

Menge betrug 9—10 g. Aus dem Filtrate ließ sich noch etwas Monoverbindung (ca. 2 g) isolieren. Über das Hauptprodukt des Versuchs wurde Folgendes ermittelt: Die Analysenwerte stimmten annähernd auf eine Tri-bisulfitverbindung; Verunreinigung durch Natriumsulfat war sicher. Die wäßrige Lösung der Substanz gab keine Eisenchlorid-Reaktion; sie verbrauchte Jod nur in minimaler Menge; nach Behandlung mit Kalilauge konnte ein großer Teil, wenn auch nicht die Gesamtmenge, der addierten schwefligen Säure nachgewiesen werden. Bei Versuchen, die Substanz vom beigemengten Natriumsulfat zu reinigen, ging sie leider durch einen Zufall verloren.

Die Untersuchung dauert an.

Brünn, Institut für org., Agrikultur- und Nahrungsmittel-Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

31. Walter Fuchs: Über die Tautomerie der Phenole, IV.¹⁾: Entgegnungen.

(Eingegangen am 4. November 1920.)

Die Arbeit über Resorcin²⁾ hat die HHrn. Bucherer³⁾, sowie Herzig und Zeisel⁴⁾ zu Bemerkungen veranlaßt. Hr. Bucherer hält die Grundannahme dieser Arbeit für »durchaus verfehlt«. Die HHrn. Herzig und Zeisel sind zwar sachlich nicht dieser Ansicht und bedenken die Arbeit mit freundlichen Worten; jedoch erklären sie, daß sie selber schon vor Jahren die Tautomerie des Resorcins »einwandfrei nachgewiesen haben«.

Hr. Bucherer sucht die von mir mit meinem Freunde Elsner dargelegte Auffassung folgendermaßen zu entkräften: Erstens weist er darauf hin, daß die Resorcin-Bisulfitverbindung gegen verd. kochende Mineralsäuren recht beständig ist, was für Schwefligsäureester der Phenole charakteristisch sei, während Ketonbisulfite unter diesen Umständen leicht zersetzlich seien. Hierzu ist zu sagen, daß über die Eigenschaften cyclischer Ketonbisulfite bisher nur sehr wenig bekannt ist, ferner, daß die Natur der Ester ja eben in Frage steht, und endlich, daß dieser Hinweis wohl auch durch die vorangehende Mitteilung entkräftet wird, indem das dort geschilderte Phloroglucin-Bisulfit nach der Analyse kein Ester sein kann, dabei aber gerade so beständig ist wie die Ester des Hrn. Bucherer. Zweitens weist Hr. Bucherer unter Anführung einer Pyridin-Bisulfitverbindung

¹⁾ Vorangehende Mitteilung vorstehend. ²⁾ B. 53, 886 [1920].

³⁾ B. 53, 1457 [1920].

⁴⁾ B. 53, 1518 [1920].

darauf hin, daß Verbindungen ringförmiger Systeme mit 2 oder 3 Mol. Bisulfit leicht zustande kommen, ohne daß die Mitwirkung von CO-Gruppen dabei vorausgesetzt werden muß. (Sperrdruck des Originals.) Diese Bemerkung besagt offenbar nichts gegen unsere Auffassung. Wir haben das Gegenteil nie behauptet, vielmehr gerade darauf hingewiesen, daß beim Resorcin eines der drei Bisulfit-Moleküle von der doppelten Kohlenstoffbindung addiert wird. Daß Verbindungen auch ohne CO-Gruppen (ebenso könnte man, mit Hrn. Bucherer gegen Hrn. Bucherer argumentierend, sagen: ohne Phenol-Gruppen!) mit Bisulfit zusammentreten können, ist sicher; dies hat aber weder mit meiner Tautomerie-Ansicht noch mit Hrn. Bucherers Ester-Hypothese etwas zu tun.

