

Bei etwa 60° geht es unter Abgabe von Pyridin in das auch direkt erhältliche gelbe Mono-Salz (Ester + 1 Py) über. (Ber. Py 21.8, gef. Py 21.3.)

Tetramethylammoniumsalze.

1. Gelbes Salz wird aus der konzentrierten alkoholischen Lösung des Esters nach vorsichtigem Neutralisieren mit 33-prozentigem wäßrigen Tetramethylammoniumhydrat durch Zusatz von Äther krystallinisch gefällt.

2. Rotes Salz entsteht bisweilen schon direkt bei der eben erwähnten Fällung der gelben Lösung und stets aus dem frisch gefällten gelben Salze beim längeren Verweilen unter der Fällungsflüssigkeit. Schon in einigen Sekunden bildet es sich aus dem gelben Salze durch Übergießen mit Benzol; nach Abdunsten des Benzols erhält man, und zwar ohne Gewichtsänderung, reines rotes Salz, das dann auch unter Äther nicht (wie das rote Trimethylaminsalz) wieder gelb wird. — Die rückläufige Umwandlung: rotes Salz → gelbes Salz gelingt, ebenfalls ohne Gewichtsänderung, durch gelindes Erwärmen und langsam sogar beim längeren Verweilen an der Luft.

Beide Salze lösen sich in Wasser gelb, enthalten darin also das gelbe Salz. Da beide Lösungen optisch identisch sind und auch neutral reagieren, sind die beiden festen Salze Chromoisomere.

91. A. Hantzsch: Die Chromoisomerie der *p*-Dioxy-terephthalsäure-Derivate als Phenol-Enol-Isomerie.

(Eingegangen am 31. März 1915.)

Daß der Dioxy-terephthalsäureester, $C_6H_2(OH)_2(COOR)_2$, das Oxydationsprodukt des Succinyl-bernsteinsäureesters in zwei Modifikationen, einer farblosen, überaus labilen und einer gelbgrünen, stabilen Form, besteht, ist schon vor 33 Jahren von F. Herrmann¹⁾ entdeckt worden; ähnliche Beobachtungen sind später von mir und meinen Schülern²⁾ bei den Dihalogenderivaten $C_6X_2(OH)_2(COOR)_2$ gemacht worden. Bereits vor 27 Jahren haben F. Herrmann und ich versucht, die Farbverschiedenheit dieser bisherigen sogenannten »physikalisch-Isomeren« durch Verschiedenheit der Konstitution, also chemisch durch Isomerie zu erklären³⁾. Die ursprüngliche, von mir geteilte Auffassung F. Herrmanns dieser Chromoisomerie als einer Strukturisomerie zwischen farblosen Hydrochinondicarbonsäureestern, $C_6R_2(OH)_2(COOR)_2$, und farbigen Chinon-hydrodicarbonsäureestern, $C_6R_2O_2(COOR)_2, H_2$, (also in jetziger Ausdrucksweise einer Keto-Enol-Isomerie) ist allerdings

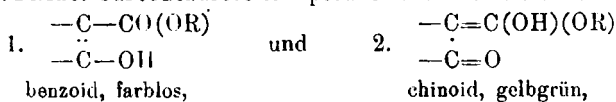
¹⁾ A. 211, 327 [1882].

²⁾ Zeckendorf, B. 20, 1308, 2796 [1887]. Böniger, B. 21, 1758 [1888].

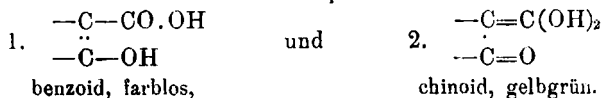
³⁾ B. 20, 2802 [1887].

nicht aufrecht zu erhalten; was zuerst von J. U. Nef¹⁾ ausgesprochen und später von mir selbst²⁾ bestätigt worden ist. Wenn jedoch Nef gleichzeitig behauptet (l. c. S. 271), es sei »absolut kein Grund mehr, Tautomerie oder Desmotropie bei dieser Körperklasse anzunehmen« und erklärt, »die verschiedenen Modifikationen dieser Substanzen sind einfach physikalisch-Isomere oder polymorphe Stoffe«, so waren diese Sätze schon mit der damals bereits von mir hervor-gehobenen Tatsache nicht vereinbar, daß je nach der Natur der Medien farblose und gelbe Lösungen ein und desselben Dioxy-terephthalsäure-derivats bestehen können. Und in Folgendem wird einwandfrei nach-gewiesen werden, daß die sogenannte Polymorphie Nefs tatsächlich doch nach F. Herrmann und mir eine Isomerie ist, und daß gegen-über der weiteren Behauptung Nefs, »auch die gefärbten Verbindungen sind unbedingt Benzolderivate«, unsere ursprüngliche Auffassung zu Recht besteht: Nur die farblosen Dioxy-terephthalsäure-Derivate sind Benzolderivate; die gelben »Modifikationen« sind tatsächlich doch Chinonderivate. Und so gilt dasselbe auch für die von Nef zur Stütze seiner Ansicht herangezogenen, teils farblosen, teils farbigen Pyro-mellitsäure-Derivate: wie am Schluß gezeigt werden wird, gehören nur erstere einer benzoiden, letztere aber einer chinoiden Reihe an.

