

Nitroessigester eine analoge Verbindung als nicht fassbares Zwischenproduct entsteht, welches sofort unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Mercuri-*aci*-Nitroessigesteranhydrid übergeht, lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden.

Hrn. W. Neovius sprechen wir für seine Betheiligung an der Bearbeitung des Dibromnitroessigesters unseren besten Dank aus.

305. Hugo Kauffmann:

Constitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.

(Eingegangen am 4. Mai 1906; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Mai von
Hrn. O. Diels.)

In einer vor kurzem in diesen Berichten veröffentlichten Arbeit¹⁾ gleichen Themas wendet sich A. Hantzsch gegen die in der Farbenchemie entwickelte Anschauung von der Wirkungsweise der Auxochrome. Obgleich sofort in Angriff genommene Versuche noch nicht abgeschlossen sind, möchte ich, um jeden Zweifel über die Berechtigung der Auxochromtheorie zu begegnen, jetzt schon mit dem inzwischen gesammelten Material hervortreten. Um Irrthümer zu vermeiden, sei kurz definiert, was ich unter Auxochrom- und unter Chinon-Theorie verstehe.

Die Chinon-Theorie nimmt an, dass die wahren Benzolderivate farblos sind und erst durch den Uebergang in Stoffe von chinoïder Constitution Farbe erlangen. Diese Theorie stützt sich einerseits auf die Thatsache, dass echte Chinoïde gefärbt sind, und andererseits auf den von Hantzsch erbrachten, meiner Ansicht nach überschätzten Nachweis von der Existenzmöglichkeit stark gefärbter *aci*-Ester einiger Nitrophenole.

Die Auxochrom-Theorie dagegen vertritt die Anschauung, dass die Einführung von Auxochromen in ein Chromogen den Zustand²⁾ des Benzolringes je nach dem Wirkungsgrad des Auxochroms mehr oder weniger stark verschiebt, und zwar nach der Richtung hin, in welcher der Ring sich an der Farbgebung kräftiger mitbetheiligen kann. Der Benzolring ist nach dieser Auffassung kein starrer, todtter und unveränderlicher Ballast, sondern ein äusserst empfindliches Gebilde, das sofort schon auf die leiseste Veränderung hin mit einem kleineren oder grösseren Wechsel seiner Eigenschaften antwortet.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1084 [1906].

²⁾ Vergl. diese Berichte **33**, 1725 [1900]; **34**, 682 [1901].

Die von der Auxochrom-Theorie angenommene Mitbetheiligung des Ringes an der Farbe ist unschwer verständlich. Die Benzolderivate sind im strengen Sinne der Optik alle gefärbt; nur liegt bei den sogen. farblosen Verbindungen das Absorptionsgebiet im Ultraviolett. Benzol selbst weist in diesem Gebiet, jedoch weit draussen, Linien und Banden auf¹⁾; Nitrobenzol liefert in sehr grossem Bezirk eine continuirliche, kräftige Absorption, die bis an das Violett heranreicht²⁾. Die Lage und die Gestalt des Absorptionsgebietes richtet sich nach der Natur der vorhandenen Substituenten, die selbstverständlich häufig auch schon für sich allein Absorptionsvermögen hervorrufen können. Jeder eintretende Substituent verschiebt das Spectrum, viele darunter so, dass die Absorption nun in den dem Auge sichtbaren Theil hereinrückt. Zu diesen letzteren gehören die Auxochrome, die also nach dieser Auffassung bewirken, dass das ultraviolette Spectrum des Nitrobenzols in den sichtbaren Bezirk hereingedrängt wird. Ob also ein Chromogen, wie etwa das Nitrobenzol, dem Auge gefärbt erscheint oder nicht, ist daher von untergeordneter Bedeutung; es genügt, dass es im Ultraviolett nicht zu weit draussen breit und kräftig absorbirt.

Die bevorzugte Rolle, welche die Auxochrome bei diesen Verschiebungen spielen, hängt mit den enormen Verschiebungen zusammen, die solche Gruppen im Zustande des Benzolringes sich erzwingen. Schon das einfache, chromophorf freie Benzol erleidet beim Eintritt von Auxochromen tiefumwälzende Zustandsänderungen des Ringes. Diese Zustandsverschiebungen ersehen wir deutlich an den Zahlen der magneto-optischen Anomalie, welche, wie ich bei früheren Gelegenheiten schon mehrfach betonte, einen charakteristischen Maassstab für den Zustand eines Benzolringes bilden. So haben z. B. Diäthylanilin und Benzol total verschiedene Zustände, darum ist auch die Anomalie des Ersteren um 8.816 grösser als die des Letzteren. Diese Zahl ist sehr gross, beträgt sie doch 78 pCt. von der gesammten Molekularrotation des Benzols. Messen wir den Zustand durch die magneto-optische Anomalie und überlegen, dass, je mehr ein Auxochrom den Zustand verschiebt, desto grösser seine auxochrome Wirkung sein muss, so haben wir in der Anomalie das einfachste Maass für die auxochrome Kraft oder den Wirkungsgrad einer Gruppe. Je grösser die Anomalie, desto höher die auxochrome Kraft.

