

4.534 mg Sbst. (nach Pregl): 10.40 mg CO₂, 1.82 mg H₂O.

C₁₀H₈O₄. Ber. C 65.48, H 4.20

Gef. » 62.56, » 4.49.

Diese Verbindung ist schwer löslich in Benzol, löst sich aber sehr leicht in Wasser und schmeckt stark sauer. Die wäßrige Lösung reduziert schnell Permanganat und rötet Lackmus. Beim Titrieren unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator verbrauchten 17.15 mg der Säure 1.755 ccm "10 Natronlauge. Die Säure ist demgemäß 1.97 oder 2-basisch. Beim Verdunsten der wäßrigen Lösung scheidet sich die Säure mit zwei Molekülen Krystallwasser in durchsichtigen Nadeln ab, die infolge von Wasserabgabe unscharf zwischen 80 und 100° schmelzen.

4.761 mg Sbst. (nach Pregl): 9.11 mg CO₂, 2.35 mg H₂O.

C₁₀H₈O₄, 2H₂O. Ber. C 52.61, H 5.30.

Gef. » 52.19, » 5.52.

Beim Schmelzen zersetzte sich die wasserfreie Säure in Wasser und Phenylmaleinsäure-anhydrid, das bei 119—120° schmolz und durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Die Säure, die aus Phenylmaleinsäureanhydrid leicht gewonnen und umgekehrt auch leicht darin übergeführt werden kann, ist von der von Alexander¹⁾ beschriebenen Phenylmaleinsäure verschieden und stellt demgemäß die Phenylfumarsäure dar. Die Angaben von Barisch, die vorher von Alexander²⁾ bezweifelt wurden, beziehen sich somit nicht auf die Phenylfumarsäure, was auch daraus hervorgehen scheint, daß die Analysen Barischs mit der Zusammensetzung der Phenylfumarsäure nur schlecht übereinstimmen.

239. H. Pauly: Zur Konstitution der Phenolaldehyd-Salze. (II.)

(Eingegangen am 29. Oktober 1915.)

Unter dem Titel: »Zur Chromoisomerie der Phenolaldehyd-Salze« wendet sich eine neue Erörterung von Hrn. Hantzsch³⁾ gegen die Einwendungen, die ich neulich seiner Auffassung gewisser farbiger Vertreter dieser Verbindungsklasse als chinoide Formen entgegengehalten habe⁴⁾. Hr. Hantzsch sagt, ich hätte die »wichtige« Tatsache übersehen, daß das saure Natriumsalz des Salicylaldehyds sowohl als farbloses anhydrisches Salz, als auch als gelbes Halbhydrat

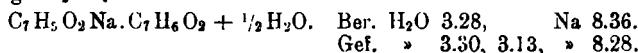
¹⁾ loc. cit., S. 77. ²⁾ loc. cit., S. 67.

³⁾ B. 48, 1332 [1915]. ⁴⁾ B. 48, 934 [1915].

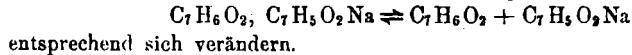
bestehe. Ich gebe dies zu; aber es geschah aus einem andern Grunde, als Hr. Hantzsch vielleicht vermutet. Das Halbhydrat ist nämlich schon fast ebenso lange bekannt wie der Salicylaldehyd, und von Ettling¹⁾ 1840 beschrieben, indessen nicht als gelbe, sondern als gelblich-weiße Verbindung; infolge dessen schien mir die Angabe von Hrn. Hantzsch, daß das Salz gelb sei, erst der Nachprüfung bedürftig, bevor ich sie in die Erörterung hereinzog. Diese Nachprüfung hat jetzt stattgefunden und ergeben, daß das Halbhydrat weder gelb noch gelblichweiß, sondern in reinem Zustande genau so reinweiß ist, wie die anhydrische Form; die Gelbfärbung rührte von anhaftenden Spuren neutralen gelben Salzes her.

