

amin in alkalischer Lösung hervorgehende Tetrahydro-dioxy-terephthalester<sup>1)</sup>, sowie die nach Jeanrenaud<sup>2)</sup> aus Dioxy-terephthalsäureester auf ähnliche Weise entstandene freie Tetrahydro-dioxy-terephthalsäure,  $C_6H_6(OH)_2(COOH)_2$ , nicht wieder erhalten werden konnten.

Die vorliegende Arbeit ist im wesentlichen von Hrn. Dr. Robert Andrich vollendet worden, zum Teil unter Verwertung einiger schon von Dr. D. Roberts ausgeführter Versuche.

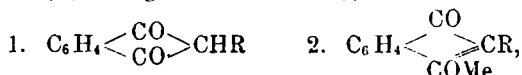
### 90. A. Hantzsch: Über chromoisomere Salze von Acetessigester-ähnlichen Phenol- und Enol-Derivaten.

(Eingegangen am 31. März 1915.)

Nach meinen bisherigen Untersuchungen bestehen chromoisomere Salze von Nitrophenolen und Azophenolen, sowie von Violursäuren und verwandten Oximidoketonen; nach der vorliegenden Arbeit bilden aber nicht nur derartige stickstoffhaltige, zum Teil ziemlich komplizierte Säuren bezw. Pseudosäuren, sondern auch einfachere, stickstofffreie Verbindungen, nämlich solche von Acetessigester-ähnlicher Struktur, chromoisomere Salze.

Die hier beobachteten Verhältnisse geben über die Ursache und das Wesen der Chromoisomerie von Metallsalzen besonders deutliche Auskunft. Am zweckmäßigsten wird hierbei von den Pseudosäuren, also den Ketoformen, ausgegangen.

Verbindungen von der symmetrischen Strukturformel  $R.CO.CH_2.CO.R$  geben niemals chromoisomere Enolsalze. Dies ist, da die offenen Verbindungen wie Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Malonsäureester u. a. wegen der Farblosigkeit ihrer Salze für die Untersuchung ausscheiden, von mir an den aus Indandionen (1.) sich ableitenden Oxindonsalzen (2.) nachgewiesen worden<sup>3)</sup>; diese Salze sind sämtlich



»monochrom«, und zwar je nach der Natur des Substituenten R entweder nur gelb oder nur rot.

Verbindungen von unsymmetrischer Struktur  $R_1.CO.CH_2.CO.R_2$ , also z. B. Acetessigester-ähnliche Stoffe  $R.CO.CH_2.COOR$ , geben

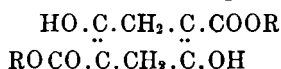
<sup>1)</sup> B. 20, 2801 [1887].

<sup>2)</sup> B. 22, 1280 [1889].

<sup>3)</sup> A. 392, 286 [1912].



Genau dementsprechend verhalten sich die Salze des »verdoppelten« und zugleich ringförmigen Acetessigesters, des Succinylo-bernsteinsäureesters, dessen Struktur als Dienol gemäß der Formel



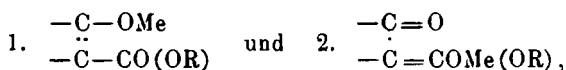
1. der vorangehenden Arbeit festgestellt worden ist. Er liefert erstens farblose und (allerdings nur indirekt nachweisbare) gelbe Monometallsalze, sowie zweitens gelbe und rote Dimetallsalze. Aber auch die Oxydationsprodukte des Succinyloesters, der *p*-Dioxyterephthalsäureester;  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOR})_2$ , und der Dioxychinon-dicarbonssäureester,  $\text{C}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{COOR})_2$ , liefern chromoisomere, gelbe und rote Dimetallsalze.

Alle diese Ester enthalten zwei namentlich bei der Salzbildung als Chromophor fungierende Gruppen  $(\text{HO})\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\cdot\text{CO}\cdot\text{OR}$ , die sich in die isomeren Gruppen  $:\text{CO}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{OH})\cdot\text{OR}$  umlagern können. Man hat danach in diesen chromoisomeren Salzen die beiden strukturisomeren Komplexe



anzunehmen. Erstere könnte man schlechthin als Enolsalze, letztere als Äthoxy-Enolsalze bezeichnen, da sie sämtlich die Gruppe  $:\text{COMe}(\text{OR})$  enthalten. Einfacher können aber die den Benzolderivaten zugehörigen Salze aus Dioxy-terephthalsäureestern unterschieden werden als:

benzoide oder Phenol-Salze      chinöide oder Enol-Salze



eine Unterscheidung, die wegen ihrer Allgemeinverständlichkeit auch auf die chromoisomeren Salze des den Dihydro-benzolderivaten zugehörigen Succinylo-bernsteinsters und des stets chinoiden Dioxychinon-dicarbonssäureesters übertragen werden möge.

