

Formel I findet, so gestattet sie auch die Deutung der von Wohl und Freund angegebenen Eigenschaft des Körpers, in zwei Formen aufzutreten, nämlich in der von mir durch Krystallisation aus Nitrobenzol erhaltenen roten Modifikation und in einer gelben, die in einander überführbar sind. Außerdem spricht das Verhalten des in ähnlicher Weise wie das Xanthoxalanil entstehenden Dithioxanthoxanils, über das ich kürzlich berichtet habe¹⁾, gegen eine Formel, die der von Wohl und Freund für Xanthoxalanil aufgestellten analog ist.

416. A. Hantzsch: Über die Ionen- und chromophore Indicatorentheorie.

(Eingegangen am 20. Juni 1907.)

Die unter gleichem Titel soeben publizierte Veröffentlichung von P. Rohland²⁾ gibt mir willkommenen Anlaß, einer irrigen Auffassung entgegenzutreten, die merkwürdigerweise noch immer bei einigen Chemikern fortbesteht, obgleich sie eigentlich, obgleich noch nicht im Zusammenhang, bereits längst widerlegt ist.

Nach Hrn. P. Rohland basiert die chemische Theorie der Indicatoren, nach welcher deren Farbenveränderung auf Veränderung der Konstitution beruht, nur auf »Hypothesen desselben Wahrscheinlichkeitsgrades wie die Annahme der Ionen-Indicatorentheorie, nach der diese Stoffe, die an sich farblos sind, nur infolge der Dissoziation gefärbte (soll heißen farbige) Ionen bilden können«. Ich soll mich daher gegen diese letztere Ansicht, die Hr. Rohland speziell am Phenolphthalein verteidigt hat, »mit Unrecht« gewendet haben.

Hr. Rohland behauptet zunächst, daß die Grundlagen der chemischen Theorie der Indicatoren keine Erfahrungstatsachen sind und sein können. Tatsache ist aber, folgendes: Farbige Stoffe, wie KMnO_4 , HMnO_4 und MnO_4 -Ion oder Cuprisulfat und Cupri-Ion besitzen das gleiche Absorptionsspektrum. Diese »optische Isomorphie«, in welcher nach dem übrigens vortrefflichen kurzen »Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie von E. Baur« angeblich für die Theorie »der Lichtabsorption eine eigentümliche Schwierigkeit liegt«, zeigt nur, daß die einfachste Annahme auch die einzig mögliche ist: daß nämlich in den betr. Permangan- und Kupferverbindungen die Komplexe MnO_4 und $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x$ (wohl $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$) als wahre Chromophore die Körperfärbung

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 797 [1907].

²⁾ Diese Berichte **40**, 2172 [1907].

tragen, und daß diese Farbe durch die Bildung von Salzen bzw. Ionen nicht merklich beeinflußt wird. Daß dies auch für organische farbige Stoffe gilt, wird demnächst bewiesen werden. Wenn also diese einfachsten Erscheinungen — Unabhängigkeit der Körperfarbe von der Ionisation — bei vielen anorganischen und organischen Stoffen (z. B. Kupferchlorid, Helianthin und sämtlichen Indicatoren) nicht vorhanden sind, so bedeutet das, daß sich derartige Moleküle bei der Lösung, Dissoziation, Salzbildung usw. auch chemisch verändern; sei es durch Umlagerungen, wie bei Pseudosäuren und Pseudobasen; sei es durch Anlagerungen, d. i. Bildung von Hydraten, komplexen Verbindungen usw., wie bei vielen Salzen, Nitrokörpern usw. Jedenfalls ist die Behauptung Rohlands, daß farblose Stoffe durch bloße Dissoziation farbige Ionen bilden können, nicht bewiesen. Wohl aber ist umgekehrt vielfach bewiesen, daß an sich farblose Stoffe durch Isomerisation farbige Ionen liefern, und umgekehrt, so z. B. in der Reihe der Acridoniumbasen, der dem Phenolphthalein verwandten Anilinfarbstoffe usw. Somit liegen keineswegs »zwei Hypothesen desselben Wahrscheinlichkeitsgrades« vor; vielmehr stimmt die chemische Theorie der Indicatoren, nicht aber die Theorie der Ionen-Indicatoren mit den bisher bekannten Tatsachen überein.

Um nun speziell zum Phenolphthalein überzugehen, so soll die Tatsache, daß die rotvioletten Salzlösungen durch starke Alkalien entfärbt werden, nach Hrn. Rohland für die chemische Theorie »logische Schwierigkeiten« ergeben, welche nach der Ionen-Indicatorentheorie durch die »einfachere Annahme« angeblich beseitigt werden, daß das nicht dissoziierte Phenolphthalein farblos und das negative Ion rot sei. Auch diese Annahme wird durch alle bekannten Tatsachen als unrichtig erwiesen. Erstens sind die Phenolphthaleinsalze auch im festen, also undissoziierten Zustand farbig; zweitens existiert bekanntlich nach Green und King ein farbiger chinoider Phenolphthaleinäther, dessen nach Hans Meyer¹⁾ etwas problematische Existenz im hiesigen Laboratorium durch Hrn. Kurt Meyer sichergestellt ist. Vor allem aber bleibt, zufolge eines sehr wichtigen Versuches von Green und A. G. Perkin²⁾ eine durch Alkali entfärbte Lösung beim Abstumpfen des Alkalis auch bei starker Verdünnung anfangs farblos und wird erst beim Erhitzen wieder rot, was nur chemisch erklärt werden kann: daß nämlich die farbigen Phenolphthaleinsalze durch Alkalien (ebenso wie die Anilinfarbstoffsalze durch Säuren) wohl unter Aufnahme von Wasser; chemisch verändert und dadurch entfärbt werden. Auch diese Tatsache muß Hrn. Rohland unbekannt geblieben sein; denn durch

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2431 [1907].