Die Chromoisomerie der freien Dioxy-terephthalsäuren und ihrer Ester ist der in der vorangehenden Arbeit behandelten Chromoisomerie ihrer Salze ganz analog, stellt aber den viel seltneren und noch nie genau untersuchten Fall einer solchen Isomerie von freien Säuren oder eigent-lich Derivaten freier Phenole dar. Es handelt sich hier also, wenn man von den normalen Benzolderivaten, den Phenol-carbonsäure-Derivaten ausgeht, um einen Übergang des ursprünglichen Phenol-wasserstoffatoms an das ursprüngliche Carbonyl in der Gruppe COOC_2H_5 wodurch das echte, farblose Benzolderivat (s. Formel 1), in ein farbiges (gelbes) Chinonderivat (s. Formel 2) übergeführt wird. Danach besteht also für die Dioxy-terephthalsäure-Derivate eine »Phenol-Enol-Isomerie«; die Dioxy-terephthalsäure-Ester sind strukturisomer als echte od. Phenol-Carbonsäureester pseudo- od. Enol-Carbonsäureester



und die freien Dioxy-terephthalsäuren sind isomer als
echte od. Phenol-Carbonsäuren pseudo- od. Enol-Carbonsäuren.



¹⁾ A. 258, 261.

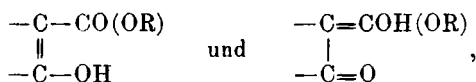
²⁾ B. 39, 3099 [1906].

Begründet wird diese Auffassung erstens durch die Entdeckung zweier scharf gesonderter Formen des Dichlor-dioxy-terephthalsäure-dimethylesters, $C_6Cl_2O_2H_2(COOCH_3)_2$, einer farblosen und einer gelben, die im Unterschiede von allen bisher bekannten Chromoisomeren beide sehr beständig sind und alle Eigenschaften echter Isomere aufweisen. Zweitens durch die genaue Untersuchung seiner Lösungen. Dieselben sind je nach der Natur der Medien farblos oder gelb, entsprechen also dem farblosen und gelben Methylester; sie sind optisch mit den Lösungen des nur in der farblosen Form stabilen Äthylesters identisch und enthalten danach, zufolge meiner an letzteren durchgeführten Bestimmungen ¹⁾, stets monomolekulare Ester; woraus folgt, daß auch die in den gelben Lösungen enthaltenen gelben Ester nicht Polymere (geschweige denn nach J. U. Nef Polymorphe), sondern wahre Isomere der farblosen Ester sind. Ferner wird zufolge der genauen optischen Untersuchung die Farbe und vor allem auch die Gesamtabsorption dieser Lösungen von freien Phenolderivaten mit beweglichen Wasserstoffatomen ganz ähnlich wie die der Lösungen von Keto-Enol-Isomeren z. B. von Acetessigester, durch die Natur der Lösungsmittel sehr stark und auch durch Temperaturverschiedenheit sehr merklich verändert, während in scharfem Gegensatz hierzu alle Derivate der Dioxy-terephthalsäure-Ester, in denen die Phenol-Wasserstoffatome durch unbewegliche organische Reste ersetzt sind, also die bereits bekannten Diacylderivate, $C_6Cl_2(O.CO.CH_3)_2(COOR)_2$ und die noch unbekanntes Dialkylderivate, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOR)_2$, in allen Medien und bei allen Temperaturen zwischen 0° und ca. 90° optisch so gut wie konstant sind. Da also die Absorption der freien Phenole unter denselben Bedingungen, unter denen die der strukturell unveränderlichen Phenolderivate konstant bleibt, sehr stark verändert wird, so müssen diese optischen Veränderungen der Phenolcarbonsäureester auf einer chemischen Veränderung beruhen, und zwar auf einer intramolekularen Verschiebung dieser beweglichen Wasserstoffatome, da die optische Veränderlichkeit mit deren Ersatz durch unbewegliche Alkyle oder Acyle verschwindet. Ferner sind die farblosen Lösungen der Dioxy-terephthalsäureester (in wäßrigem Methylalkohol) mit den Lösungen der Dimethoxy-Ester, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOR)_2$, optisch fast identisch; die in den farblosen Lösungen enthaltenen farblosen Ester sind also die echten benzoiden Phenol-Formen von der obigen Formel (1). Die farbigen, gelben Ester sind nun aber ebenfalls Säuren, also Hydroxylderivate und nicht ketonartige Chinonhydroderivate; dies folgt daraus, daß sie gleich den ersteren Salze zu bilden vermögen; denn den zwei

