

454. A. Hantzsch und E. Scharf: Optische Studien über Carbonsäuren und Thiocarbonsäuren, ihre Salze und Ester.

(Eingegangen am 22. Oktober 1918.)

In der vorliegenden Arbeit sind zunächst die aliphatischen Carbonsäuren und ihre einfachsten Substitutionsprodukte unter verschiedenen Bedingungen mit Hilfe der Absorptionsmethode im Ultraviolett systematisch untersucht und verglichen worden; hierdurch sind die optischen Effekte der Dissoziation und Assoziation, der Lösungsmittel, der Salz- und Esterbildung sowie der Homologie bei diesen sehr durchlässigen Stoffen festgestellt worden. Ähnliches ist bei den Oxalsäure-Derivaten und einigen ungesättigten Monocarbonsäuren, namentlich aber auch bei den viel stärker, bisweilen sogar selektiv absorbierenden Thiocarbonsäuren geschehen. Im Anschluß an letztere ist auch die immer noch offene Frage, ob zwischen Thiol-säuren R.CO.SH und Thionsäuren R.CS.OH bzw. ihren Salzen Isomerie oder nur Tautomerie besteht, ihrer Lösung näher gebracht worden.

Besondere Sorgfalt mußte wegen der sehr schwachen Absorption der meisten Stoffe auf deren Reinheit und auf die der Lösungsmittel verwendet werden. Methyl- und Äthylalkohol wurden über Aluminiumamalgam entwassert und destilliert, bis beide in 10 mm Schichtdicke selbst im äußersten Ultraviolett (bei $4400 \mu\mu$) noch völlig durchlässig waren. Fast ebenso durchlässig wurde der Amylalkohol nach vorherigem öfterem Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Trocknen über Pottasche erhalten, sowie Ligroin nach stundenlangem Durchschütteln mit rauchender Schwefelsäure und dann mit Salpetersäure, Waschen mit Natronlauge und Trocknen über Pottasche. Nur Äther behielt trotz aller üblichen Reinigungsmethoden in sehr großen Schichtdicken noch eine minimale, aber praktisch bedeutungslose Absorption, natürlich infolge von Verunreinigungen, die wohl mit der bekannten Bildung eigenartiger Oxydationsprodukte zusammenhängen.

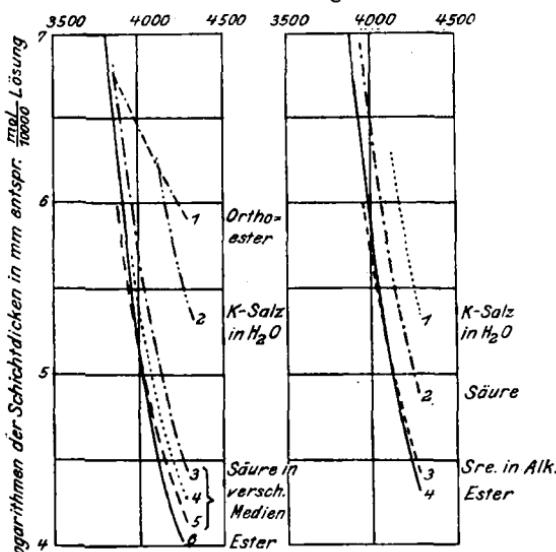
1. Absorption der Fettsäuren und ihrer Derivate.

Über diesen Gegenstand sind nach Vollendung unserer Experimentaluntersuchung (März 1912) zwei Mitteilungen in diesen Berichten von Jan. Bielecki und Victor Henri erschienen¹⁾; da aber deren mit Hilfe einer etwas andren optischen Methode gewonnenen Ergebnisse von den unserigen in einigen Punkten mehr oder weniger abweichen, möchten wir doch unsere gesamten Resultate mitteilen, um damit zu zeigen, daß wir bezüglich dieser Abweichungen unsere Messungen wenigstens innerhalb des uns zugänglichen Spektralgebietes

¹⁾ B. 45, 2819 [1912]; 46, 1804 [1913]; außerdem verschiedene frühere Mitteilungen in Compt. rend.

für richtiger halten müssen. Die fraglichen Differenzen äußern sich fast stets darin, daß die betreffenden Stoffe nach Angaben der genannten Forscher stärker absorbieren sollen, als nach unseren Befunden; und dies wird nach unseren Erfahrungen dadurch veranlaßt und erklärt, daß sich namentlich die höher molekularen flüssigen Fettsäuren und deren Ester selbst aus reinsten Handelspräparaten durch geduldigstes Fraktionieren kaum völlig frei von starker absorbierenden Verunreinigungen darstellen lassen, so daß die optische Reinheit meist durch ein Minimum der Absorption charakterisiert wird. Als Beispiel diene, daß käufliches Isoamylacetat auch bei konstantem Siedepunkte viel stärker als alle andren Ester absorbierte und vom Absorptionsminimum nur aus optisch leerem Amylalkohol und reinem Acetylchlorid gewonnen werden konnte. Und auch Kahlbaum'scher Buttersäure-äthyl- und -methylester konnten von starker absorbierenden Verunreinigungen nicht durch Destillation befreit werden. Auch käuflicher Cetylalkohol wurde durch öfteres Umkristallisieren zwar immer durchlässiger, aber optisch nicht konstant, so daß auf seine Reindarstellung verzichtet wurde.

Tafel I.
Ameisensäure u. Derivate. Tafel II.
Essigsäure u. Derivate.



Kurve 3. Säure homogen und in H_2O . Kurve 2. Säure homogen, in H_2O und:

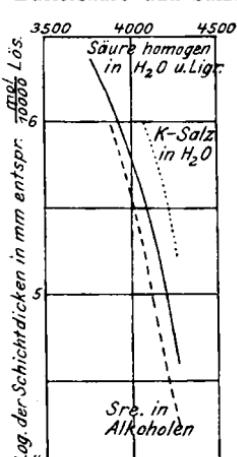
- > 4. > in 50% C_2H_6O .
- > 5. > in absolutem C_2H_6O .
- > 6. Ester homogen, und in Ligroin, Äther, Alkohol.

Ligroin.

- > 3. Säure in CH_4O , C_2H_6O , $C_5H_{12}O$.
- > 4. Äthyl- und Amylester homogen, in Ligroin und Alkoholen.

Die Absorptionsverhältnisse von optisch konstanter Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure sowie von ihren Salzen und Estern, homogen und in verschiedenen Medien, sind auf den Tafeln I, II (S. 3571) und III enthalten.

Tafel III.

n.-Buttersäure und Salze.

