

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 Referates¹⁾ behauptet Hr. Baly in seiner letzten Arbeit: »Über die Konstitution organischer Verbindungen in Beziehung zu ihrer Lichtabsorption«²⁾, 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«³⁾ habe ich nicht nur die farbverschiedenen (gelben und roten) Salze aus Succinylobernsteinester und Dioxytterephthalsäureester als strukturisomere Phenol-Enolsalze

¹⁾ C. 1915, II, 173.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 34, 393.

³⁾ B. 48, 785 [1915].

mit den Gruppen $\text{MeO} \cdot \text{C}_6\text{R}_4 \cdot \text{COOR}$ und $\text{O} \cdot \text{C}_6\text{R}_4 \cdot \text{C}(\text{OMe})\text{OR}$ nachgewiesen, sondern auch die farbverschiedenen (farblosen und gelben) Salze aus Salicylaldehyd als analog konstituierte Strukturisomere im Sinne der Formeln $\text{MeO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ und $\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{OMe}$ betrachtet. Trotz der von mir daselbst erbrachten indirekten Nachweise der Chromoisomerie von Salicylaldehyd-Salzen glaubt Hr. H. Pauly aber in seiner kürzlich erschienenen Veröffentlichung¹⁾ die Chromoisomerie und damit auch die chinoiden Enolformeln der gelben Salze nicht anerkennen, sondern seine ursprüngliche Ansicht aufrecht erhalten zu dürfen: danach seien »für die Farbe der Metallsalze der Phenolaldehyde ganz andere Faktoren maßgebend, als Hantzsch annimmt«, nämlich erstens das relative Zahlenverhältnis zwischen Metallionen und Phenolgruppen (soll heißen Phenolhydroxyle) und zweitens die relative Stellung der Phenolgruppen (Phenolhydroxyle) zu einander und zum Benzolring.

Dieser Satz gilt selbstverständlich für die Salze der verschiedenen Phenolaldehyde und ist von mir ebenso selbstverständlich niemals, wie es nach dem obigen Satze Paulys erscheinen muß, bestritten worden. Für die vorliegende Frage nach der Ursache der Farbverschiedenheit von Salzen ein und desselben Phenolaldehyds, ist er aber völlig gegenstandslos — und hierfür sind ganz andere Faktoren maßgebend, als Pauly annimmt. Letzterer hat bei seiner Besprechung der von mir neben den bekannten gelben Salicylaldehyd-Salzen isolierten farblosen Salze zunächst die wichtige Tatsache übergangen, daß das saure Natriumsalz sowohl als farbloses anhydrisches Salz als auch als gelbes Halbhydrat besteht — eine Tatsache, die durch seine obigen Erklärungen nicht erklärt werden kann. Ebenso wenig wird von Hrn. Pauly erklärt, warum das neutrale Ammoniumsalz nicht wie das Natrium- und Kaliumsalz gelb, sondern farblos ist; denn der Satz Paulys, daß »die Bildung farbloser Salze mit Ammoniakbasen bei Phenolderivaten bekanntlich nicht etwas so seltenes ist«, setzt an Stelle der Erklärung nur eine Umschreibung des Tatbestandes, die zudem nicht einmal für die nächst verwandten Phenole gilt: Denn die Ammoniumsalze des farblosen Dibromsalicylaldehyds und des gleichfalls farblosen *p*-Oxybenzophenons sind von derselben gelben Farbe, wie die Alkalisalze.

Ebenso unzutreffend ist die weitere Behauptung Paulys, die gegen die Chromoisomerie der Salicylaldehyd-Salze und für seine Auffassung sprechen soll, daß man es bei den Phenolaldehyd-Salzen überhaupt »nicht mit so einfachen Gegensätzen in der Farbe zu tun

¹⁾ B. 48, 934 [1915].

hat, wie z. B. bei den beiden Formeln des Succinylobernsteinesters (soll heißen der Salze dieses Esters), sondern mit mehr staffelförmig sich vollziehenden Änderungen¹⁾. Dies gilt wieder nur für die Salze der verschiedenen Phenolaldehyde, keineswegs aber für die hier allein wichtigen verschiedenfarbigen Salze ein und desselben Phenolaldehyds. Im Gegenteil sind diese Salze, natürlich nur im festen Zustande, scharf gesonderte Individuen, auch gerade hinsichtlich ihrer Farbe. Dies zeigt sich schon bei den oben erwähnten gelben und farblosen Salicylaldehydsalzen, noch deutlicher aber bei einigen früher von Pauly selbst dargestellten Salzen der Protocatechualdehyde¹⁾.

