

213. A. Hantzsch: Über Konstitution und Körperfarbe der Nitrophenole und speziell des Nitro-hydrochinonäthers.

(Eingegangen am 26. März 1907.)

Vor kurzem hat Hr. H. Kauffmann in seiner zweiten Publikation über die Nitrophenole¹⁾ meine Auffassungen über Körperfarbe und Konstitution dieser Körperklasse und speziell der Nitrophenoläther einer Kritik unterzogen, die in folgendem auf Grund einer genauen Untersuchung des Nitrohydrochinonäthers in allen wesentlichen Punkten zu berichtigen ist.

Bereits die einführenden Bemerkungen über meine Umlagerungstheorie, wonach das Auftreten von Körperfarbe bei der Dissoziation farbloser Stoffe als eine bloße »Annahme von Hantzsch« bezeichnet wird, sind mindestens irreführend. Denn langsame Neutralisationsphänomene, durch welche intramolekulare Veränderungen bei der Salzbildung sicher angezeigt werden, sind allerdings nicht bei der Salzbildung der Nitrophenole, wohl aber bei der der Dinitrokörper nachgewiesen worden²⁾, woselbst die zeitlich verfolgbaren Veränderungen im Dissoziationsgrade von parallelen zeitlich verfolgbaren Veränderungen der Körperfarbe begleitet werden. Somit gilt dieses auch nach H. Kauffmann »wichtigste und zuverlässigste aller Kriterien« im Prinzip ebenso für die Bildung farbiger Salze aus farblosen Pseudosäuren durch Alkalien, wie für die der Anilinfarbstoffe aus den farblosen Pseudobasen durch Säuren. Da nun ferner die gelben und roten Salze aus Nitrophenolen den gelben und roten Salzen aus Dinitrokörpern so ähnlich sind, wie dies bei der Verschiedenheit der zwei Gruppen von Nitrokörpern überhaupt nur möglich ist, so ist die Annahme, daß die Bildung farbiger Ionen aus farblosen Stoffen auf Umlagerung oder chemischer Veränderung beruhe, nicht nach Hrn. Kauffmann eine »Willkür«, sondern eine durchaus berechtigte Annahme.

Die daran angefügten Bemerkungen H. Kauffmanns über die »abnorme Hydrolyse« sind insofern gegenstandslos, als ich deren Vorhandensein bei Nitrophenolen niemals bestimmt behauptet oder gar als Beweis

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4237 [1906].

²⁾ Hantzsch und Veit, diese Berichte **32**, 627 [1899] und besonders H. Ley und A. Hantzsch, diese Berichte **39**, 3158 [1906]. Letztere Arbeit »Über den Zustand von Pseudosäuren in wäßriger Lösung« ist von H. Kauffmann unter Weglassung des Namens H. Ley zitiert worden, obgleich diesem, wie durch die Voranstellung seines Namens vor dem meinigen auch zum Ausdruck gebracht wird, der wesentliche Anteil zukommt.

für die Umlagerung bei der Salzbildung angeführt habe. Daß von mir schon längst normale Beziehungen zwischen den Affinitätskonstanten der Nitrophenole und der Hydrolyse ihrer Salze nachgewiesen, wenn auch noch nicht in einer Zeitschrift veröffentlicht sind, geht aus folgenden Daten der Dissertation von W. Praetorius aus dem Jahre 1902 hervor:

Leitfähigkeiten in reinstem Wasser; korrigiert; Mittelwerte:

p-Nitrophenol: $\mu_{50} = 0.69$. *o*-Nitrophenol: $\mu_{165} = 1.08$.

Daraus berechnet: $K = 735 \cdot 10^{-10}$. Daraus berechnet: $K = 557 \cdot 10^{-10}$.

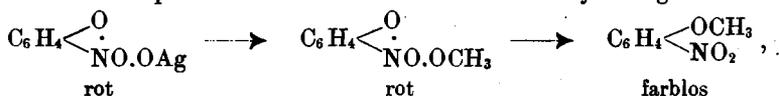
Hieraus ergibt sich bei v_{32} die Hydrolyse von

p-Nitrophenolnatrium zu 0.23 %, *o*-Nitrophenolnatrium zu 0.26 %.

Gefunden wurde die Hydrolyse nach der Methylacetatmethode von Shields bei v_{32} für:

p-Nitrophenolnatrium: 0.28 %, *o*-Nitrophenolnatrium: 0.26 %.

Mehr als »Willkür« ist es aber, wenn Hr. H. Kauffmann, der die chinoide Natur der labilen *chromo*-Nitrophenoläther zugibt, und sogar als Stütze seiner Theorie betrachten will, dennoch die analoge chinoide Formel der farbigen Salze verwirft, obgleich sie physikalisch durch die Körperfärbung und chemisch durch die Alkylierung:



begründet ist. Noch willkürlicher ist es, die chinoide Salzformel durch die ganz in der Luft stehende »Partialvalenzformel« $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{NO}_2 \end{array}$ zu ersetzen; denn letztere führt entweder für die analogen farbigen Äther zu der analogen Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array}$ und damit zu einer »Partialvalenzisomerie« zwischen farbigen und farblosen Nitrophenoläthern, oder sie verzichtet überhaupt auf eine plausible Erklärung, wie und warum aus den farbigen Salzen die farbigen Äther durch Alkylierung entstehen.