Von diesen Isomeren sind die schwächer farbigen die Phenolsalze und die stärker absorbierenden die Enolsalze, was für die Dioxy-terephthalsäure-Derivate folgendermaßen nachgewiesen werden kann:

Nach den Ergebnissen der anschließenden Arbeit existieren schon die freien Dioxy-terephthalsäureester in zwei Chromoisomeren, einer farblosen und einer gelben Reihe. Die farblosen Ester sind wegen ihrer optischen Identität mit den echten Dimethoxy-terephthalsäureestern,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{COOR})_2$ , die wahren Dioxyester,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOR})_2$ , und die gelben Isomeren die chinoiden Enolester. Und da nun sowohl die wahren Phenole als auch die Enole wie Acetessigesters bei der Salzbildung ihre Absorption verstärken (worüber später eine genauere

Untersuchung folgen wird), so bildet der farblose Phenolester die gelben Salze, und der gelbe Enolester die roten Salze. Erstere sind also die Phenolsalze, letztere die Enolsalze.

Aus der Untersuchung der in allen Medien löslichen chromoisomeren Dioxy-terephthalsäureester folgt ferner, daß auch diese chromoisomeren Komplexe, wie in allen analogen Fällen, noch zu Valenzisomeren zu erweitern sind:



Hiernach unterscheiden sich die benzoiden und chinoiden Formen nur durch Allodesmie (Wechsel der Lage von einfachen und doppelten Bindungen) innerhalb eines beiden gemeinsamen Sechsrings, also nicht prinzipiell, sondern nur graduell; was dem geringen Unterschied der Farben (gelb und rot) entspricht.

Von jedem der oben erwähnten Dioxy-dicarbonensäureester könnten sich wegen des Vorhandenseins zweier chromophorer Komplexe drei verschiedene Salzreihen ableiten:

1. Dibenzoiden Salze von schwächster Absorption bezw. gelber Farbe.

2. Benzoid-chinoiden Salze von mittlerer Absorption bezw. oranger Farbe.

3. Dichinoiden Salze von stärkster Absorption bezw. roter Farbe.

Doch sind meist nur gelbe und rote Salze, und zwar fast stets in scharf gesonderten Formen, isoliert worden; nur bei den Salzen des Dioxy-chinon-dicarbonensäureesters finden sich auch Anzeichen der Existenz von orangen Formen.

Hervorzuheben ist noch Folgendes: Der Succinyl-bernsteinester ist bekanntlich kein Benzolderivat, wohl aber der Dioxy-terephthalsäureester. Dennoch sind die chromoisomeren Dimetallsalze beider Ester gelb und rot. Der Benzolring wirkt also nicht, wie es nach den bekannten Entwicklungen H. Kauffmanns zu erwarten wäre, auxochrom in dem Sinne, daß die Salze des Benzolderivats dunkler farbig sind als die des entsprechenden Nicht-Benzolderivats. Das Auftreten bezw. die Vertiefung der Farbe bei der Salzbildung beruht vielmehr primär, entsprechend meinen Entwicklungen, auf der Bildung neuer, stärker absorbierender Atomkomplexe außerhalb des Benzolringes. Daß der Benzolring sekundär auxochrom wirkt und in welchem Sinne, wird bei den später zu veröffentlichenden genauen optischen Vergleichen der Salzlösungen beider Ester erörtert werden.

Die Salze der Dioxy-terephthalsäure schienen nach den Literaturangaben ebenfalls bisweilen farbig zu sein und in Chromoisomeren zu existieren; doch sind zufolge der Nachprüfung alle Salze der Dioxy-terephthalsäure mit farblosen Metallionen im reinen Zustand farblos; die anscheinend gelbe bis braune Farbe wird nur durch Oxydation in alkalischer Lösung hervorgerufen oder vielmehr vorgetäuscht.

Daß nur die Salze des Dioxyesters farbig, die der Dioxysäure aber farblos sind, rührt im wesentlichen davon her, daß bei der Salzbildung der Säure das Carbonyl-Sauerstoffatom bereits seine gesamte Restaffinität mit dem benachbarten Metallatom abgesättigt hat  $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Me}$ , so daß durch weitere Salzbildung am Phenolrest (z. B. beim Salz  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{ONa})_2(\text{COONa})_2$ ) nicht, wie bei den Estern, durch Vermittlung dieses Sauerstoffatoms der stärker absorbierende (chromophore) Sechsring erzeugt werden kann.

