch nascirenden Wasserstoff in seine Stammsubstanz zu verwandeln sucht.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2334 [1896].

Von erheblich grösserer Bedeutung als dieses Verhalten der Oxybenzylalkohole ist der Umstand, dass auch solche alkalilösliche Phenole $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CH_2X \\ OH \end{smallmatrix}\rangle$, in denen X ein ausgesprochen »positives« Radical im üblichen Sinne darstellt, sich den früher als »Pseudophenole« bezeichneten Verbindungen eng anschliessen können. An anderer Stelle¹⁾ habe ich auf Grund eines umfangreichen Beobachtungsmaterials gezeigt, dass Oxybenzylaminderivate der allgemeinen Formeln



u. s. w. alle denkbaren Grade der Beständigkeit oder Zersetzlichkeit aufweisen können, und dass auch bei ihnen die Stellung der Seitenkette zum Hydroxyl, sowie die chemische Natur des basischen Restes und der vorhandenen Kernsubstituenten maassgebend für das chemische Verhalten sind. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Gruppen abnorm reactionsfähiger Phenole, denen mit negativem X und denen mit positivem X, ist der, dass begreiflicher Weise jene leichter von basischen, diese leichter von sauren Agentien angegriffen werden, indem zuerst HX abgespalten wird und dann weitere Umwandlungen erfolgen. Gegen Mittel wie Alkohole, wässriges Aceton u. a. sind im allgemeinen die Substanzen mit negativem X empfindlicher; dafür findet man aber in der anderen Gruppe Körper, die sich selbst in so indifferenten Lösungsmitteln wie Chloroform und ähnlichen bei gewöhnlicher Temperatur rasch verändern, was bei den negativ substituirten Verbindungen bislang noch niemals beobachtet worden ist.

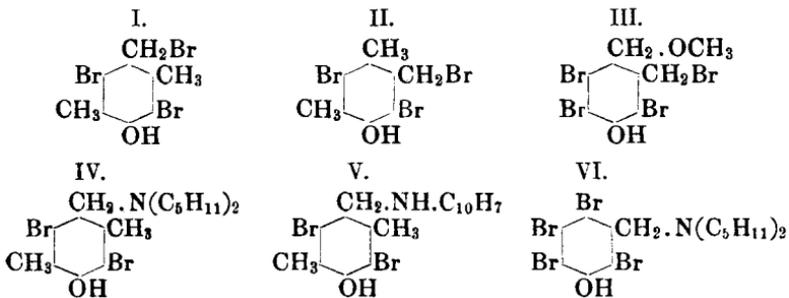
Aus der Gesamtheit der von Zincke und mir bisher auf diesem Gebiete durchgeführten Untersuchungen geht somit hervor, dass die Homologen des Phenols durch Eintritt verschiedenartiger Substituenten in Kern und Seitenkette in Verbindungen verwandelt werden, deren chemisches Verhalten alle denkbaren Abstufungen aufweist und zwischen den äussersten Gliedern der ganzen Reihe kaum noch Aehnlichkeiten erkennen lässt. Die Frage, ob die einzelnen Substanzen löslich oder unlöslich in wässrigen Laugen sind, hat zwar zuerst die Aufmerksamkeit auf diese Körper gelenkt, ist jedoch im Laufe der Untersuchungen mehr und mehr in den Hintergrund getreten und bietet meines Erachtens zur Zeit nur noch untergeordnetes Interesse. Jedenfalls darf das verschiedenartige Verhalten gegen Alkalien nicht zur Grundlage einer Scheidung dieser Verbindungen in zwei constitutionell verschie-

¹⁾ Ann. d. Chem. 344, 93 [1906].

dene Körperklassen gemacht werden, denn es giebt unter den alkalilöslichen ebenso wie unter den unlöslichen Substanzen Körper von »normaler« und Körper von »abnormer« Reactionsfähigkeit mit allen Zwischenstufen.

Ist der Zweck einer Constitutionsformel, nicht nur die Bindungsverhältnisse der Atome im Molekül anzugeben, sondern auch das chemische Verhalten der Substanz erkennen zu lassen, so muss man gestehen, dass unsere heutigen Formeln, deren Unzulänglichkeit sich auch auf anderen Gebieten geltend macht, hier völlig versagen.

