

163. J. Herzig und S. Zeisel: Zur Tautomerie des Resorcins; Abwehr gegen Hr. W. Fuchs.

(Eingegangen am 12. April 1921.)

Hr. W. Fuchs bestreitet in seiner Entgegnung<sup>1)</sup> die von uns beanspruchte<sup>2)</sup> Priorität des Nachweises der Tautomerie des Resorcins ohne auf ebenso entscheidende wie unumstößlich feststehende Tatsachen Rücksicht zu nehmen, die wir nun im Nachstehenden in Erinnerung bringen.

Im Rahmen einer umfassenden Untersuchung über Bindungswechsel bei Phenolen<sup>3)</sup> haben wir neben vielem anderen gezeigt, daß durch Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Resorcin außer überwiegenden Mengen von Resorcin-diäthyläther nicht unbeträchtliche Anteile von Tri- und Tetraäthyl-resorcin entstehen.

Behufs möglichster Kürzung unserer Darlegung besprechen wir hier nur das Tetraäthyl-resorcin. Die für dieses von uns aufgestellte Formel  $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{C Ae}_2 \cdot \text{C}(\text{O. Ae}) \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{C. Ae}$  bringt zum Ausdruck: die Entstehungsweise der Verbindung, ihre Unlöslichkeit in wäßrigen Alkalilösungen, das Vorhandensein einer einzigen Äthoxylgruppe und die Überführbarkeit in ein kernalkyliertes Triäthyl-resorcin mit dem Charakter eines einwertigen Enols, sämtlich Eigenschaften, welche mittels unanfechtbarer Methoden festgestellt worden sind. Hierin liegt der untrügliche Beweis dafür, daß ein Teil des Resorcins während der Äthylierung als Keto-Enol zur Wirkung gelangt ist, mit anderen Worten, daß ein Fall von Tautomerie des Resorcins vorliegt. Somit steht unsere Priorität in dieser Richtung vollkommen fest. Wir vermögen nicht einzusehen, wie Hr. Fuchs trotz besten Willens hieran etwas zu ändern vermöchte.

Damit ist die zwischen Hr. Fuchs und uns schwebende Angelegenheit in sachlicher Beziehung endgültig erledigt. Wir könnten auf ein weiteres Eingehen in die dem Kern der Sache ausweichenden Ausführungen der Gegenseite verzichten. Wir sehen uns jedoch genötigt, darauf hinzuweisen, daß Hr. Fuchs nicht bloß daneben-

<sup>1)</sup> B. 54, 251 [1921].

<sup>2)</sup> B. 53, 518 [1920].

<sup>3)</sup> M. 9, 217, 882 [1888]; 10, 144, 735 [1889]; 11, 291, 311, 413 [1890]; 14, 376 [1893].

gehende Argumente, sondern auch sonst mancherlei vorgebracht hat, was entschiedenst abzulehnen ist — ein Vorwurf, der, einmal vorgebracht, auch eingehend begründet werden muß.

Schon der Satz in der Entgegnung des Hrn. Fuchs: »In den Herzig-Zeiselschen Arbeiten wurde niemals der Nachweis der Tautomerie des Resorcins erblickt«, stellt ein Schein-Argument dar, weil es durch die bloße wortmäßige Gegenüberstellung, daß den Ergebnissen dieser Arbeiten niemals widersprochen wurde, zu entkräften wäre, selbst dann, wenn die chemische Literatur über dieselben mit Stillschweigen hinweggegangen wäre. Letzteres trifft jedoch nicht zu. Es wurden unsere Untersuchungen über Bindungswechsel bei Phenolen und speziell beim Resorcin wiederholt teils widerspruchslos, teils geradezu in anerkennendem Sinne zur Kenntnis genommen.