Der farblose Protocatechualdehyd bildet nämlich primär ein unlösliches, gelbes Bariumsalz mit 2 Mol. Wasser, das nach Paulys Angabe durch Verlust des ersten Moleküls plötzlich orangerot wird, und beim Verlust des zweiten Moleküls orangerot bleibt; umgekehrt fällt aus der Lösung des isomeren *o*-Protocatechualdehyds zuerst ein sehr unbeständiges, rotes Bariumsalz, das rasch in das gelbe Dihydrat übergeht; und dieses verliert, wieder umgekehrt wie das isomere Salz, sein gesamtes Wasser ohne Farbveränderung. Diese beiden farblosen Phenolaldehyde geben also, genau wie der fast farblose Succinylobernsteinester und die den Phenolaldehyden als Phenolcarbonsäureester strukturell noch näher stehenden Dioxytterephthalester, zwei scharf gesonderte verschiedenfarbige (gelbe und rote) Salze, die nicht staffelförmig, sondern diskontinuierlich in einander übergehen²⁾. Und obgleich sich alle diese Salzreihen noch durch verschiedenen Gehalt an Wasser oder Alkohol unterscheiden, so geht doch daraus, daß die Farbe ganz regellos und unabhängig vom Wassergehalt wechselt, hervor, daß der Wassergehalt hier nicht, wie z. B. bei den Kobalt- und Kupfersalzen einen direkten, sondern nur einen indirekten Einfluß auf die Farbe und den Farbenwechsel besitzt. Und hierfür ist nur eine einzige einfache Erklärung möglich. Es handelt sich bei diesen Oxyaldehydsalzen um dieselbe Chromoisomerie wie bei den Salzen der ihnen nächst verwandten Oxycarbonsäureester; hier wie dort kann die Farbverschiedenheit bei Verschiedenheit des Wassergehaltes nur so erklärt werden, daß durch Addition des Wassers an das Metall verschiedene hydratisierte Kationen entstehen, die gleich den verschiedenen Metallionen — anscheinend regellos —

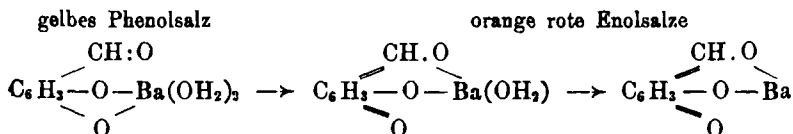
¹⁾ A. 383, 316, 324.

²⁾ Staffelförmige Änderungen auch hinsichtlich der Farbe scheint Hr. Pauly auf Grund der von ihm in einer Tabelle zusammengestellten Farbe der Salz-Lösungen angenommen haben. Allein in Lösung verschwinden natürlich die Unterschiede der festen Chromoisomeren, da sie hierbei in Lösungsgleichgewichte übergehen.

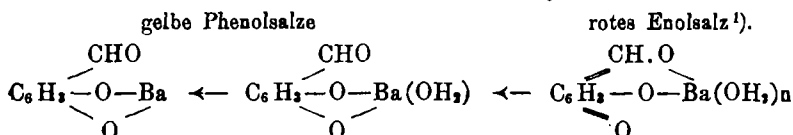
bald die helleren, gelben Salze, bald die dunkleren, orangen bis roten Isomeren erzeugen bezw. stabilisieren.

Und so ist auch diese Chromoisomerie der Protocatechualdehyd-Salze (und damit auch die der Salicylaldehydsalze) einfach nur ebenso wie die der Salze aus Dioxyterephthalsäureester zu erklären: als eine Strukturisomerie zwischen heller farbigen Phenolsalzen und dunkler farbigen Enolsalzen — im Sinne der folgenden Formeln:

Salze des gewöhnlichen Protocatechualdehyds:



Salze des *o*-Protocatechualdehyds:



Die Verhältnisse bei diesen gelben und roten Phenolaldehydsalzen liegen also genau so wie bei den gelben und roten Salzen aus Phenolcarbonsäureestern, und Hrn. Paulys eigene, von ihm freilich bei seiner Entgegnung entweder übersehene oder in ihrer Bedeutung nicht erkannte Beobachtungen liefern also den Gegenbeweis gegen seine Ansicht²⁾, es sei nicht gelungen, »ähnlich wie vom Succinylobernsteinester, zwei deutlich verschiedene Formen der nämlichen Salicylaldehyd-(d. i. Phenolaldehyd) Salze zu isolieren«. Und wenn er die Gültigkeit dieser Entwicklungen und der von ihm angefügten Erklärung, daß er für diesen Fall die Ansichten von Hantzsch gern zu den seinigen gemacht haben würde, wegen der Differenzen des Wassergehaltes dieser Salze als unzutreffend ablehnen sollte, so dürfte von ihm verlangt werden, die Farbenverschiedenheit als Ursache des wechselnden Wassergehaltes anders, und zwar mit Hilfe der Valenzelektronen-Theorie zu erklären. Solch eine einfache Erklärung ist aber ohne neue komplizierte Hypothesen keinesfalls möglich — sondern eben nur mit Hilfe