Auf meine übrigen, aus der Umlagerungstheorie sich aufs einfachste ergebenden Erklärungen, z. B. auf die Deutung der schwach, aber veränderlich-farbigen freien Nitrophenole als bewegliche Gleichgewichte der Wasserstoffverbindungen, deren Tautomerie von mir durch die Existenz zweier isomerer Alkylverbindungen nachgewiesen worden ist, will Hr. Kauffmann — leider — nicht eingehen, obgleich diese Tatsachen durch die Auxochrom-Theorie sich nur ganz gezwungen und kompliziert darstellen lassen. Er behandelt dafür um so ausführlicher die nach seiner Ansicht »kritischen Kernpunkte der Streitfrage« im Sinne seiner Theorie, nämlich die von ihm festgestellte, an sich auch sehr bemerkenswerte Tatsache, daß gewisse, nach den bis-

herigen Untersuchungen für konstitutiv unveränderlich zu haltende Nitrophenoläther unter gewissen Bedingungen farbig sind. Er erblickt hierin einen wichtigen Beweis für seine Auxochrom-Theorie und einen Gegenbeweis gegen meine Umlagerungs-Theorie. Tatsächlich führen aber die Versuche des Hrn. Dr. Gorke am Nitrohydrochinonäther zu dem umgekehrten Resultat, daß der wahre Nitroäther farblos, der gelbe Äther also chemisch verändert und das Auftreten der Körperfärbung demnach auch hier chemischen Ursprungs ist.

Der gelbe Äther, der seine Farbe mit dem Lösungsmittel so stark verändert, daß wäßrige und alkoholische Lösungen intensiv gelb, Ligroinlösungen dagegen farblos erscheinen, »zeigt (nach Kauffmann, l. c. S. 4241) seine natürlichen Eigenschaften in dissoziierenden Medien am deutlichsten, so daß in den gelben Lösungen die Farbe des wahren Nitroäthers zutage tritt«, in den indifferenten (nach Kauffmann assoziierend wirkenden) Medien soll er sich in einem »Zwangszustande« befinden. Abgesehen davon, daß alle Eigenschaften »natürlich« sind, daß auch in farblosen Lösungen ein »wahrer Äther« gelöst sein muß, und daß die Ursache und Natur dieses »Zwangszustandes« von Kauffmann ganz unerörtert bleibt, setzt er sich damit zunächst in Widerspruch mit der allgemein anerkannten und wohlbegründeten Auffassung, daß gerade dissoziierend wirkende Medien den gelösten Stoff am stärksten (durch Bildung von Additionsprodukten, Dissoziationsprodukten und Umlagerungsprodukten) verändern, so daß schon danach Kauffmanns Auffassung unannehmbar erscheinen muß. Allein das merkwürdigste ist: durch die obigen unbewiesenen und unwahrscheinlichen Behauptungen wird der »wahre Kernpunkt der Streitfrage« verschleiert; die fundamental wichtige Frage nach der Natur des in den farblosen Lösungen enthaltenen farblosen Stoffs wird von Hrn. Kauffmann nicht einmal aufgeworfen, geschweige denn zu beantworten gesucht. Sie steht freilich schon von vornherein in einem unlösbaren Widerspruch mit Kauffmanns Behauptung, daß der wahre Nitroäther gelb sei. Tatsächlich wird diese Frage in folgendem gerade umgekehrt erledigt. Der wahre Nitrohydrochinonäther ist praktisch farblos und in den farblosen Lösungen der indifferentesten Medien als solcher (also nicht in einem »Zwangszustande«) enthalten. Daraus folgt zunächst weiter: Die Annahme Kauffmanns, daß der wahre Nitrohydrochinonäther gelb sei, ist nicht richtig — wobei die Diskussion über die Natur dieses gelben Stoffs zunächst zurückgestellt werden kann.

Die genaue physikochemische Experimentaluntersuchung befaßt sich zunächst mit der Ermittlung der Molekulargröße des Äthers in den fast farblosen und den intensiv farbigen Lösungen; so-

dann mit einem möglichst quantitativen optischen Vergleich der Farbintensität und der Molekularrefraktion dieser Lösungen, um aus beiden Eigenschaften den »normalen« Zustand des Nitroäthers zu ermitteln und H. Kauffmanns »Zwangszustand« aufzuklären. Für alle diese Versuche war ein völlig, namentlich auch »optisch« reiner Äther erforderlich. Optisch reiner Nitrohydrochinonäther wird selbst durch die von H. Kauffmann als Kriterium der Reinheit empfohlene »Phenolprobe« noch nicht genügend scharf charakterisiert. Selbst nach Kauffmann zeigt die Phenolprobe nur etwa 0.1% Verunreinigungen an. Die Farbe vieler Stoffe wird aber sicher durch noch viel geringere Mengen färbender Verunreinigungen beeinflusst; so wird z. B. das praktisch farblose Trinitrophenol bereits durch etwa 0.001% Wasser oder Ammoniak intensiv gelb »gefärbt«. Bei an sich gelben Stoffen oder gelben Lösungen werden natürlich selbst noch stärkere Verunreinigungen vom unbewaffneten Auge nicht wahrgenommen. So waren Präparate von Hydrochinondimethyläther, die Kauffmanns Phenolprobe völlig genügten, zufolge der quantitativen optischen Analyse dennoch häufig noch unrein und wohl durch Spuren von Dinitrohydrochinondimethyläther verunreinigt.

Die später folgenden quantitativen Bestimmungen der Farbintensitäten von Lösungen des Nitroäthers führten zu folgender Skala, die mit den Flüssigkeiten beginnt, welche die intensivsten Lösungen erzeugen und mit den (fast) farblos lösenden schließt:

Schwefelsäure — Wasser — Methylalkohol und andere gesättigte Alkohole — Äther — Benzol — Paraxylyl — Essigester — höher molekulare Fettsäureester — Hexan, wobei nur einige später zu behandelnde Lösungsmittel hier ausgelassen sind.

Die folgenden Bestimmungen wurden natürlich, soweit möglich, mit zwei der divergentesten (intensiv und kaum gelben) Lösungen vorgenommen, wobei nur die gelbe Lösung in Schwefelsäure aus bekannten Gründen und die in Wasser wegen zu starker Verdünnung bisweilen ausgeschieden werden mußten. Von den praktisch farblosen Lösungen waren Hexanlösungen trotz ihrer geringen Konzentration meist noch zu verwenden; nur für die Bestimmungen der Molekularrefraktion mußten sie durch die konzentriert herstellbaren Lösungen in Fettsäureestern ersetzt werden.

