

Einzelheiten auf deren Vorschriften verwiesen werden kann. Von den genannten Autoren sind sie aber auf Grund zahlreicher Analysen für Monalkylester gehalten und wegen ihrer Farblosigkeit und Unlöslichkeit in Soda als halblactoiden Formen angesehen worden. Tatsächlich sind sie aber sicher Dialkylester; denn die in ätherischer Lösung mit Natron gewaschenen Ester, die hierbei übrigens ihre Schmelzpunkte (275° für den Dimethylester, 174° für den Diäthylester) nicht erhöhten, erwiesen sich schon durch die Analyse des Äthylesters, unzweideutig aber durch die Methoxylbestimmung des Methylesters als neutrale Dialkylester.

Analyse des Äthylesters, $C_{16}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$.

Monäthylester	Diäthylester	Gefunden	
C 66.2	67.8	67.1	67.3.
H 4.2	5.1	5.5	5.5.

Methoxylbestimmung des Methylesters, $C_{16}H_{18}O_6(CH_3)_2$.

Monomethylester	Dimethylester	Gefunden	
OCH_3 9.9	19.0	16.2	18.2.

Durch mehrstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösungen auf etwa 200° , zweckmäßig bei Anwesenheit einer Spur Salzsäure, gehen diese dilactoiden Ester in die ketoiden Ester über. Schließlich erbrachte die Molekulargewichtsbestimmung der beiden Diäthylester den bisher noch nicht streng gelieferten Beweis, daß die gelben und farblosen Formen der Benzil-*o*-carbonsäuren echte Isomere sind:

Mol.-Gewicht der Diäthylester, $C_{20}H_{18}O_6$: Ber. 354.

» » des gelben Esters in Alkohol: Gef. 337.

» » des farblosen Esters in Eisessig: Gef. 330 und 345.

20. A. Hantzsch: Über die optische Anomalie der Fluoren- und Allochrysoketon-1-carbonsäure.

(Eingegangen am 6. Dezember 1916.)

Eigenartige Farbverschiedenheiten bestehen nach G. Goldschmiedt¹⁾ zwischen der Fluoren-1-carbonsäure und ihren einfachsten Derivaten (Salzen und Estern) sowie nach H. Stobbe²⁾ zwischen der ähnlich konstituierten Allochrysoketon-1-carbonsäure und deren entsprechenden Derivaten.

¹⁾ M. 23, 886 [1902] und 25, 1175 [1904].

²⁾ B. 40, 3384 [1907].

Die Fluorenon-1-carbonsäure ist zinnoberrot und die Allochrysoketon-1-carbonsäure bordeauxrot, aber die Salze und Ester von beiden sind nur gold- bis orangegeb.

Diese Tatsachen stehen anscheinend im Widerspruch mit meinem bisher überall bestätigten Satze, daß organische Säuren und Ester optisch nicht wesentlich verschieden absorbieren, und daß die zugehörigen Alkalisalze zwar oft stärker, niemals aber, wie hier, schwächer farbig sind. Somit weisen die starken Farbdifferenzen zwischen diesen beiden dunkelfarbigten Säuren und ihren viel helleren Salzen und Estern auf eine konstitutive Verschiedenheit hin und schienen auf eine ähnliche Chromoisomerie zu deuten, wie sie nach der vorangehenden Arbeit zwischen den farblosen und gelben Formen der Benzil-*o*-carbonsäuren besteht. Deshalb wurde die Frage nach der Ursache der dunkleren Farbe der Fluorenon- und Allochrysoketon-1-carbonsäure im Einverständnis mit den beiden oben genannten Autoren im Anschluß an die Chromoisomerie der Benzil-*o*-carbonsäuren zu lösen versucht. Hr. G. Goldschmiedt, dessen Hinscheiden wir inzwischen zu beklagen haben, hat uns hierfür die Fluorenon-1-carbonsäure und Hr. H. Stobbe die Allochrysoketon-1-carbonsäure in dankenswerter Weise freundlichst zur Verfügung gestellt.