Hierzu ist zunächst Folgendes zu bemerken: Die sehr steilen Kurven von Ameisen- und Essigsäure sowie ihrer sämtlichen Derivate gehen bei starker Konzentration und in homogenem Zustande nahezu in Gerade über; die entsprechenden Buttersäure-Kurven wenden sich dagegen unter gleichen Bedingungen ein wenig nach dem Gebiete der stärkeren Absorption; zweifellos aber nur deshalb, weil in den viel schwerer absolut rein zu haltenden Buttersäure-Derivaten noch Spuren stärker absorbierender Verunreinigungen enthalten sind, die trotz Konstanz der Siedepunkte nicht zu entfernen waren. Aus den drei Tafeln ergibt sich Folgendes:

a) Die Fettsäuren absorbieren zwar nur im äußersten Ultraviolet, zeigen aber doch ausgesprochene und sehr steil verlaufende Absorptionskurven. Da die Alkohole in demselben Spektral-Gebiete praktisch durchlässig sind, und auch der Orthoameisensäure-äthylester sehr viel schwächer absorbiert, ist die typische Absorption der Fettsäure durch die ungesättigte Carboxylgruppe bedingt, was schon Bielecki und Henri¹⁾ ausgesprochen haben.

b) Der Einfluß der Assoziation auf die Absorption ist praktisch gleich Null. Denn die in homogenem Zustande bekanntlich dimolekulare Ameisensäure und Essigsäure sind mit ihren wäßrigen Lösungen, in denen sie monomolar sind, optisch identisch. Durch dieses anschauliche Resultat der Absorptionsmethode wird also das längst bekannte Resultat der Refraktionsmethode bestätigt, daß bloße Assoziation auf die Lichtabsorption keinen merklichen Effekt ausübt.

c) Der Einfluß der Dissoziation auf die Absorption ist ebenfalls praktisch gleich Null, wie inzwischen auch R. Wright²⁾ fand; denn auch für die Fettsäuren und für ihre Salze ist kein Einfluß der Konzentration auf die Absorption, also keine Ungültigkeit des

¹⁾ C. r. 155, 458.

²⁾ Soc. 108, 528 [1913].

colorimetrischen Verdünnungsgesetzes selbst bei starken Konzentrationsänderungen nachzuweisen. Und wenn auch der dissozierte Anteil in wäßrigen Lösungen der Essigsäure gering ist, und deshalb vielleicht nicht nachweisbar sein könnte, so ist er doch in denen der Ameisensäure und noch mehr in denen der später zu besprechenden Oxalsäure so erheblich, daß er sich ganz gewiß in verschiedenen konzentrierten Lösungen dieser Säuren optisch zu erkennen geben sollte. Auch für die Salze gilt dasselbe, die trotz ihrer weitgehenden Ionisation doch in den konzentrierten, z. B. doppelt-normalen Lösungen noch erheblich viel undissozierte Salze enthalten, deren Mol-Absorption sich aber auch beim Übergang zu verdünnteren Lösungen nicht verändert¹⁾.

d) Dagegen ist ein Einfluß der Lösungsmittel auf die Absorption in einigen Fällen nachzuweisen. Keine optische Veränderung durch Medien ist bei den Nichteletrolyten, den Säureestern zu konstatieren; denn alle Ester sind in homogenem Zustande sowie in Lösung von Methyl-, Äthyl- und Amyl-alkohol, Äther und Ligroin optisch identisch. Auch bei den Säuren ist er meist nicht vorhanden; denn sie sind homogen, sowie in wäßriger und Ligroin-Lösung ebenfalls optisch identisch. Dagegen wird durch Alkohole die Absorption der Säuren zwar meist nur sehr wenig (z. B. bei der Essigsäure), aber doch bisweilen, z. B. bei der Ameisensäure, die überhaupt gegenüber allen Veränderungen optisch am empfindlichsten ist, doch recht merklich verändert, und zwar nach dem Rot zu verschoben, also verstärkt, was schon Henri und Bielecki (l. c. S. 1311) fanden. Ein Unterschied dieser Wirkung ließ sich aber bei den verschiedenen Alkoholen (Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol) nicht feststellen, muß also mindestens überaus gering sein. Daß aber diese Zunahme der Absorption durch Alkohole nicht durch stärker absorbierende Verunreinigungen derselben hervorgerufen wird, geht erstens daraus hervor, daß dieselben Alkohole die Absorption der Fettsäureester nicht verstärken; zweitens daraus, daß die mit Wasser verdünnten Alkohollösungen von Fettsäuren eine zwischen den homogenen Säuren und deren wäßrigen Lösungen liegende Absorptionskurve ergeben, während bei Anwesenheit von Verunreinigungen die Kurve durch Zusatz von Wasser nicht hätte geändert werden können.

Die bekannte Kundtsche Regel, nach der die Absorption gelöster Stoffe um so weiter nach dem Rot hin verschoben wird, je größer

¹⁾ Die völlige Unabhängigkeit der Absorption von der Dissoziation auch bei Fettsäuren wird in Zusammenhang mit der Frage nach etwaigen optischen Verschiedenheiten der verschiedenen Metallsalze der Fettsäuren demnächst in der Zeitschr. für phys. Chem. ganz exakt erwiesen werden.

das Brechungs- resp. Dispersionsvermögen der Lösungsmittel ist, bestätigt sich also, wie in vielen Fällen, auch hier nicht; man wird vielmehr die Abweichung in chemischen Wechselwirkungen zwischen lösendem und gelöstem Stoffe zu suchen haben, also die stärkere Absorption von Alkohollösungen der Säuren auf die Bildung stärker absorbierender Alkoholate zurückführen müssen, während die optische Konstanz der Ester im homogenen Zustand und in allen Medien sowie die der Säuren in homogenem Zustande und in Ligroinlösung zusammen mit der Abwesenheit thermischer Effekte bei der Mischung beider Komponenten auf die Abwesenheit derartiger loser Additionsprodukte hinweist.

e) Besonders hervorzuheben ist der Zustand der wäßrigen Säurelösungen. Trotz deren optischer Identität mit den homogenen Säuren sind doch, wegen der relativ beträchtlichen Mischungswärme, in wäßriger Lösung bekanntlich Hydrate anzunehmen, die aber hier, wie häufig, keine optisch nachweisbare Veränderung hervorbringen. Sicher ist aber, daß diese Hydrate nicht, wie noch jetzt vielfach angenommen wird, Orthofettsäuren $R.C(OH)_3$ sind, denn alsdann müßte z. B. Ameisensäure in wäßriger Lösung ähnlich schwach absorbieren wie Orthoameisensäureester $H.C(OC_2H_5)_3$; ja, da Säuren noch durchlässiger sind als ihre Ester, müßte die Kurve einer genügend verdünnten wäßrigen »Orthoameisensäure« noch oberhalb der des Orthoesters liegen. Da das nicht der Fall ist, hat man also vielmehr zu schließen: die die Ultraviolet-Absorption bedingende Carboxylgruppe der Fettsäuren bleibt in ihrem ungesättigten Zustand, danach auch in der wäßrigen Lösung, d. i. in den Hydraten erhalten; letztere sind also nicht als Trihydroxylverbindungen $R.C(OH)_3$, sondern als Wasser-Anlagerungsprodukte $R.CO_2H \dots OH_2$ zu formulieren. Bewiesen wird diese Auffassung auch dadurch, daß beim Übergang einer Carbonylgruppe in ein wirkliches Hydrat $>CO + H.OH \rightarrow >C(OH)_2$ die Absorption tatsächlich sehr stark zurückgeht, so z. B. nach der kürzlich veröffentlichten Arbeit von Purvis und Mc. Cleland¹⁾) beim Übergang von Chloral in Chloral-hydrat und nach meinen demnächst zu publizierenden Arbeiten beim Übergang farbiger Ketone, z. B. von Mesoxal-ester und Triketo-propan, in ihre farblosen Hydrate.

f) Der Einfluß der Homologie auf die Absorption der Fettsäuren konnte natürlich wegen der geringen Wasserlöslichkeit der höheren Homologen nur in indifferenten Medien untersucht werden; er ist, wie zu erwarten, gemäß der Tafel IV sehr gering, zeigt aber doch eine unerwartete Abnormalität, nämlich daß Ameisensäure viel stärker absorbiert als alle Alkylcarbonsäuren. Die Absorption der

¹⁾ Soc. 102, 1810 [1912].

letzteren wächst zwar mit wachsendem Alkyl ebenfalls, aber so langsam, daß die der Laurinsäure, $C_{11}H_{22}\cdot COOH$, die als absolut reines Vakuum-Destillationsprodukt untersucht wurde, noch nicht einmal die der Ameisensäure erreicht hat.