I. Molekulargewichtsbestimmungen

waren deshalb erforderlich, weil nach Kauffmann die farblos lösenden Medien »assoziiierend« wirken sollen; danach scheint H. Kauffmann anzunehmen, daß in solchen Lösungen ein polymerer Äther vorhanden

sei. Die folgenden Versuche haben jedoch ergeben, daß die praktisch farblosen Lösungen monomolekularen Äther enthalten.

Molekulargewichtsbestimmungen in Hexan sind bisher noch nicht ausgeführt worden. Wegen der geringen spezifischen Wärme des Kohlenwasserstoffs ist zur Erzielung guter Resultate folgendes unerlässlich: Aus käuflichem Hexan (Kahlbaum) wird sehr langsam (in 3—4 Stunden) durch einen hohen Fraktionieraufsatz etwa $\frac{1}{10}$ des Vorlaufs entfernt, und aus dem Rest in üblicher Weise die Fraktion vom Sdp. 68° isoliert. Das Siedegefaß ist mit einem hohen Porzellanmantel zu umkleiden, mit einem Kühler von doppeltnormaler Länge zu verbinden, und stark mit Platintetraedern anzufüllen; bei den Bestimmungen soll die Flüssigkeit sehr stark kochen.

Die latente Verdampfungswärme des Hexans ist von Mabery und Goldstein¹⁾ bei 60° zu 79.4 bestimmt worden. Daraus ergibt sich nach der bekannten Formel van't Hoff's die molekulare Siedeerhöhung $K = 29.6$; die empirische Bestimmung der Konstanten gab die folgenden etwas kleineren Werte. Da dieselben mit steigender Konzentration zwar schwach, aber ganz regelmäßig sinken, wurden nicht die Mittelwerte genommen, sondern es wurde durch Extrapolation auf sehr verdünnte Lösungen gesetzt $K = 28.0$. Mit diesem Werte sind die Mol.-Gewichte der letzten Spalte berechnet worden.

Benzil, Mol.-Gew. = 210,

dreimal aus Alkohol und einmal aus Hexan umkrystallisiert.

g Hexan	g Substanz	Δ	Konstante	M ber. mit $K = 28.0$
28.11	0.2194	0.105	28.3	209
28.11	0.4896	0.222	26.8	221
28.11	0.6955	0.300	25.5	233.

Diphenylamin, Mol.-Gew. 169.1,

wiederholt aus gereinigtem Benzin umkrystallisiert.

32.12	0.1936	0.093	26.1	181
32.12	0.4090	0.193	25.6	185
32.12	0.6425	0.283	23.9	198
32.12	1.0500	0.432	22.8	210.

Daß gewöhnliche Nitrophenoläther in farbloser Hexanlösung normal, also in keinem »Zwangszustand« gelöst sind, zeigt das Verhalten der farblosen Lösung von

p-Nitro-anisol, Mol.-Gew. = 153.

Hexan	g Substanz	Δ	Mol.-Gew. gef.
29.8	0.8145	0.452°	170
29.8	1.3888	0.746°	175.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 28, 66 [1902].

Nunmehr folgt das eigentliche Versuchsobjekt:

Nitro-hydrochinondimethyläther, Mol.-Gew. = 183.

Hexan	g Substanz	λ	Mol.-Gew. gef.
27.42	0.3019	0.151°	202
27.42	0.5692	0.271°	214
27.42	0.9783	0.415°	246.

Die verdünnteste Lösung erschien farblos, die konzentrierteste schwach, aber deutlich gelb; beim Abkühlen krystallisierte die Hauptmenge aus. Alle diese Lösungen enthalten nach den obigen Versuchen fast nur monomolekularen Äther, und zwar, da sie weder übersättigt noch metastabil, sondern völlig normal sind, auch nicht in einem »Zwangszustand«. Ebenso wenig wirkt das Lösungsmittel, das den Zwangszustand hervorrufen soll, wie Kauffmann meint, assoziierend. Im Gegenteil werden die Lösungen mit steigender Menge des Lösungsmittels sowohl ebullioskopisch als auch optisch immer normaler (farbloser). Somit ist in sehr verdünnten Lösungen ausschließlich farbloser monomolekularer Äther vorhanden. So zeigt auch das zwar geringe, aber überall regelmäßige Wachstum der Molekulargewichte aller untersuchten Stoffe in Hexanlösung, daß überhaupt nicht zwischen assoziierenden und dissoziierenden Medien unterschieden werden darf. Vielmehr wirken alle Lösungsmittel dissoziierend; die nach Kauffmanns Ansicht assoziierend wirkenden Medien wirken nur, entsprechend ihrer größeren chemischen Indifferenz, in geringerem Grade, als die speziell als dissoziierend bezeichneten oder gar als die ionisierenden Medien. Nur deshalb sind in Lösungen indifferenter Medien bei größerer Konzentration noch teilweise assoziierte Molekeln der im festen Zustand noch stärker assoziierten Stoffe enthalten. Für den Nitrohydrochinonäther im speziellen weisen die obigen Bestimmungen sogar entschieden darauf hin, daß die »gelbe Modifikation« nicht monomolekular, sondern dimolekular, also assoziiert ist, da eben mit steigender Konzentration und steigendem Molekulargewicht die Lösung erst schwach und dann immer deutlicher gelb wird.