Gerade an der von Fuchs angeführten Stelle aus »Meyer-Jacobson«, II. Teil, S. 414 [1902] wird die Tautomerie des Resorcins in unserer Auffassung unverändert übernommen. Wenn dort auf den graduellen Unterschied in der durch die Tautomerie im Vereine mit der Zahl der Hydroxyle und deren *meta*-Stellung bedingten Kernalkylierbarkeit einerseits des Phloroglucins, andererseits des Resorcins hingewiesen wird, so ist das nicht nur als nicht gegen uns gerichtet anzusehen, sondern geradezu als verständnisvolles Eingehen auf unsere Deutung der Erscheinungen zu verstehen. Ein anderer Sinn ist der zitierten Stelle nicht zu entnehmen, wenn man sie in vollem Wortlaute<sup>1)</sup> vor sich hat. Aber selbst nach vorgenommener möglichst zweckdienlicher Kürzung findet Hr. Fuchs nicht die Handhabe, gerade heraus zu behaupten, daß im »Meyer-Jacobson« unser Tautomerie-Nachweis abgelehnt wird. Er knüpft jedoch an das Wörtchen »würde«, d. h. nach unserer Auffassung an eine bloße stilistische Unebenheit, die charakteristische Bemerkung: »Der Konditionalis spricht deutlich genug«. Wir wollen uns damit begnügen, diese Wendung des Hrn. Fuchs als sachlich belanglos zurückzuweisen. Ob sie für seine Streitweise empfehlend wirkt, überlassen wir der Beurteilung der Leser.

<sup>1)</sup> Wir lassen hier diese Stelle ungekürzt folgen und zwar die von Hrn. Fuchs weggelassenen Teile in eckiger Klammer: »[Von großem theoretischem Interesse ist das Verhalten, welches Metadioxybenzole bei der Alkylierung zeigen. Die Reaktion besteht hier nicht etwa nur in einer einfachen Ätherifizierung der Hydroxylgruppen, z. B.  $C_6H_4(O\text{Na})_2 + 2C_2H_5J = C_6H_4(OC_2H_5)_2 + 2NaJ$ ; vielmehr entstehen nach den Untersuchungen von Herzig und Zeisel neben den normalen Äthern Produkte, welche mehrere Alkylgruppen eingeführt enthalten, aber in einer solchen Form, daß dieselben teilweise nicht mehr durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren eliminiert werden. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß die Alkylgruppen teilweise an

»Beilstein«<sup>1)</sup> übernimmt unsere Formel des Tetraäthyl-resorcins, wenn auch gekürzt, doch im Wesen ungeändert und zwar ohne das ominöse Fragezeichen.

In einer Abhandlung von F. Henrich wird in Beziehung auf unser Tetraäthyl-resorcin gesagt: »Damit war auch hier ein Derivat einer bis dahin unbekanntem tautomeren Form des Resorcins entdeckt«<sup>2)</sup>. Hier steht schroff das Urteil Henrichs gegen das von Fuchs. Unzweifelhaft ist ersterem das größere Gewicht beizumessen.

Soviel über die angebliche Nichtanerkennung unserer Arbeiten als Nachweis der Tautomerie des Resorcins. Wir fahren in der Kennzeichnung und Widerlegung der Entgegnung des Hrn. Fuchs fort.

Behufs Erklärung der von uns bei der Äthylirung des Resorcins beobachteten Erscheinungen haben wir dessen intermediäre Umlagerung in die Keto-Enol- und in die Diketo-Form in Erwägung ziehen müssen. Wir haben jedoch bezweifelt, daß das Resorcin selbst in diesen Formen zu fixieren sein werde, und haben diesen Zweifel auch begründet. Wir fahren dann<sup>3)</sup> unmittelbar anschließend fort: »Hingegen glauben wir, in unserem Triäthyl-resorcin ein Derivat<sup>4)</sup> dieses *sek.-tert.* Resorcins und im Tetraäthyl-resorcin den Äthyläther dieses alkylierten Phenols gewonnen zu haben«. Wir haben streng sachgemäß zwischen den kaum darstellbaren desmotropen Formen des Resorcins und dem tautomeren Verhalten desselben unterschieden, welches wir durch Gewinnung stabiler Abkömmlinge eines der vergänglichen Umlagerungsprodukte der Stammsubstanz nachgewiesen haben. An diesem Ergebnis unserer Untersuchung haben wir, entgegen der Behauptung von Fuchs, niemals gezweifelt. Wir müssen gegen diese unrichtige Darstellung wie auch gegen die Art,