²⁾ Journ. chem. Soc. **85**, 398.

sie fällt seine ganze Kritik dahin. Ich brauche mich daher mit seinen weiteren Auslassungen über die »Unzulänglichkeit« der chemischen Theorie und die »überflüssige Belastung« der Ionen-Indicatoretheorie durch erstere nicht weiter zu befassen. Tatsächlich ist die von Hrn. Rohland vertretene Auffassung »evident unrichtig«, und die »Denkschwierigkeiten«, in welche die chemische Theorie nach seiner Ausdrucksweise geraten soll, liegen tatsächlich nicht auf der Seite der Vertreter dieser Theorie, zu der übrigens alle die zahlreichen Forscher gehören, die sich experimentell mit dem Phenolphthalein beschäftigt haben. Denn alle stimmen darin überein, daß die Salze eine andere Konstitution haben, und weichen nur in der Deutung dieser Konstitutionsverschiedenheit voneinander ab. So habe auch ich das Phenolphthalein ebenso wie alle anderen Indicatoren auf Grund des von mir zuerst ausgesprochenen Satzes, daß die Veränderung der Körperfarbe bei der Salzbildung eine chemische Veränderung anzeige, von jeher für eine Pseudosäure gehalten, und dies nur bei der völligen Analogie dieses sauren Triphenylmethanderivates mit den nächst verwandten Pseudo-(Carbinol)-basen der Amido-Triphenylmethane als selbstverständlich nicht besonders hervorgehoben. Dies sei nachträglich nur mit Bezug auf eine kürzlich erschienene Mitteilung von Margosches¹⁾ erwähnt.

Daß die »Schwächen, welche die chromophore Indicatoretheorie auch in bezug auf das Methylorange nach Ansicht des Hrn. Rohland aufweist«, ebensowenig existieren und daß die Verhältnisse hier im wesentlichen gerade so liegen, wie sie von Hrn. Rohland bestritten werden, wird demnächst nachgewiesen werden.

Zum Schluß sei nur noch auf einen anderen Punkt der Chemie der Indicatoren eingegangen, der in der oben erwähnten Broschüre von E. Baur auf S. 65 folgendermaßen ausgesprochen wird: »Auf fallend möchte es (bei Annahme der chemischen Indicatoretheorie) nur scheinen, daß die Geschwindigkeit der anzunehmenden Umlagerung von der Größenordnung der Ionenreaktionen sein muß, da an dem Indicator keinerlei Trägheit zu bemerken ist.« Die Tatsache, daß Indicatoren unendlich schnell umschlagen, ist allerdings richtig — aber nur deshalb, weil dies von der Praxis, nicht aber auch von der Theorie verlangt wird, oder mit anderen Worten: weil man nur (fast) unendlich schnell umschlagende Stoffe als Indicatoren verwenden kann. Beispielsweise könnte man theoretisch statt *p*-Nitrophenol auch Dinitroäthan als Indicator gebrauchen (wenn davon abgesehen wird, daß letzteres weniger empfindlich ist); denn beide Stoffe werden bei

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **20**, 181 [1907].

einer gewissen Konzentration von H-Ionen in wäßriger Lösung entfärbt — das Nitrophenol mit unmeßbarer, aber das *aci*-Dinitroäthan ($\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$) mit meßbarer Geschwindigkeit. Ferner: Nach den Arbeiten von Osswald und mir¹⁾ steigt die Isomerisationsgeschwindigkeit der chinoiden Anilinfarbstoffbasen in farblose Carbinol-Pseudobasen schon bei geringer konstitutiver Änderung sehr rasch von relativ kleinen bis zu sehr großen, sogar unmeßbar großen Werten. Letztere werden sogar am häufigsten beobachtet; Indicatoren wie Phenolphthalein bilden also gar keine Ausnahme, sondern eher die Regel. So verwendet man eben nur deshalb Stoffe mit unmeßbarer Isomerisationsgeschwindigkeit als Indicatoren, weil sich Stoffe mit meßbarer Umlagerungsgeschwindigkeit praktisch nicht hierfür eignen. Die Indicatoren nehmen also durchaus nicht, wie vielfach angenommen zu werden scheint, eine Ausnahmestellung gegenüber den übrigen Stoffen ein, die gleichzeitig mit chemischen Veränderungen auch die Körperfarbe verändern.

417. H. Reitter und Edgar Hess:
Über die Darstellung einiger aliphatischer Orthoketonäther
und Orthosäureester.

[Aus dem Chem. Institut der Handels-Hochschule in Cöln.]

(Eingegangen am 12. Juni 1907.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind schon vor längerer Zeit veranlaßt worden durch den Wunsch des einen von uns (E. Hess), Homologe des Claisenschen Orthoäthyläthers des Acetons, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, darzustellen, um sie auf ihre physiologischen, vielleicht hypnotischen Wirkungen prüfen zu lassen.

Das eben genannte Derivat des Acetons gewann Claisen auf drei Arten: 1. durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus β -Diäthoxybuttersäure, deren Ester durch Kondensation von Acetessigester mit Orthoameisenester dargestellt wurde, 2. bequemer und einfacher direkt aus Aceton durch Behandlung mit Orthoameisenester²⁾ und, einige Zeit später die Methode abermals vereinfachend, 3. aus Aceton mit »nas-

¹⁾ Diese Berichte **33**, 278 und 752 [1900].

²⁾ Diese Berichte **29**, 1007 [1896].