Wenn daher nach Kauffmann (l. c., S. 4240) die Abscheidung des gelben festen Äthers aus seiner farblosen Ligroinlösung einen »Widerspruch mit Hautzsch' Theorie« bilden soll, so ist auch diese weder verständliche noch begründete Behauptung nicht richtig. Es ist einfach so: der schon in konzentrierten Lösungen partiell assoziierte Ester scheidet sich aus übersättigter Lösung ebenfalls assoziiert und danach gelb aus.

Von den intensiv gelben Lösungen des Nitrohydrochinonäthers steht zwar die wäßrige (nächst der Schwefelsäure) an der Spitze; sie ist indes bei der Schwerlöslichkeit des Äthers nur etwa $1/1000$ -normal

zu erhalten und daher für Molekulargewichtsbestimmungen nicht brauchbar. Somit wurde als Repräsentant der gelben Lösungen untersucht:

Nitro-hydrochinondimethyläther in Methylalkohol ($K = 8.4$)¹⁾.

Methylalkohol	Substanz	λ	Mol.-Gew. gef.
38.24	0.9140	0.110°	182
	1.2231	0.145°	185
	1.5440	0.181°	187
	1.8240	0.212°	187

Diese intensiv gelbe Lösung enthält also gleich der farblosen monomolekularen Äther. Jedoch wächst das Molekulargewicht hier nicht, wie in Hexanlösungen, mit der Konzentration. Dies ist zweifellos so zu deuten, daß in den gelben Lösungen gelbe Assoziationsprodukte des monomolekularen Nitroäthers vorhanden sind, die seinem gelben »Auto-Assoziationsprodukte« (d. i. dem dimolekularen oder polymolekularen gelben Äther) zu vergleichen sind. Da nun ferner in den gelben Lösungen der an den Nitroäther addierte Stoff, d. i. das Lösungsmittel, stets in sehr großem Überschuß vorhanden ist, muß das Molekulargewicht in den gelben Lösungen unabhängig von der Konzentration konstant bleiben, während es sich in Hexanlösungen mit Änderung der Konzentration verändern muß und auch tatsächlich verändert.

Die Leitfähigkeitsversuche ergaben nur das erwähnenswerte Resultat, daß die gelben Lösungen sich elektrisch neutral bzw. wie solche von Nichtelektrolyten verhalten. So ist die Leitfähigkeit von Nitrohydrochinonäther, sowie die von *p*-Nitroanisol in Wasser und Methylalkohol äußerst gering, und in Ameisensäure negativ — was übrigens auch für andere indifferente Stoffe, wie *p*-Dichlorbenzol und Naphthalin, gefunden wurde.

Wichtigere Resultate ergaben dagegen die

II. Optische Untersuchungen der Lösungen des Nitro-hydrochinonäthers.

A. Colorimetrische Messungen der Farbintensität erfolgten durch Bestimmung der Extinktionskoeffizienten mittels des Martens-Grünbaumschen Spektralphotometers. Als Lichtquelle diente eine Quecksilber-Bogenlampe von Schott u. Gen., von der ausschließlich die blaue Linie $\lambda = 436$ zu den unten folgenden Vergleichsmessungen benutzt wurde; das grüne Licht der Linie $\lambda = 415$ wird nur von der am stärksten farbigen Lösung in Schwefelsäure ab-

¹⁾ H. Jones, Ztschr. physikal. Chem. 55, 283.

sorbiert; das violette Licht von $\lambda = 405$ ist so schwach, daß damit nur die fast farblosen Benzol- oder Hexanlösungen untersucht werden konnten. Zudem ist der Extinktionskoeffizient für diese Lösungen im Violett viermal so groß, als im Blau, was für Messungen ebenfalls höchst ungünstig ist, da man die zu untersuchenden Schichtdicken nicht beliebig verkleinern kann. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Messungen sind stets die Werte je zweier, von einander unabhängiger Versuchsreihen mit Präparaten von verschiedener Herstellung und mit frisch getrockneten und destillierten Lösungsmitteln. Da der Nitroäther etwas flüchtig ist, wurde nie ein bereits benutztes Lösungsmittel zum zweiten Male verwendet.

Spezielle Versuche ergaben folgendes:

Das Beersche Gesetz ist für die intensiv gelben Methylalkohol-Lösungen des Nitroäthers innerhalb aller mit dem Spektralphotometer genügend genau untersuchbaren Konzentrationsgebiete (von 0.02—0.0001) giltig. Gefunden wurde nämlich:

$$\frac{e}{c} \text{ für } n_{/50} - n_{/2000}\text{-Lösungen: } 46.1 - 46.7.$$

Die Differenz von 0.6 Einheiten = ca. 1.3% liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Bei noch verdünnteren Lösungen des Nitroäthers wurden die Versuchsfehler zu groß.

Für die sehr schwach farbigen Äthylacetat-Lösungen scheint dagegen das Beersche Gesetz nicht zu gelten. Denn gefunden wurde bereits innerhalb eines sehr engen Konzentrationsgebietes, das sich wegen der geringen Farbintensität dieser Lösungen nicht erweitern ließ:

$$\frac{e}{c} \text{ für } n_{/10} - n_{/100}\text{-Lösungen: } 4.34 - 4.01.$$

Die Farbintensität nimmt hier also mit zunehmender Verdünnung beträchtlich, um ca. 8%, ab. Diese Abweichung von Beers Gesetz dürfte wohl darauf beruhen, daß der an sich farblose Nitroäther durch Bildung von Doppelmolekeln gelb wird, um so mehr, als dasselbe bereits aus den Molekulargewichtsbestimmungen in Hexan geschlossen werden konnte.

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Farbintensität wurde das Spektralphotometer mit einer besonders konstruierten Heizvorrichtung versehen. Die Meßröhren wurden in einem kleinen Metallkasten von fließendem Wasser umspült, das aus einem Reservoir von konstanter Temperatur einströmte und in dasselbe wieder zurückging. Die Temperatur im Metallkasten wurde durch ein zwischen den zwei Vergleichsröhren eingesetztes Thermometer bestimmt. Hierbei mußten jedoch die Verschraubungen der Röhren nicht wie üblich durch Kitt, sondern metallisch verbunden werden, da sich der Kitt in der Wärme z. T. löst und so die Flüssigkeiten verunreinigt.