Kohlenstoff gebunden sind, und daß die Konstitution der alkylierten Produkte durch Formeln wie z. B.  $\text{HC} \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , auszudrücken ist.]

In der Bildung solcher Produkte würde sich eine Tendenz der Metadioxybenzole, alicyclische Form anzunehmen,  $\text{HC} \begin{array}{l} \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \end{array} \text{C} \cdot \text{OH} \rightarrow$

$\text{HC} \begin{array}{l} \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \\ \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CO}$  bezw.  $\text{HC} \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CO}$ , kenntlich machen. Diese

Tendenz ist in hervorragendem Grade bei dem Phloroglucin, [welches drei Hydroxylgruppen in der *meta*-Stellung zu einander enthält], vorhanden, [wie S. 425—427 näher besprochen wird.] Beim Resorcin ist sie indes immerhin noch nicht derart ausgeprägt, [um dasselbe gegenüber dem typischen Reagens auf Carbonylgruppen — dem Hydroxylamin — reaktionsfähig zu machen].

<sup>1)</sup> 2, 916 [1894].

<sup>2)</sup> M. 20, 542 [1899].

<sup>3)</sup> M. 11, 293 [1890].

<sup>4)</sup> Im Originale nicht Sperrdruck.

wie von der Gegenseite Meyer-Jacobson angeführt und glossiert wurde, entschiedenst Einspruch erheben.

Was Hr. Fuchs im Anschluß an den unserer Resorcín-Abhandlung entnommenen Satz: »Es sind auch mit der Annahme einer vollständigen Umlagerung des Resorcíns während der Äthylierung nicht alle Schwierigkeiten in der Bildung des Triäthyl resorcíns behoben«, vorbringt, verrät, daß er das Problem wie auch unseren Gedanken-gang völlig mißverstanden hat. Die Schwierigkeit, die wir nicht übersahen und auf welche wir aufmerksam machten, betraf bloß den »exocarbonylen« Eintritt der dritten Äthylgruppe, hatte jedoch mit der Tautomerie Umlagerung des Resorcíns an sich nichts zu schaffen. Da hat uns Hr. Henrich<sup>1)</sup> besser verstanden, und er ist hierdurch zur Feststellung geleitet worden, daß der Methylen-Wasserstoff in der Gruppe  $\text{.CH:CH.CH}_2\text{.CO.}$  in ähnlicher Weise beweglich ist wie im Komplexe  $\text{.CO.CH}_2\text{.CO.}$  Dies ist aber eine willkommene Stütze für die Richtigkeit unserer Annahme, daß das Resorcín während der Äthylierung sich vorübergehend bis zur Diketo Form umgelagert habe.

Hr. Fuchs stellt weiter starre Regeln auf für den Nachweis der Enol-Keto-Tautomerie. Nach diesen dürfen hierfür nur die »typischen« Carbonylgruppen-Reagenzien verwendet werden. Die Kombination Kali + Jodaalkyl ist dazu nicht brauchbar. Sie könnte allenfalls bei der umgekehrten Tautomerie herangezogen werden usw.

Wir sind der Meinung, daß sich die Forschung in ihrer freien Entwicklung und in der unbeschränkten Wahl geeigneter Mittel nicht hemmen läßt. Und noch viel weniger wird sich die Wissenschaft, wie dies im Grunde hier von Fuchs versucht wird, einen Teil ihres bereits erworbenen Besitzstandes durch sachlich unberechtigte Aufstellungen entreißen lassen.

