

1879 — 1898 zu je 10 Mk., 1902, 1903 und 1904 zu je 15 Mk., 1905 und 1906 zu je 25 Mk.; ausserdem soll die Serie 1884 — 1905 zu 250 Mk., die Serie 1902 — 1904 zu 30 Mk. angeboten werden.

Für die Centralblatt-Jahrgänge 1897 und 1898 wird der ermässigte Preis von je 15 Mk. festgesetzt.

Für Russland und aussereuropäische Länder erhöhen sich vorstehende Preise um 10 pCt.

Der Vorsitzende:
E. Fischer

Der Schriftführer:
W. Will.

Mittheilungen.

676. Hugo Kauffmann: Constitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.

(Eingegangen am 19. November 1906.)

Durch zahlreiche Experimentaluntersuchungen, die sowohl auf dem Gebiet des organisch-chemisch präparativen Arbeitens als auf dem der optischen und magnetischen Forschung liegen, wurde die von Witt begründete Theorie der Auxochrome von mir vertieft und ausgebaut. Hr. Prof. Hantzsch hat diese Theorie berichtigen zu können geglaubt¹⁾ und sie zur Chinontheorie, von ihm Umlagerungstheorie genannt²⁾, umgestaltet. Er geht von der Annahme aus, dass bei Stoffen, die an sich farblos sind, die bei der Dissociation auftretende Farbe auf Umlagerung beruhe, und hat Kriterien zur Erkennung einer solchen Umlagerung angegeben. Gerade das wichtigste und zuverlässigste aller dieser Kriterien, nämlich dasjenige der langsamen Neutralisation, versagt nun aber in unserem Streitfalle, denn die fraglichen Stoffe neutralisiren sich augenblicklich. Es müssen daher die anderen Kriterien zur Entscheidung herangezogen werden, und von diesen kann nur ein einziges eine exacte theoretische Unterlage beanspruchen, und zwar allein nur dasjenige, welches behauptet, dass abnorme Hydrolyse eines Salzes die in ihm vorhandene Säure als Pseudosäure charakterisire. Dieses Kriterium schien eine der sichersten Stützen der Hantzsch'schen Theorie zu sein. Inzwischen

¹⁾ Diese Berichte 39, 1084 [1906]; 39, 3072 [1906].

²⁾ Diese Berichte 39, 3074 [1906].

konnte ich jedoch beweisen, dass ein solches Kriterium mit dem Massenwirkungsgesetz nicht vereinbar ist. Ich erreichte dadurch, dass Hr. Prof. Hantzsch in vorurtheilsloser Weise seine Untersuchungen einer Revision unterwarf und nun kürzlich die Richtigkeit meiner Einwände in vollem Umfang bestätigte¹⁾. Damit fällt dieses Kriterium.

Nach diesem Sachverhalt erscheint es als Willkür, die Annahme, dass an sich farblose Stoffe durch Uebergang in den Ionenzustand nur infolge von Umlagerungen farbig werden können, zu einem Grundsatz von allgemeiner Bedeutung erheben zu wollen. Ob die Annahme im speciellen Fall der Nitrophenole zutrifft, harrt noch der Entscheidung, und selbst die Entdeckung der *aci*-Nitrophenolester konnte, wie ich bei der ersten Vertheidigung der Auxochromtheorie hervorhob, die Frage nicht lösen. Ohne dass ich auf die langen Erörterungen, die Hr. Prof. Hantzsch an diese Entdeckung knüpft, eingehe, möchte ich nur die kritischen Kernpunkte der Streitfrage herausgreifen. Alle anderen Punkte erledigen sich nachher ganz von selbst und können später bei passender Gelegenheit, soweit dies überhaupt noch nöthig ist, vollends klargestellt werden²⁾.

1) Hr. Prof. Hantzsch behauptet, er habe den Nachweis geliefert, dass alle in völlig reinem Zustande erhaltenen, constitutiv unveränderlichen Nitrobenzol- und Nitrophenol-Derivate farblos sind und im sichtbaren Theile des Spectrums keine Lichtabsorption zeigen. Doch dieser Beweis ist noch nicht erbracht worden. Hr. Prof. Hantzsch hat in seinen Arbeiten über die Constitution der Nitrophenole im ganzen nur 10 aromatische Nitrokörper untersucht, denen er neuerdings noch *m*-Dinitrophenol und dessen Aethyläther beigesellt. Diese Nitrokörper sind dabei so beschaffen, dass, wie ich zeigte, auch die Auxochromtheorie ihre Farblosigkeit befürwortet.