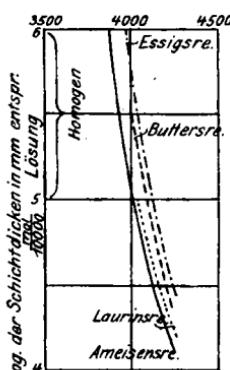
Nach zunehmender Absorption geordnet, erhält man also folgende Reihe für die alkoholischen Lösungen von Fettsäuren:

Essigsäure . . . Buttersäure . . . Laurinsäure . . . Ameisensäure . . .

Nach J. Bielecki und V. Henri¹⁾ soll diese Reihenfolge auch in alkoholischer Lösung eine wesentlich andre sein, nämlich: Essigsäure — Propionsäure — Ameisensäure — Buttersäure — Valeriansäure, und in wäßriger Lösung soll sogar die Valeriansäure vor der Buttersäure stehen. Wir glauben aber mit Hilfe unserer völlig reinen

Laurinsäure festgestellt zu haben, daß selbst recht hochmolekulare Fettsäuren zwar immer etwas stärker als die niedrigeren Homologen, aber auch immer noch schwächer als die Ameisensäure absorbieren. Wenn daher nach den erwähnten Autoren Buttersäure und Valeriansäure dieser Regel nicht folgen sollen und eine unregelmäßige, sogar mit der Natur der Lösungsmittel wechselnde Reihenfolge der Homologen ergeben haben, so ist die von ihnen verwendete Buttersäure zweifellos durch stärker absorbierende Fremdstoffe verunreinigt gewesen, was für die von mir nicht untersuchte Valeriansäure auch von ihnen selbst (l. c. S. 1314) zugegeben und diskutiert wird. Sollten doch nach ihren früheren²⁾, jetzt allerdings korrigierten Angaben sogar Essigsäure und Ameisensäure gleich stark absorbieren. Übrigens möchten wir hierauf, und nach unseren oben mitgeteilten Erfahrungen am Cetylalkohol auch die Angaben bezweifeln, daß Heptylalkohol durchlässiger sei als Hexylalkohol. Dagegen ist, in Übereinstimmung mit Bielecki und Henri, der Einfluß der Homologie auf die Absorption bei den Estern ein und derselben Fettsäure praktisch so gut wie Null. Da die höher homologen Fettsäureester äußerst schwer zu reinigen, bzw. optisch konstant zu erhalten sind, mag voreilig bemerkt werden, daß in Übereinstimmung mit dem obigen Satz auch Methyl- und Äthyl-oxalat als optisch identisch erwiesen worden sind.

Tafel IV.
Homologe Fettsäuren
in Alkohol.



¹⁾ B. 46, 1313 [1913]; C. r. 156, 550.

²⁾ C. r. 155, 456 [1912]; B. 45, 2821 [1912].

g) Der Einfluß der Salzbildung auf die Absorption äußert sich in Übereinstimmung mit den eben genannten Autoren und auch mit Wright¹⁾ in einer merklichen Abnahme der Absorption, die wieder am stärksten bei der Ameisensäure, aber ziemlich schwach bei der Essigsäure ist und nach Wright bei den Halogen-essigsäuren sogar verschwindet. Wir können aber doch der Ansicht von Bielecki und Henri (l. c. S. 1316) nicht ganz zustimmen, daß die Natriumsalze der Ameisen- und Essigsäure viel weniger absorbieren, als die Säuren selbst, und vor allem nicht dem hieraus gezogenen Schluß, daß dieses Resultat im Widerspruch stehe mit der gewöhnlich (namentlich von dem einen von uns) vertretenen Anschauung, daß die Absorption der Alkalosalze sich bei Ausschluß konstitutiver Änderung nur sehr wenig von der der freien Säuren unterscheidet. Beträgt doch (mit Ausnahme der auch sonst optisch etwas abnormen Ameisensäure) die Abnahme der Absorption bei der Salzbildung der übrigen Fettsäuren nur etwa ebenso viel (bei der Essigsäure sogar weniger) als ihre Zunahme beim Übergang von der wäßrigen Lösung in die alkoholische Lösung. Auch die an sich naheliegende Vermutung dieser Autoren, meine Behauptung von der annähernden optischen Identität von Säuren mit ihren Alkalosalzen beziehe sich nur auf die Absorption im sichtbaren Spektrum, kann wegen der von Wright (l. c.) nachgewiesenen optischen Identität von Trichlor-essigsäure, Fumarsäure und Hippursäure (annähernd auch von Bernsteinsäure) mit den zugehörigen Natriumsalzen und der von mir erwiesenen optischen Identität von Fulminursäure²⁾, Äthoxy-crotonsäure (s. Tafel VIII) mit ihren Kaliumsalzen nicht zutreffend sein. Vielmehr erscheint die optische Identität von Säuren und Alkalosalzen als ein bei recht verschiedenen Stoffen auftretender Grenzfall, der am einfachsten dadurch zu erklären ist, daß unter gewissen, allerdings noch unbekannten Bedingungen schon manche Säuren völlig gleich konstituiert sind wie ihre Alkalosalze, während in den übrigen Fällen bei der Salzbildung erst durch das positive Metall feinere konstitutive Veränderungen hervorgerufen werden, die sich durch Veränderung der Absorption äußern.

h) Der Einfluß der Alkylierung auf die Absorption, also die optischen Beziehungen zwischen Fettsäuren und Fettsäureestern müssen wegen verschiedener Unstimmigkeiten zwischen den Resultaten von Bielecki und Henri und den unserigen etwas ausführlicher behandelt werden. Hierbei ist daran zu erinnern, daß nach unseren Befunden jeder Ester homogen und in allen Medien gleichartig absorbiert, und daß für jede Säure dasselbe gilt, nur mit der bemer-

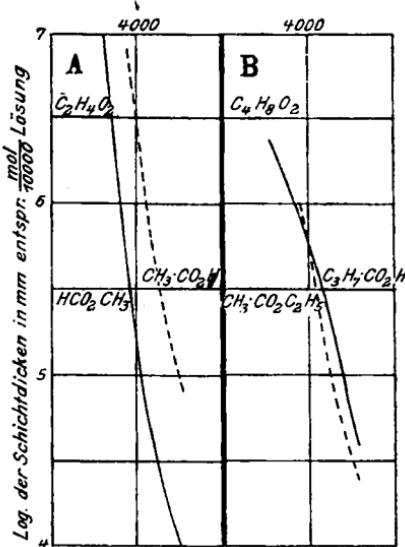
¹⁾ Soc. 103, 528 [1913].