Im Folgenden seien einige experimentelle, gegen die schrankenlose Gültigkeit der Chinon-Theorie sprechende Thatsachen angeführt, die zugleich den Weg keunzeichnen, auf welchem meine auf die Be-

¹⁾ J. Pauer, Wied. Ann. 61, 368 [1897].

²⁾ Ebenda S. 375.

festigung der Auxochrom-Theorie abzielenden Versuche sich bewegen. Ausführliche Widerlegung weniger wesentlicher Punkte behalte ich mir für später vor.

1. Es giebt constitutiv unveränderliche, echte aromatische Nitroderivate, die gefärbt sind.

Hantzsch hält das Gegentheil dieses Satzes für erwiesen, da es ihm gelang, Nitroderivate einiger Kohlenwasserstoffe und ferner auch Alkyl- und Acyl-Derivate des nitrirten Phenols im ungefärbten Zustand herzustellen. Dieser Befund hat keine allgemeine Bedeutung und ist nur durch die zufällige Auswahl der Stoffe bedingt.

Die Anschauung wird durchbrochen von den Nitroderivaten der Alkyläther des Hydrochinons und den Homologen. Ich habe mich ausführlich mit dem Mononitrohydrochinondimethyläther befasst. Die Verbindung wurde durch Nitriren aus reinem Hydrochinondimethyläther gewonnen. Zur Entfernung von je als Nebenproduct entstehendem *aci*-Ester wurde sie mit 10-procentiger Natronlauge behandelt und mit Wasserdampf destillirt; nichts konnte der intensiv gelben Verbindung etwas anhaben; ihre Farbe blieb unverändert. Ihre Constitution ist eindeutig die eines wahren Nitrophenoläthers

Weiterhin sprechen gegen seine Anschauung die Dialkyl- und Diaryl-Nitraniline, welche alle stark gefärbt, viele gelb und manche sogar roth sind ¹⁾.

Wie Hantzsch zu seinem Ergebniss kam, vermag die Auxochrom-Theorie leicht zu erklären. Er hat zufällig die Auswahl auf Stoffe mit schwachen oder gar schwächsten Auxochromen, nämlich OCH_3 und O.COCH_3 , beschränkt. Die Auxochrome lassen sich in folgende Reihe zusammenordnen:

| | | | | | |
|-------------------|----------------|--------------------|---------------|--------------------|-----------------------------|
| O.COCH_3 | OCH_3 | NH.COCH_3 | NH_2 | $\text{N(CH}_3)_2$ | $\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$ |
| - 0.260 | + 1.457 | + 1.949 | + 3.821 | + 8.587 | + 8.816 |

Die beigeschriebenen Zahlen ²⁾ messen den Wirkungsgrad der Auxochrome, d. h. die Verschiebung, welche diese Gruppen im Zustande des Ringes im Benzol selbst hervorrufen. Man erkennt hieraus, dass die acetylirte Hydroxylgruppe überhaupt kein Auxochrom ist, und ferner, dass das Methoxyl noch lange nicht zu den kräftigen Auxochromen gehört. Erst Aminogruppen haben grossen Einfluss.

¹⁾ Bei Annahme von fünfwerthigem Stickstoff kann man diesen Stoffen chinoide Formeln geben, die aber keinerlei Berechtigung besitzen, da diese Nitraniline in chemischer Hinsicht den Chinonen in keiner Weise ähnlich sind.

²⁾ Die Zahlen sind magneto-optische Anomalien und zum Theil diesen Berichten 34, 682 [1901] entnommen, zum Theil neu berechnet. Die Bestimmung weiterer Zahlen ist im Gange.

Zwei Methoxyle in *p*-Stellung verschieben den Zustand verhältnissmässig stark; ihr Wirkungsgrad ist 2.999 und macht ohne weiteres die Farbe des Nitrohydrochinondimethyläthers verständlich.