Das beigebrachte Material gehorcht also sowohl der Chinon- wie der Auxochrom-Theorie und besitzt daher keinerlei Beweiskraft.

Die Auxochromtheorie muss, wenn sie brauchbar ist, Fingerzeige liefern, wie man der Hantzsch'schen Behauptung entgegenreten kann. Diese Fingerzeige bietet sie uns in geradezu überreichlichem Maasse. Sie weist in allererster Linie, besonders noch, wenn man den Vertheilungssatz der Auxochrome berücksichtigt³⁾, auf die Aether des Nitrohydrochinons hin. Sie verweist ferner in Anbetracht der ziem-

¹⁾ Diese Berichte 39, 3149 [1906].

²⁾ Bemerkte sei zum voraus, dass ein Widerspruch zwischen den neuesten Versuchen Baly's und der von mir vertretenen Auxochromtheorie nicht besteht. Chem. Soc. 89, 518—521. — The astrophysical Journ. 24, 133 [1906].

³⁾ Diese Berichte 39, 2722 [1906].

lich kräftigen auxochromen Wirkung von Anellirungen auf die Aether der Nitronaphtole. Ich habe bereits in diesem Gebiet Umschau gehalten und werde bald darüber berichten.

Die Farbe des Nitrohydrochinondimethyläthers, die übrigens nicht schwach gelb, sondern intensiv citronengelb ist, passt nicht in den Rahmen der Theorie von Hantzsch. Um seine Theorie zu retten, sucht Hantzsch den Nitrohydrochinondimethyläther zu einer leicht zersetzlichen Substanz zu stempeln, die durch die Gegenwart freien Nitrohydrochinons farbig erscheine. Diese Deutung stimmt mit den Thatsachen keineswegs überein, denn die Substanz zeichnet sich gerade im Gegentheil durch einen hohen Grad von Beständigkeit aus.

Ich habe die Versuche, die Hr. Prof. Hantzsch über diese Substanz angestellt hat, nachgeprüft und bin zu anderen Resultaten gelangt. Ganz reiner Nitrohydrochinondimethyläther giebt aus ätherischer Lösung an Bicarbonatlösung nicht die geringste Spur eines Zersetzungsproductes ab. Ja, nicht einmal in Carbonatlösung gehen solche Producte über. Wenn Hr. Dr. Gorke etwas anderes beobachtet hat, dann hatte er wahrscheinlich unreinen Nitroäther in Händen. Vielleicht hat er auch ausser Acht gelassen, dass der Nitroäther etwas in Wasser löslich ist und zwar mit auffallend gelber Farbe. Ich habe mich überzeugt, dass der Nitroäther in dieser wässrigen Lösung ohne jegliche Zersetzung vorhanden ist und durch Ausäthern wieder in völlig reinem Zustande zurückgewonnen werden kann.

Auch folgende Versuche sprechen unzweideutig gegen die leichte Zersetzlichkeit.

Theilt man eine ätherische Lösung des Nitroäthers in zwei gleiche Theile und schüttelt den einen mit Wasser, den anderen mit 10-proc. Sodalösung aus, so färbt sich das Wasser intensiver als die Carbonatlösung. Das ist wohl mit einer der besten Beweise dafür, dass die Farbe, welche die Ausschüttelflüssigkeiten annehmen, nicht von Zersetzungsproducten herrührt; denn sonst müsste ja die Carbonatlösung eine kräftigere Farbe aufweisen. Quantitative Versuche haben ergeben, dass in reinem Wasser der Nitroäther etwas löslicher ist als in Carbonatlösung.

Selbst gegen ätzalkalische Laugen ist der Nitroäther sehr widerstandsfähig. Ich habe ihn mit Natronlaugen verschiedener Concentration, die zwischen 1 und 10 pCt. schwankte, etwa eine halbe Stunde lang gekocht. Er wurde zwar jedesmal etwas verseift, aber in allen Fällen nur in äusserst geringen Mengen.

Das Verseifungsproduct erwies sich in keinem der Fälle als Nitrohydrochinon, sondern ist ein Monomethyläther. Schon allein

durch diese Thatsache wird die von Hantzsch ausgesprochene Vermuthung, dass der Nitroäther durch Nitrohydrochinon verunreinigt sei, hinfällig.