²⁾ B. 45, 85 (Tafel XII) [1912].

kenswerten Ausnahme ihrer Alkohollösungen, welche merklich stärker, aber unabhängig von der Natur der Alkohole absorbieren. Danach sind die etwas unbestimmten Angaben von Bielecki und Henri auf S. 1315, wonach »die Absorption verschiedener Ester ein und derselben Säure sehr wenig von der Absorption der Säure selbst abweicht« und in gewissen Fällen bisweilen sogar identisch wird, nach unseren Befunden etwas genauer so zu präzisieren: Fettsäureester absorbieren stets etwas stärker, als die zugehörigen Säuren; letztere werden nur in ihren stärker absorbierenden Alkohol-Lösungen mit ihren Estern optisch nahezu identisch.

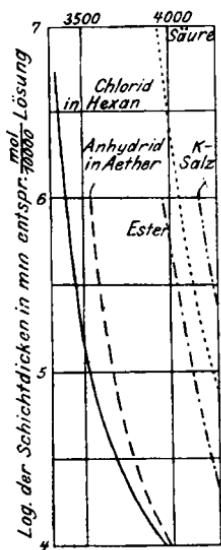
Sicher ist auch nach unseren Versuchen, daß Ameisensäure-methylester stärker absorbiert als die isomere Essigsäure und Essigsäure-äthylester etwas stärker als Buttersäure; es mag deshalb wohl verallgemeinert werden dürfen, daß alle Ester etwas stärker absorbieren als die isomeren Säuren. Zu weit geht aber die Ansicht (l. c. S. 1318), daß »die Absorption für diese Isomeren (Ester und Säuren) ganz verschieden ist«, und nicht zu treffend ist, daß dies sogar für isomere Ester gelten solle. Denn wie die Zusammenstellung auf Tafel V zeigt, absorbieren chemisch reine Ester — mit Ausnahme der wie alle Ameisensäure-Derivate abnorm stark absorbierenden Formate — nur sehr wenig stärker, immer aber ganz ähnlich wie die isomeren chemisch reinen Säuren, was übrigens auch die Fig. 7 und 8 der genannten Autoren zeigen. Aber auch die Absorption der isomeren Ester Äthylacetat und Methyl-propionat differieren nach Bielecki und Henri's Fig. 9 nur sehr wenig; ihre Angabe von der sehr verschiedenen Absorption isomerer Ester gründet sich daher hauptsächlich auf die nach ihnen Fig. 10 und 11 angeblich abnorm starke Absorption von Buttersäure- und Valeriansäure-estern. Jedoch können die von ihnen verwendeten Präparate, wenigstens zum Teil, nicht rein gewesen sein; denn danach soll z. B. valeriansaures Methyl schwächer absorbieren als buttersaures Methyl, was schon an sich ganz unwahr-

Tafel V.
Säuren und isomere Ester.



scheinlich ist und auch deshalb sicher nicht richtig sein kann, weil dann die Reihenfolge der Säuren in ihren isomeren Estern $C_5H_{10}O_2$ auf Fig. 10 (essigsaurer Propyl, propionsaurer Äthyl, buttersaurer Methyl) eine andre wäre als die in den isomeren Estern $C_6H_{12}O_2$ auf Fig. 11 (essigsaurer Äthyl, valeriansaurer Methyl, buttersaurer Äthyl). Sicher sind also wenigstens einige dieser Versuchsstoffe unrein gewesen; zweifellos deshalb, weil alle diese Ester nur durch Fraktionierung käuflicher Präparate gereinigt worden waren, wodurch nach unseren Erfahrungen schon Essigsäure-amylester nicht optisch konstant erhalten werden konnte. Ist doch auch diese Tatsache für die käufliche Valeriansäure (l. c. S. 1313) von den Autoren selbst gefunden und für einige Ester (l. c. S. 1315 Anm.) als wahrscheinlich erachtet worden¹⁾. Nach alledem sind die Absorptionen aller höher molekularen Ester nicht an optisch einwandfreien Stoffen ermittelt worden und die oben behandelten Abnormitäten bierauf zurückzuführen. Sicher ist also zurzeit nur: Alle Fettsäureester ein und derselben Säure sind wenigstens innerhalb des der exakten Messung noch zugänglichen Ultraviolet-Gebietes optisch fast identisch; sie absorbieren etwas (nur in der Ameisensäure-Reihe ziemlich viel)

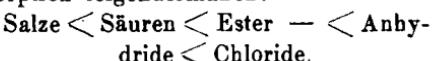
Tafel VI.
Essigsäure und Derivate.



stärker als die zugehörige Säure, aber doch so wenig von letzterer verschieden, daß diese Differenz schon für die stärker absorbierenden Alkohollösungen der Säuren sehr gering wird. Isomere Ester können danach nicht ganz verschieden, sondern nur so wenig verschieden absorbieren, wie höher molekulare isomere Säuren.

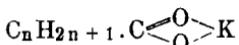
i) Die Absorption der Säure-anhydride ist viel stärker und die der Säure-chloride noch bedeutender, wie die nebenstehende Tafel VI an den Essigsäure-Derivaten zeigt, wobei natürlich die Säureanhydrid-Lösung auf $\frac{1}{2}, (CH_3.CO)_2O$, also alle Stoffe auf gleiche Konzentration von Acetyl bezogen werden sind.

Die Hydroxyl-Substitutionsprodukte der Fettsäuren ordnen sich also nach steigender Absorption folgendermaßen:



¹⁾ Auffallend ist übrigens auch, daß (l. c. S. 1317) die Frequenz-Differenzen für Buttersäure viel kleiner (nur ca. 10 Einheiten) sein sollen, als für die übrigen Säuren (ca. 30).

Diese fünf Glieder zerfallen in zwei Untergruppen: in die schwächer und unter einander sehr ähnlich absorbierenden Salze, Säuren und Ester und in die weit stärker absorbierenden Anhydride und Chloride. Dieser weit stärkeren Absorption von Anhydrid und Chlorid entsprechen die schon von Brühl¹⁾ und später von Eisenlohr²⁾ ermittelten abnorm hohen »Exaltationen« der Mol.-Refraktion und Mol.-Dispersion, so daß Refraktion und Absorption sich also auch hier wie sonst durchaus gleichartig verändern. Doch dürfte die Annahme Eisenlohrs³⁾, die Nebenvalenzen des nicht völlig gesättigten Chlors für diese Effekte verantwortlich zu machen, wohl eher durch folgende Vorstellung zu ersetzen sein: Die Absorption steigt, wie man sieht, mit Zunahme der negativen Beschaffenheit der Substituenten, sie sinkt mit Zunahme ihrer positiven Beschaffenheit. Nun ist die Carboxylgruppe wegen der ungesättigten Natur des Carbonyls ein (allerdings nur schwacher) Chromophor. Ihr optischer Effekt wird in den Säuren $C_nH_{2n+1}-CO-OH$ durch die beiden mit dem Carbonyl verbundenen Gruppen beeinflußt. Je positiver die Substituenten werden, um so mehr wird sich die negative Restaffinität des Carbonyl-Sauerstoffs mit der der positiven Gruppe ausgleichen; daher ist die Absorption der Alkalosalze am schwächsten, was man etwa durch die Formel