Nach den folgenden Bestimmungen ist der Einfluß der Temperatur, wenigstens innerhalb 40°, wenn überhaupt vorhanden, so doch sicher kleiner als die Versuchsfehler, und zwar sowohl für die stark gelben als auch für die fast farblosen Lösungen des Nitroäthers.

$$\frac{e}{c} \text{ für } n_{100}\text{-Methylalkohol-Lösung bei } 15^\circ = 4.61, \text{ bei } 55^\circ = 45.9.$$

$$\frac{e}{c} > n_{10}\text{-Äthylacetat-Lösung bei } 15^\circ = 4.3, \text{ bei } 55^\circ = 4.2.$$

Nunmehr folgen tabellarisch die Ergebnisse der systematischen Untersuchung von Nitrohydrochinonäther in 9 verschiedenen Lösungsmitteln, und zwar angeordnet nach sinkenden Extinktionskoeffizienten. Letztere sind in der Spalte 3 durch Division mit der Konzentration unabhängig von derselben gemacht worden und stellen die gut stimmenden Mittelwerte aus zwei Einzelversuchen dar. Spalte 4 enthält die Dielektrizitätskonstanten der reinen Lösungsmittel nach Drude¹⁾, Spalte 5 den Quotienten aus den Werten der beiden vorangehenden Spalten. Speziell zu bemerken ist noch folgendes: die Lösung in Schwefelsäure bezieht sich auf etwa 96-prozentige, also nicht auf annähernd absolute Säure, da der Nitroäther nur aus ersterer — wenigstens etwa nach ¼ Stunde und bei niederer Temperatur — unverändert durch Wasser gefällt, dagegen von 100-prozentiger Säure sofort zersetzt wird. In Hexan und Buttersäurepropylester sind die Extinktionskoeffizienten sehr klein und die absoluten Werte deshalb weniger genau, so daß die Differenz von 0.1 zugunsten der Hexanlösung ins Gebiet der Versuchsfehler fällt. Deshalb ist in der Tabelle das Hexan als das vermutlich doch indifferenteste Medium an den Schluß gestellt worden.

Tabelle I.

Nitro-hydrochinondimethyläther.
Temperatur 20°, nur bei H₂O 25° und bei Hexan 35°.

Lösungsmittel	Mol. Konzentr.	Extinktionskoeff. $\frac{s}{c}$		Dielektrizitätskonstante	$\frac{e}{c}$: DE
		Einzelwerte	Mittelwerte		
H ₂ SO ₄	0.001	1042—1069	1060	> 90	< 11
H ₂ O	0.001	418— 421	420	82	5.5
H ₂ O + 50% Äthylalk.	0.01	180— 187	183	52	3.5
Methylalkohol	0.01	46.0—46.9	46.5	32	1.4
Äthylalkohol	0.01	32.5—34.7	33.3	21	1.5
Äthylacetat	0.05	4.3— 4.0	4.2	5.8	0.8
Butters. Propyl	0.1	2.2— 2.2	2.2	ca. 3	ca. 0.7
Benzol	0.1	2.3— 2.3	2.3	2.6	1.1
Hexan	0.05	2.3— 2.4	2.3	1.9	1.2

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 23, 368 [1897

Die Unterschiede der Farbintensitäten sind außerordentlich groß. Obgleich die Hexanlösung absichtlich bei größerer Konzentration und deshalb auch etwas höherer Temperatur untersucht worden ist, damit die Extinktionskoeffizienten überhaupt noch bestimmt werden konnten, ist doch die Lösung in Methylalkohol rund 20-mal, die in Wasser 200-mal und die in Schwefelsäure fast 500-mal so intensiv gefärbt.

Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Mediums auf die Farbintensität ist nach Spalte 5 ganz unverkennbar; erwartungsgemäß bringen die stärkst dissozzierenden Medien auch die intensivste Farbe hervor. Ähnliches hat übrigens auch H. Kauffmann für Lösungen fluoreszierender und auch einiger farbiger Stoffe qualitativ nachgewiesen¹⁾. Dennoch gelten diese Beziehungen nicht uneingeschränkt; dies zeigt die folgende, ebenfalls nach sinkenden Extinktionskoeffizienten angeordnete

Tabelle II.

	Konzentration	$\frac{\epsilon}{c}$	$\frac{\epsilon}{c}$	D. E.	$\frac{\epsilon}{c}$	1
		Einzelwerte	Mittelwerte		c	DE
Allylalkohol . . .	0.01	111.0—113.5	112.2	20.8	5.4	
Chloroform . . .	0.1	39.0— 39.15	39.1	4.9	7.9	
Chlorbenzol . . .	0.1	9.7— 9.75	9.7	unbekannt	—	
Benzol	0.1	2.3— 2.3	2.3	2.26	1.1	

Fügt man hinzu, daß nach qualitativer Schätzung auch Amylenlösungen viel dunkler sind, als Benzollösungen, so steigern ungesättigte Äthylenkörper die Farbintensität viel stärker, als nach ihren Dielektrizitätskonstanten zu erwarten wäre. Noch auffallender, aber auch anscheinend noch unregelmäßiger, ist die Abweichung bei halogenierten Kohlenwasserstoffen: Chlorbenzol wirkt fast 4-mal so stark als Benzol, Chloroform gar fast 20-mal so stark als Hexan, trotzdem seine Dielektrizitätskonstante nur 2 $\frac{1}{2}$ -mal so groß ist. Dennoch handelt es sich hierbei nicht um eine spezielle Wirkung des Chlors, sondern des Gesamtmoleküls; denn schon nach qualitativen Vergleichen sind die Lösungen in Tetrachlormethan schwächer gelb als die in Trichlormethan. Noch dunkler sind nur Bromoformlösungen.