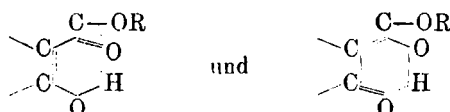
¹⁾ A. 384, 138.

chromoisomeren Phenol-Estern entsprechen die bereits beschriebenen zwei chromoisomeren Salzreihen¹⁾. Dieser Bedingung kann aber nur die obige Formel (2) genügen, in der das bewegliche saure Phenolwasserstoffatom an das Carbäthoxyl gewandert ist und dadurch die Gruppe $\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:C}\cdot\text{CO}(\text{OR})$ in die Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\text{:C}(\text{OH})(\text{OR})$ verwandelt hat. Da hierdurch die Bindungsverhältnisse im Benzolring verschoben werden und gleichzeitig ein chinoider Komplex, $\text{C}_6\text{<C}(\text{OH})(\text{OR})$ erzeugt wird, sind diese Isomeren der echten Benzol-derivate farbig. Während aber die Lösungen ein von der Natur der Medien und der Temperatur abhängiges Lösungsgleichgewicht der Phenol-Enol-Isomeren darstellen (das erst später genauer behandelt werden wird), sind die beiden festen Methyl-Ester scharf gesonderte Individuen, die keine Mischkristalle oder feste Lösungen zu bilden vermögen. Der farblose Ester ist also das homogene Phenol und der gelbe Ester das homogene Enol.

Die Strukturformeln der beiden isomeren Atomkomplexe der Phenol- und Enolformen:



sind jedoch zu den folgenden beiden Nebenvalenz- oder Konjunktions-Formeln:



zu erweitern, in denen durch Restaffinität zwischen den ungesättigten Carbonylsauerstoffatomen und den abdissoziierbaren Wasserstoffatomen heterocyclische Ringe geschlossen und »konjugierte« Phenol- bzw. Enol-Derivate gebildet werden. Von den für diese Formeln sprechenden Gründen seien hier nur folgende angeführt: Erstens würden die beiden Isomeren nach ihren »benzoiden« und »chinoiden« Strukturformeln sehr verschieden sein; sie sind aber einander auch optisch (s. Tafel I) in ihren farblosen und gelben Lösungen sehr ähnlich und nur durch die Lage (Verschiebung), nicht aber durch die Form ihrer Absorptionskurven verschieden. Dementsprechend sind die obigen Nebenvalenzformeln der beiden Isomeren gar nicht prinzipiell, sondern nur graduell verschieden: Gemeinsam ist beiden derselbe Sechsring, und verschieden nur die Lage der einfachen und

¹⁾ Siehe die vorhergehende Arbeit.

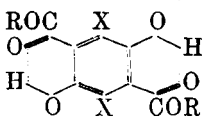
doppelten bzw. Nebenvalenz-Bindungen. Beide Formeln unterscheiden sich also nur durch »Allodesmie« und sind einander so ähnlich, wie es die beiden Isomeren optisch tatsächlich sind.

Zweitens würden die Enolsäuren nach ihren einfachen Strukturformeln die sonst nur in indifferenten Verbindungen nachgewiesene, also nicht saure Gruppe $C(OH)_2$ enthalten ¹⁾. Dieser Widerspruch verschwindet ebenfalls in den obigen Nebenvalenzformeln, da in diesen je eines dieser Wasserstoffatome ebenso wie bei den isomeren Phenolcarbonsäuren durch Nebenvalenzbindung mit dem Carbonylsauerstoff sauer wird.

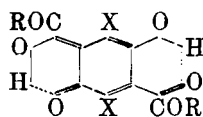
Eine dritte Tatsache, die für diese Nebenvalenz-Formeln spricht, nämlich der charakteristische optische Unterschied zwischen Hydroxyl- und Methoxyl-Derivaten einerseits und den zugehörigen Acetylderivaten andererseits, soll in einer besonderen Arbeit behandelt werden.

Die gelben Enolester sind also die ersten Repräsentanten der nach K. H. Meyer ²⁾ im Methan-tricarbonsäureester in sehr kleiner Menge enthaltenen desmotropen Estergruppe $C:C(OH)(OR)$; und die gelben Enolsäuren enthalten die nach O. Rothe ³⁾ bei der Racemisierung aktiver α -Oxysäuren vorübergehend anzunehmende desmotrope Carboxylgruppe $C:C(OH)_2$. Diese »Oxy-Enole« werden aber, wie auch alle einfachen Enole, z. B. das Enol des Acetessigesters, nur in Form der konjugierten Komplexe $CO \cdot CR:C(OH)OR$ bzw. $CO \cdot CR:C(OH)_2$, also nur als Sechsringe mit Nebenvalenzbindung existenzfähig sein.