Bisweilen sind die hier behandelten Chromoisomeren nicht durch Isolierung zweier verschiedenfarbiger Formen ein und desselben Salzes direkt, sondern nur indirekt nachweisbar. Deshalb sind jetzt noch zu behandeln

#### die indirekten Nachweise von Chromoisomerie bei Metallsalzen.

1. Wie ich gezeigt habe, sind alle Alkali- und Erdalkali-Salze einer farbigen Säure von unveränderlicher Konstitution selbst bei sehr ungesättigter Natur des Säureions (z. B. der Oxindon-Reihe) in festem Zustand »monochrom« und in Lösung fast isospektisch<sup>1)</sup>; wie ich ferner kürzlich nachgewiesen habe, besitzen auch die farblosen Alkali- und Erdalkalisalze farbloser Säuren im Ultraviolett praktisch identische Absorptionsspektren<sup>2)</sup>. Die Kationen Cs, Rb, K,  $\text{NR}_4$ , Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg bringen also keine durch die hier verwendeten Methoden nachweisbaren spezifischen optischen Effekte hervor. Man kann daher auch bei Abwesenheit zweier chromoisomerer Salze indirekt auf Chromoisomerie schließen durch den Nachweis der Verschiedenfarbigkeit verschiedener Alkali- oder Erdalkalisalze ein und derselben Säure.

Erstes Beispiel: Fast alle wasserfreien Dimetallsalze des Dioxy-terephthalsäureesters (K-, Na-, Ba-, Mg-Salz) sind gelb, nur das wasserfreie Ca-Salz ist zinnoberrot wie die meisten krystallwasserhaltigen Salze. Dies genügt nach obigem zu dem Schlusse: daß diese

<sup>1)</sup> A. 392, 286 [1912] und Ph. Ch. 84, 321 [1913].

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 86, 624 [1914].

Salze, trotz Fehlens eines in zwei chromoisomeren Formen existierenden Salzes, in gelben und zinnberroten Isomeren existieren. Danach fehlt also wenigstens bisher die gelbe Form beim Calciumsalz, die rote Form bei den übrigen Salzen.

Zweites Beispiel: Das Dihydrat des Calciumsalzes von Succinyl-bernsteinester ist gelb, das Dihydrat des Bariumsalzes und Magnesiumsalzes carmoisinrot. Dadurch wird analog die Existenz zweier chromoisomerer (einer gelber und einer carmoisinroten) Reihen der Dimetallsalze dieses Esters bewiesen.

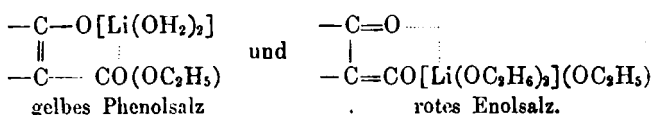
Drittes Beispiel: Salicylaldehyd, das als Formylphenol mit der Gruppe  $\text{HO.C:C.CHO}$  ebenfalls hierher gehört, bildet, wie ich schon vor längerer Zeit<sup>1)</sup> gezeigt habe, zwar ein gelbes neutrales Kaliumsalz, aber ein farbloses, neutrales Ammoniumsalz. Dies genügt also nach obigem zu dem indirekten Nachweis, daß auch die Salicylaldehydsalze in zwei Chromoisomeren, als farblose Phenolsalze und gelbe Enolsalze, existieren, gemäß den beiden Formeln:  $\text{H}_4\text{NO.C}_6\text{H}_4.\text{CHO}$  und  $\text{O:C}_6\text{H}_4:\text{CH.OK}$ .

2. Da alle Hydrate und Alkoholate von farblosen Alkali- und Erdalkali-Salzen auch farblos sind, also die Addition dieser Medien keine wahrnehmbaren optischen Effekte hervorbringt, und da Oxycarbonsäureester bezw. deren Ionen entweder überhaupt keine Hydrate oder Alkoholate, oder höchstens ebenfalls solche ohne optische Veränderung erzeugen, so darf man schließen: Wenn das Hydrat eines Alkali- oder Erdalkalisalzes eine andere Farbe besitzt als das entsprechende Alkoholat (oder ein Additionsprodukt mit einer anderen farblosen Komponente, z. B. Chloroform), so liegt ein zweiter indirekter Nachweis von Chromoisomerie vor: die beiden verschiedenfarbigen Salze der hier behandelten Ester gehören alsdann zwei strukturisomeren Reihen an.