Auch für die Beurtheilung der Farbe von nitrirten Kohlenwasserstoffen ist das von Hantzsch beigebrachte Material nicht umfassend genug. Bekanntlich übt Angliederung von Ringen an den Benzolkern denselben farbverstärkenden Einfluss aus wie Auxochrome. Die Verschiebungen, die der Zustand des Kerns durch Angliederungen erleidet, sind durch folgende Zahlen charakterisirt:

| | Wirkungsgrad der vorhandenen Angliederungen | |
|----------------|---|----------------------------|
| | Totaler Werth | Mittelwerth pro Benzolring |
| Benzol . . . | 0.000 | 0.000 |
| Diphenyl . . | 3.241 | 1.622 |
| Naphtalin . . | 4.603 | 2.302 |
| Acenaphten . . | 6.576 | 3.288 |
| Phenanthren . | 7.199 | 2.400 |

Die Zahlen geben unzweideutig zu erkennen, dass Angliederungen von Ringen den Zustand nach derselben Richtung wie Auxochrome verschieben. Wenn daher auch vielleicht noch die Anfangsglieder wie Diphenyl und Naphtalin farblose oder nahezu farblose Nitrokörper liefern, so weisen doch die höheren Glieder, z. B. Chrysen und Pyren, gelbe Nitroderivate auf.

Eine Klasse von Stoffen mit grosser Anomalie sind die Stilbene; beim Stilben selbst beträgt sie 7.925. Die gelbe Farbe der Nitrostilbene überrascht daher keineswegs.

Der Einfluss der Angliederung von Ringen macht sich auch bei den Naphtoläthern geltend. Während die Anomalie des Anisols nur 1.457 beträgt, schnellst sie im α -Naphtolmethyläther auf 9.475 und in der β -Verbindung auf 7.936 empor. Daher kommt es auch, dass die meisten Nitronaphtoläther gelb, manche sogar stark gelb gefärbt sind. Bemerkt sei, dass ich den α -Nitro- β -naphtoläthyläther genauer untersucht habe, und dass dieser Stoff einen ähnlichen Farbwechsel zeigt wie etwa *m* Nitranilin und viele Aniline mit anderen Chromophoren. In Alkohol ist er gelb, in Ligroin farblos.

Von Interesse ist, dass in der Naphtalinreihe der schwach auxochrome Charakter der acyilirten Aminogruppe ausreicht zur Hervorbringung von Farbe. Acetylnitronaphtylamin ist gelb¹⁾.

¹⁾ Lellmann, diese Berichte 17, 110 [1884].

Eine eigenthümliche Thatsache ist, dass auch Jod auxochrome Kraft besitzen kann. Die Anomalie des Jodbenzols, d. h. der Wirkungsgrad des Jods, beträgt 0.321. In der That finden wir, dass sich die Jodnitrobenzole durch meist gelbe Farbe auszeichnen. Auch Brom kann auxochrome Kraft entfalten, nur ist sie sehr gering und unsicher. Chlor wirkt meist entgegen¹⁾.

2. Der Wirkungsgrad einer freien Hydroxylgruppe ist etwas kleiner als der des Methoxyls.

| | |
|-------|------------------|
| OH | OCH ₃ |
| 0.662 | 1.457 |

Es wäre also zu erwarten, dass ein freies Phenol weniger stark gefärbt ist als seine Aether. In Wirklichkeit tritt aber, und zwar nicht nur bei Nitrophenolen, sondern auch bei Phenolen mit anderen Chromophoren, stets das Gegentheil ein. In diesem Falle stimme ich mit Hantzsch insofern völlig überein, als man eine feste Lösung einer stärker gefärbten Modification im an sich wenig gefärbten Phenol annehmen muss. Die Auxochrom-Theorie und die Chinon-Theorie sehen sich hier also beide zu einer gleichartigen Voraussetzung gezwungen, nur die Anschauungen über die Natur der gelösten Modification laufen auseinander. Die Auxochrom-Theorie spricht diese Modification als Ionen, die Chinon-Theorie als isomere *aci*-Formen an. Es ist möglich, dass in diesem Falle beide Theorien ineinander eingreifen und bald die eine, bald die andere Recht behält.

Die Bestimmung des Wirkungsgrades der Gruppe ONa beziehungsweise des Ions setzen sich grosse Schwierigkeiten, die aber nur technischer Art sind, entgegen, sodass über diese Gruppe keine Zahlen mitgetheilt werden können. Es steht aber doch ausser jedem Zweifel, dass ihr Einfluss etwa dem einer alkylirten Aminogruppe gleichkommt. Denn in gefärbten und ungefärbten, fluorescirenden Verbindungen — und deren giebt es sehr viele — ist ONa stets völlig gleichwerthig der Gruppe N(CH₃)₂, hier ist also sicher die Auxochromtheorie am Platz.