Beispielsweise deuten die folgenden Formelbilder:



in keiner Weise an, dass die beiden ersten Substanzen unlöslich in Alkalien, die vier anderen löslich sind; dass ferner I und IV äusserst reactionsfähig und leicht zersetzlich sind, während II von Laugen zwar rasch zerstört wird, aber im übrigen sein Bromatom nur träge gegen Radicale austauscht; dass ferner III, V und VI sehr beständige Körper vorstellen, die sich in nichts von gewöhnlichen Phenolen unterscheiden, und so fort.

Eine Erklärung für alle diese und andere Verschiedenheiten, die sich durch Dutzende von weiteren Beispielen belegen lassen, kann zur Zeit nicht gegeben werden. Man muss sich vorläufig darauf beschränken, wie es geschehen ist, den Einfluss aller in Betracht kommenden Factoren an einem möglichst umfassenden Beobachtungsmaterial festzustellen und daraus eine Reihe empirischer Regeln abzuleiten, deren Kenntniss nunmehr gestattet, das chemische Verhalten jedes beliebigen dieser substituirten Phenole mit ziemlicher Sicherheit voraussehen.

War man früher geneigt, die beobachteten Erscheinungen in erster Linie auf sterische Verhältnisse zurückzuführen, so hat es sich bei weiterer Ausdehnung der Untersuchung mehr und mehr herausgestellt, dass die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Bestandtheile der Moleküle dieser Verbindungen unabhängig von ihrer Lage mindestens den gleichen, wenn nicht einen grösseren Einfluss ausüben. Es kann dies hier nicht im Einzelnen ausgeführt werden; hervorgehoben seien

nur zwei meines Erachtens besonders bemerkenswerthe Thatsachen: ein Mal, dass sich auf diesem Gebiete das im allgemeinen als ziemlich indifferent angesehene Methyl durchweg als chemisch wirksamer Factor erweist als die sog. negativen Radicale, deren sonstiger reactionsfördernder Einfluss bekannt ist; und zweitens, dass die intramolekularen Beziehungen zwischen dem Wasserstoff des Hydroxyls und dem Substituenten X der Seitenkette oder ihr Vereinigungsstreben anscheinend ebenso stark ist, wenn X ein Säureradical ist, wie wenn es den Rest einer Base darstellt, der elektrochemische Gegensatz, der zur Erklärung intramolekularer Vorgänge vielfach herangezogen wird, somit hier, wenigstens in der üblichen Auffassung, keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt. Für die Erforschung der im Molekül organischer Verbindungen thätigen chemischen Kräfte dürften die Substitutionsproducte der homologen Phenole jedenfalls ein sehr dankbares Gebiet bilden, da hier eine besondere Mannigfaltigkeit herrscht und bei der im Verhältniss zu den meisten anderen Körpergruppen grossen Reactionsfähigkeit der Phenole die Wirkung der einzelnen Substituenten entsprechend stark zu Tage tritt.

Der Einfluss räumlicher Verhältnisse äussert sich bei diesen Phenolen in ähnlicher Weise wie bei anderen Benzolabkömmlingen und hängt im wesentlichen mit der Thatsache zusammen, dass *o*- und *p*-chinoide Körper leicht entstehen können, während die Neigung zur Bildung von *m*-Chinonen, deren Existenzmöglichkeit neuerdings erörtert wird, jedenfalls viel geringer ist. Deshalb gehen die Verbindungen $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{X} \\ \text{OH} \end{matrix}$ der *o* und *p*-Reihe in der Regel mit Leichtigkeit in die von Zincke und seinen Mitarbeitern isolirten und näher untersuchten monomolekularen »Methylenchinone« über, aus denen dann durch die mannigfachsten, gewöhnlich äusserst rasch verlaufenden Anlagerungsprocesse die verschiedenen Umwandlungsproducte der ursprünglichen Phenole hervorgehen. Bei den der *m*-Reihe angehörenden Körpern treten dagegen die durch Abspaltung von HX entstandenen, für sich nicht existenzfähigen Reste $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{matrix}$ zu polymeren, nur träge reagirenden Complexen zusammen.

Im Einklang mit dieser Anschauung steht die Thatsache, dass auch in der *o*- und *p*-Reihe die abnorme Reactionsfähigkeit verschwindet, wenn der Substituent X der Seitenkette aus der α - in die β - oder γ -Stellung tritt, oder der Wasserstoff des Hydroxyls durch einen Alkohol- oder Säure-Rest ersetzt wird, und damit die Bildung von Methylenchinonen verhindert wird.

