

110. H. Pauly: Zur Konstitution der Phenolaldehyd-Salze.

(Eingegangen am 11. Mai 1915.)

Im letzten Hefte dieser Berichte berührt Hr. Hantzsch¹⁾ im Anschlusse an seine Untersuchungen über die farbigen und farblosen Modifikationen der Succinyl-bernsteinsäure-Derivate erneut die Frage, ob die Salze von Phenolaldehyden anders konstituiert sind, als die freien Säuren; er wendet sich gegen den von mir²⁾ aufgestellten Satz, daß bei diesen die Umlagerungsregel von Hantzsch nicht aufrecht zu erhalten ist, daß also die farbigen Salze Abkömmlinge der normalen Form der Phenolaldehyde sind. Er meint, ich habe übersehen, daß er die Existenz von farblosen und gelben Salzen aus Salicylaldehyd nachgewiesen habe.

In Wirklichkeit waren mir aber seine Feststellungen damals wohlbekannt, sie schienen mir nur nicht geeignet, die gleichen Schlüsse daraus zu ziehen, wie Hantzsch, und meine auf Grund eigener Beobachtungen gewonnene Ansicht zugunsten seiner Desmotropie-Regel aufzugeben.

Nach dem ganzen Zusammenhang, in dem die Bemerkung fällt, könnte der unbefangene Leser leicht meinen, es sei gelungen, ähnlich wie vom Succinyl-bernsteinsäureester, zwei deutlich verschiedene Formen der nämlichen Salicylaldehyd-Salze, je eine weiße und eine gelbe, zu isolieren. Wenn das der Fall gewesen wäre, hätte ich die Ansichten von Hantzsch gern zu den meinigen gemacht. Tatsächlich ist aber nichts weiter dargestellt worden, als zwei saure Salze vom Typus $C_7H_6O_2$, $C_7H_5O_2K(Na)$ und ein neutrales Ammoniumsalz, $C_7H_6O_2, NH_3$, die im Gegensatz zu den bekannten neutralen gelben Alkalisalzen des Salicylaldehyds farblos sind.

Hierzu möchte ich mir folgende Bemerkungen erlauben:

Die Bildung farbloser Salze mit Ammoniakbasen, z. B. auch mit Pyridin, ist bei Phenolderivaten bekanntlich nicht so etwas Seltenes. Für die Farbe der Metallsalze der Phenolaldehyde sind aber, wie aus dem Material meiner angezogenen Arbeit hervorgeht, ganz andere Faktoren maßgebend, als Hantzsch annimmt.

Die Farbe hängt nämlich ab, erstens von dem relativen Zahlenverhältnis zwischen Metallionen und Phenolgruppen, indem sie mit jenen zunimmt (das saure Bariumsalz des Protocatechualdehyds ist nahezu farblos, das neutrale eigelb, wie überhaupt die Farbe der sauren Salze bei den Dioxy-benzaldehyden durchwegs weniger nach Rot verschoben ist, als bei den neutralen; es ist daher

¹⁾ B. 48, 815 [1915].²⁾ A. 383, 335 [1911].

nicht auffällig, wenn bei den sauren Salzen des Salicylaldehyds, bei denen ebenso, wie bei den sauren Salzen des Protocatechualdehyds auf ein einwertiges Alkalimetall zwei Phenolgruppen treffen, sich keine Färbung zeigt, wo die neutralen nur hellgelb gefärbt sind); zweitens von der relativen Stellung der Phenolgruppen zu einander und zum Formyl am Benzolring.