Der trotz dieser Abweichungen unverkennbare Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Farbintensität der Lösungsmittel nach Tabelle I ist für die Frage über die Farbe und Farbintensität von anderen aromatischen Nitroverbindungen von allgemeinerem Interesse. Denn ähnliches wie für den Nitrohydrochinonäther wird

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 50, 350; diese Berichte 37, 2941 [1904].

Untersuchungen noch nicht vor. J. Brühl hat allerdings zwei wichtige Tatsachen festgestellt: Erstens die Unveränderlichkeit der Molekularrefraktion bei wechselnder Konzentration innerhalb ein und desselben Lösungsmittels, und zweitens die Veränderlichkeit der Refraktion mit dem Lösungsmittel für ein und denselben Stoff, weshalb verschiedene Stoffe nur in gleichen Lösungsmitteln verglichen werden dürfen. Um optische Einwirkungen der Lösungsmittel auszuschließen, haben wir nur Lösungen in Medien von nahezu gleichen Brechungsexponenten und Dispersionen untersucht; da ferner die Wirkungen von möglichst stark dissozzierenden Medien mit den von möglichst indifferenten auf die Molekularrefraktion des gelösten Stoffes verglichen werden sollten, wurde von ersteren Methylalkohol und bisweilen, als noch besseres Lösungsmittel, Aceton gewählt; von den letzteren kam fast überall nur Chloroform in Betracht, weil sich die Nitrophenoläther in dem noch indifferenten Hexan zu wenig lösen. Manchmal konnte auch Isobutylbutyrat verwendet werden. Daß diese Medien den erforderlichen Bedingungen annähernd entsprechen, zeigt die folgende Zusammenstellung:

Methylalkohol, Brechungsexponent für D 1.330, Dispersion $\frac{F-C}{D}$	40
Aceton, » » » » 1.364	» » 48
Chloroform, » » » » 1.446	» » 61
Isobutylbutyrat, » » » » 1.401	» » 49
Hexan, » » » » 1.375	» » 47

Obleich das Chloroform aus der Reihe etwas herausfällt, so sind die in dieser Lösung erhaltenen Werte doch optisch nicht merklich beeinflußt, also für den Vergleich brauchbar, weil sie mit den für manche Stoffe bestimmaren Werten in Isobutylbutyrat fast zusammenfallen.

Als Vergleichsobjekte wurden zuerst Phenoläther und Nitrobenzol, dann die Nitrophenoläther und auch einige freie Nitrophenole untersucht. Zur Berechnung der Molekularrefraktionen dienten die Werte der Atomrefraktionen nach dem Lehrbuche von Nernst; für die Nitrogruppe wurde der von J. Brühl am Nitrobenzol ermittelte Wert = 7.30 eingesetzt. Alle Bestimmungen gelten für 20°. In der folgenden Tabelle sind der Raumersparnis wegen die einzelnen Ablesungen weggelassen und nur die Resultate der Berechnungen angeführt. Die letzte Spalte enthält unter Δ die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Werten der Molekularrefraktion. Dieselben sind stets positiv und ändern sich überall in demselben Sinne mit der Natur des Lösungsmittels.

Anisol. Mol.-Refr. 32.72.

Lösungsmittel	Konzentration	Gef. Mol.-Refr.	Δ
Chloroform . .	11.43 %	32.86	+ 0.14
Aceton . . .	8.98 »	32.12	+ 0.40
Methylalkohol .	5.75 »	33.28	} + 0.48
» . . .	9.88 »	33.23	
» . . .	10.99 »	33.09	

Phenetol. Mol.-Refr. 37.32.

Chloroform . .	6.97 %	37.71	+ 0.39
Aceton . . .	14.28 »	37.81	+ 0.40
Methylalkohol .	10.60 »	38.03	+ 0.71

Hydrochinondimethyläther. Mol.-Refr. 39.01.

Chloroform . .	7.06 %	39.50	} + 0.35
» . . .	7.32 »	39.21	
Methylalkohol .	5.54 »	40.15	} + 1.15
» . . .	8.53 »	40.14	

Nitro-benzol. Mol.-Refr. 32.68.

Chloroform . .	7.42 %	32.81	+ 0.13
Aceton . . .	11.58 »	33.67	+ 0.99
Methylalkohol .	7.05 «	33.55	} + 0.74
» . . .	12.77 »	33.29	

Phenoläther und Nitrobenzol besitzen also in Chloroformlösung fast die normale, in Aceton und Methylalkohol aber eine merklich größere Molekularrefraction. Bei den nun folgenden Nitrophenolderivaten sind zwar die absoluten Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Werten stets viel größer, aber nur deshalb, weil in ihnen nach J. Brühl die Nitrogruppe höhere Gruppenrefractionen besitzt, als im Nitrobenzol; würden jene statt dieser zur Berechnung der Molekularrefraction verwendet werden, so würden auch die absoluten Differenzen kleiner werden. Für die vorliegende Frage ist es aber allein wichtig, daß die relativen Differenzen auch hier stets positiv und in Chloroform am geringsten, in den beiden anderen Medien am größten sind.

p-Nitro-anisol. Mol.-Ref. 38.97.

Lösungsmittel	Konzentration	Gef. Mol.-Refr.	Δ
Chloroform . .	5.71 %	41.61	} + 2.68
» . . .	15.16 »	41.69	
Aceton . . .	8.10 »	42.14	} + 3.27
» . . .	8.85 »	42.32	
» . . .	11.42 »	42.27	
Methylalkohol .	5.20 »	42.63	} + 3.60
» . . .	7.55 »	42.60	
» . . .	8.69 »	42.59	
» . . .	12.83 »	42.46	

p-Nitro-phenetol. Mol.-Refr. 43.57.