In sachlicher Hinsicht möchte ich nur noch auf einen Punkt hinweisen, der mir der wichtigste zu sein scheint. Aus mancherlei Gründen halte ich Hrn. Bucherers Ester-Hypothese, der zufolge bei der Reaktion zwischen Phenolen und Bisulfit-Lösung Schwefligsäure-ester der Phenole entstehen sollen, nicht für wahrscheinlich. Immerhin kann sie vertreten werden, insofern es die experimentelle Prüfung gestattet. Beim Resorcin ist nun diese experimentelle Prüfung durch unsere Arbeit erfolgt; hier ist nicht mehr von Wahrscheinlichkeiten die Rede. Hr. Bucherer hat unser Analysenmaterial nicht berücksichtigt. Unsere Analysen haben aber bewiesen, daß drei Moleküle Bisulfit mit einem Molekül Resorcin zusammentreten sind, ohne daß bei diesem Vorgang Wasser ausgetreten wäre. Will Hr. Bucherer trotzdem im Falle des Resorcins bei seiner Ester-Hypothese bleiben, so müßte er zeigen, daß unsere Analysenzahlen falsch sind. Denn so lange unsere Analysenzahlen richtig sind, ist die Ester-Hypothese des Hrn. Bucherer im Falle des Resorcins unhaltbar. In anderen Fällen mag sich diese Hypothese bewähren; beim Resorcin tut sie es sicher nicht.

Am Schlusse seiner Ausführungen richtet Hr. Bucherer an die Fachgenossen die Bitte, ihm das Gebiet der Sulfit-Reaktionen auch fernerhin zur ungestörten Bearbeitung zu überlassen. Hierzu bemerke ich Folgendes: Ganz abgesehen von vielem Anderen liegt die Sache hier so, daß Hr. Bucherer eine bestimmte Ansicht vertritt, die sich im Falle des Resorcins nicht haltbar erwies und der ich auch sonst skeptisch gegenüberstehe. Selbst wenn also in der Sache ein spezielles Arbeitsrecht bestünde, ja selbst wenn Hr. Bucherer erst gestern hierüber publiziert hätte, hätte ich doch, wenn ich seine Ansicht nicht für richtig halte, nicht etwa bloß das Recht, sondern geradezu die Pflicht, schon heute in derselben Sache zu publizieren. In einem derartigen Falle dürfen zwei Forscher einander im Interesse

der Wissenschaft nicht ungestört lassen. Zum Schluß darf ich wohl noch mitteilen, daß sich durch briefliche Fühlungnahme mit Hrn. Prof. Bucherer eine gewisse formelle Einigung in manchen Punkten erzielen ließ. Der Persönlichkeit des Hrn. Bucherer bringe ich, wie alle Fachgenossen, die größte Achtung entgegen. In der Sache glaube ich meinen Standpunkt genügend begründet zu haben.

Was die Notiz der HHrn. Herzig und Zeisel anlangt, so bedaure ich ebenso wie mein Freund Elsner auf das lebhafteste, daß eine Bemerkung unserer Arbeit bei den von uns hochverehrten Herren Anstoß erregt hat. Ich muß jedoch ihre Prioritätsreklamation zurückweisen. In den Herzig-Zeiselschen Arbeiten wurde niemals der Nachweis für die Tautomerie des Resorcins erblickt. Dies geht z. B. aus Meyer-Jacobson, II. Teil, 414 [1902], hervor. Dort heißt es bei Besprechung der von Herzig und Zeisel erhaltenen, am Kohlenstoff substituierten Äthyl-derivate des Resorcins: »In der Bildung solcher Produkte würde sich eine Tendenz der *m*-Dioxy-benzole, durch einen Bindungswechsel alicyclische Form anzunehmen, kenntlich machen. Diese Tendenz ist in hervorragendem Maße bei dem Phloroglucin ... vorhanden. Beim Resorcin ist sie indessen immerhin noch nicht derart ausgeprägt«, usw. Der Konditionalis spricht deutlich genug. Auch die HHrn. Herzig und Zeisel selber haben seinerzeit ihre Ergebnisse keineswegs als einwandfreien Nachweis für die Existenz der Ketoform des Resorcins angesehen. Sie sagten damals¹⁾: »Übertragen wir diese aus dem Verhalten des Phloroglucins abgeleitete Betrachtungsweise auf das Resorcin, so werden wir die Möglichkeit seiner Umlagerung zu dem entsprechenden Ketophenol und weiterhin zu einem Diketon zugeben müssen. Ob die Fixierung des Resorcins in diesen Formen jemals gelingen wird, mag dahingestellt bleiben. Wir halten dies sogar für mehr als zweifelhaft«. Eine solche skeptisch-abwartende Ausdrucksweise, wie sie diesen und anderen Literaturstellen eigentümlich ist, trifft nun aber auch sachlich das einzig Richtige, wie folgende Bemerkungen zeigen mögen.