Wie es speciell bei den Nitrophenolsalzen steht, lässt sich nicht ohne weiteres sagen, da sie weder Luminescenzenz- noch Fluorescenzenz-Vermögen besitzen. Die Möglichkeit zur Umlagerung in die *aci*-Form ist nicht ausgeschlossen, und die Versuche von Hantzsch scheinen sie sogar zu verlangen. Gegen diese Versuche kann allerdings einge-

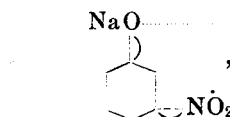
¹⁾ Nimmt man das Halogen dreierwerthig an, so kann man für diese Stoffe zwar chinoide Formeln construiren; aber nur mit Willkür, denn diese Verbindungen weisen keine einzige chemische Eigenschaft der Chinone auf.

wendet werden, dass die Gleichheit der Farbe und Farbintensität bei Stoffen, die keinen ausgesprochenen Absorptionsstreifen, sondern nur einseitige Absorption aufweisen, noch ein höchst unsicheres Kriterium für die Gleichheit der Constitution bildet. Die Absorption zieht sich bei solchen Stoffen oft weit hinein in's Ultraviolett, und erst, wenn auch in diesem Spectralbezirk keine wesentlichen Unterschiede auftreten, kann man auf die Identität der Constitution schliessen. Es wäre sehr im Interesse der Sache, wenn diese Ergänzung vollends ausgeführt werden würde.

Die Chinon-Theorie sieht auch in den *m*-Nitrophenolsalzen chinoide Stoffe. Selbstverständlich darf man sich nicht, von traditionellen Vorstellungen befangen, der Existenz von *m*-Chinonen verschliessen; aber andererseits muss auch hervorgehoben werden, dass die Farbe dieser Salze ebenso gut durch den starken, auxochromen Charakter der Gruppe ONa erklärt wird. Dabei hat man nicht nöthig, die Alkalimetalle als farberzeugende oder chromogene Atome hinzustellen, denn nach dem Uebergang vom freien Phenol zum Salz gestattet sich eben der Benzolring, auch ein nicht einmal unbescheidenes Wort mitzureden und der Nitrogruppe seine Dienste als an der Farbe Mitbetheiligten in erhöhtem Maasse zur Verfügung zu stellen.

Da demnach dem einzigen Grund, der für die chinoide Natur der Salze des *m*-Nitrophenols sprechen könnte, nämlich der Farbe, eine Beweiskraft nicht zukommt und experimentell und structurell keinerlei Umstände zu Gunsten von *m*-Chinonen bekannt sind, ja selbst sogar die Versuche von Hantzsch zur Gewinnung der *aci*-Ester in diesem Falle fehl geschlagen sind, so ist zweifellos die benzoide Formel die einwandsfrei.

Ich glaube, dass das Schwergewicht der Hantzsch'schen Entdeckung der *aci*-Ester nach einer ganz anderen Richtung hin liegt, nämlich auf dem Gebiete der Theorie der Partialvalenzen. Die benzoïden und chinoïden Formeln der auxochromhaltigen Nitrokörper stellen zwei Grenzzustände dar, zwischen welchen alle möglichen Uebergänge bestehen. Die dazwischen liegenden Zustände lassen sich mit Hilfe von Partialvalenzen ausdrücken. Die Nitrophenolsalze z. B. erhalten demnach etwa folgende Formel:

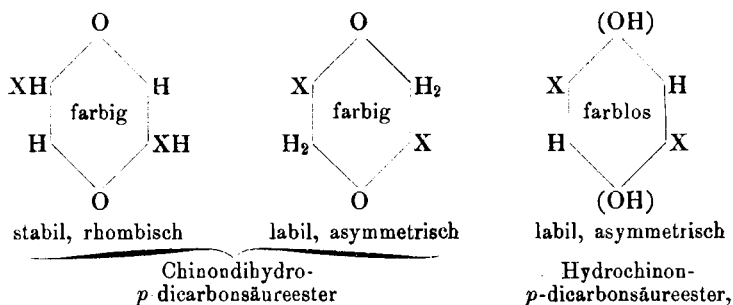


wobei die punktirte Linie einen Ausgleich freier Valenz zwischen Auxochrom und Chromophor darstellt. In der *o*- und *p*-Reihe sind alle Zustände vom benzoïden bis zum chinoïden möglich, in der

m-Reihe dagegen nur so weit, als der Ueberschuss an freier Valenz im Benzolring dies zulässt.