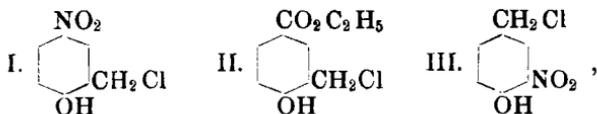
Dass übrigens auch in diesen Phenol-Aethern und -Ethern die Gruppe O. Alk oder O. Ac die Beweglichkeit des in der Seitenkette

befindlichen Substituenten, etwa eines Halogenatoms, immerhin günstig beeinflussen wird, ist zwar von Zincke und mir nicht geprüft worden, ergibt sich aber aus den Beobachtungen anderer Forscher an analogen Körpern. Auf die hierher gehörenden älteren Arbeiten von Hell und Wallach mit ihren Schülern habe ich schon bei früherer Gelegenheit¹⁾ hingewiesen; von neueren Arbeiten sind namentlich zu erwähnen die Untersuchungen von Hell und Bauer²⁾, Hoering³⁾, G. Goldschmiedt⁴⁾ und A. Werner⁵⁾. Angaben von Hell und Werner lassen erkennen, dass in einzelnen Fällen die Beweglichkeit des Bromatoms in Verbindungen des Typus $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ einen sehr hohen Grad erreichen kann, sodass diese Verbindungen in ihrem Verhalten sich den von Zincke und mir untersuchten Phenolen nähern. Da bei den Umsetzungen dieser Substanzen die Bildung chinoïder Zwischenproducte sehr unwahrscheinlich ist, braucht sie auch nicht unbedingt bei den Reactionen der freien Phenole der *o*- und *p*-Reihe angenommen zu werden, doch erscheint mir nach meinen eigenen Beobachtungen diese zuerst von Zincke entwickelte Anschauung zur Zeit noch zweckmässig zu sein.

Experimentelles.

Den kryoskopischen Bestimmungen seien einige Angaben über Darstellung und Eigenschaften derjenigen Versuchskörper vorausgeschickt, die noch nicht bekannt waren oder in der Literatur noch nicht näher beschrieben worden sind.

Als Ausgangsmaterialien für die meisten neuen Verbindungen dienten Präparate der drei Körper:



für deren gütige Ueberlassung ich der Direction der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., sowie im besonderen Hrn. Dr. A. Eichengrün, wärmsten Dank sage.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 114 [1902].

²⁾ Diese Berichte **36**, 1184 [1903]; **37**, 1128 [1904].

³⁾ Diese Berichte **37**, 1542 [1904]; **38**, 2296, 3458, 3464, 3477 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 651 [1906]. ⁵⁾ Diese Berichte **39**, 27 [1906].

Das *p*-Nitro-*o*-chlormethyl-phenol¹⁾ (I) schmolz in Uebereinstimmung mit der Angabe von Einhorn²⁾ constant bei 128°, während in dem D. R.-P. Nr. 132475 der Schmelzpunkt zu 132° angegeben wird.

Kocht man eine essigsäure Lösung der Substanz kurze Zeit mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Natriumacetat, so wird das Chlor durch den Rest $\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O}$ ersetzt. Das Reactionsproduct, das *p*-Nitro-*o*-acetoxy-methyl-phenol, wird vorsichtig durch Wasser gefällt, wobei man die sich zuerst ausscheidenden Verunreinigungen abfiltrirt.

Kleine, lichtbräunliche Krystalle aus Benzol. Schmp. 106.5°—108.5°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig; mässig in Benzol, schwer in Ligroin.

0.2532 g Sbst.: 14.6 ccm N (21°, 761.5 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$. Ber. N 6.6. Gef. N 6.6.

Durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in die auf 70—80° erwärmte essigsäure Lösung einer dieser beiden Verbindungen erhält man leicht das *p*-Nitro-*o*-brommethyl-phenol, das sich beim Eindunsten der Flüssigkeit im Vacuum über Aetzkalk in gut krystallisirter Form abscheidet.

Blättchen aus Benzol. Leicht löslich in kaltem Methyl- und Aethyl-Alkohol; mässig löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. Schmp. 147°.

0.1178 g Sbst.: 0.0958 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{NBr}$. Ber. Br 34.5. Gef. Br 34.6.