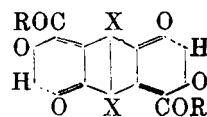
Berücksichtigt man endlich, daß die beiden desmotropen Gruppen in allen Dioxy-terephthalsäure-Derivaten zweimal vorhanden und in einen C_6 -Ring eingefügt sind, so würden drei Isomere möglich sein:



1. Benzoid
Diphenole



2. Monochinoide
Phenol-Enole



3. Dichinoide
Di-Enole.

Die farblosen Formen sind natürlich wegen ihrer optischen Identität mit den Dimethoxy-Estern, $C_6X_2(OCH_3)_2(COOR)_2$, sicher benzoid nach der Formel (1); und die gelben Formen höchstwahrscheinlich einfache Chinoide von der Formel (2) und nicht

¹⁾ Daß die Hydrate von Carbonsäuren, z. B. der Oxalsäure, wirkliche Hydrate und nicht Trihydroxylverbindungen $C(OH)_3$ sind, habe ich mit E. Scharf optisch nachgewiesen (B. 46, 3570 [1913]).

²⁾ B. 45, 2867 [1912].

³⁾ B. 47, 845 [1914].

dichinoide Dienole von der Formel (3), weil diesen letzteren eine unter ähnlichen Bedingungen bisher noch nicht sicher nachgewiesene *para*-Bindung zukommen würde. Doch soll die gelbe Reihe der Einfachheit wegen stets als die chinoide oder Enol-Reihe bezeichnet und sogar im Text bisweilen entsprechend durch die gekürzten Dienol-Formeln $C_6X_2O_2[C(OH)(OR)]_2$ bezeichnet werden, da die Phenol-Enolformeln (2) bei ähnlicher Kürzung undeutlich werden würden.

Die isomeren

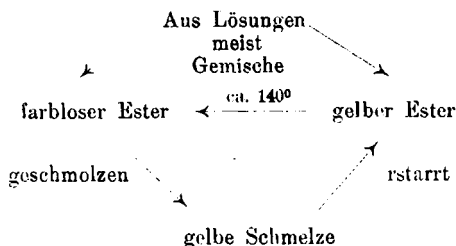
Dichlor-dioxy-terephthalsäure-Dimethylester, veranschaulichen nach der Untersuchung von Dr. Robert Andrich am deutlichsten die Eigenschaften der farblosen Enolform und der gelben Enolform, sowie deren wechselseitige Beziehungen. Denn während von allen anderen verschiedenfarbigen Formen der Dioxyterephthalsäure-Derivate, auch von den entsprechenden Äthylestern, die eine Reihe so labil ist, daß sie nur vorübergehend isoliert und nicht direkt untersucht werden kann, sind die beiden Formen des Dichlor-Methylesters annähernd gleich stabil. Der Methylester wird aus Succinyl-bernsteinsäure-methylester genau nach dem für den Äthylester beschriebenen Verfahren¹⁾ erhalten. Während aber der gelbe Äthylester in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan in den weißen übergeht, ist der gelbe Methylester beliebig lange haltbar. Der farblose Methylester krystallisiert ausschließlich aus einer siedend gesättigten ätherischen Lösung beim raschen Abkühlen und beim Ausfällen der Methylalkohollösung mit Wasser; dagegen erhält man den gelben Ester aus der Äthylalkohollösung durch Ausfällen mit Wasser. Aus denselben Medien scheiden sich bei langsamem Verdunsten ebenso wie aus den anderen üblichen Lösungsmitteln fast stets beide Formen nebeneinander ab. Sie bilden aber alsdann, wie auch unter den sogleich zu behandelnden Bedingungen ihrer wechselseitigen Übergänge, stets scharf gesonderte Individuen, lassen sich also leicht mechanisch durch Auslesen von einander trennen.

Für die Übergänge der Isomeren in festem Zustande gilt Folgendes: Glatt entsteht der weiße Ester aus dem gelben durch Erhitzen. Die Entfärbung ist bei 100° allerdings selbst nach vielen Stunden noch nicht zu beobachten, setzt aber bei 135° rasch ein und verläuft bei 140° fast momentan, ohne daß die Substanz sich verflüssigt. Erst bei 177° schmilzt der farblose Ester, aber zu einer gelben Flüssigkeit, und aus dieser entsteht beim Abkühlen die gelbe Form, die also im gelben Schmelzfluß ausschließlich vorhanden zu sein scheint. Dennoch

¹⁾ Hantzsch und Zeckendorf, B. 20, 1312 [1887].

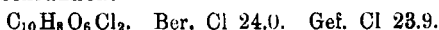
erstarret der gelbe Schmelzfluß, wenn man ihn mit einer Spur der farblosen Form berührt hat, von diesen Impfstellen aus zu dem farblosen Ester.