2) Diesen Nachprüfungen möchte ich einige neue Versuche beifügen.

Zur Feststellung der Reinheit eines Nitrophenoläthers (auch vieler anderer Aether) wende ich eine einfache Probe an, die mit Sicherheit angiebt, ob der Aether Verseifungsproducte enthält oder nicht. Ich nenne sie kurz »Phenolprobe«. Eine beliebige Menge des Nitrophenoläthers wird in Alkohol gelöst, die Lösung in drei gleich grosse Theile getheilt und hierauf der erste Theil mit etwas Natronlauge, der zweite mit Salzsäure und der dritte mit Alkohol versetzt. Die Zusätze sind so bemessen, dass das Volumen bei allen drei Lösungen auch nachher noch das gleiche ist. Die drei Lösungen werden nun miteinander verglichen. War der Nitrophenoläther rein, so weisen sie alle drei genau den gleichen Farbenton in der gleichen Stärke auf. War jedoch der Nitrophenoläther nitrophenolhaltig, so besitzt die alkalische Lösung stets eine kräftigere, tiefere Nuance und die saure meist eine hellere als die neutrale Lösung. Diese Phenolprobe ist sehr empfindlich und giebt noch die minimalste Menge Nitrophenol zu erkennen.

Für meine Versuche verwende ich nur solchen Nitrohydrochinon dimethyläther, welcher die Phenolprobe tadellos besteht.

Solchen Nitrohydrochinondimethyläther habe ich auch auf seine Zersetzlichkeit durch andere Mittel untersucht. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit intensiver dunkelbrauner Farbe, und er kann aus der Lösung, ohne dass auch nur die geringste Spur verseift wäre, wieder ausgefällt werden. Mit Aluminiumchlorid bildet er eine intensiv rothe Doppelverbindung, die ich zwar noch nicht rein herstellen konnte, die aber bei der Zersetzung mit Wasser unveränderten Nitroäther mit Leichtigkeit zurückliefert. Weitere, insbesondere quantitative Versuche über die Zersetzlichkeit des Aethers habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Fritz ausgeführt und berichte darüber in der nachfolgenden Arbeit. Alle geben einstimmig zu erkennen, dass der Nitrohydrochinondimethyläther sich nur sehr schwer zersetzt.

3) Der Nitrohydrochinon-dimethyläther bildet sowohl farbige, wie farblose Lösungen.

Die Lösung der Substanz in Ligroin ist völlig farblos¹⁾, eine Thatsache, die wohl in den Rahmen der Hantzsch'schen Theorie passen könnte. Der Widerspruch mit dieser Theorie wird aber sofort offenkundig, wenn wir aus dieser Lösung unseren Nitroäther wieder

¹⁾ An sehr concentrirten Lösungen glaubt man, einen ganz geringen Stich ins Gelbliche bemerken zu können.

auskrystallisiren lassen. Aus der farblosen Lösung schiessen lange haarfeine Nadeln von intensiv gelber Farbe an. — Ich kann diese Erscheinung als charakteristischen Vorlesungsversuch empfehlen. Man kann durch Erwärmen oder Abkühlen nach Belieben die gelben Nadeln verschwinden und wieder erscheinen lassen, die Lösung bleibt stets farblos.

Besonders hervorzuheben ist, dass das durch Verseifen aus dem Nitroäther entstehende Phenol und ebenso Nitrohydrochinon sich in Ligroin nicht farblos, sondern gelb lösen. Ein Umstand der auf's neue beweist, dass mein Nitrohydrochinondimethyläther frei ist von Verseifungsproducten.

Andere Lösungsmittel, insbesondere die associirenden, lösen den Nitroäther zumeist mit blassgelber, die dissociirenden, wie Eis-essig, Alkohole und Wasser mit mehr oder weniger intensiv gelber Farbe.