Der Einwurf, daß man mit Jodäthyl und Kali wohl die Enol-Tautomerie eines Ketons nachweisen könne, daß aber gerade dieses Reagens für den Nachweis der Keto-Tautomerie eines Enols von vornherein wenig geeignet sei, verrät ein vollständiges Verkennen des Wesens der in unseren Arbeiten zur Anwendung gelangten Methoden. Die »alkalische Alkylierung« war uns ein Mittel zum Nachweise von aktiven Methylengruppen, welche in den zahlreichen von uns untersuchten *m*-Phenolen, einschließlich Resorcín, vorübergehend entstanden sein konnten. Das Auftreten solcher Methylengruppen kann nur als Folge einer Enol-Keto-Umlagerung gedeutet werden. Somit ist unser Verfahren ein wenn auch indirektes, trotzdem aber, wie sich gezeigt hat, sicheres Mittel zum Nachweise einer Enol-Keto-

<sup>1)</sup> M. 20, 539 ff. [1899].

Tautomerie bei den *m*-Dioxy-benzolen und analogen Verbindungen. Soweit sich dieser Bindungswechsel an den ursprünglichen Phenolen nicht vollzogen hat, ist die Möglichkeit zur Bildung und Isolierung von normalen Äthern neben den alkylierten und durch die Alkylierung stabil gewordenen Umlagerungsprodukten gegeben.

Dem Einwande, daß die von uns außer dem Resorcin-diäthyläther erhaltenen, aus einer Umlagerung hervorgegangenen Resorcin-Abkömmlinge, in untergeordneter Menge auftretend, als unwichtige Nebenprodukte zu betrachten seien, halten wir entgegen, daß es sich hier durchaus nicht um eine Ausbeutefrage handelt. Ohne besonderes Gewicht darauf zu legen, möchten wir aber doch konstatieren, daß bei einer unserer Darstellungen die Aufteilung des Resorcins auf den Diäthyläther und auf die Summe des Tri- und Tetraäthyl-resorcins im Verhältnis 2 : 1 erfolgt ist.

Wenn endlich Hr. Fuchs in unbestimmter Weise auf andere Möglichkeiten für die Erklärung des Verlaufes der Äthylierung des Resorcins als den von uns zwangsläufig angenommenen Bindungswechsel hindeutet, so laden wir ihn ein, solche ausfindig zu machen und zu verfolgen. Wenn ihm dabei ein Erfolg beschieden sein sollte, was wir jedoch vorläufig noch bezweifeln dürfen, so könnte er auch daran gehen, etwa die analoge Entstehung der nicht enolischen hexaalkylierten Phloroglucine ohne Heranziehung der Enol-Keto-Tautomerie usw. aufzuklären. Wir sehen dem mit Ruhe entgegen.

**164. E. Abel: Bemerkung zur Arbeit von Karl W. Rosenmund und F. Zetzsche: Über Katalysator-Beeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren.**

(Eingegangen am 23. April 1921.)

In Nr. 3 des laufenden Jahrganges dieser Berichte<sup>1)</sup> veröffentlichten K. W. Rosenmund und F. Zetzsche eine Arbeit über den im Titel genannten Gegenstand, die im Heft Nr. 4<sup>2)</sup> ihre Fortsetzung findet. Ihren interessanten experimentellen Ergebnissen legen die Verfasser theoretische Betrachtungen zugrunde, zu denen mir einige kurze Bemerkungen nicht überflüssig erscheinen. Keineswegs etwa zur Geltendmachung wissenschaftlicher Vorrechte; denn einerseits schätze ich diese wirklich nicht hoch ein<sup>3)</sup>, andererseits haben die Autoren die

<sup>1)</sup> B. 54, 425 [1921].

<sup>2)</sup> B. 54, 638 [1921].

<sup>3)</sup> Vergl. die historische Übersicht in meiner in Anm. <sup>2)</sup> zu S. 1408 zweizitierten Arbeit.