Lösungsmittel	Konzentration	Gef. Mol.-Refr.	Δ
Chloroform . .	4.95 %	46.61	} + 2.99
» . . .	13.93 »	46.55	
» . . .	21.07 »	46.52	
Aceton	9.79 »	47.12	} + 3.61
»	10.89 »	47.24	
Methylalkohol .	6.67 »	47.50	+ 3.93

p-Nitro-phenol. Mol.-Refr. 34.20.

Isobutylbutyrat	11.26 %	36.99	+ 2.79
Aceton	4.87 »	37.80	} + 3.70
»	10.41 »	38.00	
Methylalkohol .	5.63 »	37.97	} + 3.84
»	9.19 »	38.11	

o-Nitro-phenol. Mol.-Refr. 34.20.

Chloroform . .	6.28 %	36.20	} + 1.89
»	7.93 »	35.98	
»	16.18 »	36.09	
Aceton	5.37 »	36.91	} + 2.62
»	17.47 »	36.74	
Methylalkohol .	4.86 »	36.92	} + 2.69
»	6.75 »	36.85	

Nitro-hydrochinondimethyläther. Mol.-Refr. 45.25.

Chloroform . .	3.02 %	46.69	} + 1.45
»	5.41 »	46.71	
Methylalkohol .	3.91 »	47.83	} + 2.42
»	4.18 »	47.50	

Aus diesen Versuchen folgt also: Für alle in Betracht kommenden Stoffe ist die Molekularrefraktion in schwach dissoziierenden (nach H. Kauffmann assoziierenden) Medien kaum, aber in stärker dissoziierenden Medien stets erheblich größer als die berechnete bzw. als die für die ungelösten Stoffe direkt gefundene.

Daraus folgt wieder: Hrn. Kauffmanns Behauptung, daß Stoffe in assoziierenden Medien in einem »Zwangszustande«, dagegen in dissoziierenden Medien im »natürlichen« Zustande gelöst seien, ist in Widerspruch mit dem optischen Verhalten. Auch hier ist wieder das Umgekehrte richtig: Je stärker dissoziierend die Medien wirken, um so stärker verändern sie auch die Natur der gelösten Stoffe.

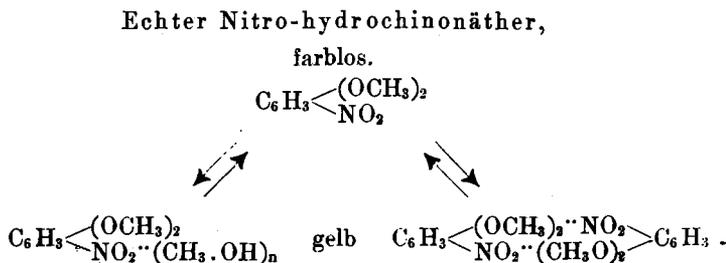
Zusammenfassung. Nitrohydrochinonäther stellt im allgemeinen ein Gleichgewicht zweier »Zustände«, und zwar einer farblosen und einer gelben »Modifikation« dar. Das Lösungs-gleichgewicht verschiebt sich um so mehr zu gunsten der farblosen Form, je verdünnter die

Lösung und je indifferenten das Lösungsmittel ist, so daß verdünnte Hexanlösungen praktisch farblos sind; mit steigender Konzentration und steigender Tendenz des Lösungsmittels zur Bildung von Additionsprodukten tritt die gelbe Form in den Vordergrund.

Die Natur der farblosen »Modifikation« ist eindeutig; sie ist der echte monomolekulare Nitro-hydrochinonäther.

Die Natur der gelben Form ist mehrdeutig. Daß die Körperfarbe durch rein physikalische Veränderung, also durch Verlangsamung der Schwingungen des Moleküls, erzeugt sei, ist ebenso wenig annehmbar wie die Auffassung der gelben Form als ein »Strukturisomeres« oder als ein »Bindungsisomeres«. Denn obgleich es sich bei der farbigen Form nach H. Kauffmann (l. c., S. 4241) angeblich »in erster Linie nur um Verschiebungen im Zustande des Benzolringes handeln kann«, kann der Benzolring tatsächlich nur eine untergeordnete Rolle spielen, da auch farblose aliphatische Nitrokörper, wie Nitromalonsäureester, unter ähnlichen Bedingungen (durch Wasser, Alkohol usw.) farbig werden. Die Begünstigung der gelben Form durch solche Lösungsmittel, die mit dem gelösten Stoff leicht Additionsprodukte bilden, weist entschieden auf ihre Auffassung als lockere Molekularadditionsprodukte hin, die durch Verbindung der nach J. Brühls neuester Untersuchung¹⁾ ungesättigten Nitrogruppe mit dem Lösungsmittel entstehen. Der flüssige und feste Nitrohydrochinonäther ist sicher eine flüssige bzw. feste Lösung beider Formen. Alsdann tritt die Nitrogruppe des einen Moleküls, ganz ähnlich wie mit Methylalkohol, auch mit dem Methylalkoholrest eines zweiten Moleküls zusammen, so daß die gelbe Form dimolekular wird. Dies wird durch das Verhalten der Hexanlösung erwiesen; in diesem sehr schwach dissoziierenden Medium nehmen mit Zunahme der Konzentration gleichzeitig das Molekulargewicht und die Farbe zu.

Diese Tatsachen lassen sich annäherungsweise formell, aber natürlich nicht strukturell, veranschaulichen wie folgt:



¹⁾ Diese Berichte 40, 878 [1907].

