

$C_{22}H_{19}O_7$ (405.22).	Ber. C 65.15,	H 7.21.
$C_{22}H_{20}O_7$ (406.23).	» » 64.99,	» 7.44.
	Gef. » 65.13, 64.78, 65.25,	» 7.40, 7.46, 7.57.

Die dritte Analyse wurde im Bajonettrohr mit Bleichromat und langem, starkem Erhitzen ausgeführt.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in 15 g Urethan ausgeführt:

0.1153 g Sbst.:  $\Delta = 0.095^\circ$ . — 0.1606 g Sbst.:  $\Delta = 0.135^\circ$ .

Mol.-Gew. Gef. 401, 393.

Zur optischen Bestimmung wurde Normal-Natronlauge verwandt:  
0.1346 g Sbt.: Gesamtgewicht der Lösung 5.1482 g, Drehung bei  $20^\circ$   
und Natriumlicht  $+ 0.80^\circ$ ,  $d^{20} = 1.3646$ .  $\alpha_D^{20} = + 22.42^\circ$ .

0.1418 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 4.9590 g, Drehung bei  $20^\circ$   
und Natriumlicht  $+ 0.86^\circ$ ,  $d^{20} = 1.3668$ .  $\alpha_D^{20} = + 22.01^\circ$ .

### 166. A. Hantzsch: Über E. C. Balys experimentelle Grundlagen der »Kraftfelder-Theorie«.

(Eingegangen am 22. Juli 1915.)

Wie bekannt sein dürfte, hat Hr. Baly seine Annahme, daß die Anziehung bzw. Verbindung von Atomen sich nach Art von elektromagnetischen Kraftfeldern äußere, schon wiederholt zur Erklärung gewisser optischer Erscheinungen und Veränderungen zu benutzen versucht.

So sollte die aus diesen Vorstellungen abgeleitete Theorie der Isorrhopesis die Zunahme der Absorption von Natracetessigesterlösungen mit Zunahme des Alkaligehaltes erklären, während ich etwas später eine einfache, rein chemische Veränderung, nämlich die Hydrolyse dieses Salzes als Ursache seiner optischen Veränderung in Lösung habe nachweisen können.

Neuerdings hat nun Hr. Baly geglaubt, durch Absorptionsbestimmungen an Pikraten meine Umlagerungstheorie (den Übergang von echten in chinoide *aci*-Nitrokörper) widerlegt zu haben. Nach seinen Angaben<sup>1)</sup> »wird die Absorption von Natriumpikrat durch sehr konzentriertes Natron verändert; die neue Absorption gehört zweifellos dem undissoziierten Salz an; und man kann für sie keine Erklärung finden, wenn man die Absorption des neutralen Salzes einem *aci*-

<sup>1)</sup> Soc. 103, 2085 [1913] und C. 1914, I, 657.

oder chinoiden Ion zuschreibt. Die Annahme einer *aci*-Form vermag also diese Erscheinungen nicht zu erklären\* — und deshalb werden sie nunmehr von Hrn. Baly dadurch erklärt, daß »die Basen das Kraftfeld öffnen«.

Allein wie von vornherein zu erwarten war, sind diese Beobachtungen Balys unrichtig. Reine Pikrinsäure ist in alkalischer Lösung von jeder beliebigen Konzentration optisch unveränderlich; diese schon vor einem Jahre von mir festgestellte Tatsache ist damals Hrn. Baly mitgeteilt und von ihm auch brieflich zugegeben worden. Mit der Unrichtigkeit seiner Beobachtungen fallen natürlich seine gegen die Umlagerungstheorie gerichteten Bemerkungen dahin. Ebenso wie die Basen hier nicht das Kraftfeld öffnen, wird auch nicht, wie Baly in derselben Abhandlung meint, »im Trinitrobenzol durch Natriumäthylat das Kraftfeld sehr leicht geöffnet«. Hierbei entstehen bekanntlich neue, wohldefinierte, rote, chinoide Salze, die auch bereits von mir und N. Picton<sup>1)</sup> vor Baly optisch untersucht worden sind, was Hrn. Baly wohl entgangen ist. Diese optischen Änderungen werden also primär durch bestimmte chemische Änderungen am Benzolring und nicht in undefinierbarer Weise durch die Kraftfelder hervorgerufen. Übrigens ist auch die von Baly wiederholt im Sinne seiner Theorie diskutierte orangerote (also nicht gelbe) Farbe gewisser Pikratlösungen, was schon längst von mir hervorgehoben, aber von Hrn. Baly ebenfalls übersehen worden ist, chemisch und zwar durch Isomerie zu erklären: wie fast alle Nitrophenolsalze existieren auch die Pikrate in gelben und orangen bis roten Chromoisomeren<sup>2)</sup> und bilden dementsprechend bisweilen auch orangerote Lösungen.