Will man das Vorhandensein einer Gruppe in einer Verbindung einwandfrei nachweisen, dann muß man ein Gruppenreagens mit der Verbindung zusammenbringen und ein Gruppenderivat fassen. Will ich beweisen, daß das Resorcin auch als Carbonylverbindung existiert, so muß ich es mit einem Carbonylreagens zusammenbringen; kann ich hierbei ein Carbonylderivat in guter Ausbeute fassen, kurz, die Carbonylform fixieren, dann ist die Tautomerie erwiesen. Was haben nun aber die HHrn. Herzig und Zeisel seinerzeit getan? Sie ließen

¹⁾ M. 11, 293 [1890].

Jodäthyl und Kali auf Resorcin einwirken. Mit diesem Reagens könnte man zwar die Enol-Tautomerie eines Ketons nachweisen, um aber die Keto-Tautomerie eines Enols nachzuweisen, ist gerade dieses Reagens von vornherein wenig geeignet. Andererseits aber verlief die Reaktion in der Hauptsache durchaus typisch, indem der normale Äther entstand. In weit geringerer Menge entstanden daneben im Kern äthylierte Produkte; es handelte sich nun darum, die Bildung dieser Nebenprodukte zu erklären. Von den Möglichkeiten, die hier in Betracht kamen, entschieden sich die beiden Forscher für die Annahme eines Bindungswechsels zur Erklärung. Es sind zwar nach ihnen »auch mit der Annahme einer vollständigen Umlagerung des Resorcins während der Äthylierung nicht alle Schwierigkeiten in der Interpretation der Bildung des Triäthyl-resorcins behoben«¹⁾. Immerhin war es das gute Recht der HHrn. Herzig und Zeisel, zur Erklärung der nicht ganz klaren Sache die nicht ganz sichere, nur gleichfalls mögliche, heranzuziehen. Eine Umkehrung hiervon, der Versuch nämlich, die nicht ganz sichere Sache mit der nicht ganz klaren beweisen zu wollen, wäre natürlich ganz unstatthaft gewesen; dergleichen ist aber auch nie versucht worden.

Weil demnach die Arbeit von Herzig und Zeisel sowohl nach den Bedingungen als auch nach dem Effekt einen einwandfreien Nachweis der Tautomerie des Resorcins gar nicht geben konnte, weil ferner, auch abgesehen davon, der Versuch, aus den Resultaten der Arbeit einen solchen Nachweis herzuleiten, nie unternommen wurde und auch aus logischen Gründen nicht unternommen werden konnte, ist die Prioritätsreklamation der beiden Herren zurückzuweisen. In der Tat ist es bisher keinem anderen Forscher gelungen, beim Resorcin zu erreichen, was Baeyer beim Phloroglucin glückte und was ich mit Elsner erreicht zu haben glaube: die praktisch quantitative Fixierung der Carbonylform mittels eines Carbonylreagens. Sollte dieser Glaube irrig sein: Nun, dann ist eben die Tautomerie des Resorcins überhaupt noch nicht erwiesen. Diesen Sachverhalt haben wir in der angegriffenen Stelle ohne allen Umschweif zum Ausdruck gebracht.

Brünn, Institut f. org., Agrikultur- und Nahrungsmittel-Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

¹⁾ l. c., S. 295.