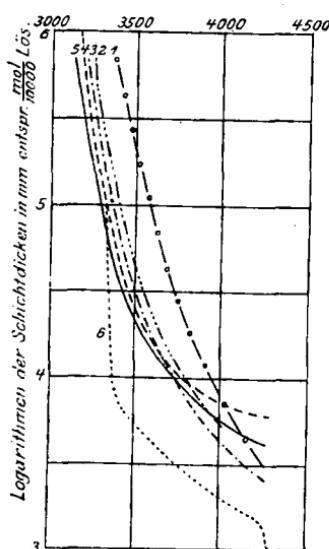
ausdrücken kann. In den Säureanhydriden und noch mehr in den Säurechloriden wird aber die negative Restaffinität des Carbonyl-Sauerstoffs frei oder disponibel, und wird dadurch einen besonders ungesättigten Zustand hervorrufen, der sich chemisch in der neuerdings von Staudinger wiederholt hervorgehobenen Additionsfähigkeit der Säurechloride und analog auch optisch in ihrer besonders starken Absorption äußert^{4).}

Die bei den Fettsäure-Derivaten aufgefundenen Beziehungen gelten nach Tafel VII auch für die Oxalsäure-Derivate, deren viel stärkere Absorption schon von andren Autoren beobachtet und mit Recht auf die direkte Verbindung der zwei chromophoren Carboxyle zurückgeführt worden ist. Auch hier absorbieren die neutralen

¹⁾ B. 40, 1153 [1907]. ²⁾ B. 44, 3188 [1911]. ³⁾ B. 44, 3188 [1911].

⁴⁾ Die wohl allgemein empfundene Erkenntnis, daß die übliche Strukturformel der Carboxylgruppe ungenügend ist, hat Ida Smedley (Soc. 95, 231) veranlaßt, sie durch die folgende Formel zu ersetzen: R.C₂O₄H, die jedoch wegen ihrer Beziehung auf vierwertigen Sauerstoff willkürlich und kaum ernstlich diskutabel ist.

Tafel VII.
Oxalsäure und Derivate.



1. K_2 -Salz.
2. K-H-Salz.
3. Säure; sämtlich in Wasser.
4. CH_3 - u. C_2H_5 -Ester homogen, in Ligroin und Alkoholen.
5. Säure in Alkohol.
6. Ester angebl.

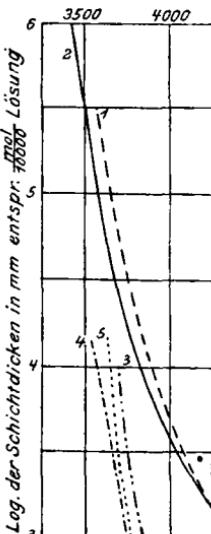
Alkalosalze schwächer als die Säure und natürlich auch als die eine Mittelstellung einnehmenden sauren Salze; auch hier zeigt sich das Absorptionsminimum bei den Dimetallsalzen, denen dann die Monometallsalze folgen; auch hier absorbiert die Säure in Wasser schwächer als in Alkohol; auch hier sind Dimethyl- und Diäthylester unter einander, im homogenen Zustand und in allen Lösungsmitteln optisch identisch und von der Alkohol-Lösung der

Tafel VIII.
 α -Crotonsäure u. Derivate.

Säure nur sehr wenig verschieden; auch hier kreuzen sich die Kurven von Ester

und Säure in Alkohol, wie bei der Essigsäure. Bei diesem Anlaß mußte übrigens die von Crymble, Stewart, Wright und Rea¹⁾) angegebene Kurve für Dimethyloxalat in Methylalkohol korrigiert werden, die nach diesen Autoren (vielleicht wegen Unreinheit des Methylalkohols) viel tiefer liegen soll, wie auf der Tafel (Kurve 6) angegeben ist.

Die folgende Tafel VIII der Crotonssäure-Derivate zeigt, abgesehen von der durch die auxochrom wirkende Doppelbindung bedingten Zunahme der Absorption, ähnliche Verhältnisse; der Ester absorbiert nur wenig stärker als die Säure. Die Chlor-crotonsäuren absorbieren, gleich



1. $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$ in H_2O .
2. Äthylester in $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.
3. Flüchtige β -Cl-Säure in H_2O .
4. Nicht flüchtige β -Cl-Säure in H_2O .
5. $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{CH}.\text{COOH}$ und Na-Salz.

¹⁾ Soc. 99, 1262 [1911].

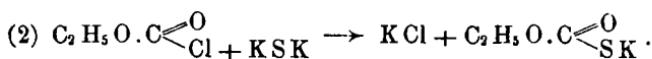
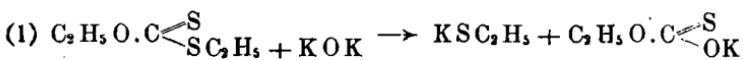
den Chlor-essigsäuren, noch stärker als die chlorfreien Säuren. Bemerkenswert ist aber, daß Äthoxy-crotonsäure in Alkohol nicht stärker, sondern ebenso stark als ihr Natriumsalz absorbiert.

2. Absorption von Thiocarbonsäuren und ihren Derivaten.

Wie bereits bekannt und durch eine inzwischen publizierte Arbeit von Purvis, Jones und Pasker²⁾ optisch im Detail nachgewiesen worden ist, wirkt der Schwefel auch als Substituent in Carboxyl-Derivaten stark auxochrom, aber, ebenfalls erwartungsgemäß, viel stärker in der noch weniger gesättigten Thiocarbonyl-Gruppe C=S, als im Sulfhydryl-Rest C-SR. Denn von den isomeren Mono-thio-kohlensäuren absorbiert der Thiolester, $C_2H_5O.C\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{C}_2H_5 \end{smallmatrix}$, schwächer und noch allgemein, der Thionester, $C_2H_5O.C\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{O}C_2H_5 \end{smallmatrix}$, dagegen viel stärker und sogar selektiv (wie der Schwefelkohlenstoff selbst). Auf Grund dieser starken optischen Verschiedenheit konnte die alte Frage nach der Konstitution der Monothiocarbon-säuren und ihrer Salze wenigstens teilweise gelöst werden, also die Frage, ob die den beiden isomeren Estern entsprechenden Salze und Säuren, $R.C\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{Me(H)} \end{smallmatrix}$ und $R.C\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{OMe(H)} \end{smallmatrix}$, isomer oder nur tautomer sind. Als Versuchsobjekte dienten die

Derivate der Äthyl-thiokohlensäure.

Hierbei ist zunächst hervorzuheben, daß aus der früher allgemein verbreiteten Annahme, daß die Verseifungen und die Zersetzung der Säurechloride mit Wasser und Alkalien Substitutions-Reaktionen seien, notwendig die Tautomerie und nicht die Isomerie zwischen thion- und thiolsauren Salzen folgen würde. Denn aus Xanthogensäureester sollte alsdann nach Gleichung (1) durch Verseifung Äthyl-thiolcarbonat, dagegen aus Chlor-kohlensäureester und Kaliumsulfid nach Gleichung (2) Äthyl-thioncarbonat entstehen:

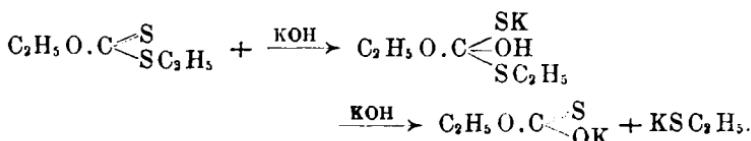


Beide Salze sind aber physikalisch, chemisch und auch optisch identisch, wären also danach tautomer.