Zur Untersuchung kamen beide Formen des sauren Na-Salzes. Das Halbhydrat wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung von 2.44 g (2 Äq.-Gew.) Salicylaldehyd in ca. 10 ccm 60-prozentigem Alkohol mit 9.5 ccm n-NaOH. Nach kurzer Zeit krystallisierte es in asbestartigen Nadeln aus, die durch Waschen mit Aceton und Äther auf der Nutsche rein weiß wurden und nach sofortigem Abpressen und Verdunsten der letzten Reste des Äthers im luftverdünnten Raume dauernd weiß bleiben.

0.1210 g Sbst.: 108°, 0.0040 g H₂O. — 0.2400 g Sbst.: 0.0075 g H₂O, 0.0613 g Na₂SO₄.



Das wasserfreie Salz wurde in der von Hantzsch²⁾ angegebenen Weise durch Zugabe von Natriumäthylatlösung zu einer alkoholischen Verdünnung von Salicylaldehyd gewonnen. Nach Vераetzen mit etwas Aether kommen sehr kleine, weniger gut als die halbhydratische Form ausgebildete Nadelchen heraus, die aber sonst dieser durchaus ähnlich sehen und nach dem Waschen mit Aceton und Äther und raschem Trocknen völlig weiß sind. Zufolge analytischer Bestimmung enthielt dieses Salz kein bei 108° entweichendes Krystallwasser. In einer Eigenschaft ist das anhydrische Salz aber von dem Halbhydrat etwas unterschieden: es färbt sich an feuchter Luft leichter gelb. Diese Gelbfärbung läßt sich jedoch durch Waschen mit Aceton und Äther wieder entfernen. Daß sie von neutralem Salz herstammt, das sich aus dem sauren durch Hydrolyse bildet, sieht man sofort, wenn man eines der beiden Salze mit Wasser erwärmt. Es zeigt sich dann schon bei mäßiger Erwärmung eine Ausscheidung von feinen Öltropfen, und obwohl die reinen trocknen Salze so gut, wie geruchlos sind, tritt starker Geruch nach Salicylaldehyd auf unter zunehmender Gelbfärbung der Lösung. Kühlte man ab, so kann man einen Teil des farblosen sauren Salzes wieder erhalten. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß die sauren Salze in Gegenwart von Wasser und natürlich auch von Feuchtigkeit dem Gleichgewichtszustand:



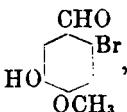
¹⁾ A. 35, 241.

²⁾ B. 39, 3089 [1906]; Dissertation Praetorius, Würzburg 1902.

Daher sind auch die Mutterlaugen bei der Darstellung und bei jedem Lösen immer gelb gefärbt, selbst wenn die vorhandene Menge Natrium für die Bildung des sauren Salzes nicht hinreicht.

Die von Hrn. Hantzsch behauptete, auf Krystallwasser Unterschied beruhende Chromoisomerie des sauren Salzes vom Salicylaldehyd besteht also nicht.

Bevor ich nun auf die weiteren, von ihm ins Feld geführten, »chromoisomeren« Fälle eingehe, möchte ich zuvor einige Mitteilungen über das Dasein fester farbiger Salze von *m*-Phenol-aldehyden machen, das Hr. Hantzsch generaliter in Abrede stellt¹⁾. Diese Feststellung scheint mir für die späteren Besprechungen wichtig, weil, wenn er auch das Auftreten von Farbe bei der Salzbildung farbloscr Phenolderivate ohne die Forderung chinoider Umlagerung anerkennt, doch der Umstand, daß bisher bei den Phenolaldehyden nur von *o*- und *p*-Oxykörpern farbige Salze in festem Zustande bekannt waren, die theoretische Möglichkeit einer Umlagerung immerhin noch erörterbar erscheinen lassen könnte. Daß der *m*-Oxybenzaldehyd ein kaum von der Wasserstoffverbindung in der Farbe abweichendes festes Salz liefert, wiewohl die Lösung unverkennbar nach Gelb geht, liegt nur daran, daß die Farbvertiefung hier noch nicht so deutlich herauskommt wie bei anderen *m*-Phenolaldehyden. Nunmehr hat sich aber gezeigt, daß das feste Natriumsalz des *p*-Methoxy-*m*-oxy-benzaldehyds (Isovanillins) eine Gelbfärbung zeigt, die genau mit der der Schwefelblüte übereinstimmt, und daß dasjenige des als Wasserstoffverbindung schneeweissen Brom-*p*-methoxy-*m*-oxybenzaldehyds (Brom-isovanillin) mit noch unbe-

kannter Stellung des Broms, vielleicht  , leuchtend chrom-

gelb ist. Die allen Alkali- und Erdalkalisalzen gleichermaßen eigene Farbe verschwindet nicht beim Auswaschen. Die Farbe des NH₃-Salzes ist nur gelblichweiß.