Es treten also genau die gleichen Erscheinungen ein, die ich früher bezüglich des Wechsels der Fluoreszenzfarbe festgestellt habe ¹⁾. In dissociirenden Lösungsmitteln zeigt der gelöste Stoff seine natürlichen Eigenschaften am deutlichsten, in associirenden dagegen befindet er sich in einem Zwangszustand. Diese Thatsache ist eine neue vorzügliche Bestätigung der von mir ausgebauten Benzoltheorie; denn, wenn ein constitutiv unveränderlicher Stoff so tief greifende Wechsel einer sogenannten constitutiven Eigenschaft aufweist, so kann es sich in erster Linie nur um Verschiebungen im Zustande des Benzolrings handeln — Verschiebungen, die nur verständlich werden, wenn man die Theilbarkeit der Valenz voraussetzt ²⁾

4. Hr. Prof. Hantzsch konnte auch durch Destillation im Vacuum des Kathodenlichtes den Nitrohydrochinondimethyläther nicht in farblosem Zustande gewinnen. Er erhielt geringe Mengen farbloser Tröpfchen, die selbst im Vacuum wieder gelb wurden. Dieses Ergebniss bestätigt vollauf das thatsächliche Vorhandensein der gelben Farbe. Bei der Destillation bilden sich zuerst dünne, scheinbar farblose Tröpfchen, deren Farbe in dem Maasse als ihre Grösse bei fortschreitender Destillation wächst, immer stärker und stärker hervortritt. Der flüssige Nitrohydrochinonäther verräth in sehr dünnen Schichten, wie man sich leicht überzeugen kann, kaum seine gelbe Farbe. Dass sie aber doch vorhanden ist, bemerkt man sofort, wenn man eine solche dünne Schicht bei guter Beleuchtung mit Tageslicht von verschiedenen Richtungen aus beobachtet.

Dass bei der Destillation im Vacuum des Kathodenlichtes irgend eine Veränderung des Nitrohydrochinondimethyläthers stattfindet, ist

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 50, 350 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 2612 [1904]. Chem. Zeitschr. 4, 289, 313 [1905].

ausgeschlossen. Siedet doch die Substanz schon bei einer gewöhnlichen Vacuumdestillation ganz constant und ohne die allergeringste Zersetzung bis auf den letzten Tropfen. Unter 13 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 169° (uncorr.). Sehr schön kann man verfolgen, wie dünne Tröpfchen kaum, dicke dagegen intensiv gelb sind.

5. Die hypothetische Zersetzlichkeit des Nitrohydrochinondimethyläthers fordert Vergleiche mit den Eigenschaften anderer, thatsächlich leicht zersetzlicher, farbiger Stoffe heraus. Ein charakteristisches Beispiel dieser Art ist das gewöhnliche Chinon. Diese Substanz ist bekanntlich sehr wenig widerstandsfähig. Schon durch Sodalösung wird sie sehr schnell verändert und erst recht von Alkalien oder Schwefelsäure. Da in diesem klassischen Falle die Körperfarbe Hrn. Prof. Hantzsch sehr gelegen kommt, so rührt sie nach seiner Theorie natürlich keineswegs von Verunreinigungen her, sondern ist der Substanz eigenthümlich. Bei dem so sehr beständigen Nitrohydrochinondimethyläther soll hingegen die Farbe durch spontan entstehende Beimengungen bedingt sein.

6. Hr. Prof. Hantzsch lehnt die von mir gegebene Partialvalenz Formel der Nitrophenolsalze mit der Begründung ab, dass sie eine neue Isomerie darstellen würde. Diese Formel, die nur ein anfänglicher Versuch ist, Partialvalenzen für das vorliegende Problem zu verwerthen, stellt jedoch ganz und garnicht ein neues Isomeres vor, sondern soll einzig und allein zum Ausdruck bringen, dass die Constitution der betreffenden Stoffe eine variable Mittelstellung zwischen einer chinoïden und einer benzoïden Structur einnimmt. Der grosse Vorzug, den die Theorie der Partialvalenzen bietet, besteht darin, dass unsere chemischen Formeln nicht mehr starr sind, sondern sehr beweglich werden. Wir haben nicht mehr nöthig, sich sprungweise vollziehende Umlagerungen anzunehmen; wir können alles viel natürlicher mit continuirlichen Zustandsänderungen deuten¹⁾.

Zusammenfassung: Der Nitrohydrochinondimethyläther ist ein gelber Stoff von grosser Beständigkeit und eindeutiger Constitution. Die Theorie von Hantzsch ist im Widerspruch mit dieser Thatsache, die sich dazu noch auf einen sehr einfachen Fall bezieht.

¹⁾ Die experimentelle Begründung der Formel wird demnächst in mehreren Arbeiten zur Veröffentlichung gelangen.