Im Anschlusse an eine Tabelle über die Farbe der Phenolaldehyde, ihrer Salze und Anile in meiner erwähnten Arbeit habe ich die daraus sich ergebenden Schlüsse so formuliert¹⁾:

»Die Bildung farbiger Salze ist bei den Phenolaldehyden an bestimmte relative Stellungen der Phenolgruppen zum Aldehydrest und zu einander geknüpft. Die gleichen Bedingungen, die auch schon bei den freien Säuren Farbe hervorrufen, gelten in verstärktem Maße für die Salze²⁾. . . . Die stärkste Vertiefung findet . . . statt, wenn Formyl in *ortho* Stellung zu einem Phenolhydroxyl steht, und zwar ansteigend in der Reihenfolge der Phenole: Phenol, Bröncatechin, Hydrochinon . . . Stärkste Farbabnahme ist bei *para*-Stellung zu konstatieren, und zwar namentlich in der Resorcinanordnung der Phenolgruppen«. Hieraus geht hervor, daß man es nicht mit so einfachen Gegensätzen in der Farbe zu tun hat, wie z. B. bei den beiden Formen der Succinyl-bernsteinsäureester, sondern mehr mit staffelförmig sich vollziehenden Änderungen. Keineswegs sind alle freien Säuren farblos und die Salze der umlagerungsfähigen Säuren gefärbt, sondern es gibt ebenso sehr farbige Säuren, wie unverkennbar farbige Salze von nicht desmotrop veränderlichen Säuren (*m*-Oxy-benzaldehyd, *m*-Oxy-*p*-methoxybenzaldehyd, *m*, *p*-Dioxy-benzaldehyd), wie umgekehrt farblose Salze von *o*-Oxy-benzaldehyden, von denen also nach Hantzsch farbige Salze zu erwarten wären (*o*, *p*-Dioxy-benzaldehyd). Seine »Theorie« stößt also bei den Phenolaldehyden fortgesetzt auf entgegenstehende Tatsachen.

Ebenso scheint mir die Annahme chinoider Formen bei den farbigen Salzen in bedenklichem Widerspruche zu der von mir festgestellten Tatsache³⁾ zu stehen, daß sich die Färbungen der Salze durch überraschende Beständigkeit gegenüber reduzierenden Wirkungen auszeichnen; sind wir doch gerade bei den chinoiden Stoffen nicht gewohnt, diese Eigenschaft zu finden.

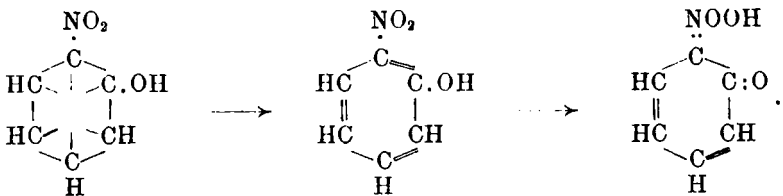
Endlich spricht noch ein allgemeinerer Gesichtspunkt gegen die Opportunität, die Vorstellung von der Umlagerung der Nitrophenole ohne weiteres auf die Phenolaldehyde zu übertragen, nämlich der Unterschied im thermischen Effekt bei der Salzbildung der umge-

¹⁾ l. c. S. 303 und 304.

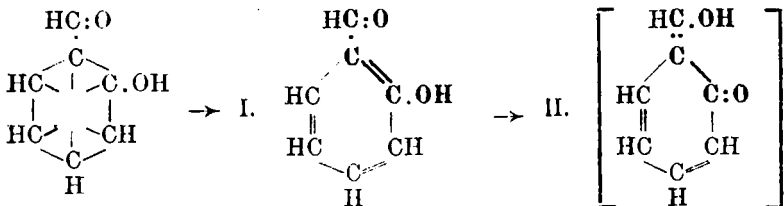
²⁾ Es ist hier nur von Metallsalzen die Rede.

³⁾ l. c. S. 302.

lagerten Formen. Wenn Nitrophenol sich zum Isonitrochinon-Typus umlagert, und man annimmt, daß in ihm ursprünglich ein echter Benzolring vorhanden ist¹⁾, so wäre es denkbar, daß die Umlagerung sich aus zwei Vorgängen zusammensetzte, nämlich erstens der Umlagerung eines benzoiden Kernes in einen solchen mit wirklich ungesättigten Bindungen — also etwa eines solchen in der Baeyerschen Schreibweise in einen mit der Kékuléschen — und zweitens der Verschiebung von Wasserstoff unter Bildung der Isonitroform:



Die Isonitroform ist nun bekanntlich wesentlich saurer, als die normale, gleichgültig, wie man auch in dem Benzolkern die Bindungen verteilt; sie ist also auf Grund des Satzes der größten Wärmeentwicklung im Moment der Salzbildung die bevorzugteste. Ganz anders bei den Phenolaldehyden. Hier würde schon die Umlagerung der Bindungen (Änderung der Valenzfelder) im Benzolkern genügen, um eine Verbindung zu erzeugen, die bei der Neutralisation mehr Wärme frei werden läßt, als das ursprüngliche benzoide Phenol. Denn wir erhielten dann schon ohne Verschiebung von Wasserstoff ein saures Oxy-methylen-keton-Derivat (I.), das hinsichtlich der Neutralisationswärme bei der Salzbildung von der umgelagerten Form (II.) sich kaum merklich unterscheiden dürfte. Die Wanderung vom Wasserstoff bedeutete hier somit gewissermaßen ein opus supererogationis, das von dem Molekül geleistet würde, eine vom Gesichtspunkt des thermischen Effektes aus wertlose Arbeit.



Es sprechen also alle diese Umstände so übereinstimmend gegen die Berechtigung der Annahme von Salzformen des chinoiden Typus $\text{O:C}_6\text{H}_4\text{:CHO.Me}$, daß ich meinen Satz, die Umlagerungsregel von

¹⁾ In Wirklichkeit dürften indes die Phenole von Anfang an nicht mehr benzoid sein, so daß die erste Phase auch fortfallen könnte.

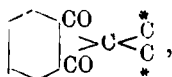
Hantzsch sei für die Phenolaldehyde nicht aufrecht zu erhalten, abzuändern nicht in der Lage bin.

Im Anschluß daran noch ein Wort zu dem Satze von Hantzsch¹⁾, daß die chromoisomeren Formen durch die Valenzelektronen-Theorie überhaupt nicht zu erklären seien²⁾. Es ist mir in der Tat nicht verständlich, was er damit meint, denn ich sehe absolut keine Schwierigkeit darin, desmotrope Formen, wie die der Succinyl-bernsteinester, deren Vorbild die beiden Acetessigester sind, in der neuen, die energetischen Verhältnisse widerspiegelnden Schreibweise darzustellen. Dasselbe gilt von seiner Fußnote in der er meint, daß die Vorstellung der sterischen Hinderung voraussetzungsloser den Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des Dimethyl-indandions gegenüber dem trägeren (nur ein Oxim gebenden), Diäthyl-indandion erkläre, als die Valenzelektronen-Theorie, die denselben nicht darstellen könne. Denn erstens läßt sich in der Tat ein Unterschied ableiten³⁾, und zweitens steht doch gar nichts im Wege, das Moment der Raumerfüllung nach wie vor zur Erklärung des Ausbleibens von Reaktionen heranzuziehen⁴⁾. Man muß nur vorher genau wissen, daß energetische Reaktionsverminderung, wie sie z. B. sicher beim Carbonyl der Carboxylgruppe vorliegt, ausgeschlossen ist.

¹⁾ l. c. S. 815.

²⁾ Vgl. dazu J. Stark, Die Elektrizität im chemischen Atom, S. 156 ff. Leipzig 1915 (Verlag Hirzel).

³⁾ Er ist in dem Umstand zu suchen, daß die am mittleren Ringkohlenstoff des Indandionringes haftenden, wasserstoff-tragenden, mit Sternchen bezeichneten Kohlenstoffatome:



unter deren direktem Einfluß ersteres steht, bei der Methylverbindung mit sechs, bei der Äthylverbindung aber nur mit vier Wasserstoffatomen verknüpft ist (die weiter stehenden Methylene im Äthylrest üben keine direkte, stärkere Wirkung mehr aus). Dadurch ist bei der Methylverbindung der metallifizierende Einfluß auf das mittlere Kohlenstoff und infolgedessen auch die Aktivierung des Carbonyls eine deutlich größere, wie an Hand meiner früheren Ausführungen (A. 383, 257 Anm.) ohne weiteres abgeleitet werden kann.

⁴⁾ l. c. S. 142.