Mit dieser Andeutung über die Structur gefärbter Benzolderivate muss ich mich vorerst begnügen. Die Auffassung erklärt den Unterschied zwischen fluorogenen und nicht fluorogenen Chromophoren, wie theilweise schon gezeigt wurde¹⁾, zum Theil noch zu zeigen ist. Auch der Streit um die Keton- oder die Superoxyd-Formel der Chinone wird hinfällig; die Chinone haben im allgemeinen weder die eine noch die andere Formel, sondern dazwischen liegende Zustände.

3. Die von Hantzsch und Herrmann vertretene Auffassung über die Structur gewisser Derivate des Succinylobernsteinsäureesters soll ein Beleg für die Chinontheorie sein. Man betrachte aber die auf Seite 2810, Bd. 20 gegebenen Formeln:



und man wird finden, dass überhaupt keine der drei Formeln eine chinoide ist, obgleich die Autoren die beiden ersteren für Chiuone ansprechen. Wäre also die Chinon-Theorie allein maassgebend, so dürfte keiner dieser drei Stoffe gefärbt sein. Die Auxochrom-Theorie, nach welcher die Carboxylgruppe ein Chromophor ist, verlangt dagegen gerade entgegengesetzt, dass der Hydrochinon-*p*-dicarbonsäureester gefärbt ist. Ich werde demnächst zeigen, dass Derivate des Hydrochinons und seines Dimethyläthers nicht nur zur Fluorescenz, wie bereits bewiesen²⁾, sondern auch zur Farbe bevorzugt sind.

Bemerkt sei noch, dass die auf Seite 2806, Bd. 20 vorgeschlagene Keto-Formel des Succinylobernsteinsäureesters ebenfalls nicht chinoïd ist, sodass also, wenn man diese Formel vertheidigt, man den Angaben über die Farbe der Verbindung widerspricht. Auch hier erklärt nach der Auxochrom-Theorie die verworfene Enolformel die Farbe und die Fluorescenz auf's beste.

¹⁾ Ann. d. Chem. **344**, 30 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **344**, 30 [1906].

Zusammenfassung: Die Chinon-Theorie mag in manchen Fällen zutreffend sein; in der Hauptsache bleibt die Auxochrom-Theorie zu Recht bestehen.

Stuttgart, den 2. Mai 1906. Techn. Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

306. W. Marckwald und R. Meth: Erklärung zur Abhandlung der HHrn. E. Erlenmeyer jun. und C. Barkow: Ueber stereoisomere Zimmtsäuren¹⁾.

(Eingegangen am 25. Mai 1906.)

Wir haben kürzlich²⁾ gezeigt, dass entgegen den Angaben des Hrn. Erlenmeyer jun. das Drehungsvermögen der Brucinsalze aus synthetischer und Storax-Zimmtsäure in einprocentiger, alkoholischer Lösung übereinstimmend -19.5° beträgt, während nach Hrn. Erlenmeyer's Beobachtungen das letztere Salz inactiv sein sollte. Wir erhielten ferner aus Storaxzimmtsäure und Brucin, als wir das Salz aus alkoholischer Lösung sich abscheiden liessen, Krystalle, welche wie das Salz aus synthetischer Säure gegen 113° schmolzen und ein Molekül Krystallalkohol enthielten.

In ihrer neuesten Abhandlung über diesen Gegenstand sind die HH. Erlenmeyer und Barkow auf den zuerst angeführten, wichtigsten Theil unserer Untersuchungen überhaupt nicht eingegangen.

Bezüglich des zweiten Theiles behaupten die Autoren zu unrecht, dass wir uns an ihre Vorschrift bei der Darstellung der Salze nicht gehalten hätten, welche die Verwendung von absolutem Alkohol verlangt. Wir haben sowohl absoluten, wie wässrigen Alkohol angewandt, beides mit dem gleichen Erfolge.

Die HHrn. Erlenmeyer und Barkow haben nunmehr in dem bei 113° schmelzenden Salze auch ein Molekül Krystallalkohol gefunden, weisen aber weder darauf hin, dass wir den gleichen Befund schon mitgetheilt hatten, noch darauf, dass dieses Ergebniss mit ihren früheren Angaben im Widerspruch steht.

Wenn die Autoren andeuten, dass wir ihr Arbeitsgebiet nicht genügend respectirt hätten, so müssen wir demgegenüber grundsätzlich betonen, dass jeder Autor sich die Nachprüfung seiner Angaben gefallen lassen muss. Ueber diese Grenze sind wir mit unserer Untersuchung nicht hinausgegangen.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1570 [1906].

²⁾ Diese Berichte 39, 1176 [1906].