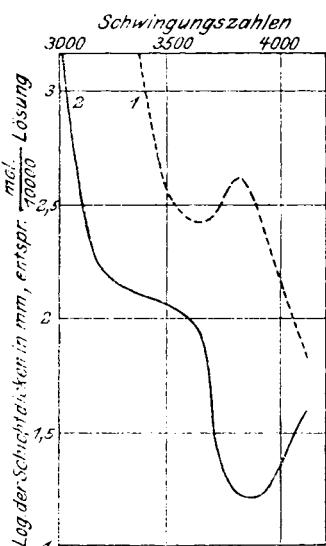


Tafel II. Benzoësäure.



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

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

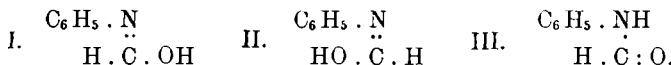
Allein ganz unabhängig von dieser Erklärung ist jedenfalls gezeigt worden, daß die bei diesen beiden Säuren beobachteten optischen Anomalien durch eine Anomalie der Konstitution, d. i. durch Übergänge zwischen echten offenen Ketoncarbonsäuren und den ihnen isomeren inneren Oxoniumsalzen befriedigend 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 Euformel I und das neue flüssige Isomere der Enolformel II ent-

¹⁾ JR. 37, 439 und C. 1905, II, 403.

sprechen, weil beide mit Alkalien Alkalisalze geben; die Ketoformel III wird dem neuen festen Isomeren vom Schmp. 245° zugeordnet, weil es sich Laugen gegenüber indifferent verhält. Eine genauere Untersuchung dieser anscheinend sehr interessanten Isomerie, die Hr. Dr. Julius Retinger auf meine Veranlassung ausgeführt hat, ergab jedoch, daß die von Orlow erhaltenen angeblichen Isomeren des längst bekannten Formanilids ganz andere Körper sind; daß nämlich sein neues flüssiges Isomeres nichts anderes ist als stark verunreinigte Oxanilsäure, und daß die feste Form vom Schmp. 245° nichts anderes ist als Oxanilid.

Nach der etwas unbestimmten Originalvorschrift Orlows sollen die drei angeblich isomeren Formanilide aus Anilin und Glycerinmonoformiat und letzteres durch Erhitzen von Oxalsäure und Glycerin bis auf 180° erhalten worden sein, wobei jedoch die wesentliche Angabe fehlt, ob dieses Rohprodukt oder das reine Formiat mit Anilin auf etwa 200° erhitzt worden ist. Aus dem Reaktionsprodukt soll sich zuerst das echte Keto-Formanilid (III) vom Schmp. 245° ausscheiden und im Rückstand das ölige Isomere (II) hinterbleiben, das als solches, einzig wegen seiner Alkalilöslichkeit, als Enolform angesprochen, aber nicht weiter gereinigt wurde.

Bei Nachprüfung dieser Vorschrift wurden Orlows Angaben aber nur für das rohe, nicht destillierte Glycerin-monoformiat bestätigt. Das reine, bei 165° unter 20 mm Druck siedende Monoformiat reagierte überhaupt nicht unter den von Orlow angegebenen Bedingungen mit Anilin; und das unreine um so deutlicher, je weniger hoch es erhitzt worden war, je mehr es also noch Oxalsäure bzw. deren Glycerinester enthielt. Somit waren die zwei angeblichen neuen isomeren Formanilide Orlows nur durch diese Verunreinigungen gebildet worden; und so erwies sich auch das feste Produkt vom Schmp. 245° durch seine Eigenschaften und durch die Analyse als Oxanilid, worauf auch schon sein Schmelzpunkt von 245° hinwies.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 70.0, H 5.0.
Gef. » 70.1, » 5.2.

Das nach Orlows Vorschrift erhaltene angebliche ölige Formanilid, dessen Salzbildungsfähigkeit zwar von Orlow erkannt, aber nicht näher untersucht wurde, lieferte durch konzentrierte Kalilauge ein aus Alkohol leicht rein zu haltendes Salz, und dieses beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen Ätherauszug, aus dem in allen Medien ziemlich leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 150° isoliert und sicher mit Oxanilsäure identifiziert wurden.

Die angeblichen isomeren Formanilide Orlows existieren danach nicht; und da auch das gewöhnliche Formanilid nach den üblichen Methoden nicht in solche umgewandelt werden konnte, sind alle Angaben über die Isomerie des Formanilids als irrtümlich zu streichen.

22. A. Hantzsch: Zur Chromoisomerie der Phenol-aldehyd-Salze.

(Eingegangen am 6. Dezember 1915.)

Zu der neulich erschienenen Veröffentlichung des Hrn. H. Pauly »Zur Konstitution der Phenol-aldehyd-Salze¹⁾ nur einige kurze, aber wesentliche Berichtigungen. Zunächst zu der von ihm jetzt nachgewiesenen Bildung farbiger Salze aus farblosen substituierten *m*-Oxybenzaldehyden und der hieran geknüpften Bemerkung, ich hätte »das Dasein fester farbiger Salze von *m*-Phenol-aldehyden generaliter in Abrede gestellt«. Diese Behauptung ist weder an der von Pauly zitierten Stelle meiner Arbeit²⁾ noch sonst zu finden, also unrichtig. Zu berichtigen ist in dieser vor 9 Jahren erschienenen Publikation nur, daß die Bildung farbiger Salze aus farblosen ungesättigten Säuren, also auch von isomerisierbaren Phenolen, nicht durch Umlagerung bedingt zu sein braucht. Denn seitdem es nachgewiesen ist, daß fast jede derartige Salzbildung wie die des einfachen Phenols unter Verstärkung der Absorption verläuft, können natürlich auch kompliziertere, im Ultraviolett stark absorbierende Phenole ihre Absorption bei der Salzbildung bis ins Violett steigern und so gelbe bis orange Salze erzeugen. Vor allem aber ist dies für die allein wichtige Frage nach der Chromoisomerie von Phenol-aldehyd-Salzen ganz unwesentlich, da diese von mir aufrecht erhalten, aber von Hrn. Pauly gelegnet wird. Unbeschadet des von ihm jetzt erbrachten Nachweises, daß das Halbhydrat des sauren Salicylaldehyd-natriums farblos und nicht gelb ist, bestehen nach wie vor verschiedenfarbige Salze ein und desselben Phenol-aldehyds, von denen sich allerdings das eine Salzpaar sicher und das andere Paar wahrscheinlich durch verschiedenen Wassergehalt ebenso unterscheidet, wie viele andere chromoisomere Salze, deren Wassergehalt sich als unwesentlich für die Farbverschiedenheit erwiesen hat. Die Bedeutung dieser Tatsache sucht Hr. Pauly dadurch herabzusetzen, daß er meine für die Diskussion gegenstandslose Vermutung, daß das eine dieser Salze »noch wasser-

¹⁾ B. 48, 2010 [1915].

²⁾ B. 39, 3088 [1906].