Isovanillin-Natrium. Um ein völlig reines, von äußersten — übrigens schon bei der Krystallisation leicht restlos verschwindenden — Spuren Protocatechualdehyds freies Isovanillin zu haben, wurde dieses für alle Fälle über seine Carbomethoxyverbindung²⁾ geführt, die dann vorsichtig mittels wässrigen Pyridins gespalten wurde. 0.4 g des reinweissen Aldehyds wurden dann in 10 ccm Methylalkohol und 20 ccm Äther gelöst, und die äquivalente Menge methylalkoholischer Natriummethylatlösung hinzugefügt. Auf Zusatz von 50 ccm Äther schied sich beim Stehen das Natriumsalz in schwefel-

¹⁾ B. 39, 3088 [1906].

²⁾ Pauly, Schübel und Lockemann, A. 383, 331 [1911].

gelben Nadeln ab. Es wurde abgesaugt, mit Aceton und Äther gewaschen und getrocknet.

0.2146 g Sbst. gaben 0.0866 g Na₂SO₄.

C₈H₇O₃Na. Ber. Na 13.22. Gef. Na 13.09.

Brom-isovanillin und Brom-isovanillin-Natrium. Zu einer Lösung von 1.5 g Isovanillin in Eisessig (8 ccm) wurde tropfenweise eine Lösung von 1.6 g (1 Mol.-Gew.) Brom in 4 ccm Eisessig hinzugefügt, worauf alsbald der bromierte Aldehyd ausfällt. Aus viel Alkohol schließt die in den meisten Lösungsmitteln schwerlösliche Monobromverbindung in blendend-weißen Nadeln an, die bei 208° schmelzen.

0.2037 g Sbst. gaben 0.1660 g AgBr.

C₈H₇O₃Br. Ber. Br 34.63. Gef. Br 34.68.

Es ist erwähnenswert, daß Brom-isovanillin gleich anderen *m*-Phenolaldehyden ein farbloses Anil gibt, das jedoch beim Schmelzen einen gelben Fluß bildet.

Das Natriumsalz. Beim Übergießen einer Suspension von 1 g Bromaldehyd in 10 ccm Methylalkohol mit einer Lösung aus 0.1 g Na in 4 ccm Methylalkohol bildet sich rasch eine klare gelbe Lösung von der Färbung einer alkoholischen Pikrinsäurelösung. Nach Zugabe von 30 ccm Äther fällt die Natriumverbindung allmählich in Gestalt eines kräftig gelben krystallinischen Niederschlages aus, der gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Beim nachfolgenden Ansäuern gab das Na-Salz den farblosen Aldehyd zurück.

0.2504 g Sbst. gaben 0.0674 g Na₂SO₄.

C₈H₆O₃Br.Na. Ber. Na 9.09. Gef. Na 8.72.

Nach der wichtigen Feststellung, daß der Farbenumschlag von Farblos zu Gelb auch bei *m*-Phenolaldehyden erfolgt, verliert die chinoide Deutung solcher Salze das letzte Restchen von Wahrscheinlichkeit. Denn nach gerade in neuester Zeit wieder vergeblich angestellten Versuchen zur Darstellung *m*-chinoider Körper darf man wohl jetzt die Existenzmöglichkeit solcher Verbindungen in äußersten Zweifel ziehen. Was soll aber dann für ein Anlaß vorhanden sein, in Fragen der Farbe von Phenolaldehyden die Möglichkeit chinoider Umlagerung überhaupt noch zu berücksichtigen, wenn alle übrigen Gründe von vornherein sie nicht nur nicht stützen, sondern, wie ich kürzlich betont habe, geradezu unwahrscheinlich machen? Und was bedeutet eine leichte Farbvertiefung bei der Entfernung des Krystallwassers bei mehrstündigem Erhitzen auf relativ hohe Temperatur (z. B. 180—190°), wenn man genug Analogien besitzt, daß gerade bei Carbonylverbindungen Hydratwasser-Abspaltung intensive Farbvertiefung herbeiführen kann, ohne daß der Vorgang bisher irgend einen Grund gegeben hätte, so prinzipielle Konstitutionsänderungen anzunehmen, wie es die Tautomerisation ist? Betrachtet man unter diesem Gesichtswinkel die Färbungen der von mir dargestellten Ba-Salze der