Erstes Beispiel: Das Dilithiumsalz des Succinyl-bernsteinesters ist als Dihydrat gelb, als Dialkoholat carmoisinrot. Von den beiden Additionsprodukten gehört also das gelbe Hydrat zu den gelben Phenolsalzen und das rote Alkoholat zu den roten Enolsalzen. Oder genauer: die beiden verschiedenen Lösungsmittel (Wasser und Alkohol) sind beide am Lithium gebunden und in dieser Bindungsweise optisch ebenso wenig verschieden wie z. B. eine wäßrige Lösung von Lithiumhydrat und eine alkoholische Lösung von Lithiumalkoholat. Der verschiedene optische Effekt wird vielmehr dadurch hervorge-

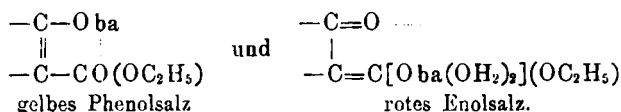
<sup>1)</sup> B. 39, 3089 [1906].

bracht, daß das Lithium an zwei verschiedene Sauerstoffatome gebunden ist; entsprechend den Formeln:



3. Ein weiterer, ähnlich zu begründender Nachweis von Chromoisomerie ist dann gegeben, wenn ein wasserfreies Alkali- oder Erdalkalisalz eines Phenol- oder Enol-Derivats eine andere Farbe besitzt als sein Hydrat oder Alkoholat.

Beispiel. Das Dihydrat des Barium-Succinylobernsteinesters ist licht carmoisinrot, dagegen das wasserfreie Salz gelb, während das wasserfreie und das hydratische Calciumsalz gelb ist; woraus folgt, daß das wasserfreie gelbe Bariumsalz und sein rotes Dihydrat zwei strukturverschiedenen Reihen angehören, gemäß den Formeln:



Denn der Einwand, daß das gelbe Bariumsalz durch bloße Hydratisierung rot werde, erledigt sich dadurch, daß das gelbe Calciumsalz durch dieselbe Hydratisierung gelb bleibt.

4. Endlich ist für derartige Salzreihen Chromoisomerie dann indirekt nachgewiesen, wenn sie im festen Zustande eine andere Farbe besitzen als in wäßrigen oder alkoholischen Lösungen.

Beispiel. Die reinen Monoalkalisalze des Succinylobernsteinesters sind bisher nur farblos erhalten worden, geben aber gelbe wäßrige Lösungen. Dieser anscheinend bathochrome Effekt des Lösungsvorganges zeigt also die Existenz einer den farblosen Monometallsalzen isomeren gelben Reihe von Monometallsalzen an, die allerdings nur in Lösung, also wohl nur in Form von wasserreichen Hydraten zu existieren scheint. Denn die bei der Lösung auftretende Farbvertiefung kann auch hier nicht durch bloße Hydratisierung ohne sonstige chemische Veränderung hervorgebracht werden, weil durch Hydratisierung die meisten roten Dimetallsalze des Succinyloesters gelb, also heller farbig werden. Durch bloße Hydratisierung kann also nicht im ersteren Falle die Farbe vertieft und im letzteren Falle aufgehellt werden; das Wasser beeinflußt wegen seiner verschiedenen Wirkung die Farbe zweier nächst verwandter Salze nur indirekt: durch Addition an das Metall werden Metallhydrat Ionen erzeugt, und letztere können ebenso wie die einfachen Metall-Ionen mit ein und demselben

Anion bald die schwächer, bald die stärker absorbierenden chromoisomeren Salze erzeugen.

Zweites Beispiel. Auch die wasserfreien sauren Alkalisalze des Salicylaldehyds sind wie die des Succinyloesters farblos, bilden aber gleichfalls gelbe wäßrige und alkoholische Lösungen. Daraus folgt, daß auch die sauren Salicylaldehydsalze in einer farblosen und einer gelben Reihe bestehen, welche letztere allerdings fast nur in Lösung, aber doch ausnahmsweise (als Halbhydrat des Natriumsalzes) auch in festem Zustande existiert. Das an das Natrium addierte Wasser schützt also das feste gelbe Enolsalz vor seiner Isomerisation zu dem sonst stabilen farblosen Phenolsalz.