Inzwischen hat bereits Hr. H. Stobbe¹⁾ einige frühere optische Untersuchungen seiner Mitarbeiter über Allochrysoketon-carbonsäure und einige andere Ketonsäuren, namentlich über die der Goldschmiedtschen Fluorenon-1-carbonsäure isomere 4-Carbonsäure veröffentlicht und aus der spektralen Ähnlichkeit ihrer Lösungen mit denen von Fluorenon geschlossen, daß »die optische Analyse keinen Anlaß zur Annahme von konstitutiver Verschiedenheit geboten hat.« Hiermit wird freilich, da diese Analyse sich nur auf Lösungen bezieht, die Hauptfrage nach der Ursache der abnorm dunklen Farbe der festen Allochrysoketon-carbonsäure nicht berührt.

Da nun kürzlich auch A. Schaarschmidt mit Bezug auf diese Arbeit von H. Stobbe eine Erklärung dieser Farbdifferenzen von anderen Gesichtspunkten aus in Aussicht gestellt hat²⁾ seien meine schon im Vorjahr mit Hrn. Dr. A. Schwiete erhaltenen Resultate und deren Deutung veröffentlicht.

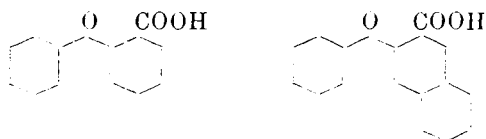
Zunächst waren alle in der vorangehenden Arbeit mitgeteilten Versuche, die zur Darstellung isomerer Ester, Chloride und Salze der Benzil-*o*-carbonsäuren geführt hatten, hier erfolglos. Auch das inzwischen von Schaarschmidt beschriebene Chlorid der Allochryso-

¹⁾ B. 48, 441 [1915].

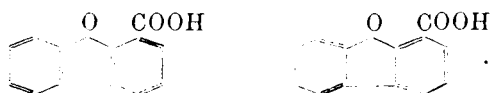
²⁾ B. 48, 1830 [1915].

keton-1-carbonsäure ist gleich dem der Fluorenon-1-carbonsäure nach G. Goldschmidt nur gelb und lieferte auch Hrn. Dr. Schwiete nur die gelben Ester.

Da nun die gelben Lösungen dieser Säuren in Übereinstimmung mit den Resultaten und Ansichten H. Stobbes gleich den gelben Lösungen und Formen der Benzil-*o*-carbonsäure sicher ketoid und die lactoiden Formen der letzteren farblos sind, so müßten auch die lactoiden Formen unserer beiden Säuren farblos oder mindestens viel heller, d. i. höchstens gelbstichig sein. Danach können also auch die zwei dunklerfarbigen festen Säuren sicher nicht die schon von H. Stobbe abgelehnten Oxylacton-Formeln besitzen, sondern nur konstitutiv veränderte Formen der echten Ketonsäuren sein:



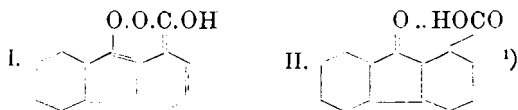
Als erste Möglichkeit, die Konstitution unter Beibehaltung der Ketonnatur zu erklären, käme eine Allodesmie in Betracht, also eine Isomerie durch Wechsel der Doppelbindung innerhalb der Ringe. Dies sei der Einfachheit halber nur für die Fluorenon-1-carbonsäure entwickelt, die danach als feste, zinnoberrote Säure von ihren gelben Lösungen verschieden sein könnte im Sinne der beiden Formeln:



Allein dieser schon nach H. Stobbe für die Chrysoketon-Reihe unwahrscheinlichen Auffassung widerspricht im allgemeinen, daß derartige Phänomene bezw. Isomerien noch niemals bei Kohlenstoffringen und im speziellen nach H. Stobbe (l. c.) auch nicht bei der isomeren Fluorenon-4-carbonsäure beobachtet worden sind.