Um den Körper in das *p*-Nitro-*o*-brom-*o*-brommethyl-phenol zu verwandeln, löste man ihn in der vierfachen Menge Eisessig, liess die äquimolekulare Menge Brom in 60-proc. essigsaurer Lösung hinzutropfen und erwärmte das Ganze, bis die Farbe des Broms verschwunden war. Schon während dessen schied sich das Reactionsproduct zum grössten Theil ab.

Weisse Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 155°. Leicht löslich in kaltem Aether, Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie warmem Benzol, mässig in heissem Eisessig, schwer in Ligroin.

¹⁾ Die Namen der einzelnen Verbindungen sind abweichend von der gewöhnlichen Nomenclatur so gewählt worden, dass auf den Tabellen und Figuren die zusammengehörigen Verbindungen sofort als solche erkennbar sind.

²⁾ Ann. d. Chem. 343, 245 [1905].

0.1268 g Sbst.: 0.1530 g AgBr.

$C_7H_5O_3NBr_2$. Ber. Br 51.4. Gef. Br 51.3.

In genau derselben Weise wurde das *p*-Nitro-*o*-kresol in sein *o*-Bromderivat übergeführt.

Weisse Nadeln aus Eisessig. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei der vorhergehenden Substanz. Schmp. 118.5—119.5°.

0.0984 g Sbst.: 0.0796 g AgBr.

$C_7H_5O_3NBr$. Ber. Br 34.5. Gef. Br 34.4.

Das *p*-Carboxäthyl-*o*-chlormethyl-phenol (II), das noch nicht beschrieben worden ist — im D. R.-P. Nr. 113723¹⁾ der Elberfelder Farbenfabriken wird nur der entsprechende Methylester erwähnt — krystallisirt aus Benzol in kleinen Nadeln, ist leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Eisessig und Aether, mässig in Benzol, schwer in Ligroin und schmilzt bei 119.5°.

0.1437 g Sbst.: 0.0962 g AgCl.

$C_{10}H_{11}O_3Cl$. Ber. Cl 16.6. Gef. Cl 16.6.

Die Umwandlung dieses gechlorten Körpers in das entsprechende Bromderivat erfolgte wie üblich durch Behandeln mit Bromwasserstoffgas in warmer, essigsaurer Lösung.

Weisse Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 142—143°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Chlorverbindung.

0.1129 g Sbst.: 0.0820 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_3Br$. Ber. Br 30.9. Gef. Br 30.9.

Die halogenfreie Stammsubstanz der beiden Körper, der Aethyl-ester der *p*-Oxy-*m*-toluylsäure, wurde aus dem zugehörigen Oxyaldehyd durch Oxydation mittels Kalischmelze²⁾ und nachfolgender Veresterung der entstandenen Säure erhalten.

Feine, schwach rosa gefärbte Nadelchen aus einem Gemisch von Benzol und wenig Ligroin. Schmp. 98—99°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther.

0.1469 g Sbst.: 0.3633 g CO₂, 0.0945 g H₂O.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.7, H 6.7.

Gef. » 67.4, » 7.1.

Das *p*-Chlormethyl-*o*-nitro-phenol (III) schmolz in Uebereinstimmung mit der Angabe des D. R.-P. Nr. 132475³⁾ bei 75°. Da-

¹⁾ Friedländer 6, 136 [1899].

²⁾ Tiemann und Schotten, diese Berichte 11, 776 [1878].

³⁾ Friedländer 6, 142 [1901].

gegen wurde der Schmelzpunkt des entsprechenden Bromderivats nicht, wie dort angegeben, bei 76°, sondern bei 83—85° gefunden.

Dargestellt wurde diese Verbindung durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine warme, essigsäure Lösung des zugehörigen Alkohols, der nach der Vorschrift von Stoermer und Behn¹⁾ gewonnen worden war.

Kleine, gelbe Nadeln aus Eisessig. Schwer löslich in Petroläther, mässig in Ligroin und Eisessig, sonst leicht löslich.

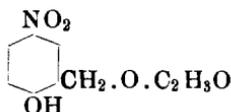
0.1157 g Subst.: 0.0943 g AgBr.

$C_7H_6O_3NBr$. Ber. Br 34.5. Gef. Br 34.7.

Kryoskopische Bestimmungen.

In den folgenden Tabellen und Curventafeln ist das kryoskopische Beobachtungsmaterial wiedergegeben. Die Einrichtung der Tabellen und Tafeln ist die gleiche wie in früheren kryoskopischen Arbeiten von mir²⁾. Die Bedeutung der ausgezogenen und gestrichelten Curven ist bereits im allgemeinen Theil (S. 3162) erläutert worden.