### Experimenteller Teil.

#### A. Salze des Succinylo-bernsteinsäure-äthylesters (nach Dr. R. H. Clark und Dr. R. Andrich).

Bereits von F. Herrmann <sup>1)</sup> sind zahlreiche Salze des Succinylobernsteinesters beschrieben worden; doch sind seine Angaben über ihre Farbe bisweilen zu berichtigen, weil die Dimetallsalze häufig durch Produkte der Oxydation des Esters in alkalischer Lösung verunreinigt und die Monometallsalze bisweilen durch Spuren der roten Dimetallsalze angefärbt waren. Die reinen Monoalkalisalze werden aus der ätherischen Lösung des Esters durch Zusatz einer Lösung von knapp 1 Atom, die reinen Dialkalisalze durch Zusatz einer Lösung von reichlich 2 Atomen Alkalimetall in Alkohol gefällt; beide müssen möglichst rasch bei Luftabschluß filtriert und getrocknet werden. Zur Darstellung der viel beständigeren Erdalkalisalze wurden die frisch gefällten, noch in Äther-Alkohol-Suspension befindlichen Alkalisalze mit den wäßrigen Lösungen der Erdalkalichloride bei 0° unter Luftabschluß geschüttelt und die so erhaltenen Fällungen wie oben isoliert. Daß diese Salze nicht merklich zu den Salzen des Dioxo-terephthalsäureesters oxydiert worden waren, ergab sich daraus, daß sie beim Ansäuern reinen Succinylobernsteinester regenerierten.

Von diesen reinen Salzen sind

Farblos die von F. Herrmann als rosa beschriebenen (weil durch Dimetallsalz verunreinigten) Monometallsalze aller Alkalimetalle, die sich aber in Wasser und Alkohol mit intensiv gelber Farbe lösen, also als Hydrate und Alkoholate auch in einer gelben Form bestehen (s. oben unter indirekten Nachweisen von Chromoisomerie).

<sup>1)</sup> A. 211, 327 [1882].

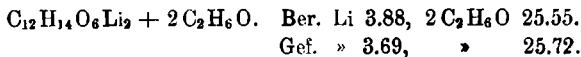


Gelb das Dihydrat des Dilithiumsalzes und Calciumsalzes, sowie die meisten wasserfreien Dimetallsalze, darunter auch das wasserfreie Calciumsalz.

Carmoisinrot die meisten übrigen Hydrate und Alkoholate der Dimetallsalze.

Kalium- und Natriumsalze wurden wegen ihrer Hygroskopizität und Unbeständigkeit nicht genauer untersucht, sondern nur die viel stabileren Lithium- und Erdalkali-Salze. Zur Analyse wurden sie in  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure verrührt, nach einigem Stehen der abgeschiedene Succinyloester abfiltriert und die nicht neutralisierte Salzsäure mit Natron titriert.

Dilithiumsalze. Carmoisinrotes Dialkoholat; fällt aus der alkoholischen Lösung des Esters durch Überschuß einer Lösung von Lithiumhydrat in Alkohol; wurde bei Luftabschluß filtriert, mit Alkohol und Äther ausgewaschen; wird über Chlorcalcium gewichtskonstant und verliert den Alkohol bei ca. 90°.



Gelbes Dihydrat entsteht aus dem roten Dialkoholat beim Stehen an der Luft und wird bei 100° wasserfrei.

Gewichtsverlust beim Übergang von Dialkoholat in Dihydrat:

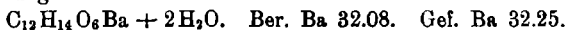
Ber. 15.57. Gef. 15.83.

Gewichtsverlust des Dihydrats bei 100°, für 2 H<sub>2</sub>O:

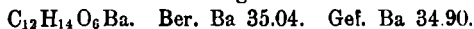
Ber. 11.79. Gef. 11.09.

Das aus beiden Salzen durch Erwärmen entstehende wasser- und alkoholfreie Dilithiumsalz ist ziegelrot und demnach wohl ein Mischsalz von gelbem und carmoisinrotem Salz, weil man diesen Farbenton durch Mischen von gelbem Dihydrat und carmoisinrotem Dialkoholat herstellen kann. Merkwürdig ist auch, daß das entwässerte Salz an der Luft nicht wie das Alkoholat in das Dihydrat übergeht.

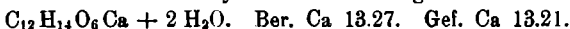
Bariumsalze. Das licht carmoisinrote primär erhaltene Salz ist, schwefelsäuretrocken, ein Dihydrat. Der lichte Farbenton ist durch seine feine Zerteilung und diese wieder durch seine minimale Löslichkeit bedingt.



Bei 90° geht es in das wasserfreie gelbe Salz über.