Diese Übergänge lassen sich kurz etwa folgendermaßen darstellen:



Vom Standpunkte der Phasenlehre zeigen diese Umwandlungen verschiedene Merkwürdigkeiten, die weiter verfolgt werden sollen.

Da sie sich, wie besonders festgestellt wurde, ohne Gewichtsveränderungen vollziehen, konnte sich die Analyse auf die des farblosen Esters beschränken.



Chemische Unterschiede zwischen dem farblosen und dem gelben Ester ließen sich bisher, wohl wegen ihres leichten wechselseitigen Überganges, nicht feststellen: es entstand stets nur ein einziges (das unter den Reaktionsbedingungen stabile) Produkt, so z. B. durch Ammoniakgas nur das gelbe Ammoniumsalz.

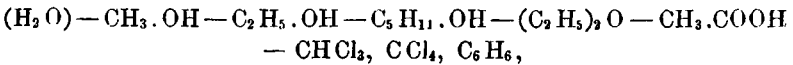
Der längst bekannte Dichlor-dioxy-terephthalsäure-Diäthylester ist in der farblosen Form so viel stabiler, daß die gelbe Form nur vorübergehend aus sehr konzentrierter heißer Benzollösung im festen Zustande erhalten werden konnte, aber schon beim Versuche, sie zu isolieren, in die farblose Form übergang.

Auch Dibrom-dioxy-terephthalsäure-Methyl- und Äthylester sind der Existenz der gelben Form nicht wesentlich günstiger. Dagegen verhalten sich die Methyl- und Äthylester in allen Lösungen optisch identisch, so daß für die genauere Untersuchung der Absorptionsspektren häufig der leichter zugängliche Äthylester an Stelle des Methyl-esters verwendet worden ist.

In allen Medien werden die beiden Formen auch bei den tiefsten Temperaturen sofort identisch; die Farbe der Lösungen wechselt von farblos bis tief gelb.

Die auch bei anderen Isomeriepaaren, z. B. bei den Keto-Enol-Isomeren, nachgewiesene Verschiebung der Lösungsgleichgewichte durch Lösungsmittel und Temperaturen können aber hier bei dem Gleichgewicht (farbloser Phenolester \rightleftharpoons gelber Enolester) direkt be-

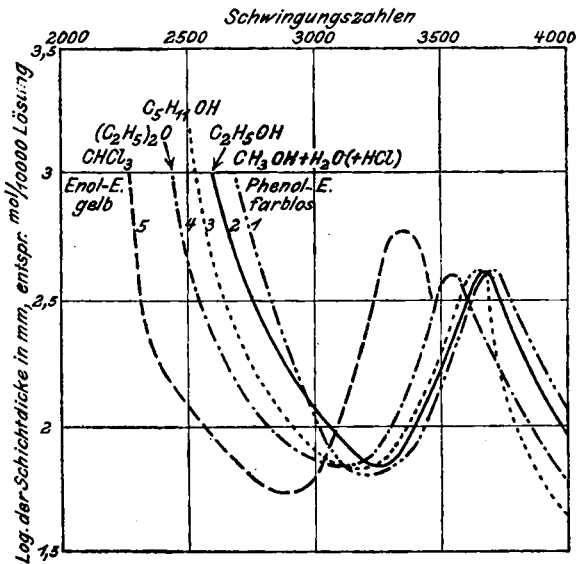
obachtet werden. Denn wie schon der Augenschein lehrt, aber vielfach auch durch die hier nicht wiedergegebenen Molekularextinktionen ziffernmäßig ausgedrückt werden kann, nimmt die Farbintensität, also die Konzentration des gelben Enolesters auf Kosten des farblosen Phenolesters bei gleicher Verdünnung zu mit der folgenden Reihenfolge der Lösungsmittel:



wobei allerdings reines Wasser, das die am schwächsten absorbierenden Lösungen erzeugen würde, wegen seines minimalen Lösungsvermögens ausscheidet und nur in Form von Wasser-Alkoholgemischen verwendet werden konnte. Diese Reihenfolge entspricht übrigens nur

Tafel I.

Dichlor-dioxy-terephthalsäure-Ester in verschiedenen Lösungen.



1. In $CH_3.OH + H_2O (+HCl)$ fast identisch.
2. In $C_2H_5.OH$.
3. In $C_5H_{11}.OH$.
4. In $(C_2H_5)_2O$.
5. In $CHCl_3$.

mit Ausnahme von Äther und Eisessig der die Dielektrizitätskonstanten. Genauer werden diese optischen Veränderungen durch die auf Tafel I für die wichtigsten Lösungen angeführten Spektren angezeigt. Wie man sieht, verschieben sich die Absorptionsspektren in derselben Reihenfolge, und zwar recht erheblich, nach dem Rot zu, bleiben aber auch bei stärkster Verschiebung immer noch einander äußerst ähnlich.