¹⁾ Da dieses rote Salz wegen seines raschen Überganges in das gelbe Dihydrat nicht analysiert werden konnte, ist natürlich nur indirekt daraus, daß es aus wäßriger Lösung primär gefällt wird, zu schließen, daß es noch wasserreicher als das Dihydrat sein dürfte.

²⁾ l. c. S. 934.

meiner angeblich »für die Phenolaldehyde nicht aufrecht zu erhaltenden Umlagerungstheorie«.

Daß gewisse Phenolaldehyde nur farblose und wieder andere nur gelbe Salze bilden, berechtigt Hrn. Pauly durchaus nicht zu dem Schlusse, es seien von ersteren »nach Hantzsch auch farbige Salze (und von letzteren auch farblose Salze) zu erwarten.« Denn Chromoisomere treten überhaupt niemals regelmäßig, sondern nur ausnahmsweise auf, da meist die eine Reihe gegenüber der andern einseitig bevorzugt, d. i. ausschließlich existenzfähig ist. Ebensovienig widerspricht es meiner Theorie, daß andere farblose Phenolaldehyde sich ohne Umlagerung gelb in Alkalien lösen. Hr. Pauly hat hierbei die vielfach auch von mir betonte Tatsache unbeachtet gelassen, daß Salzbiidung bei allen phenolähnlichen Säuren (wie auch beim Acetessigester) auxochrom wirkt, so daß bei besonders starker Ultraviolett-Absorption gewisser Phenole die Absorption ihrer Salze bis ins Violett rücken, und dadurch gelbe Salze auch ohne Umlagerung erzeugen kann.

Diese Erscheinungen sind es, die Hrn. Pauly zu der merkwürdigen Behauptung veranlaßt haben: »Seine (d. i. Hantzschs) Theorie stößt also bei den Phenolaldehyden fortwährend auf entgegengesetzte Tatsachen.«

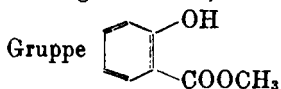
Hr. Pauly glaubt weiterhin meine chinoiden Enolformen der stärker absorbierenden Chromoisomeren deshalb ablehnen zu dürfen, weil »die Annahme chinoider Formen bei den (intensiver) farbigen Salzen in bedenklichem Widerspruch mit deren Beständigkeit gegen Reduktionsmittel zu stehen scheint«. Diesen Einwand kann ich so lange auf sich beruhen lassen, als Hr. Pauly nicht wenigstens nachträglich bessere und einfachere Formeln an Stelle der chinoiden Enolformeln der von ihm auch als chromoisomer anerkannten dunkler farbigen Salze des Succinylobernsteinesters aufstellt — was ihm schwerlich gelingen dürfte. Übrigens habe ich stets betont, was Hr. Pauly anscheinend auch nicht beachtet hat, daß derartige Chinoide von den echten Chinonen dadurch unterschieden sind und ihren benzoiden Chromoisomeren nahestehen, daß ihre Formeln gleich denen der letzteren zu ringförmig konjugierten Formeln, z. B. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ =CH \cdot OMe \end{smallmatrix}$,

zu erweitern sind. Ist doch auch die Hrn. Pauly überraschende Beständigkeit der gelben Salicylaldehyd-Salze gegen Reduktionsmittel nicht von anderer Art als die im Vergleich mit Benzaldehyd ebenso überraschende Beständigkeit des Salicylaldehyds gegen Oxydationsmittel, die sich ebenfalls nicht durch die gewöhnliche Strukturformel,

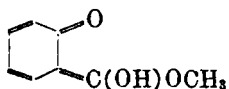
sondern am einfachsten gleichfalls durch die entsprechend erweiterte

Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$ erklären läßt.