Im Einzelnen erfordert nur die Verbindung:



noch eine kurze Besprechung. Diese Substanz, die sich chemisch wie ein gewöhnliches Phenol verhält, d. h. von wässrigen Laugen aufgenommen wird und den Rest der Essigsäure unter dem Einfluss von Alkoholen, Wasser und ähnlichen Mitteln nicht abspaltet, wurde untersucht, weil man feststellen wollte, ob das kryoskopische Verhalten der Stammsubstanz, des *p*-Nitro-*o*-kresols, durch den Eintritt eines Halogenatoms oder durch den des Essigsäurerestes in die Seitenkette stärker beeinflusst wird. Ein Vergleich der vier Curven zeigt, dass die Halogenatome, wie schon oben bemerkt, gänzlich ohne Einfluss sind, während die Gruppe $\cdot\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ die Anomalie der Stammsubstanz bedeutend herabmindert. Es würde dies dafür sprechen, dass unter gleichen Umständen ein aus einer grösseren Anzahl von Atomen zusammengesetztes Radical in kryoskopischer Hinsicht wirksamer ist als ein einzelnes Atom; indessen können aus dieser beiläufigen Be-

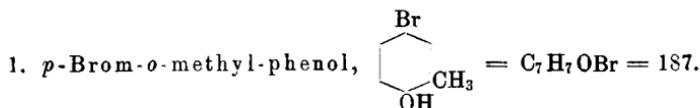
¹⁾ Diese Berichte 34, 2458 [1901].

²⁾ Nähere Angaben: Zeitschr. für physikal. Chem. 21, 339 [1896]; 30, 314 [1899].

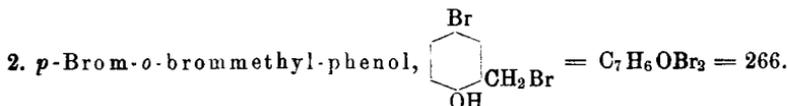
obachtung keine sicheren Schlüsse gezogen werden, da weiteres Material zur Zeit nicht vorliegt.

Tabelle I.
Versuche in Benzol.

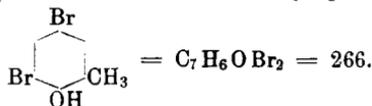
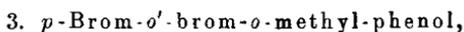
Lösungs- mittel g	Substanz g	Beobach- tete Er- niedrigung in Graden	Mol 100 Substanz auf 1 Mol Lösungsmittel	Gefun- denes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Procenten
-------------------------	---------------	---	---	------------------------------	---



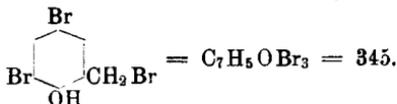
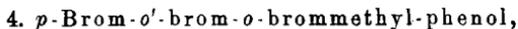
10.0	0.2192	0.578	0.91	186	- 0.6
10.0	0.4795	1.216	2.00	193	+ 3.4
10.0	0.7863	1.980	3.28	200	+ 6.8
10.0	1.1535	2.724	4.81	208	+11.0



10.0	0.1798	0.320	0.52	275	+ 3.2
10.0	0.3791	0.667	1.11	279	+ 4.7
10.0	0.6633	1.158	1.95	281	+ 5.5
10.0	0.8937	1.541	2.62	284	+ 6.9



10.0	0.2148	0.421	0.63	250	- 6.0
10.0	0.4574	0.859	1.34	261	- 1.9
10.0	0.6916	1.281	2.03	265	- 0.5
10.0	1.0109	1.820	2.96	272	+ 2.3



10.0	0.1840	0.277	0.42	326	- 5.7
10.0	0.4338	0.630	0.98	338	- 2.2
10.0	0.6001	0.864	1.36	340	- 1.3
16.0	0.8887	1.256	2.01	347	+ 0.5

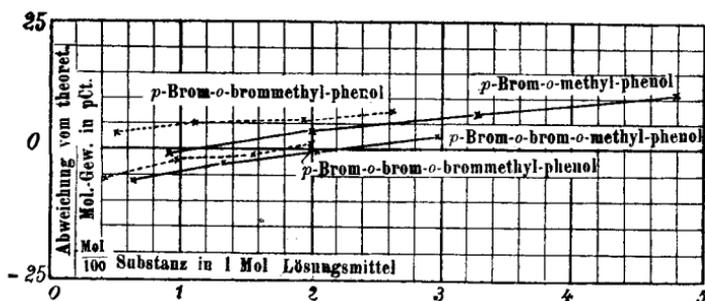
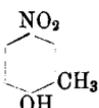


Fig. 1.