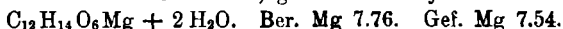
Calciumsalze. Das Dihydrat fällt sofort gelb aus.



Bei 100° geht es in das gleichfalls gelbe wasserfreie Salz über.

Gewichtsverlust = 2 H<sub>2</sub>O. Ber. 10.9. Gef. 10.4.

Magnesiumsalze. Das rote, gelatinöse Dihydrat ist luftbeständig.



Bei 100° liefert es das wasserfreie gelbe Salz.

Ber. Mg 8.75. Gef. Mg 8.55.

B. Salze des *p*-Dioxy-terephthalsäure-äthylesters

(nach Dr. R. H. Clark und Dr. R. Andrich)

sind von F. Herrmann nur in zinnoberroten Formen beschrieben worden, treten aber, namentlich wasserfrei, auch in gelben Formen auf, wie folgende Übersicht zeigt:

Rot: Li<sub>2</sub>-Salz + 2 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O Ba-Salz + 2 H<sub>2</sub>O Ca-Salz ohne H<sub>2</sub>O Mg-Salz + 2 H<sub>2</sub>O.  
Gelb: Li<sub>2</sub>-Salz ohne H<sub>2</sub>O Ba-Salz ohne H<sub>2</sub>O — Mg-Salz ohne H<sub>2</sub>O.

Die Salze wurden unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie die des Succinyl-bernsteinsäureesters dargestellt.

Lithiumsalze. Das zinnoberrote Dialkoholat fällt aus alkoholischer Lösung mikrokristallinisch nieder und ist über Chlorcalcium gewichtskonstant.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Li<sub>2</sub> + 2 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. Ber. Li 3.91. Gef. Li 3.90.

An der Luft geht es langsam, bei 90° rasch in das alkoholfreie gelbe Salz über.

Gewichtsverlust von 2 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O: Ber. 25.7. Gef. 25.5.

Bariumsalze. a) Rotes Dihydrat, schwefelsäuretrocken.

Ber. Ba 32.30. Gef. Ba 32.56.

b) Gelbes wasserfreies Salz, bei 100° entwässert.

Ber. Ba 35.25. Gef. Ba 35.43.

Calciumsalz; direkt rot und wasserfrei erhalten.

Ber. Ca 13.77. Gef. Ca 13.65.

Magnesiumsalze. a) Rotes Dihydrat, chlorcalciumtrocken.

Ber. Mg 7.79. Gef. Mg 7.88.

b) Gelbes wasserfreies Salz, bei 90° entwässert.

Ber. Mg 8.81. Gef. Mg 8.72.

Dichlor-dioxy-terephthalsäureester liefert, wie bestätigt wurde<sup>1)</sup>, nie rote, sondern nur gelbe Dimetallsalze, daneben aber außer den gelben Monometallsalzen auch farblose Salze, und zwar nur mit Trialkylaminen.

Die Salze der *p*-Dioxy-terephthalsäure, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>, schienen nach den Literaturangaben<sup>2)</sup> ebenfalls in Chromoisomeren zu existieren; denn die meisten werden als gelb, bisweilen auch als bräunlich, dagegen das Zinksalz als farblos beschrieben; auch das Tetranatriumsalz, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(ONa)<sub>2</sub>(COONa)<sub>2</sub>, soll eigentümlich dichroitisch sein. Diese Angaben sind indes unrichtig. Die angeblich gelbe bis bräunliche Farbe der Salze wird nur durch Verunreinigungen, bzw. durch die rapide Oxydation der Dioxy-terephthalsäure in alkalischer Lösung hervorgerufen. Denn wenn man die in Wasser leicht löslichen Salze aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Natrium- oder Kaliumalkoholat sofort ausfällt und bei Luftabschluß rasch trocknet, so werden

<sup>1)</sup> B. 39, 3100 [1906].

<sup>2)</sup> A. 211, 337.

sie fast stets farblos erhalten; auch die Tetrametallsalze krystallisierten beim Eindunsten der stark alkalischen Lösungen im Vakuum farblos. Die übrigen, schwerer löslichen Salze wurden aus konzentrierten, frisch bereiteten Lösungen der Alkalisalze ebenfalls meist farblos gefällt. Alle anfangs fast farblosen Salz-Lösungen werden an der Luft rasch gelb, entfärben sich aber dann wieder durch Schütteln mit Zinkstaub<sup>1)</sup>, um sich freilich nach dem Filtrieren wieder zu färben.

