

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-Salze«<sup>1)</sup> 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 Arbeit<sup>2)</sup> 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 geleugnet 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-

<sup>1)</sup> B. 48, 2010 [1915].

<sup>2)</sup> B. 39, 3088 [1906].

reicher sein dürfte als das stabile Dihydrat, weil es primär aus wäßriger Lösung gefällt wird«, als eine Behauptung hinstellt und nunmehr deren Willkürlichkeit eingehend erörtert. Wesentlich ist aber auch hier nur Folgendes: Das primär gefällte Salz, das wegen seiner raschen Veränderlichkeit nicht analysiert werden kann, hat eine andere Farbe als das Salz, in das es sich spontan umwandelt. Nach Hrn. Pauly soll man nun, um diese Farbverschiedenheiten von Phenol-aldehyd-Salzen zu erklären, »genug Analogien besitzen, daß gerade bei Carbonylverbindungen Hydratwasser-Abspaltung intensive Farbvertiefung herbeiführen kann«. Dies gilt aber nur für die farblosen Hydrate von Polycarbonyl-Verbindungen, die sich zu den gelben wasserfreien Stoffen anhydrieren, und die nach allgemeiner und auch von mir optisch bestätigter Auffassung wahre Dioxyverbindungen,  $>\text{C}(\text{OH})_2$ , also keine echten Hydrate, sind. Da nun aber solche Dioxyverbindungen bei den hier allein in Betracht kommenden Phenol-aldehyden nicht bekannt sind, ist diese Erklärung des Hrn. Pauly zunächst willkürlicher, als die Annahme von Chromoisomerie, auf deren Gebiete zahlreiche derartige Fälle bekannt geworden sind. Da nun aber bei dem zweiten Salzpaar (primär gefälltes rotes Salz  $\rightarrow$  sekundär gebildetes oranges Salz) umgekehrt eine Farbaufhellung stattfindet, versagt Hrn. Paulys Erklärung hier überhaupt und müßte durch eine noch willkürlichere Hypothese ergänzt oder ersetzt werden. Wiederum bleibt demgegenüber bestehen: Einfach und bestimmt lassen sich diese Phänomene nur durch Chromoisomerie, d. i. durch eine Isomerie zwischen Phenol- und Enol-Derivaten erklären, die nach Hrn. Pauly angeblich »das letzte Restchen von Wahrscheinlichkeit« verloren haben soll. Denn wenn Hr. Pauly die Chromoisomerie deshalb ablehnen will, weil ein solcher Vorgang der Farbänderung bisher keinen Grund gegeben hätte, »so prinzipielle Konstitutionsänderungen anzunehmen, wie es die Tautomerisation ist«, so beweist diese geradezu erstaunliche Behauptung nur, daß Hr. Pauly die grundlegenden Tatsachen auf diesem Gebiete nicht kennt oder nicht anerkennt, d. i. deren einzig mögliche Erklärung ablehnt. Denn gleich zahlreichen anderen Isomeren mit abdissoziierbaren Wasserstoff- oder Metall-Atomen gehen auch gerade verschiedene chromoisomere Salze der den Phenol-aldehyden nächst verwandten Phenol-carbonsäureester und sogar gewisse chromoisomere freie Phenol-carbonsäureester, nämlich die Dioxy-terephthalsäureester als Phenol-Enol-Isomere beim Erhitzen unter gleichzeitiger Veränderung der Farbe und der Konstitution in einander über.

Die Erörterungen des Hrn. Pauly über Isomerie und ihr Verhältnis zur Valenzelektronen-Theorie, in denen mir der Autor unrichtige

Behauptungen und Definitionen glaubt nachweisen zu können, lehne ich ab zu berichtigen, und stelle nur fest, daß dieselben einem Mißverständnis entsprungen sind, das nach dem folgenden Sachverhalt nicht auf meiner Seite liegt: Wie ich ausgesprochen habe, ist die Chromoisomerie durch die Theorie der Valenzelektronen nicht zu erklären. Dies ist von Hrn. Pauly in seiner ersten Entgegnung für unverständlich erachtet und bestritten worden — was von mir nur so verstanden werden konnte, daß Hr. Pauly Isomeren durch verschiedene Verteilung von Valenzelektronen erklären zu können glaubt. Wenn er sich nun erst in seiner zweiten Entgegnung deutlich dahin äußert, diese Isomeren nur auf Basis der Strukturchemie in der energetischen Schreibweise formell darstellen zu können, so ist dies natürlich nicht zu bestreiten, gibt aber keine Erklärung dieser Isomerie durch die Valenzelektronen-Theorie, sondern führt nur zu einer modifizierten Darstellung derselben auf Grund der üblichen Erklärung. Und da die fraglichen Chromoisomeren nur als strukturisomere Phenol-Enol-Salze aufgefaßt werden können, so bleibt wieder bestehen, daß sie durch die Valenzelektronen-Theorie nicht erklärt werden können. Daß aber andere optische Phänomene durch diese vorzügliche Theorie sehr gut erklärt werden können, habe ich wiederholt anerkannt. Nur haftet ihrer Anwendung auf andere Probleme, namentlich der chemischen Kinetik, zurzeit stets noch ein gewisses Maß von Willkür an; und wenn z. B. nach Hrn. Pauly die viel größere Reaktionsfähigkeit des Dimethyl-indandions gegenüber dem fast indifferenten Diäthyl-indandion davon herrühren soll, daß in ersterem die sechs Wasserstoffatome der beiden Methyle (gegenüber nur vier Wasserstoffatomen des Diäthyl-derivats) einen so außerordentlich viel »stärkeren metallifizierenden Einfluß auf das mittlere Kohlenstoffatom ausüben«, so dürfte diese Erklärung gerade von der Willkür, gegen die sich Hr. Pauly in diesem Falle »entschieden verwahren muß«, schwerlich frei sein.