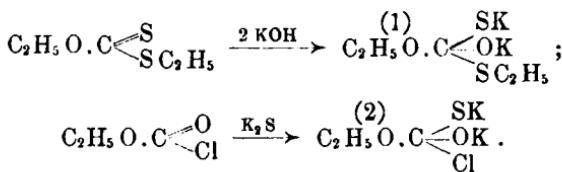
Dennnoch ist dieser Schluß keineswegs zwingend; denn schon nach zwei längst bekannten Tatsachen handelt es sich auch hier,

²⁾ Soc. 97, 2287 [1910].

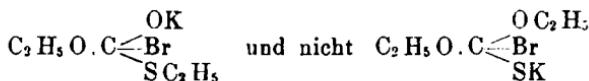
ganz ähnlich wie das Staudinger¹⁾ kürzlich für die Umsetzungen der Säurechloride zeigte, nicht um Substitutions-, sondern primär um Additions-Reaktionen. Dies wird dadurch bewiesen, daß der Xanthogensäureester, $C_2H_5O.CS.SC_2H_5$, sich nicht, wie zu erwarten, zu xanthogensaurem Salz, $C_2H_5O.CS.SK$, sondern zu äthylthiokohlensaurem Salz, $C_2H_5O.CO.SK$, unter Abspaltung von Mercaptan verseift; eine Umsetzung, die zur Annahme eines primären Additionsprodukts zwingt, das sich erst sekundär spaltet:



Danach werden auch die beiden obigen Reaktionen primär die folgenden Additionsprodukte ergeben:



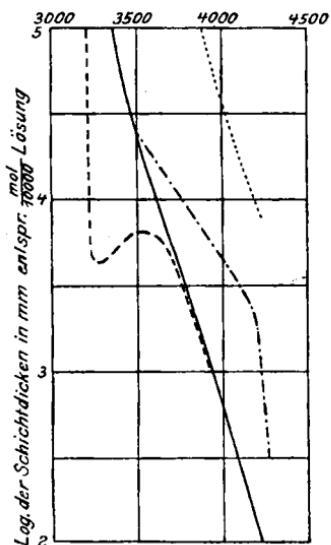
Beide könnten aber, nämlich durch Abspaltung von C_2H_5SK aus (1) und von KCl aus (2), ebenso $C_2H_5O.C \begin{cases} SK \\ \diagdown \\ O \end{cases}$ wie $C_2H_5O.C \begin{cases} S \\ \diagdown \\ OK \end{cases}$ geben, so daß durch diese Reaktionen nicht nur keine bestimmte Strukturformel, sondern nicht einmal die Tautomerie der Salze $R.CO.SMe$ bewiesen wird, da sich bei beiden Prozessen beide Salze $C_2H_5O.C \begin{cases} SK \\ \diagdown \\ O \end{cases}$ und $C_2H_5O.C \begin{cases} S \\ \diagdown \\ OK \end{cases}$ bilden könnten. Auch daß durch Alkylierung derselben nach Salomon²⁾ nicht Thionester, $R.CS.OC_2H_5$, sondern Thiolester, $R.CO.SC_2H_5$, entstehen, beweist natürlich für die Salze ebensowenig die Thiolformel, sondern nur, daß sich aus $C_2H_5O.CO.SK$ und C_2H_5Br primär ein Additionsprodukt



bildet. Obgleich danach die Tautomerie zwischen thion- und thiolsauren Salzen durch Synthesen nicht nachgewiesen werden kann, ist sie doch nach den optischen Befunden mindestens höchst wahrscheinlich.

¹⁾ B. 44, 1640 [1911]; 46, 147 [1913]. ²⁾ J. pr. 36, 439 [1887].

Tafel IX.
Äthyl-thiokohlensäure-Derivate.

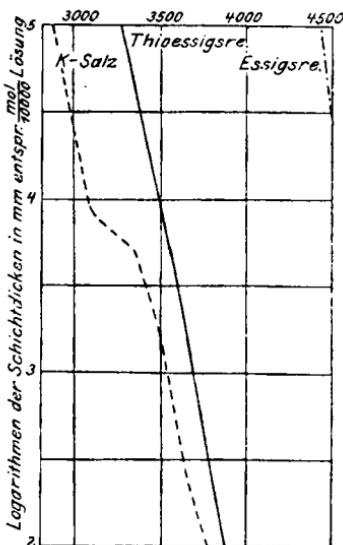


— — — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$
in Alkohol.
- - - - $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$
in Alkohol.
— — — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}(\text{SO})\text{K}$ in
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ und H_2O .
.... Salz + 1 $\text{HCl}(\text{COS?})$.

Thionester $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, weist also darauf hin, daß das Salz, wenigstens in Lösung, ein Gemisch oder richtiger ein Gleichgewicht der Thiol- und der Thionform darstellt, dessen Lage übrigens in Wasser und in Alkohol gleich sein muß. Die Strichkurve rechts oben bedeutet die Absorption einer Lösung von 1 Mol. Kaliumsalz + 1 Mol. HCl , und dürfte nach Analogie mit den Xanthogensäure-Derivaten (s. Tafel XIII) wohl die Absorption des durch spontanen Zerfall der freien Äthyl-thiokohlensäure erzeugten Kohlenoxysulfids darstellen.

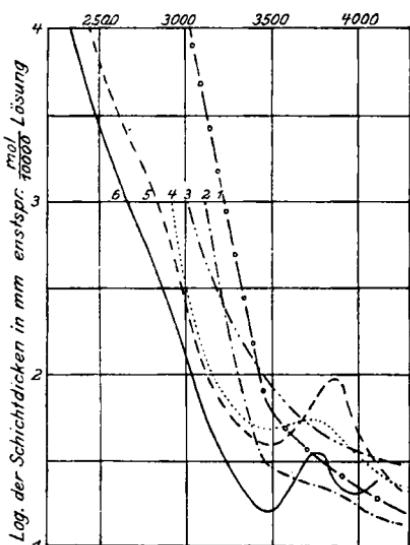
Auch Tafel X deutet trotz des Fehlens der beiden isomeren Thiacetsäureester, doch durch die allgemeine Absorption der freien (konstant siedenden) Thiacetsäure darauf hin, daß sie wenigstens ganz überwiegend die Thiolsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, ist, während im Kaliumsalz durch die Andeutung eines Bandes und die viel stärkere Absorption sicher Thionsalz, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{OK} \end{array}$, wahrscheinlich in einem Gleich-

Tafel X.
Thiacetsäure und Salze.



lich. Wie die Tafel IX an den Äthyl-thiocarbonaten zeigt, liegt die Absorption der Salze $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{COSMe}$ zwischen der schwächer und nur allgemein absorbierenden Thioester $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$ und der stärker und selektiv absorbierenden

Tafel XI.
Thiobenzoësäure und Derivate.