Auch die von Baly aus seinen oben erwähnten Versuchen gefolgerte Annahme, daß »die Absorption der Pikrinsäure in konzentriertem Natron zweifellos dem undissoziierten Salz zugehört«, fällt damit natürlich dahin. Daß aber derartige Ansichten über den Einfluß der Dissoziation noch immer wiederkehren und z. B. auch von R. Wright<sup>3)</sup> noch neuerdings dahin ausgesprochen werden, daß nicht ionisierte Moleküle stärker absorbieren sollen, als die Ionen, bestätigt von neuem, daß viele englische Autoren auch von inhaltlich nächstverwandten Arbeiten nichtenglischer Autoren vielfach keine Notiz nehmen. Denn in zahlreichen Arbeiten ist von mir, auch durch besonders genaue optische Messungen an Elektrolyten nachgewiesen worden, daß zwar die Natur der Lösungsmittel, niemals aber der Vorgang der elektrolytischen Dissoziation optische Effekte hervorbringt, die vermittels der Absorptionsmethode nachgewiesen werden könnten.

<sup>1)</sup> B. 42, 2119 [1909].      <sup>2)</sup> B. 40, 350 [1907].

<sup>3)</sup> Soc. 108, 699 u. a. O.

Auch die neuesten experimentellen chemischen Grundlagen, die Baly in seiner Arbeit »Das photochemische Äquivalent«<sup>1)</sup> zugunsten seiner Kraftfelder-Theorie anführt, sind entweder nicht richtig oder nicht richtig gedeutet.

*p*-Aminobenzaldehyd soll in der gelblichen, alkoholischen Lösung durch Zusatz von 1 Mol. HCl rot und dann durch 2 Mol. HCl farblos werden; nur die letztere Lösung soll das Hydrochlorid enthalten; sie soll aber, was chemisch ein Unikum wäre, mit unzureichender Menge Säure nicht reagieren, sondern in ihrer roten Lösung vor der Salzbildung eine Übergangsphase durchlaufen, die wieder durch Öffnung der Kraftfelder hervorgebracht werde. Tatsächlich polymerisiert sich *p*-Aminobenzaldehyd beim Aufbewahren sehr rasch und liefert aus der gelben, alkoholischen Lösung ein sogenanntes basisches, rotes Salz von komplizierter Zusammensetzung, das sicher nicht dem *p*-Aminobenzaldehyd zugehört<sup>2)</sup>. Hr. Baly hat also höchst wahrscheinlich nicht den reinen Aldehyd und sicher nicht dessen Salzbildung optisch untersucht. Denn daß *p*-Aminobenzaldehyd sich bei der Salzbildung anders verhalten müßte, läßt sich daraus schließen, daß der nicht kondensierbare Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd unter gleichen Bedingungen mit Salzsäure keine Rotfärbung erzeugt. Danach wird auch reiner *p*-Aminobenzaldehyd als solcher sicher nicht das von Baly ihm zugeschriebene Phänomen zeigen. Auch daß die rote angesäuerte Lösung nach weiterem Zusatz von Salzsäure wieder gelb wird, konnte von mir nicht bestätigt werden und wird auch von keinem der eben zitierten Forscher angeführt, die sich mit diesem Aldehyd und seinen komplizierten Umwandlungsprodukten unter dem Einfluß der Salzsäure beschäftigt haben. Die von Baly beobachteten Farbenveränderungen können also nur durch Verunreinigungen hervorgerufen worden sein<sup>3)</sup>.

Ähnliche der Salzbildung vorangehende Übergangsphasen sollen nach seiner soeben zitierten Veröffentlichung in der physikalischen Zeitschrift von ihm und Miss Marsden schon früher<sup>4)</sup> »für viele andere aromatische Aldehyde und Ketone bewiesen worden sein«. Doch vermag ich in dieser letzterwähnten Arbeit keine Beobachtung

<sup>1)</sup> Phys. Zeitschr. 14, 893 [1913] (C. 1913, II, 1544).

<sup>2)</sup> Gabriel, B. 16, 2003 [1883]; Walter und Kausch, J. pr. [2] 56, 102 [1897]; Cohn und Springer, Wien. Monatsh. 24, 87 [1903].

<sup>3)</sup> Wie gelegentlich bemerkt werde, gilt ähnliches auch von der angeblichen Rotfärbung des Phloroglucins durch Alkalien nach P. Hedley (Soc. 89, 730), die das reine Phloroglucin nicht zeigt.