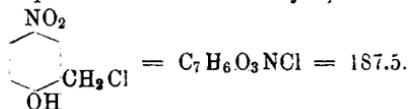
Tabelle II.
Versuche in *p*-Dibrombenzol.

Lösungs- mittel g	Substanz g	Beobach- tete Er- niedrigung in Graden	Mol 100 Substanz auf 1 Mol Lösungsmittel	Gefun- denes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Procenten
-------------------------	---------------	---	---	------------------------------	---

1. *p*-Nitro-*o*-methyl-phenol,  = $C_7H_7O_3N = 153$.

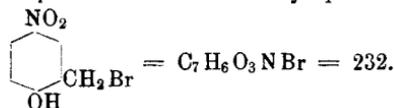
20.0	0.2163	0.730	1.67	184	+ 20.0
20.0	0.5108	1.424	3.94	222	+ 45.4
20.0	0.7908	1.925	6.10	255	+ 66.4
20.0	1.2447	2.555	9.60	302	+ 97.3

2. *p*-Nitro-*o*-chlormethyl-phenol,



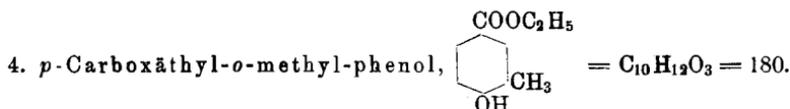
15.0	0.1188	0.486	1.00	202	+ 7.7
15.0	0.3181	1.066	2.67	247	+ 31.5
15.0	0.5563	1.607	4.67	286	+ 52.6
15.0	0.7517	1.964	6.31	316	+ 68.7

3. *p*-Nitro-*o*-brommethyl-phenol,

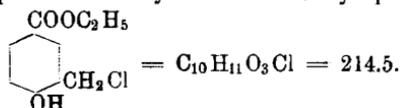


20.0	0.3169	0.692	1.61	284	+ 22.4
20.0	0.5903	1.177	3.00	311	+ 34.1
20.0	0.9447	1.656	4.81	354	+ 52.4

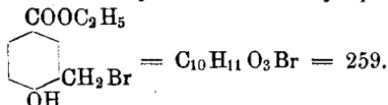
Lösungs- mittel g	Substanz g	Beobach- tete Er- niedrigung in Graden	Mol 100 auf 1 Mol Lösungsmittel	Substanz	Gefun- denes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Procenten
-------------------------	---------------	---	--	----------	------------------------------	---



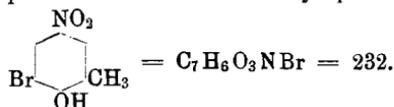
15.0	0.1880	0.651	1.64	239	+ 32.6
15.0	0.3257	1.060	2.85	254	+ 41.1
15.0	0.4951	1.444	4.33	283	+ 57.4
15.0	0.7045	1.899	6.16	307	+ 70.3

5. *p*-Carboxäthyl-*o*-chlormethyl-phenol,

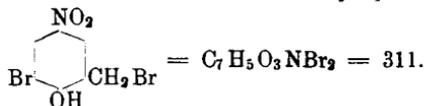
20.0	0.4266	0.879	2.35	301	+ 40.3
20.0	0.9204	1.534	5.06	372	+ 73.5
20.0	1.4885	2.123	8.19	435	+102.8
20.0	2.0246	2.625	11.14	478	+122.9

6. *p*-Carboxäthyl-*o*-brommethyl-phenol,

20.0	0.2343	0.443	1.07	328	26.6
20.0	0.5322	0.915	2.43	361	39.3
20.0	0.8571	1.304	3.91	408	57.4
20.0	1.2388	1.680	5.64	457	76.5

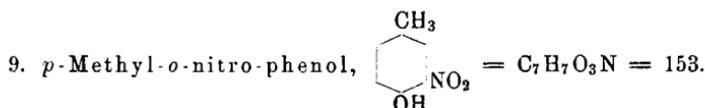
7. *p*-Nitro-*o'*-brom-*o*-methyl-phenol,