beiden Protocatechualdehyde, die Hr. Hantzsch, trotzdem gerade diese nebst ihren Umsetzungen mich hauptsächlich bestimmten zu der Erklärung, daß sich nirgends eine Andeutung für abnorme Zusammensetzung finde, zu meiner Verwunderung als Grund der gegenteiligen Aufassung heranzieht, so kommt man ganz wie selbstverständlich bei unvereingenommener Beurteilung zu der von mir vertretenen Ansicht.

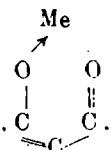
Es kommt hinzu, daß die nackten Tatsachen noch viel weniger die Auslegung der Salzfarbe als bedingt durch chinoide Chromoisomerie rechtfertigen, als es bei mangelnder Kenntnis derselben nach der Wiedergabe von Hrn. Hantzsch scheinen könnte. So referiert er, daß das eigelbe krystallwasser-haltige Bariumsalz des gewöhnlichen (*p*-)Protocatechualdehyds (nach Abgabe seiner ersten Molekel Wasser) nach »orangerot« seine Farbe verändere; in der Originalarbeit hatte ich aber gesagt: »orange«. Umgekehrt bezeichnet er die Farbe des in Substanz von mir als »orange« geschilderten krystallwasser-haltigen Bariumsalzes des isomeren *o*-Protocatechualdehyds als »gelb«. Weiter hatte ich angegeben, daß beim Einlaufenlassen einer alkoholischen Lösung von *o*-Protocatechualdehyd in eine konzentrierte Barytlösung man eine ganz vorübergehende ziegelrote Ausscheidung beobachtet, an deren Stelle so rasch das eben erwähnte orangefarbige Bariumsalz tritt, daß es unmöglich war, die Substanz zu isolieren. Obgleich somit weder der Bariumgehalt, noch ein möglicher Wassergehalt bestimmt werden konnte, liegt dennoch für Hrn. Hantzsch die Sache klar: es liegt die krystallwasser-reichere chinoide Form vor, und damit ist der die Chromoisomere anzeigenende Farbengegensatz Gelb-Rot überall vollständig da! Also ohne analytische Grundlage wird erstens behauptet, daß die rote unbeständige Substanz den gleichen Bariumgehalt besitzt wie das an seine Stelle tretende orangefarbene Salz, zweitens, daß es krystallwasser-reicher, als das letztere ist, d. h. mehr als 4 Molekel Wasser besitzt, und drittens, daß es chinoid ist. So begreift man dann weiterhin, wenn diese und die Erfahrungen an dem »gelben« Halbhydrat des eingangs besprochenen sauren Salicylaldehyd-Natriumsalzes Hrn. Hantzsch zu dem Schluße führen, daß »die Farbe ganz regellos und unabhängig vom Wassergehalt wechselt«¹⁾, woraus dann weiter dessen nur indirekter Einfluß auf die Farbe, und endlich als »einzige einfache Erklärung« die chinoide Chromoisomerie gefolgert wird.

Ich denke, nach solchen »Gegenbeweisen« kann ich unbedenklich meinen früheren Satz, die Umlagerungsregel von Hantzsch sei für die Salzbildung der Phenolaldehyde nicht aufrecht zu erhalten, ohne

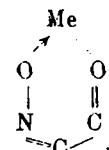
¹⁾ Während er in Wirklichkeit nie Vertiefung der Farbe bei diesen Körpern bedingt.

Einschränkung weiter stehen lassen und von einer Besprechung des Für und Wider seiner übrigen Einwände absehen.