<sup>4)</sup> Soc. 93, 2108 [1908].

zu finden, die nicht einfach durch Salzbildung dieser Verbindungen erklärt werden könnte.

Weiterhin sollen nach Baly<sup>1)</sup> auch gewisse aromatische Verbindungen in konzentrierter Schwefelsäure vor ihrem Übergang in Sulfonsäuren — wieder durch vorherige Öffnung der Kraftfelder — in einen »neuen Zustand« übergehen, der sich durch weit stärkere Absorption anzeige. Diese am Hydrochinondimethyläther gemachte Beobachtung ist zwar richtig, aber, wie ich in einer größeren Arbeit demnächst nachweisen werde, nicht dadurch bedingt, daß der Äther in konzentrierter Schwefelsäure in einem zweiten Zustand vorkommt, sondern dadurch, daß er darin als Oxoniumsalz gelöst, also in einen zweiten Stoff verwandelt worden ist.

Die neueste chemische Stütze seiner Theorie<sup>2)</sup> glaubt Hr. Baly darin gefunden zu haben, daß die gelbe, alkoholische Lösung von Azobenzol-trimethylammoniumjodid durch 1 % HCl rot werden soll, ähnlich wie gelbes Aminoazobenzol durch Bildung seines roten Hydrochlorids. Diese Beobachtung soll gegen die von mir begründete und auch von Hewitt und Thole angenommene chinoide Formel des Hydrochlorids  $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:NH_2Cl$  und wieder für seine Kraftfelder-Theorie sprechen. Allein auch diese Einwürfe gegen meine Theorie erledigen sich wie die meisten früheren Behauptungen; sie basieren auf unrichtigen Beobachtungen. Denn reines Azobenzol-trimethylammoniumjodid behält seine rein gelbe Farbe in Lösung auch bei Anwesenheit beliebiger Mengen von Salzsäure unter allen Bedingungen bei. Die von Baly beobachtete Rotfärbung durch wenig Salzsäure dürfte wohl einer Verunreinigung mit gleichfalls orangegelbem, bei der Behandlung mit Jodmethyl unverändert gebliebenem Dimethylamino-azobenzol zuzuschreiben sein, das durch Salzsäure das tiefrote Hydrochlorid bildet.

Da also auch diese Versuche Balys nicht richtig sind, so gilt dasselbe natürlich auch für seine aus ihnen abgeleitete Auffassung, daß »jedes Band eine besondere Auflockerungsstufe der betreffenden (Aminoazo-) Verbindung anzeigt« und für seine »Einwände gegen die Auffassung von Hantzsch, für jede typische Absorption eine besondere Formel aufzustellen«. Diese letztere Äußerung wäre übrigens in jedem Falle unhaltbar; denn sie kann sich nur auf die von mir nachgewiesene Existenz chromoisomerer (oranger, roter und fast schwarzer) Salze aus Aminoazobenzolen beziehen; und schon diese

<sup>1)</sup> Phys. Zeitschr. 14, 895 [1913].

<sup>2)</sup> E. C. Baly und R. E. V. Hampson, Soc. 107, 248 [1915] und C. 1915, I, 1059.

Tatsache enthält den Nachweis dafür, daß jedem solchen Salz eine spezifische Farbe und typische Absorption zukommt, die von der ihm zukommenden Konstitution abhängt<sup>1)</sup>.

Schließlich hat auch Hrn. Balys letzte »interessante Betätigung der (Kraftfeder)-Theorie« durch angebliche Abweichungen von Beers Gesetz nicht bestätigt werden können. Nach Baly und Rice<sup>2)</sup> soll eine wäßrige Lösung von Acetessigester mit steigender Verdünnung erst bis zu einem Höchstwerte stärker, dann aber wieder schwächer absorbieren und in  $n_{1000}$ -Lösung fast diaktinisch werden. Diese in mehr als einer Hinsicht höchst sonderbaren Angaben, die schon mit meinen früheren Untersuchungen sehr verdünnter Acetessigester-Lösungen<sup>3)</sup> nicht vereinbar sind, sind auch zufolge eines erneuten Nachprüfens mit Lösungen des reinen Esters in reinem Wasser unrichtig. Denn das Beersche Gesetz und die in wäßrigen Lösungen nur schwach selektive Absorption bleibt danach auch bei den erwähnten großen Verdünnungen bestehen. Vielleicht könnten die unrichtigen Beobachtungen von Baly und Rice durch einen geringen Alkaligehalt des Wassers hervorgerufen worden sein, da sich alsdann zuerst das stärker absorbierende Salz des Esters, schließlich aber durch Verseifung das äußerst schwach absorbierende, essigsäure Salz bilden würde. Jedenfalls ist aber die Behauptung unrichtig, »daß die Kraftfelder durch das Lösungsmittel allmählich so weit geöffnet werden, daß für das Licht keine Arbeit mehr auszuführen bleibt«. Damit erledigen sich natürlich auch die dieser Behauptung angefügten Entwicklungen Balys über das photochemische Äquivalent.