20.0	0.3680	0.916	1.87	249	+ 7.4
20.0	0.7260	1.795	3.69	251	+ 8.1
20.0	1.0680	2.543	5.43	260	+ 12.3
20.0	1.3740	3.186	6.99	267	+ 15.3

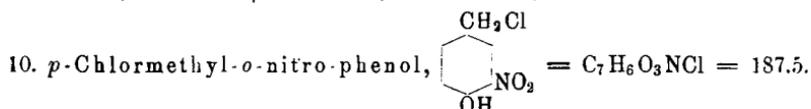
8. *p*-Nitro-*o'*-brom-*o*-brommethyl-phenol,

20.0	0.3846	0.749	1.46	318	+ 2.3
20.0	0.6815	1.242	2.59	340	+ 9.3
20.0	0.9621	1.726	3.65	346	+ 11.1
20.0	1.2329	2.169	4.68	352	+ 13.3

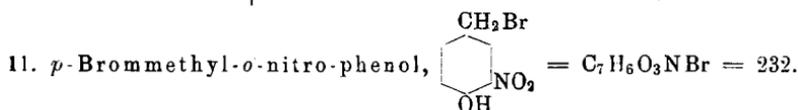
Lösungs- mittel g	Substanz g	Beobach- tete Er- niedrigung in Graden	Mol Substanz 100 auf 1 Mol Lösungsmittel	Gefun- denes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Procenten
-------------------------	---------------	---	---	------------------------------	---



20.0	0.1874	0.733	1.44	159	+ 3.6
20.0	0.3494	1.303	2.70	166	+ 8.6
20.0	0.5535	1.979	4.27	173	+ 13.3

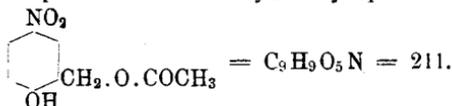


20.0	0.1776	0.599	1.12	184	- 1.9
20.0	0.4148	1.294	2.61	199	+ 5.9
20.0	0.6464	1.974	4.07	203	+ 8.2
20.0	0.9468	2.886	5.96	203	+ 8.5



15.0	0.2422	0.879	1.64	228	- 1.8
15.0	0.4847	1.696	3.29	236	+ 1.8
15.0	0.6615	2.289	4.49	239	+ 3.0
15.0	0.8514	2.934	5.77	240	+ 3.4

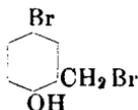
12. *p*-Nitro-*o*-acetoxy-methyl-phenol,



15.0	0.1089	0.429	0.77	200	- 5.2
15.0	0.2999	1.112	2.24	223	+ 5.6
15.0	0.5059	1.677	3.77	249	+ 18.2
15.0	0.7458	2.259	5.56	273	+ 29.3

Phenylurethan aus *m*-Brom-*o*-oxy-benzylbromid.

Von sonstigen Versuchen, die neuerdings mit »Pseudophenolen« angestellt worden sind, sei hier nur die Umsetzung der Verbindung



mit Phenylisocyanat erwähnt, weil sie beweist, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur jene Substanzen sich diesem typischen Reagens gegenüber wie Hydroxylverbindungen verhalten.