Ungeachtet dieses in der Sache entgegengesetzten Standpunktes stimme ich andererseits seiner Formulierung der Salze insoweit bei, als auch ich die Annahme einer Nebenbindung vom Metall zum Carbonyl-Sauerstoff annehme bei, im übrigen, normaler Konstitution des Phenol-aldehyds. Eine solche wird nämlich von der Valenzelektronen-Theorie gefordert¹⁾, sofern die Hydroxyl- und die Carbonylgruppe einander nahe genug stehen. Dadurch werden die Salzformen vergleichbar den sogenannten »inneren Komplexsalzen« (Ley) und zwar besonders denen der Isonitroso-ketoverbindungen:

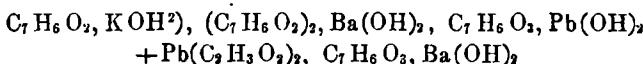


farbige Keto-enol-
und *o*-Phenolaldehyd-Salze.



Isonitrosoketon-Salze.

und die Tatsache, daß gewisse Schwermetallsalze durch auffällige Färbungen gekennzeichnet sind, scheint die Berechtigung einer solchen Parallelie zu rechtfertigen. Auch ist auffallend, daß verschiedene der Alkali- und Erdalkalimetallsalze gerade soviel und teilweise, wie bei den Ba-Salzen der beiden Protocatechualdehyde, nur äußerst schwer abspaltbares Wasser besitzen, wie wenn sich das Metallhydrat bei der Salzbildung »eingelagert« hätte. So nennt die Literatur Salze, wie



(Ba-Salz des *p*-Protocatechualdehyds); und das Ba-Salz des *o*-Protocatechualdehyds kann man entsprechend der charakteristischen Art, in der es beim Erhitzen sein Wasser verliert³⁾, schreiben: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2, \text{Ba(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, weil 2 Mol. rasch bei 105° , dagegen die beiden letzten erst nach mehrstündigem Erhitzen auf $180-190^\circ$ entweichen.

Aus dem Umstände, daß nur dann Farbe der Alkalosalze auftritt, wenn auch mit Rücksicht auf genügende Nahestellung der beiden Sauerstoffgruppen eine Nebenbindung möglich ist, darf man nun schließen, daß diese bei der Farberzeugung irgendwie mitwirkt. Die Nebenbindung wird aber unter sonst gleichen Verhältnissen um so stärker sein, je stärker der metallische Charakter des »Metalls« ist, also bei

¹⁾ Vgl. J. Stark, Die Elektrizität im chem. Atom, S. 102; Leipzig 1915.

²⁾ = $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{K} + \text{H}_2\text{O}$ usw.

³⁾ A. 383, 316 [1911].

Ammoniumsalzen schwächer, als bei den entsprechenden Alkali- und Erdalkalisalzen. Dadurch würden jene auch die geringere Färbung zeigen. Daß saure Salze schwach oder kaum gefärbt sind, würde sich weiter aus einer Teilung der Anziehungskräfte des Metalls zwischen den Sauerstoffatomen mehrerer Molekel der Säure oder zwischen mehr als zur Neutralisation (im gewöhnlichen Sinne) erforderlichen sauren Hydroxylgruppen in der nämlichen Molekel erklären.

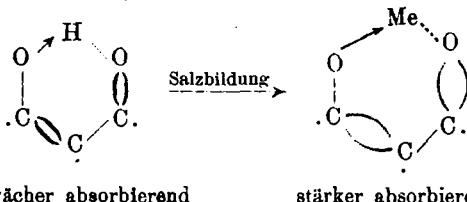
Wie kommt nun die Farbe in ihrer Abhängigkeit von der Stärke der Nebenbindung zustande? Ich habe, wiewohl ich selbst schon früher diese Abhängigkeit elektroatomistisch abgeleitet hatte¹⁾), Hrn. Prof. J. Stark unter Darlegung des Tatsachenmaterials diese Frage gestellt. Er antwortete, nachdem er vorher entwickelt hatte, daß bei entsprechender Nähe eine Nebenbindung zwischen dem Metall und dem Carbonyl-Sauerstoff angenommen werden müsse: »Das Entscheidende ist, daß durch die seitliche oder Nebenbindung ein wechselseitiger Zwang zwischen den am »Ring« (ein in dem Briefwechsel von mir