Ganz gegenstandslos sind die langen theoretischen Erörterungen Pauly's von den »thermischen Effekten«, dem »opus supererogationis« und der »wertlosen Arbeit«, welche angeblich alle »übereinstimmend gegen die Berechtigung der Annahme von Salzformen des chinoiden Typus sprechen«. Nach diesen Deduktionen sollten fast alle derartige »chinoiden Chromoisomere«, die durch analoge Umwandlungen aus echten Benzolderivaten sich bilden, nicht bestehen. Es bestehen aber die den chinoiden Formen aus Phenolaldehyden nächst verwandten chinoiden Formen aus Phenolcarbonsäureestern nicht nur in Gestalt von Salzen, sondern sogar von freien Estern; also z. B. der dem farblosen echten Dichlor-dioxy-terephthalsäureester $C_6Cl_2(OH)_2(COOCH_3)_2$ isomere gelbe Ester, der aus dem benzoiden farblosen Ester mit der



durch dieselbe Umlagerung zu der Gruppe



chinoid geworden ist, die nach Pauly bei den

Phenolaldehyden nicht stattfinden soll. Derartige Chromoisomere sind eben nur durch so geringe Differenzen der Bildungswärme bzw. des Energieinhaltes von einander verschieden, daß ihre Existenzgebiete schon durch sehr geringe Änderungen der chemischen und physikalischen Bedingungen verändert werden. Die Koexistenz beider Formen in festem Zustande erklärt sich natürlich dadurch, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit des einen (metastabilen) Isomeren alsdann praktisch gleich Null geworden ist.

Wenn Hrn. Pauly schließlich mein Satz »unverständlich« ist, »daß die chromoisomeren Formen durch die Valenzelektronen-Theorie überhaupt nicht zu erklären sind«, so glaube ich ihn folgendermaßen verständlich machen zu können. Nach allgemeiner Auffassung werden Isomere als Stoffe von verschiedener Anordnung der Atome im Moleküle definiert und demgemäß durch verschiedene Struktur- und Stereo-Formeln dargestellt. Nach Hrn. Pauly könnten Isomere auch definiert werden als Stoffe von verschiedener Verteilung oder verschiedenem Lockerungsgrade der Valenzelektronen. Diese Möglichkeit mag von rein formellem Standpunkte aus zugegeben werden. Aber tatsächlich liegt die Sache anders. Wenn nach Hrn. Pauly »absolut keine Schwierigkeiten bestehen, auch desmotrope Formen in der neuen, die energetischen Verhältnisse widerspiegelnden Schreibweise

darzustellen«, so ist nur zu bedauern, daß von ihm derartige angeblich leicht aufzustellende Formeln nicht aufgestellt worden sind. Denn alsdann würde an ihnen sicher nachgewiesen werden, daß sie im Grunde nichts anders als mehr oder minder unübersichtliche und willkürliche Umformungen unserer üblichen Struktur- und Stereoformeln sein können. In diesem Sinne ist es unmöglich, auch die Chromoisomerie durch die Valenzelektronen-Theorie zu erklären ¹⁾.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei endlich noch bemerkt, daß natürlich auch nach meiner Ansicht die zahlreichen kontinuierlichen Änderungen der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in den Phenolaldehyden sich mit der Valenzelektronen-Theorie mehr oder minder befriedigend erklären lassen. Allein die Veranschaulichung dieser Betrachtungen führt auch hier zu sehr komplizierten Formeln; und so ist denn auch dasselbe Problem von Staudinger ²⁾ fast gleichzeitig mit Hilfe von Thieles Theorie der Partialvalenzen mindestens einfacher und anschaulicher behandelt worden als von Pauly.

So hat sich auch O. N. Witt ³⁾ in einer seiner letzten Arbeiten »über Umlagerungen in der Gruppe der Aceto-naphthole« zur Erklärung des Farbenwechsels (farblos \rightleftharpoons gelb) beim *o*-Acetonaphthol, also bei einem den Phenolaldehyden nächst verwandten Phenolketon, meiner Theorie der Umlagerung und nicht den Theorien des Hrn. Pauly angeschlossen.

167. A. Hantzsch: Bemerkung zur Chromoisomerie der Acridoniumsalze.

(Eingegangen am 22. Juli 1915.)

Pyridin-, Chinolin- und Acridin-Salze treten nach meinen Untersuchungen in mindestens zwei Chromoisomeren und die besonders genau untersuchten Phenylacridinsalze vielleicht sogar in 3 Chromoisomeren auf, die die Bildung polychromer Mischsalze hervorrufen können.

Demgegenüber hat Hr. F. Kehrman wiederholt die »sogenannte Chromoisomerie« der Acridoniumsalze angezweifelt und die Farbverschiedenheit ihrer Salze wenigstens teilweise auf die Bildung

¹⁾ Ähnlich kompliziert und willkürlich ist z. B. auch Paulys »Erklärung«, warum von zwei Homologen wie Dimethyl- und Diäthyl-indandion das letztere außerordentlich viel indifferentere ist als das erstere.

²⁾ A. 384, 38.

³⁾ B. 47, 2220 [1914].