Nun sind diese durch dunklere Farbe optisch abnormen beiden Säuren zugleich die einzigen, die sich durch fest fixierte Nachbarsstellung des Carbonyls zum Carboxyl auszeichnen; deshalb wird ihre Farbvertiefung mit einer intramolekularen Reaktion zwischen diesen beiden Gruppen zusammenhängen. Da nun als Produkt dieser Reaktion eine Isomerisation zum Oxylacton-Komplex nach obigem ausgeschlossen und für die Fluorenon-1-carbonsäure die folgende Formel I mit einem superoxyd-ähnlichen Ring wegen ihrer Absonderlichkeit

mindestens höchst unwahrscheinlich ist, so bleibt nur noch die folgende Formel II übrig — die eines inneren Oxoniumsalzes.



Durch diese Auffassung werden alle optischen Anomalien der farbigen festen Säure befriedigend erklärt. Als inneres Oxoniumsalz besitzt sie dieselbe tief zinnoberrote Farbe wie das Fluorenon-nitrat, $\text{C}_6\text{H}_4 > \text{C} : \text{O} \cdots \text{HNO}_3$ als äußeres Oxoniumsalz²⁾. Und wie letzteres durch Lösungsmittel zu seinen Komponenten aufgespalten wird, so auch das innere Oxoniumsalz, das deshalb in genügend verdünnten Alkohol-Lösungen die gelbe Farbe und die Absorption der echten Ketoester zeigt.

Zweitens macht diese Annahme auch verständlich, daß nur die Fluorenon-1-carbonsäure eine abnorm dunkle Farbe besitzt, während die isomere Fluorenon-4-carbonsäure optisch normal, also gelb ist. Bei letzterer wird die Bildung eines inneren Oxoniumsalzes durch die große intramolekulare Entfernung des Carboxyls vom Keton-sauerstoff verhindert und damit die gelbe Farbe des freien Fluorenons auch im festen Zustand erhalten.

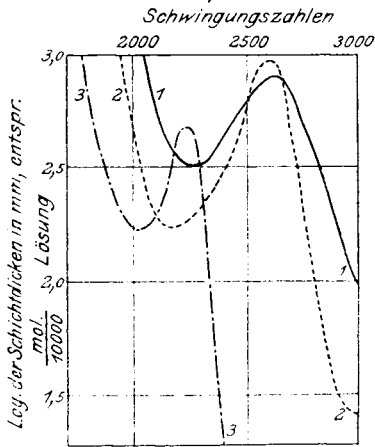
Drittens stimmt damit die neue Beobachtung überein, daß die Farbe und Absorption dieser beiden in fester Form abnorm dunkelfarbigen Säuren in Lösung von der Natur der Lösungsmittel abnorm stark beeinflusst wird, und zwar in dem Sinne, daß Farbe und Absorption zwar in indifferenten Medien wie Alkohol normal, d. i. fast identisch mit der der zugehörigen gelben Ketone bzw. der echten Ketoester wird, aber mit Zunahme der sauren Natur der Medien zunimmt und sich der Farbe der festen Säuren nähert. So ist die zinnoberrote Fluorenon-1-carbonsäure zwar in Alkohol und Chloroform optisch überaus ähnlich dem Fluorenon und die Allochrysoketon-1-car-

¹⁾ Nach dieser Formulierung beziehe ich die Oxoniumsalze nach A. Werner nicht auf vierwertigen Sauerstoff, sondern auf eine Nebenvalenzbindung des Sauerstoffs im Sinne der einfachsten Formel $\text{R} > \text{O} \cdots \text{HX}$, die damit der Formel der Ammoniumsalze ohne fünfwertigen Stickstoff $\text{R}_3 \cdot \text{N} \cdots \text{HX}$ entspricht.