Betrachten wir zunächst die extremsten, also die praktisch farblosen und die am intensivsten gelben Lösungen, so läßt sich aus deren Absorptionsspektren folgern, daß die Lösung in wäßrigem Methylalkohol nur den farblosen Phenolester, und andererseits die Lösung in Chloroform fast nur den gelben Enolester enthält. Ersteres wird bereits dadurch angedeutet, daß die Absorption der Lösung in reinem Methylalkohol durch Zusatz von Wasser trotz starker Veränderung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums nur noch ganz schwach nach dem Ultraviolett zu verschoben wird, und daß diese wäßrig-methylalkoholische Lösung alsdann durch Zusatz von Salzsäure optisch konstant bleibt; bewiesen wird dies durch den Vergleich mit den Lösungen der strukturell unveränderlichen Phenolform, die fixiert ist in dem bisher noch unbekanntem

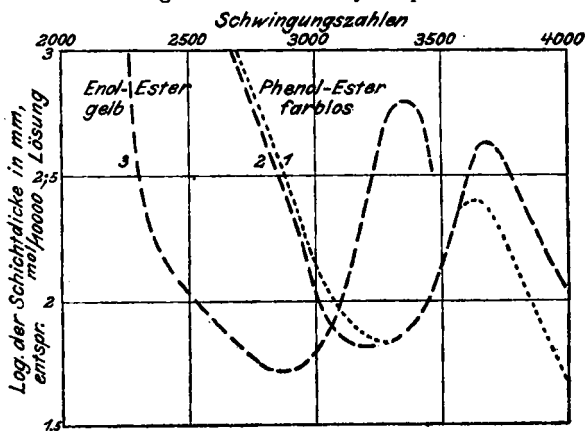
Dichlor-dimethoxy-terephthalsäure-Äthylester,
 $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOC_2H_5)_2$.

Er wurde aus dem gelben Dikaliumsalz des Dichlordioxyesters durch mehrtägiges Kochen mit überschüssigem Methyljodid (eventuell in ätherischer oder methylalkoholischer Verdünnung), viel besser aber durch Digerieren des Salzes mit Dimethylsulfat erhalten. Krystallisiert aus Alkohol in rein weißen Nadelchen vom Schmp. 177°, ist in den meisten Medien leicht und mit stark blaugelber Fluorescenz, aber auch in Chloroform und Benzol völlig farblos löslich.

Ber. Cl 20.22. Gef. Cl 19.98.

Tafel II.

Farbloser und gelber Dichlor-dioxy-terephthalsäure-Ester.



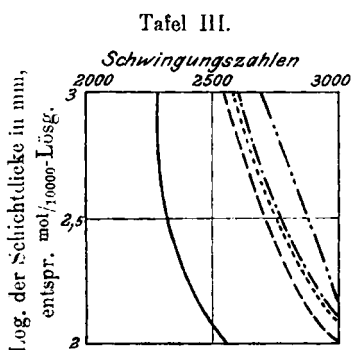
1. Dimethoxy-Ester, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOR)_2$.
2. Echter Dioxy-Ester, $C_6Cl_2(OH)_2(COOR)_2$ (in $CH_2OH + H_2O + HCl$).
3. Pseudo-dioxy-Ester, $C_6Cl_2O_2[C(OH)(OR)]_2 =$ Enolester (in $CHCl_3$).

Der Dimethoxy-Ester ist auch entsprechend der Unveränderlichkeit seiner chemischen Konstitution in allen Lösungen optisch bis auf unwesentliche Abweichungen konstant und nach Tafel II mit der Lösung des Dioxy-Esters in wäßrigem Methylalkohol bis auf eine als Versuchsfehler erkennliche Abweichung und eine etwas größere Differenz im äußersten Ultraviolett (die in diesem empfindlichsten Spektralgebiet häufig beobachtet wird) optisch identisch. Daraus folgt also mit Sicherheit, daß die farblose Form des Dioxyesters dieselbe »benzoide« Struktur besitzt wie der Dimethoxyester $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOR)_2$, also der wahre Phenolester, $C_6Cl_2(OH)_2(COOR)_2$ ist.

Daß andererseits die intensiv gelben Lösungen in Chloroform, Tetrachlormethan und Benzol fast nur die gelbe Form enthalten, wird dadurch sehr wahrscheinlich, daß die auch durch Molekularextinktionen exakt vergleichbare Farbintensität von der Chloroformlösung bis zur Benzollösung nur noch ganz wenig zunimmt. Die Spektren dieser Lösungen lassen sich deshalb weniger gut vergleichen, weil schon Chloroform von etwa $3600 \mu\mu$ an selbst absorbiert (weshalb der Ultraviolett-Ast der Chloroform-Kurve nicht ausgezogen worden ist) und Benzol bekanntlich noch stärker absorbiert.