So wurden völlig farblos erhalten:

Mono- und Dikaliumsalz, Dinatriumsalz, Diammoniumsalz, Alkylammoniumsalze, Bariumsalz, Zinksalz; Tetrakalium- und Tetranatrium-  
salz.

Wenn die übrigen Salze dennoch meist schwach gelbstichig blieben, so kann dies nur daran liegen, daß sie, wegen zu großer Löslichkeit, von Spuren der gelben Oxydationsprodukte sehr schwer zu trennen sind.

Die Salze entsprechen also sämtlich den üblichen benzoiden Formeln  $C_6H_2(OH)_2(COOMe)_2$  und  $C_6H_2(OMe)_2(COOMe)_2$ .

#### C. Salze des Dioxy-chinon-dicarbonssäureesters (nach Dr. V. Eyre).

Der gelbe Dioxychinon-dicarbonssäureester,  $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ , erzeugt ebenfalls chromoisomere Salze, und zwar auch eine gelbe und eine rote Reihe.

In wäßriger Lösung läßt er sich im Unterschiede vom Succinylbernsteinester und Dioxy-terephthalsäureester mit Phenolphthalein und Alkali als zweibasische Säure titrieren, freilich wegen seiner rötlich gelben Eigenfarbe nicht ganz scharf.

Auf 1 Mol. Ester. Ber. 2KOH 27.4. Gef. 28.5.

Die bei stufenweiser Neutralisation zuerst entstehenden Monometallsalze sind in Lösung rot, die alsdann entstehenden Dimetallsalze in Lösung gelb; daher werden die gelben Lösungen des Esters durch Alkali, Ammoniak und Amine erst rot und dann wieder gelb.

Im festen Zustande sind die meisten Salze, namentlich alle Salze farbloser anorganischer Basen, rein gelb; doch treten verschiedene Alkylammoniumsalze auch in roten Formen auf, allerdings meist nur in Verbindung mit dem Lösungsmittel, aus dessen ebenfalls roten Lösungen sie krystallisieren. Die Salze des Ammoniaks, Mono- und

<sup>1)</sup> Dieses inzwischen von W. Pauly (A. 388, 300) beschriebene Verfahren, z. B. zur Herstellung farbloser Lösungen von Hydrochinon in Alkali ist von uns schon zwei Jahre früher (siehe die Dissertation von R. H. Clark, Leipzig 1909) mit Erfolg angewendet worden.

Dimethylamins, des Anilins und Piperidins sowie auch des Tetrapropylammoniums sind unter allen Bedingungen rein gelb. Dagegen krystallisieren die Salze des Trimethylamins, Tripropylamins, Pyridins und Dimethylanilins nur aus Wasser, Alkohol und Äther rein gelb, geben aber mit Chloroform oder Benzol orange bis rote Lösungen, deren Farbe der direkt zu erhaltenden Lösungen des Dioxyesters in Pyridin, Chinolin und Dimethylanilin gleicht; sie scheiden sich aus diesen roten Lösungen auch mit ebensolcher Farbe, zugleich aber mit einem Gehalt an Krystallchloroform bzw. Krystallbenzol aus, und geben unter Verwitterung wieder die ursprünglichen gelben Salze. Das neutrale Tetramethylammoniumsalz besteht endlich in einer gelben und einer roten Form, die sich ohne Gewichtsverlust in einander verwandeln lassen. Dadurch wird bestätigt, daß auch die vorher erwähnten roten Salze ihre Farbe nicht etwa ihrem Gehalt an Krystallbenzol usw. verdanken; letzteres ist also für die Farbe an sich ebenso bedeutungslos als das Krystallwasser.

Diammoniumsalz; wird durch Ammoniak rein gelb aus allen indifferenten Lösungen des Esters gefällt. Schwer löslich in Wasser, neutral reagierend.

Ber.  $2\text{NH}_3$  10.7. Gef.  $2\text{NH}_3$  10.5.

Mono- und Dimethylammoniumsalz verhalten sich genau so.

#### Trimethylammoniumsalze.

1. Gelbes Salz,  $\text{C}_6\text{O}_2(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2[\text{OH.N}(\text{CH}_3)_3]_2$ . Die ätherische Lösung des Esters färbt sich beim Einleiten von trockenem Trimethylamin zuerst rötlich, wird beim weiteren Durchleiten von Amin wieder gelb und scheidet dann ein rein gelbes neutrales Salz aus, das sich in Wasser mit gelber Farbe und neutraler Reaktion leicht löst.

Für  $2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Ber. 29.35. Gef. 28.1, 28.7.