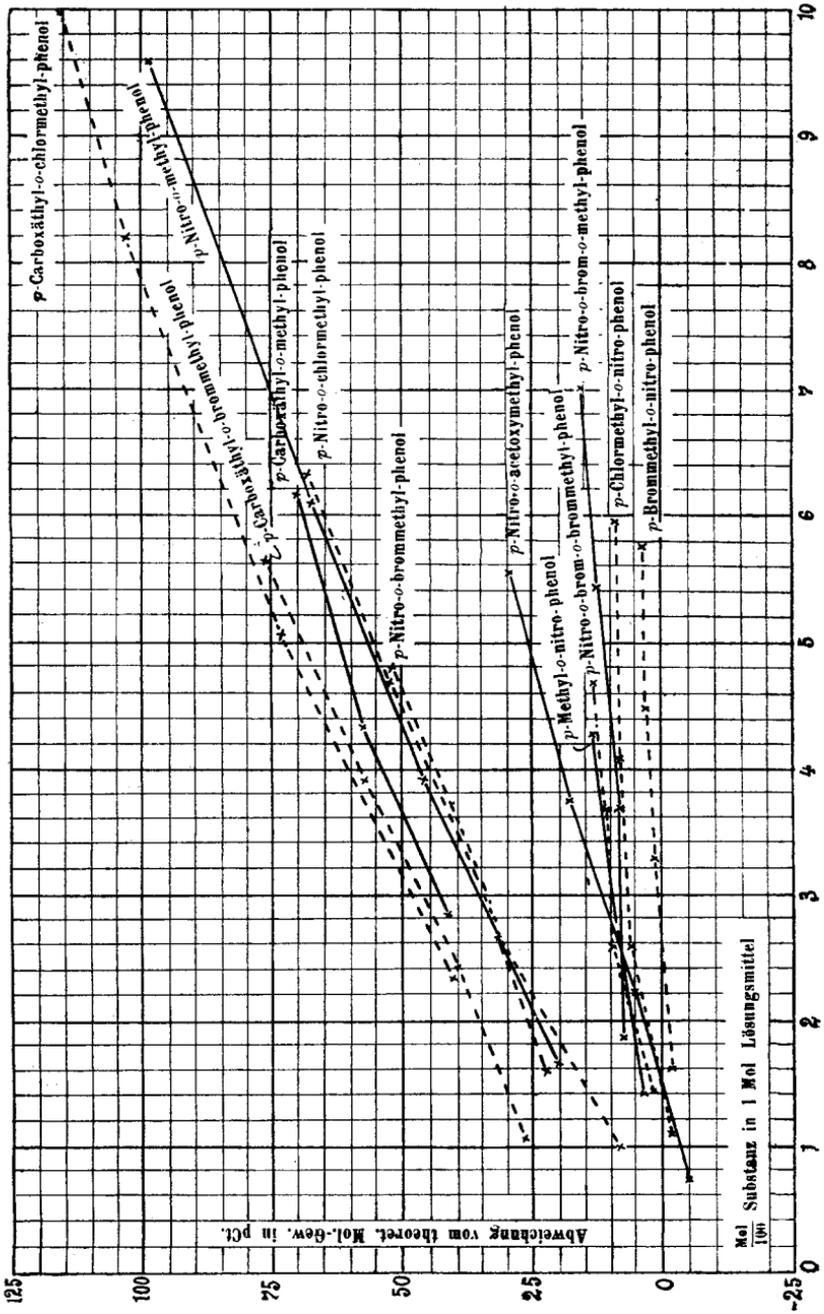


Fig. 2.

Das Gemisch der beiden Körper, das sich in einem verschlossenem Gefäss befand, erstarrte im Laufe einiger Tage zu einer harten Krystallmasse, die erst mit Ligroïn verrieben und dann aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn, zum Schluss aus wenig Methylalkohol umkrystallisirt wurde.

Winzige, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 170—171°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, ausgenommen Ligroïn und Petroläther.

0.1679 g Sbst.: 5.6 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{14}H_{11}O_2NBr_2$. Ber. N 3.6. Gef. N 3.8.

Auch mit Diazomethan in ätherischer Lösung reagirte das Bromid unter Bildung eines alkaliumlöslichen Oeles, das vermuthlich den Methyläther der Verbindung darstellte. Auf die Reingewinnung des Körpers wurde verzichtet, da sie grössere Mengen von Material erfordert haben würde.

Für die sorgfältige Ausführung der kryoskopischen Bestimmungen und präparativen Arbeiten sage ich meinem Assistenten, Hrn. Dr. E. Rietz, besten Dank.

Greifswald, Chemisches Institut.

505. K. A. Hofmann: Verbindungen von Chromtetroxyd mit Aethylendiamin und Hexamethylentetramin.

[Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Die mich seit Jahren interessirende Frage nach der Structur der Chromperoxyde erscheint heute in wesentlich veränderter Gestalt, da W. Manchot¹⁾ die Grundlage solcher Erörterungen, nämlich die Constitutionsformel der Chromsäure selbst, neuerdings für unhaltbar erklärt. Er nimmt das Chrom vierwerthig statt sechswerthig an, und schreibt $O : Cr \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$, statt, wie bisher allgemein geschah, $Cr(:O)_3$. Um nicht den von Manchot in Aussicht gestellten Ergänzungen vorzugreifen, halte ich zunächst ein näheres Eintreten auf die von Riesenfeld²⁾ gegen meine³⁾ Deutung des Chromtetroxydtriammins und die Natur der Perchromate erhobenen Einwendungen für verfrüht und be-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1355 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 38, 4074 [1905].

³⁾ Diese Berichte 38, 3062 [1905].