Auch die optische Untersuchung des Temperatureffekts führt zu demselben Ergebnis. Wie schon der Augenschein zeigt, werden die Lösungen in Alkoholen beim Erwärmen deutlich gelber,

das Isomeriegleichgewicht wird also durch Temperatursteigerung zugunsten des gelben Enolesters verschoben. Dementsprechend verschiebt sich auch, wie die Tafel III für die Äthylalkohollösung zeigt, die Absorptionskurve beim Erwärmen auf 60° nach links, also nach der Kurve des Enolesters und umgekehrt beim Abkühlen auf 0° nach rechts, also nach der des Phenolesters hin. Dagegen bleibt sowohl die Kurve der farblosen Lösung in Methylalkohol + Wasser als auch die der gelben Lösung in Chloroform von $0-60^\circ$ un-



$C_6Cl_2O_2H_2(COOR)_2$ in $C_2H_5.OH$.
 — bei 0° bei 15° --- bei 60° .
 Ester in $CH_3.OH + H_2O$ (farblos).
 Ester in $CHCl_3$ (gelb).

verändert. Die optische Konstanz dieser beiden extremen Lösungen zeigt also an und bestätigt, daß in beiden praktisch fast kein Isomeriegleichgewicht vorhanden ist, sondern daß in wäßrigem Methylalkohol nur Phenolester und in Chloroform fast nur Enolester existiert.

Die Methylester der Dibrom- und Dijod-dioxy-terephthalsäure, die analog den bereits bekannten Äthylestern dargestellt wurden ¹⁾, verhalten sich nicht wie der Dichlormethylester, sondern wie der Dichloräthylester; sie sind also bei gewöhnlicher Temperatur ausschließlich als die farblosen Phenolderivate beständig und werden nur je nach der Natur der Lösungsmittel ähnlich dem Dichlormethylester mehr oder minder weitgehend zu den gelben Enolderivaten isomerisiert, die sich aber im festen Zustande nicht erhalten lassen.

Der farblose Dibrom-Methylester, $C_6Br_2(OH)_2(COOCH_3)_2$, gibt bei 205° ohne Zersetzung eine gelbe Schmelze, die beim Erstarren aber rasch wieder farblos wird; der Dijodester, $C_6J_2(OH)_2(COOCH_3)_2$, zersetzt sich bei 188°. Der Charakteristik des längst bekannten Dichlor-äthylesters ist nichts Neues hinzuzufügen.

Wesentlich anders verhalten sich die halogenfreien gewöhnlichen Dioxy-terephthalsäureester.

Gleich dem Äthylester ist auch der Methylester in der farblosen Phenol-Form nur im Dampfzustand bzw. beim unmittelbaren Übergang des Dampfes in den festen Zustand, also durch Sublimation — zu erhalten, verwandelt sich aber sehr leicht spontan in die gelbgrüne Enolform ²⁾.

Somit konnten die optischen Eigenschaften der echten Dioxy-terephthalsäureester, $C_6H_2(OH)_2(COOR)_2$, nur aus denen des Dimethoxyderivates abgeleitet werden, in dem der Phenoltypus strukturell fixiert ist.

Dimethoxy-terephthalsäureester, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOC_2H_5)_2$, schon von J. U. Nef ³⁾ isoliert, wird aus dem zinnoberroten Dikaliumsalz des Dioxy-terephthalsäureesters am besten durch Erwärmen mit Dimethylsulfat auf die beim Dichlorderivat beschriebene Weise vom Schmp. 102° gewonnen. Er ist viel leichter löslich als der gelbe ψ -Dioxy-terephthalsäureester, auch ziemlich reichlich in heißem Wasser. Alle diese Lösungen sind ebenfalls farblos, aber von grünlichblauer Fluorescenz.

$C_{14}H_{18}O_6$. Ber. C 60.00, H 6.42.
Gef. » 59.67, » 6.33.

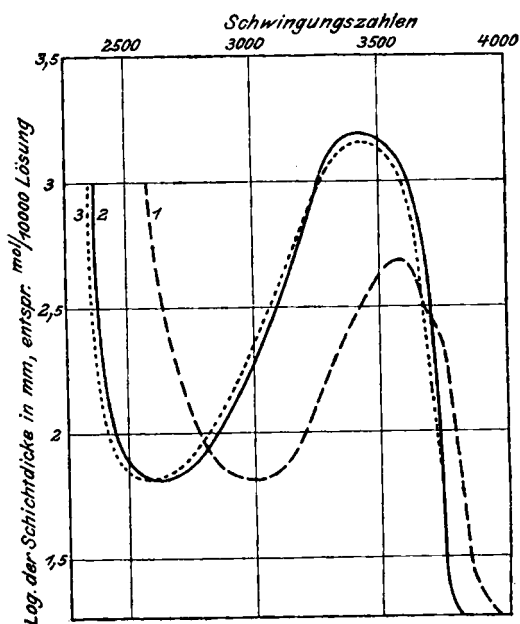
¹⁾ M. Böniger, B. 21, 1758 [1888]; Guinchard, B. 32, 1742 [1899].