¹⁾ Zum Vergleiche führe ich die wesentlichen Stellen meiner damaligen Entwicklungen an (A. 383, 336 [1911]):

»Das Entstehen farbiger Verbindungen (bei den Phenolaldehyden und ihren Salzen) ist verknüpft mit einer gesteigerten Reaktionsfähigkeit und bedingt durch den Umstand, daß an einer Stelle des Moleküls nicht nur die reaktionsreichen Sauerstoffe dichter stehen, sondern daß auch die elektroatomistische Ausgleich (»der wechselseitige Zwang« s. o.) an den beteiligten Atomen das Auftreten einer relativ vermehrten Anzahl gelockerter Valenzen mit sich bringt . . .« Und weiter: »Insofern das typische Wasserstoffatom von dem Hydroxyl-Sauerstoff sich entfernend und dem Carbonyl-Sauerstoff sich nähernd gedacht werden kann (an einer früheren Stelle [l. c. S. 261, Anm.] war die Ursache dieser Erscheinung abgeleitet worden) und außerdem an dem Carbonyl-Kohlenstoff und dem anliegenden Benzol-Kohlenstoff stark gelockerte Valenzen auftreten.«

Man sieht, hier wird im wesentlichen der gleiche Grund genannt, den auch Stark oben anführt, nämlich das Vorkommen gelockerter Valenzlinien oder schwacher Bindungen von Valenzelektronen. Die gelockerten Valenzlinien können zu gelockerten Valenzelektronen in der Doppelbindung nach Starks älterer Auffassung gehören, oder sie können sich an der lockeren oder ungesättigten Bindung der vier Valenzelektronen beteiligen, welche nach Starks neuerer Auffassung (Die Elektrizität im chemischen Atom, S. 85, 150 und 222) eine Doppelbindung ausmachen. Wenn man demnach meine früheren Formeln so liest, daß man statt des gelockerten Elektrons sich ein von diesem ausgehendes Feld gelockerter oder erweiterter oder verlängerter Kraftlinien vorstellt, so hat man die heutige Darstellungsweise. Wenn also gesagt wird, daß an dem Carbonyl-Kohlenstoff und dem anliegenden Benzol-Kohlenstoff stark gelockerte Valenzen (gemeint ist hier natürlich gemäß der älteren Auffassung Elektronen) auftreten, so heißt dies dasselbe, wie wenn Stark sagt, beide Doppelbindungen seien gelockert.

vorher gebrauchter Ausdruck) beteiligten Gliedern bedingt wird. Durch diesen wechselseitigen Zwang lockern sich beide Doppelbindungen¹⁾; die Spektren verschieben sich darum nach längeren Wellen. Die Lockerung ist um so stärker, je stärker die Nebenbindung ist, also für ein Metallatom-Elektron stärker, als für das H-Elektron, ferner, um so näher sich die beiden O-Atome stehen.²⁾ Bildlich läßt sich dieser Vorgang zwar etwas roh, aber am einfachsten etwa so darstellen:



Die Schlußbemerkungen von Hrn. Hantzsch über die verschiedenen Fälle von angewandter Valenzelektronen-Theorie bedürfen der Berichtigung.

Erstens ist seine Behauptung unrichtig, daß nach meiner Auffassung Isomere auch definiert werden könnten als Stoffe von verschiedener Verteilung oder verschiedenem Lockerungsgrade der Valenzelektronen. Eine dem Inhalt oder dem Sinne dieses Satzes entsprechende Äußerung ist nirgends von mir gemacht worden. Sie wäre auch widersinnig. Die Strukturchemie bildet selbstverständlich für die Theorie von J. Stark, wie für jede andre theoretische Betrachtung, die unantastbare Grundlage. Die obige Bemerkung würde aber involvieren, daß nach der Darstellung der Elektronentheorie z. B. tautomere Verbindungen strukturgeleich wären, was natürlich jene sofort unmöglich machen würde. Der Irrtum von Hrn. Hantzsch scheint durch Verwendung von Formeln mit freien Valenzen gemäß der ursprünglichen Darstellungsweise von Stark verursacht worden zu sein²⁾), aber auch dann ergibt sich die obige Folgerung nicht.