1. $C_6H_5.CO.SCH_3$ in Äther.
2. Hg-Salz in Alkohol.
3. Säure in Wasser.
4. Säure in Alkohol.
5. K-Salz in Alkohol.
6. $C_6H_5.CS.NH_2$ in H_2O .

öffentlicht gezeigt werden wird, sicher der Thionformel $C_6H_5.CS.NH_2$ entspricht. Wie man sieht, absorbiert das Thioetherderivat auch hier allgemein, das Thionderivat selektiv und wesentlich stärker. Zwischen diese Extreme schieben sich nun die übrigen Derivate ein.

Dem Thiolester ist das Mercurisalz (farblose Fällung aus dem Kaliumsalz, in Alkohollösung untersucht) sehr ähnlich, zumal da der merkliche Zuwachs der Absorption, wie bei den übrigen Mercurisalzen nach H. Ley, dem Quecksilber zuzuschreiben ist; das Mercurisalz ist also ein Thiolsalz, $C_6H_5.C=S.hg$. Andrerseits ist das Kaliumsalz dem Thiacetamid ähnlich — aber wegen seiner schwächeren Absorption in Lösung wohl, ähnlich den aliphatischen, monothiocarbon-sauren Salzen, ein Gleichgewicht von viel Thionsalz, $CH_3.C=OK$ mit wenig Thiolsalz, $CH_3.C=O SK$. Dasselbe gilt aus gleichem Grunde sicher auch für die freie Thio-benzoësäure, die also ein Thion-Thiol-

gewicht mit dem Thiolsalz vorhanden ist. Aus dem Vergleich mit der weit rechts stehenden Essigsäure-Kurve ersieht man auch die sehr stark auxochrome Wirkung des Schwefels.

Die Thio-benzoësäure-Derivate, $C_6H_5.CO.SR$, sind auf Tafel XI enthalten. Der aus thiobenzoësaurem Kalium und Jodmethyl erhaltenen, im Vakuum konstant siedende Ester ist identisch mit dem Ester aus Benzoylchlorid und Bleimercaptid, also der Thioester $C_6H_5.CO.SCH_3$. Da der isomere Thionester nicht bekannt ist und auch nicht erhalten werden konnte, mußte als Repräsentant der Thionreihe das Thio-benzamid zum Vergleich herangezogen werden, das, wie in einer späteren Ver-

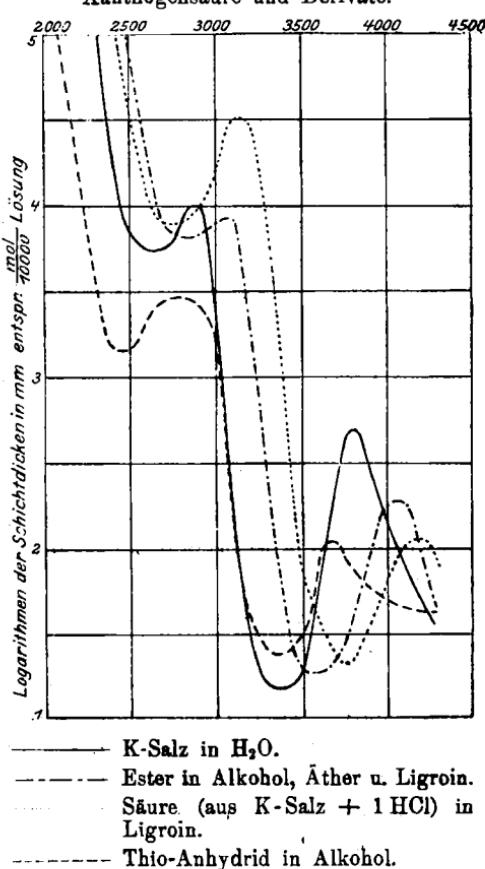
Gleichgewicht, $C_6H_5\cdot C\begin{array}{l} \diagdown \\ OH \end{array}^S \rightleftharpoons C_6H_5\cdot C\begin{array}{l} \diagdown \\ O \end{array}^SH$, darstellt, das außerdem — zugleich als weitere Stütze für seine Existenz — in der schwächer absorbierenden, wäßrigen Lösung weiter nach der Seite der Thiolsäure, und in der stärker und deutlich selectiv absorbierenden Alkohollösung weiter nach der Seite der Thionsäure hin verschoben ist.

Zum Schluß wurde von Dithiocarbonsäure-Derivaten eingehend die Xanthogensäure-Reihe untersucht. Sie charakterisiert sich, wie zu erwarten, nach Tafel XII durch noch stärkere Absorption und zwei Bänder von sehr verschiedener Lage. Das Kaliumsalz, der in allen Medien optisch konstante Äthylester und die aus der Suspension des Kaliumsalzes in Ligroin durch Salzsäuregas frei gemachte gelbliche Säure absorbieren sehr ähnlich; das bei 55° schmelzende Xanthogensäure-anhydrid, $C_6H_5O\cdot CS\cdot CS\cdot OC_2H_5$, aber, ähnlich dem Essiganhydrid, erheblich stärker.

Am bemerkenswertesten ist das Verhalten der freien Xanthogensäure in verschiedenen Lösungsmitteln, die mit ihrer durch Lösungsmittel enorm verschiedenen beeinflußten Zersetzungskinetik in Schwefelkohlenstoff und Alkohol zusammenhängt — ein Vorgang, dessen Kinetik inzwischen von H. v. Halban¹⁾ genau studiert worden ist. Die oben untersuchte, gelbliche Ligroinlösung ist leidlich stabil; doch deutet bereits eine geringe

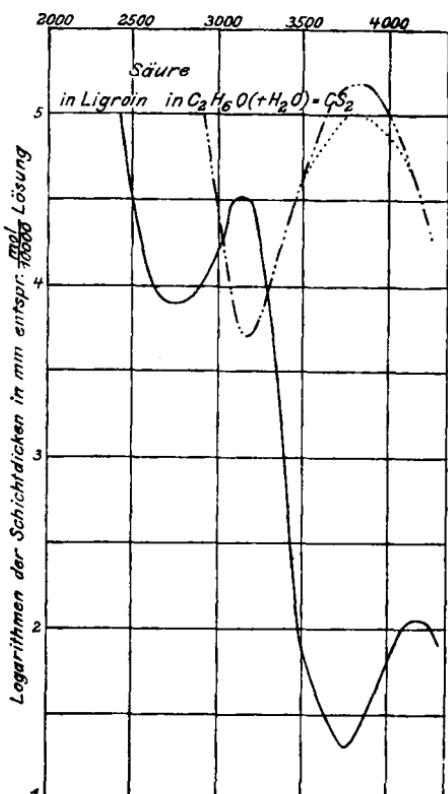
Tafel XII.

Xanthogensäure und Derivate.



¹⁾ B. 45, 2418 [1912]; Ph. Ch. 82, 325 [1913].

Tafel XIII.
Freie Xanthogensäure (K-Salz + H Cl).