2. Rotes Salz,  $\text{C}_6\text{O}_2(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2[\text{OH.N}(\text{CH}_3)_3]_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ , wird aus der beim Einleiten desamins rot gewordenen Benzollösung des Esters mit 1 Mol. Krystallbenzol gewonnen; an der Luft und im Exsiccator wird es sehr langsam, beim Übergießen mit Ligroin oder Äther sofort unter Verlust des Benzols gelb.

Analyse des benzolhaltigen Salzes:

Ber.  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  24.6. Gef.  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  25.0, 25.4.

»  $\text{C}_6\text{H}_6$  16.3. »  $\text{C}_6\text{H}_6$  15.8.

Auch das feste gelbe Salz wird unter Benzol erst rötlich und schließlich unter Aufnahme von 1 Mol. Benzol rein rot. Nach 1 Tag wurde gefunden:

Gewichtszunahme ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Ber. 16.3. Gef. 14.6.

Ein oranges Mischsalz wird als Chloroformverbindung aus der Chloroformlösung des Esters gefällt, verliert aber sehr rasch sein Chloroform und wird dabei wieder gelb. Rot ist auch das neutrale Pyridinsalz (Ester +  $2\frac{1}{2}$  Py), das aus der Pyridinlösung durch Ligroin gefällt wird (ber. Py 41.0, gef. Py 41.6).

Bei etwa 60° geht es unter Abgabe von Pyridin in das auch direkt erhältliche gelbe Mono-Salz (Ester + 1 Py) über. (Ber. Py 21.8, gef. Py 21.3.)

#### Tetramethylammoniumsalze.

1. Gelbes Salz wird aus der konzentrierten alkoholischen Lösung des Esters nach vorsichtigem Neutralisieren mit 33-prozentigem wäßrigen Tetramethylammoniumhydrat durch Zusatz von Äther krystallinisch gefällt.

2. Rotes Salz entsteht bisweilen schon direkt bei der eben erwähnten Fällung der gelben Lösung und stets aus dem frisch gefällten gelben Salze beim längeren Verweilen unter der Fällungsflüssigkeit. Schon in einigen Sekunden bildet es sich aus dem gelben Salze durch Übergießen mit Benzol; nach Abdunsten des Benzols erhält man, und zwar ohne Gewichtsänderung, reines rotes Salz, das dann auch unter Äther nicht (wie das rote Trimethylaminsalz) wieder gelb wird. — Die rückläufige Umwandlung: rotes Salz → gelbes Salz gelingt, ebenfalls ohne Gewichtsänderung, durch gelindes Erwärmen und langsam sogar beim längeren Verweilen an der Luft.

Beide Salze lösen sich in Wasser gelb, enthalten darin also das gelbe Salz. Da beide Lösungen optisch identisch sind und auch neutral reagieren, sind die beiden festen Salze Chromoisomere.

### 91. A. Hantzsch: Die Chromoisomerie der *p*-Dioxy-terephthalsäure-Derivate als Phenol-Enol-Isomerie.

(Eingegangen am 31. März 1915.)

Daß der Dioxy-terephthalsäureester,  $C_6H_2(OH)_2(COOR)_2$ , das Oxydationsprodukt des Succinyl-bernsteinsäureesters in zwei Modifikationen, einer farblosen, überaus labilen und einer gelbgrünen, stabilen Form, besteht, ist schon vor 33 Jahren von F. Herrmann<sup>1)</sup> entdeckt worden; ähnliche Beobachtungen sind später von mir und meinen Schülern<sup>2)</sup> bei den Dihalogenderivaten  $C_6X_2(OH)_2(COOR)_2$  gemacht worden. Bereits vor 27 Jahren haben F. Herrmann und ich versucht, die Farbverschiedenheit dieser bisherigen sogenannten »physikalisch-Isomeren« durch Verschiedenheit der Konstitution, also chemisch durch Isomerie zu erklären<sup>3)</sup>. Die ursprüngliche, von mir geteilte Auffassung F. Herrmanns dieser Chromoisomerie als einer Strukturisomerie zwischen farblosen Hydrochinondicarbonsäureestern,  $C_6R_2(OH)_2(COOR)_2$ , und farbigen Chinon-hydrodicarbonsäureestern,  $C_6R_2O_2(COOR)_2$ ,  $H_2$ , (also in jetziger Ausdrucksweise einer Keto-Enol-Isomerie) ist allerdings

<sup>1)</sup> A. 211, 327 [1882].

<sup>2)</sup> Zeckendorf, B. 20, 1308, 2796 [1887]. Böniger, B. 21, 1758 [1888].

<sup>3)</sup> B. 20, 2802 [1887].