Freier (fester oder flüssiger) Nitrohydrochinonäther ist also ein Gleichgewicht von farblosem, monomolekularem, echtem Nitroäther und gelbem, dimolekularem Äther; Lösungen des Nitroäthers sind Gleichgewichte von unverändertem echtem Äther mit gelben Nitro-Additionsprodukten, deren Lage sich im allgemeinen mit zunehmender dissoziierender Kraft der Lösungsmittel immer stärker zugunsten dieser Additionsprodukte verschiebt.

Hiernach sind auch die kürzlich von H. Kauffmann am Diäthoxybenzaldehyd beobachteten Erscheinungen¹⁾, da sie denen des Nitrohydrochinonäthers völlig analog sind, sicher ebenfalls nicht im Sinne seiner Auxochromtheorie, sondern ganz wie oben zu deuten. Diese Verbindung $\text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ (1.4), ist dem Nitrohydrochinonäther $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ (1.4) insofern vergleichbar, als sie die Aldehydgruppe an Stelle der Nitrogruppe enthält; sie wird ebenfalls von indifferenten Medien farblos, von aktiveren farbig gelöst, also in jenen als normales Benzolderivat, in letzteren als partiell veränderte *chromo*-Form enthalten sein. Hrn. Kauffmanns »exakter Beweis, daß durch den Eintritt der beiden *para*-ständigen Methoxyle der Benzaldehyd Farbe gewinnt«, wobei »die Methoxyle als Auxochrome tätig sind« (diese Berichte 40, 845 [1907]) ist also hinfällig. Denn echter Dimethoxybenzaldehyd und echtes »Dimethoxynitrobenzol« sind farblos. Die Methoxyle sind in beiden Fällen überhaupt nicht, wie Hr. Kauffmann in seinem »Verteilungssatz der Auxochrome«²⁾ weiter ausführen zu können glaubt, an sich Auxochrome; denn sie erzeugen nicht direkt im normalen Einzelmolekül Farbe, sondern nur indirekt, indem sie unter gewissen Bedingungen in lockere Verbindung mit der ungesättigten Nitrogruppe (und wohl auch mit der ungesättigten Aldehydgruppe) treten und so die gelben Formen erzeugen. Und da diese weit mehr durch das extramolekular assoziierend wirkende Lösungsmittel als durch das intramolekular vorhandene Methoxyl und andere sogenannte »auxochrome« Gruppen erzeugt werden, so könnten eigentlich derartige Lösungsmittel wie Methylalkohol in bezug auf solche Nitrokörper mindestens mit gleichem Recht »auxochrom« genannt werden, wie die sogenannten auxochromen Substituenten im Benzolrest.

Meine nach Hrn. H. Kauffmann »durchbrochene« Ansicht von der Farblosigkeit aller echten Nitrophenoläther bleibt also völlig bestehen; denn die gelbe Farbe kommt nicht den unveränderten monomolekularen Nitroäthern zu. »Die Fingerzeige, welche die Auxochromtheorie in überreichlichem Maße bietet« (diese Berichte 39, 4238 [1906]), d. i. angeblich nach H. Kauffmann bieten soll, »um den Hantzschschen Behauptungen entgegenzutreten«, haben bei richtiger experimen-

¹⁾ Diese Berichte 40, 843 [1907].

²⁾ Diese Berichte 39, 2722 [1906].

teller Verfolgung »nicht neue vorzügliche Bestätigungen der Auxochromtheorie«, sondern vielmehr der chemischen Theorie der Körperfarbe ergeben.

Zum Schlusse ist es mir ein Bedürfnis, meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. H. Gorke, nicht nur für die experimentelle Ausführung der Versuche, sondern vor allem für seine selbständige Mitarbeiterschaft bei Ausführung dieser wie auch der folgenden Arbeit aufrichtig zu danken.

214. A. Hantzsch:

Über H. Kauffmanns Fluorescenz- und Auxochrom-Theorie.

(Eingegangen am 26. März 1907.)

Nach Hrn. Kauffmanns neuesten Publikationen¹⁾ sollen »die Beziehungen zwischen Luminescenzvermögen und chemischer Konstitution... einen neuen sicheren Weg zur Konstitutionsbestimmung eröffnen«, sodaß ich sie danach mit Unrecht bei meinen »Angriffen gegen die Auxochromtheorie stets völlig unberücksichtigt gelassen« haben soll²⁾. Da diese Beziehungen außerdem noch auf Grund unrichtiger Beobachtungen des Hrn. H. Kauffmann umgekehrt zu Angriffen gegen die chemische Theorie der Körperfarbe herangezogen werden, so bin ich genötigt, diese Tatsachen und ihre Deutung im Sinne von Kauffmanns Theorie zu beleuchten.

Um nur das Wichtigste aus Hrn. Kauffmanns früheren Arbeiten³⁾ herauszugreifen, so leuchtet Anilin in Tesla-Licht nicht, wohl aber Phenol; danach soll der Benzolring, obgleich er sich in beiden Stoffen chemisch sehr analog verhält, doch in verschiedenen Zuständen vorhanden sein. Benzol leuchtet nicht, wohl aber Diphenyl; in letzterem soll danach der Benzolring anders konstituiert sein als der andere. Dimethylanilin leuchtet viel stärker als Anilin; das Methyl in der Dimethylamino-gruppe bewirkt danach eine viel kräftigere Luminescenz als der Wasserstoff der Aminogruppe. Die *para*-Halogenderivate des stark

¹⁾ Diese Berichte **40**, 838, 843 [1907].

²⁾ Diese »Angriffe« richten sich übrigens keineswegs gegen die Annahme von Auxochromen, sondern nur gegen H. Kauffmanns Ausgestaltung der sogenannten Auxochromtheorie und namentlich ihre Ausdehnung auf solche Stoffe, bei denen gleichzeitig mit der Farbe auch chemische Veränderungen eintreten.

³⁾ Diese Berichte **33**, 1725 [1900]; Sammlung chem. u. techn. Vorträge, Bd. IX [1904], XI [1906] u. a. O.