²⁾ Kurt H. Meyer, B. 43, 161 [1910].

bonsäure, wie schon H. Stobbe fand¹⁾, darin sehr ähnlich dem normalen

Tafel I.
Allochrysoketon-1-carbonsäure.



1. In Alkohol (fast identisch mit dem Ester).
2. In Eisessig. 3. ---- In SO_4H_2 .

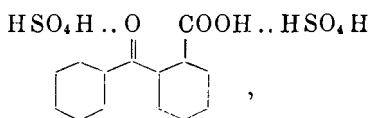
gelben echten Ketoester, so daß beide Säuren in diesem nicht sauren Medium praktisch auch nur als echte gelbe Ketonsäuren gelöst sind; aber von Essigsäure werden beide bereits mit deutlich dunkleren Farbtönen aufgenommen und in Trichlor-essigsäure wird die Fluorenon 1-carbonsäure zinnoberrot und die Allochrysoketon-1-carbonsäure bordeauxrot gelöst, also mit der abnorm dunklen Farbe der Säuren in festem Zustand. Daß sich dabei auch die Absorption entsprechend verändert, werde, nur für die Allochrysoketon-carbonsäure, auf Tafel I dargestellt, und der Raumersparnis wegen nur für ihr weit ins sichtbare Spektralgebiet reichendes »Farbband«, das für diese

Veränderungen der Farbtöne natürlich allein in Betracht kommt. Diese mit der Stärke der Acidität der Medien zunehmende Verstärkung der Farbe und Absorption kann also einfach nur dadurch erklärt werden, daß die festen, dunkler farbigen Oxoniumsalze zwar durch indifferente Lösungsmittel praktisch fast vollständig »hydrolysiert«, d. i. zu den echten offenen Ketonsäuren aufgespalten werden, aber mit zunehmender Acidität der Lösungsmittel auch mit zunehmender Konzentration als Oxoniumsalze gelöst werden. Danach dürften wohl in Trichlor-essigsäure praktisch fast nur Oxoniumsalze vorhanden sein, wobei es natürlich unentschieden, aber für die Farbe auch gleichgültig ist, ob die inneren Oxoniumsalze als solche oder als Oxoniumsalze der Trichlor-essigsäure in dieser Lösung vorhanden sind. So verhalten sich diese Ketoncarbonsäuren gegen Lösungsmittel ganz ähnlich, wie gewisse ungesättigte Ketone, z. B. Dibenzal-aceton und cyclische Ketonsäuren,

¹⁾ B. 48, 444 [1915]. Dasselbst finden sich allerdings keine bestimmten Angaben über die für die vorliegende Frage sehr wichtige Natur des gewählten Lösungsmittels; doch bestätigte mir der Autor freundlichst, daß alle Absorptionsspektren sich auf alkoholische Lösungen beziehen.

die sich nach H. Stobbes ausführlichen Untersuchungen ¹⁾ in Säuren von zunehmender Stärke auch mit zunehmender Farbintensität, also mit zunehmender Konzentration ihrer viel dunkler farbigen Oxoniumsalze lösen.