Nach alledem gibt es also bisher keine einzige experimentelle Stütze für Balys Auffassung, daß gewisse optische Veränderungen durch Veränderung (Öffnung) von Kraftfeldern bedingt seien. Im Gegenteil werden alle derartig gedeuteten optischen Veränderungen — soweit sie nicht überhaupt auf unrichtigen Versuchen beruhen —

<sup>1)</sup> Ebenda (C. 1915, I, 1060) erklärt Baly auch, es sei nicht einzusehen, warum sich nach Hantzsch das Sulfat  $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:NH_2.SO_4$  durch konzentrierte Schwefelsäure in das Salz  $C_6H_5.N_2(H_2SO_4).C_6H_4.NH_2$  umlagern solle. In der Tat wäre dies nicht einzusehen; allein die letztere Formel rührt auch nur von Baly und nicht von mir her; ich habe stets angenommen, daß sich in konzentrierter Schwefelsäure noch 1 Mol. Säure, und zwar wohl an die Phenyliminogruppe anlagert, also ein Salz von der Formel:  
 $C_6H_5.NH(SO_4H_2).N:C_6H_4:NH_2.SO_4H$   
 bildet (B. 42, 2131 [1909]). Hr. Baly hat also auch von dieser von ihm kritisierten Arbeit nicht genügend Kenntnis genommen.

<sup>2)</sup> Phys. Zeitschr. 14, 894 [1913].

<sup>3)</sup> B. 43, 3049 [1910].

durch chemische Veränderungen, also durch Bildung neuer Stoffe mit spezifischer, neuer Absorption hervorgerufen und ausnahmslos nur durch die nach Baly angeblich unhaltbare chemische Theorie befriedigend erklärt.

Nachschrift. Nach dem Wortlaut eines mir erst kurz vor der Korrektur der vorstehenden Arbeit zugegangenen Referates<sup>1)</sup> behauptet Hr. Baly in seiner letzten Arbeit: »Über die Konstitution organischer Verbindungen in Beziehung zu ihrer Lichtabsorption«<sup>2)</sup>, daß »die Theorie von Hantzsch, nach der jedes Auftreten oder jeder Wechsel der Färbung bei der Salzbildung organischer Verbindungen auf intramolekulare Isomerisation zurückzuführen ist, vollständig unhaltbar ist«. Demgegenüber muß ich betonen, daß niemand, der gerade meine neueren Arbeiten einigermaßen aufmerksam verfolgt hat, in ihnen derartige einseitige und unverständige Ansichten finden wird. Nach meiner Auffassung ist jede wesentliche optische Änderung gelöster Stoffe durch eine chemische Änderung bedingt. Diese Änderungen beruhen allerdings vielfach, namentlich bei prinzipieller Änderung der Absorption, auf Isomerisation, also auf Umlagerung, aber in vielleicht noch zahlreicheren Fällen auf Anlagerung, also auf Bildung von Additionsprodukten zwischen lösendem und gelöstem Stoff — oder endlich, namentlich bei geringen optischen Differenzen, auf feineren konstitutiven, vorläufig noch nicht bestimmt zu formulierenden Änderungen — wozu auch die Salzbildung verschiedener organischer Verbindungen gehört. Diese Änderungen können entweder durch Wirkung von Nebenvalenzen oder durch Thieles Theorie der Partialvalenzen oder durch Starks Theorie der gelockerten Valenzelektronen oder durch H. Kauffmanns Auxochromtheorie, schwerlich aber durch Balys Theorie der Kraftfelder erklärt werden, da alle angeblichen experimentellen Stützen dieser Theorie tatsächlich nicht existieren.

#### 166. A. Hantzsch:

##### Zur Chromoisomerie der Phenol-aldehyd-Salze.

(Eingegangen am 22. Juli 1915.)

In meiner Arbeit über »chromoisomere Salze von acetessigester-ähnlichen Phenol- und Enol-Derivaten«<sup>3)</sup> habe ich nicht nur die farbverschiedenen (gelben und roten) Salze aus Succinylobernsteinester und Dioxytterephthalsäureester als strukturisomere Phenol-Enolsalze

<sup>1)</sup> C. 1915, II, 173.

<sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 34, 393.

<sup>3)</sup> B. 48, 785 [1915].