(in der Tafel ausgeglichene) Veränderlichkeit der Absorption bei steigender Verdünnung auf eine geringe spontane Zersetzung hin. Untersucht man dagegen die Lösung von 1 Mol. Xanthogenat + 1 Mol. H Cl in absolutem oder wäßrigem Alkohol, so erhält man, wie Tafel XIII zeigt, selbst bei raschster photographischer Aufnahme der fast momentan farblos gewordenen Lösung eine ganz andre, viel schwächere und einfachere Absorption, nämlich ein hochliegendes Band, das mit dem des Schwefelkohlenstoffs bis auf Versuchsfehler identisch ist. Die freie Xanthogensäure, $C_2H_5O.CS_2H$, wird also durch Alkohol fast momentan in Schwefelkohlenstoff und Alkohol gespalten.

Zusammenfassung.

1. Dissoziation und Assoziation haben bei den Fettsäuren ebenso wenig auf die Absorption einen merklichen Einfluß als auf die Refraktion.

2. Durch die verschiedenen Lösungsmittel wird die Absorption von Fettsäuren und ihren Derivaten meist ebenfalls nicht merklich verändert; nur zwischen Alkoholen und den dissoziierbaren Derivaten (also den Säuren und Salzen, nicht aber den Ester) ist ein solcher Effekt nachweisbar, und vielleicht durch die Bildung stärker absorberender Alkoholate zu erklären.

3. Einfluß der Homologie. Ameisensäure absorbiert bedeutend stärker als alle Alkylcarbonsäuren, was entsprechend auch für die Alkohollösungen und die Ester gilt. Innerhalb der Alkylcarbonsäuren steigt die Absorption mit steigenden Molekulargewichten nur

schwach und mit immer kleiner werdenden Zuwachsen, ohne die Absorption der Ameisensäure zu erreichen. Dagegen sind die homologen Ester ein und derselben Säure optisch nicht, oder nur so wenig, wie die homologen Alkohole verschieden.

4. Einfluß der Isomerie. Fettsäure-ester absorbieren merklich stärker als die isomeren Säuren (und wie unter 5. behandelt wird, auch als die zugehörigen Säuren). Isomere Säureester können aber optisch nur sehr wenig von einander verschieden sein. Die geringen Angaben sind aus nicht ganz reinen Präparaten hergeleitet worden.

5. Einfluß chemischer Veränderungen. Fettsäure Salze absorbieren etwas (2—3 mal) schwächer, die anderen Fettsäure-Derivate mehr oder minder stärker als die freien Säuren. Die Absorption steigt also in der Fettsäure- und Oxalsäure-Reihe wie folgt: Salz — Säure — Ester — Anhydrid — Chlorid; wohl dadurch, daß die chromophore Wirkung des ungesättigten Carbonylsauerstoffs um so mehr durch Nebenvalenz-Wirkung geschwächt wird, je positiver der mit ihm verbundene Rest ist. Ähnlich ist auch zu erklären daß die Oxalsäure-Derivate viel stärker absorbieren, als die Fettsäure-Derivate.

5. In den Thiosäuren wirkt Schwefel an Stelle von Sauerstoff stets sehr stark auxochrom, am stärksten in der Form von Thiocarbonyl. So wird die schwach allgemeine Absorption der Carbonsäuren in den Thiolsäureestern $R.CO.SC_2H_5$ verstärkt, in den isomeren Thionsäureestern $R.CS.OC_2H_5$ außerdem noch selektiv und erreicht in den Dithioestern $R.CS.SC_2H_5$ ihr Maximum.

6. Rein chemische Ergebnisse: a) Ortho-Fettsäuren $R.C(OH)_2$ sind in wäßrigen Lösungen der Säuren nicht in nachweisbarer Menge vorhanden, sondern nur Hydrate $R.CO_2H \cdot H_2O$.

b) Wohl aber werden bei vielen (vielleicht bei allen) Reaktionen der Carboxyl- und Thiocarboxyl-Gruppe, z. B. bei Verseifungen, primär nicht Substitutions-, sondern, als intermediäre Additionsprodukte Orthosäure-Derivate gebildet, die erst sekundär wieder in wahre Carboxyl- und Thiocarboxyl-Derivate übergehen.

c) Deshalb kann auch die Tautomerie der monothiocarbonsäuren Salze als Thionsäure- und Thiolsäure-Derivate durch Synthese nicht bewiesen werden; sie wird aber sehr wahrscheinlich durch die optische Analyse der Thiokohlensäure- und Thiobenzoësäure-Derivate.

d) Auch bei dem optisch nachgewiesenen spontanen Zerfall von wäßrigen Alkohollösungen der Xanthogensäure in Schwefelkohlenstoff und Alkohol werden die nach v. Halban katalytisch wirkenden Me-

dien wohl chemisch durch intermediäre Bildung von spontan zerfallenden Orthokohlenäsüre-Derivaten, z. B. von $\text{C}_9\text{H}_5\text{O} > \text{C}(\text{HS}) < \text{OC}_2\text{H}_5$ wirken

Nachschrift von A. Hantzsch. Die Bemerkungen des Hrn. V. Henri (S. 3650), die mir derselbe vorher freundlichst vorgelegt hat, veranlassen mich, noch einen Punkt zur Vermeidung von Mißverständnissen deutlich hervorzuheben, nämlich die Qualität der optischen Effekte bei der Salzbildung. Wenn nach V. Henri »die Salze der Fettsäuren viel weniger absorbieren als die Säuren selbst«, weil erstere etwa dreimal so schwach absorbieren als letztere, so ist meines Erachtens diese speziell auf die Fettsäure-Reihe bezügliche Auffassung deshalb mindestens irreführend, weil sie kaum anders als generell verstanden werden kann. Dieser optische Effekt ist aber geradezu verschwindend gegenüber den enormen optischen Differenzen, die dann eintreten, wenn die Salzbildung von einer tief greifenden, chemischen Veränderung begleitet wird; ist doch die Absorption des Acetessigester-Enols mehrhundert mal stärker als die des Ketons, und die des Enosalzes wieder sehr viel stärker nach dem Rot zu verschoben. In Anbetracht dieser Verhältnisse ist es richtiger, die Veränderung der Absorption bei der Salzbildung der Fettsäuren als sehr gering zu bezeichnen.

455. A. Hantzsch: Bemerkung über Methyl-phenazoniumjodid.

(Eingegangen am 22. Oktober 1913.)

Nach einer soeben veröffentlichten kurzen Bemerkung F. Kehrmann's¹⁾ soll sich seine »Annahme, das grüne Jodid des Methyl-phenazoniums sei ein Chinhydronsalz, weiter bestätigt haben«.

Hierzu muß Folgendes erklärt werden: Ich habe Hrn. Kehrmann gegenüber kürzlich gezeigt²⁾, daß dieses dunkelgrüne Salz das einfache, normale Methyl-phenazoniumsalz, also keine sogenannte chinhydronartige Verbindung mit dem Dihydrosalz ist. Wenn Hr. Kehrmann auch jetzt noch an seiner gegenteiligen Behauptung festhalten will, so ignoriert er damit meine sämtlichen hierauf bezüglichen Versuche, ohne nur einen davon zu widerlegen. Hr. Kehrmann wiederholt damit ein solches Verfahren zum zweiten Male in derselben Diskussion. Denn nachdem er gleichzeitig, ebenfalls ohne experimentelle Begründung, auch die dunkelfarbigen Formen der Acridoniumsalze als Chinhydronsalze angesprochen und damit die von mir nachgewiesene

¹⁾ B. 46, 2820 [1913].

²⁾ Ebenda S. 1925.