Nur eine für die beiden hier behandelten Säuren spezifische Erscheinung ist noch zu erklären: daß sie durch konzentrierte Schwefelsäure noch eine weitere starke Farbvertiefung erleiden. So färbt sich die zinnoberrote feste und in Trichlor-essigsäure gleichfarbig gelöste Fluorenon-1-carbonsäure beim Übergießen mit Schwefelsäure sofort tief bordeauxrot und die bordeauxrote feste und in Trichlor-essigsäure gleichfarbig gelöste Allochrysoketon-1-carbonsäure tief braunviolett — worauf beide Säuren mit denselben Farben in Lösung gehen. Dabei wird, wie Tafel I zeigt, die Absorptionskurve zwar stark verschoben, sonst aber nicht wesentlich gegenüber der der Essigsäure-Lösung verändert. Diese Steigerung des auxochromen Effekts durch das stärkste saure Lösungsmittel, der also über die Farbe der festen Säuren hinausgeht, kann nur auf zweierlei Art erklärt werden: Erstens durch die Annahme, daß diese zwei Säuren erst in konzentrierter Schwefelsäure vollständig in Oxoniumsalze, d. i. Oxoniumsulfate übergeführt werden, daß also die festen Säuren wegen ihrer helleren Farbe nicht homogene innere Oxoniumsalze, sondern feste Lösungen derselben in den gelben isomeren, offenen Ketonsäuren seien. Doch ist diese Annahme deshalb unwahrscheinlich, weil die feste Fluorenon-1-carbonsäure danach auch heller sein sollte als Fluorenon-nitrat, während sie tatsächlich dieselbe zinnoberrote Farbe besitzt. Somit wird die zweite Annahme vorzuziehen sein, daß durch den Überschuß der Schwefelsäure 2 Mol. Schwefelsäure addiert, also ein Di-Oxoniumsulfat von folgender Formel gebildet wird:



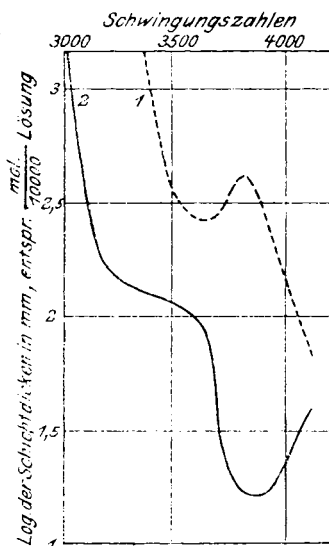
das noch stärker absorbieren wird als ein einfaches oder inneres Oxoniumsalz. Entsprechendes gilt damit natürlich auch für die Allochrysoketon-carbonsäure.

Diese Annahme wird auch dadurch wahrscheinlich, daß nicht nur Carbonylverbindungen, sondern, wie ich nachgewiesen habe ²⁾,

¹⁾ A. 370, 93 [1909].

²⁾ Ph. Ch. 61, 285 [1907].

Tafel II. Benzoesäure.

1. In Alkohol. 2. In konz. SO_4H_2 .

auch Carboxylverbindungen wie Essig- und Benzoesäure in konzentrierter Schwefelsäure als Oxoniumsulfate gelöst werden, und daß aromatische Säuren wie Benzoesäure nach Tafel II in dieser Lösung tatsächlich viel stärker absorbieren als in allen anderen Lösungsmitteln.

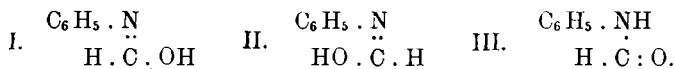
Allein ganz unabhängig von dieser Erklärung ist jedenfalls gezeigt worden, daß die bei diesen beiden Säuren beobachteten optischen Anomalien durch eine Anomalie der Konstitution, d. i. durch Übergänge zwischen echten offenen Ketoncarbonsäuren und den ihnen isomeren inneren Oxoniumsalzen befriedigend erklärt werden können, und zwar auch mit Hilfe einer geeignet angestellten optischen Analyse.

21. A. Hantzsch: Über die angebliche Isomerie des Formanilids.

(Eingangen am 6. Dezember 1915.)

Außer dem längst bekannten Formanilid vom Schmp. 46° sollen nach Orlow¹⁾ noch zwei isomere Formanilide existieren, die angeblich beim Erhitzen von Ameisensäure-glycerinester mit Anilin gebildet werden: ein festes Isomeres vom Schmp. 245° und ein flüssiges Produkt von derselben Zusammensetzung.

Diesen drei Stoffen erteilte Orlow folgende Formeln von isomeren Formaniliden:



Von diesen soll das bekannte Formanilid vom Schmp. 46° der Enolformel I und das neue flüssige Isomere der Enolformel II ent-

¹⁾ *Ж.* 37, 439 und *C.* 1905, II, 403.