¹⁾ Bei den Phenolaldehyden findet sekundär auch im übrigen Teil des Benzolringes eine gewisse Auflockerung statt (P.).

²⁾ Nach brieflichem Gedankenaustausch mit Hrn. Prof. Stark hat die Betrachtung am Kraftfeld zu folgendem bemerkenswerten Ergebnis für die Auffassung der Doppelbindung geführt. Man hat diejenige Schreibweise, die sie mit zwei gleichen Strichen darstellt, als den normalen, stabilen Grenzzustand anzusehen. Derselbe ist dann gegeben, wenn die beiden Kohlenstoffatome symmetrisch besetzt sind und die Molekel im Ruhezustand ist, d. h. keinem Einfluß von außen unterliegt. Von der Symmetrie der Bindungsweise bleibt die Aktivität unberührt, denn diese als zunächst von der Polarität der Substituenten abhängig, kommt durch die mehr oder weniger starke Ausbuchtung der symmetrisch angeordneten Kraftlinien zum Ausdruck. Jede andere Bedingung schafft Ungleichartigkeit der Bindungen, deren

Zweitens, die Bemerkung, daß die Elektronenformeln mehr oder minder unübersichtliche und willkürliche Umformungen unserer üblichen Struktur- und Stereoformeln seien, und daß man die zahlreichen kontinuierlichen Änderungen der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls auch mit Hülfe von Partialvalenzen erklären könne, verkennt die Bedeutung und den Zweck der Valenzelektronen-Formeln völlig. Es wäre wertlos, neue theoretische Betrachtungen heranzuziehen, wenn sie gegenüber den älteren nicht Dinge böten, die diese nicht bieten können, und gerade das Beispiel der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls gibt mir Gelegenheit, dies zu zeigen. Nicht aus Neuerungssucht oder in einem gelegentlichen Einfall habe ich mich der Theorie von Stark zugewandt, sondern in einer Notlage, nämlich, als ich zu der Erkenntnis kam, daß die wechselnde Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in ihrer Abhängigkeit vom Hydroxyl-Sauerstoff und deren Folgen letzten Endes keine Valenz-, sondern eine Atomfrage ist. Wie kann aber die Partialvalenz-Theorie als aus dem formalen Valenzbegriff heraus geboren, selbst wenn sie noch so ausgestaltet und geistreich entwickelt ist, eine solche Frage voraussetzunglos beantworten? Sie vermag die Valenzbetätigung höchstens bis zu dem Punkte abzuleiten, wo an sie die Forderung gestellt wird, die Polarität der Elemente und Atomgruppen nicht als etwas durch die Empirie gegebenes zu nehmen und für ihre Zwecke zu verwenden, sondern dieselbe in kausalen Zusammenhang mit der Konstitution der Elemente zu bringen und daraus die Valenzbetätigung zu entwickeln. Das kann hingegen die Theorie von Stark, weil der Gegenstand ihrer Betrachtung zunächst das Atom, bezw. dessen Oberfläche ist. Ist diese in der grundlegenden elektrischen Hypothese richtig beschrieben, so folgt daraus mit mathematischer Notwendigkeit auf Grund der Gesetze des Kraftfeldes die Valenzbetätigung in jeder Form ohne irgend eine weitere Hülfs-hypothese. Und auf diese Art sind sämtliche Ableitungen, die ich aus der Valenzelektronen-Theorie entwickelt habe, zustande gekommen.

Ich muß mich also zum Schlusse gegen die Bemerkung von Hrn. Hantzsch, daß meine Begründung des Unterschiedes in der Reaktionsfähigkeit des Dimethyl-indandions von der des Diäthyl-indandions willkürlich sei, entschieden verwahren. *

Würzburg, im Oktober 1915.

labiler Grenzzustand schließlich die ungesättigte Bindung mit freien Valenzen und hoher Aktivität ist.

Ungleichmäßig wird aber auch bei symmetrischer Besetzung die Doppelbindung stets, wenn eine von außen auf sie wirkende Kraft nicht gerade in der Richtung der Verbindungsachse angreift (ein theoretischer Fall); also eigentlich immer in der Reaktion.