

- Gmelin, E., Tengstr. 5 II, München (durch H. Wieland und W. Dieckmann);  
 Fornau, Dr. A., Manteuffelstr. 11, Straßburg i. E. (durch G. Forel und P. Jacobson);  
 Reitter, Prof. Dr. Hans, Handelshochschule, Cöln a. Rh. (durch G. Schroeter und P. Jacobson);  
 Gigon, Dr. med. Alfred, Philippstr. 14, Berlin N.W. (durch E. Abderhalden und O. Diels).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und J. Troeger. Für 1900, Heft 6. Braunschweig 1907.  
 1906. Arndt, K. Technische Anwendungen der physikalischen Chemie. Berlin 1907.

Der Vorsitzende:  
 G. Kraemer.

Der Schriftführer:  
 C. Schotten.

## Mitteilungen.

### 298. P. Rohland: Über die Ionen- und chromophore Indicatorentheorie.

(Eingegangen am 27. März 1907.)

In einer Arbeit über »Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen«<sup>1)</sup> von A. Hantzsch findet sich eine Bemerkung über meine Abhandlung »Über einige neue Anwendungen der physikalisch-chemischen Theorien auf organische Vorgänge«<sup>2)</sup>, dahin lautend, daß ich mich ohne Berücksichtigung der Untersuchungen von A. Hantzsch über die Pseudosäuren gegen die auf dieser Basis von J. Stieglitz<sup>3)</sup> entwickelte Theorie der Indicatoren gewendet habe, was natürlich nach den von A. Hantzsch mitgeteilten Tatsachen evident mit »Unrecht« geschehen sei.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1090 [1906].

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 599 [1905].

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1112 [1905].

Hierzu möchte ich mir zu bemerken gestatten, daß auch diese Tatsachen keine Erfahrungstatsachen sind und sein können; diese intramolekularen Umlagerungen, auf welche die chromophore Indicatorentheorie die Farbänderungen bestimmter Stoffe, wie Phenolphthalein, Methylorange, Violursäure zurückgeführt, sind Hypothesen desselben Wahrscheinlichkeitsgrades, wie die Annahme der Ionenindicatorentheorie, nach der diese Stoffe, die an sich farblos sind, infolge Dissoziation gefärbte Ionen bilden können.

Tatsache ist nur, daß z. B. Phenolphthalein in saurer Lösung farblos, in schwach alkalischer rot, in sehr stark alkalischer farblos, in wiederum durch Wasser verdünnter Lösung rot gefärbt ist.

Da nicht allen Lesern der »Berichte« meine Abhandlung in der »Chem.-Ztg.« bekannt sein dürfte, so rekapituliere ich hier kurz die dort gemachten Einwendungen.

Zur Erklärung dieser Phänomene geht die chromophore Indicatorentheorie auf die komplizierte Konstitution dieser Verbindung zurück; nach dieser Hypothese beruht die Entfärbung auf einer intramolekularen Umlagerung, auf Bildung einer Lactongruppe  $C \left\langle \begin{array}{c} C_6H_4 \\ O \end{array} \right\rangle CO$ ; dabei gerät diese Theorie in Denkschwierigkeiten;

denn nach verschiedenen organischen Lehrbüchern wird als Ursache der Entfärbung die Sprengung des Lactonringes angesehen (!), und die Tatsache, daß auf Zusatz von Wasser die Rotfärbung wieder eintritt, dokumentiert genügend die Unzulänglichkeit dieser Theorie.

Die Ionenindicatorentheorie geht von einfacheren Annahmen aus und beseitigt diese logischen Schwierigkeiten; nach ihr ist die nicht dissoziierte Molekel des Phenolphthaleins farblos, das negative Ion rot gefärbt. Die Farbverflachung z. B. in Alkohol, die Entfärbung in konzentrierten Alkalien ist Folge eines Rückganges der Dissoziation, die Rotfärbung auf Wasserzusatz ihre Steigerung und Bildung des Ions in größerer Konzentration. Stütze dieser Annahme: alle löslichen Basen ergeben mit Phenolphthalein diese Rotfärbung!

Ähnliche Schwächen weist die chromophore Indicatorentheorie auch in bezug auf Methylorange auf; die Tatsachen, daß sich auf Zusatz von schwach dissoziierten Säuren kein Farbumschlag zeigt, und daß die wäßrige Lösung eine Mischfarbe besitzt, finden in der Stellung und Bindung der Atome einer Azoverbindung (N:N) und einer solchen vom Chinotypus als Ursachen der Farbänderung gelb-rot keine zureichende Erklärung. Denn die intramolekulare Umlagerung müßte darnach bei größerer Konzentration von Wasserstoffionen stattfinden, bei geringerer aber

unterbleiben, ferner in der Lösung zum Teil die Azoverbindung, zum Teil die Verbindung vom Chinontypus vorhanden sein. Es erhebt sich aber dann sofort die Frage, ob die teilweise Umwandlung durch das Auflösen in Wasser hervorgerufen wird, oder ob im festen Methylorange schon beide Stoffarten zugegen sind.

Die Ionenindicateurentheorie dagegen, nach der das Methylorange-Ion gelbe, die nicht dissoziierte Molekel rote Farbe bringt, erklärt die Mischfarbe aus der teilweisen Dissoziation, die Nichtrotfärbung bei geringer Wasserstoffkonzentration aus der Bildung von nur wenig nicht dissoziierten Molekeln.

Wenn darnach die Ionenhypothese, die den Vorzug hat, mit der sicheren Basis des Massenwirkungsgesetzes in Verbindung gebracht werden zu können, zur zureichenden Erklärung ausreicht, wozu noch die Annahme von Chromophoren, die doch nicht allen Tatsachen gerecht zu werden vermag! Daher erscheint eine Verkopplung der Ionen mit der chromophoren Indicateurentheorie als überflüssige Belastung der ersteren.

Technische Hochschule Stuttgart.

### 299. Paul Hoering: Über die Dibromide der Piperonyl-acrylsäure und ihres Äthylesters.

[VII. Mitteilung aus Dr. P. Hoerings Privatlaboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 18. April 1907.)

Im Anschluß an das Studium der reaktionsfähigen Dibromide von Propenylphenoläthern<sup>1)</sup> wurden die Dibromide der Piperonyl-acrylsäure,  $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH:CH.COOH}$ , und ihres Äthylesters in den Bereich der Untersuchung gezogen, um im Vergleich mit dem Isosafroidibromid den Einfluß festzustellen, den der Ersatz der endständigen Methylgruppe durch Carboxyl bzw. Carboxalkyl auf die Reaktionsfähigkeit der Bromatome ausübt. Dieselbe wird dadurch bedeutend gesteigert. Das Piperonylsäure-dibromid,  $(\text{CH}_2\text{O}_2\text{:})\text{C}_6\text{H}_3\text{.}\overset{\alpha}{\text{C}}\text{HBr.}\overset{\beta}{\text{C}}\text{HBr.COOH}$ , sowie dessen Ester reagieren leicht mit Alkohol unter Ersatz des  $\alpha$ -Bromatoms durch den Rest  $\text{.OC}_2\text{H}_5$ ; die Säure wird hierbei größeren Teils zugleich verestert. Mit wäßrigem Aceton tritt sehr leicht Reaktion ein; dieselbe verläuft jedoch abnorm. Schon bei Zimmertemperatur entwickelt hierbei das Säuredibromid die Schleimhäute äußerst heftig reizende Dämpfe von Brom-aceton, und

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 40, 1096 [1907].