²⁾ Es mag daran erinnert werden, daß der reine Ester nicht, wie der aus Succinyl-bernsteinester durch Brom direkt erhaltene, durch Dibrom-chinondicarbonsäureester verunreinigte Ester gelb, sondern gelbstichig grün ist. (B. 39, 3101 [1906].)

³⁾ A. 258, 297.

Dagegen sind alle Lösungen des freien sogenannten Dioxyterephthalsäureesters im Unterschiede von denen des Dimethoxyesters gelbgrün; sie absorbieren nach Tafel IV auch weit stärker, sind aber — auch im Unterschiede von denen des chlorierten Dioxyesters —

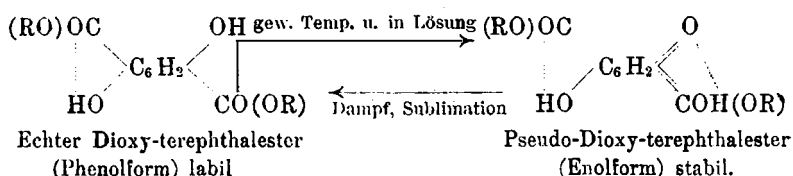
Tafel IV.
Sogenannte Dioxy-terephthalsäure-Ester.



1. Dimethoxy-Ester, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOR)_2$ in allen Lösngn.
2. Pseudo-dioxy-Ester, $C_6H_2O_2[C(OH)(OR)]_2$ in $CH_3.OH.$
3. » » » » in $CHCl_3.$

in allen Medien unabhängig vom Lösungsmittel von gleichartig gelbgrüner Farbe und sogar in so verschiedenen Medien, wie Methylalkohol und Chloroform, optisch nur äußerst wenig verschieden. Somit ist auch in allen Medien praktisch fast nur der gelbe Enolester gelöst, sogar in Methylalkohol, obgleich letzterer beim chlorierten Dioxyester fast nur die farblose Phenolform herstellt. Auch durch Erhitzen wird die Farbe der Lösungen des Dioxy-terephthalsäureesters nicht merklich vertieft. Nach alledem liegt also das Lösungsgleichgewicht der beiden Isomeren unter allen Bedingungen praktisch so gut wie vollständig und unveränderlich auf Seite des chinoiden Enol-

esters. Die isomeren Dioxy-terephthalsäureester sind also durch besonders einfache gegenseitige Beziehungen gekennzeichnet:



Dioxy-terephthalsäure und Dichlor-dioxy-terephthalsäure existieren ebenfalls, wie längst bekannt, in je einer farblosen und einer gelben Form, die sich aber durch An- oder Abwesenheit von Krystallwasser unterscheiden, also streng genommen nicht isomer sind. Da jedoch entsprechend der folgenden Zusammenstellung:

Farblos	Gelbgrün
Dioxy-terephthalsäure-Dihydrat	Dioxy-terephthalsäure
Dichlor-dioxy-terephthalsäure	Dichlor-dioxy-terephthalsäure-Dihydrat,

das Krystallwasser bei der chlorfreien Säure anscheinend hypsochrom (entfärbend), bei der chlorhaltigen Säure aber umgekehrt anscheinend bathochrom (farberzeugend) wirkt, so ist auch in diesem scheinbaren Widerspruch ein indirekter Nachweis von Chromoisomerie¹⁾ enthalten: Es liegen Isomere vor, die nur in ihren Stabilitätsverhältnissen durch das angelagerte Wasser entgegengesetzt beeinflußt werden. Wasserfrei ist also die Dioxy-terephthalsäure eine Enolsäure oder Pseudosäure und ihr Dichlorderivat die echte Phenolsäure; wasserhaltig ist umgekehrt die chlorfreie Säure ein Phenol und die chlorierte Säure ein Enol.

In Lösungen verhalten sich die beiden Säuren hinsichtlich ihrer Isomerieverhältnisse sehr ähnlich wie ihre Ester; die Dichlorsäure also ähnlich den Dichlorestern, die halogenfreie Säure ähnlich den halogenfreien Estern.

Dichlor-dioxy-terephthalsäure bildet also nach Tafel V wie die Dichloester Lösungsgleichgewichte, deren Lage von der Natur der Medien wie die der Ester abhängig ist; nur scheiden von den Lösungsmitteln Chloroform, Benzol u. a. wegen Unlöslichkeit der Säure aus, während dafür Wasser und verdünnte Säuren hinzukommen.

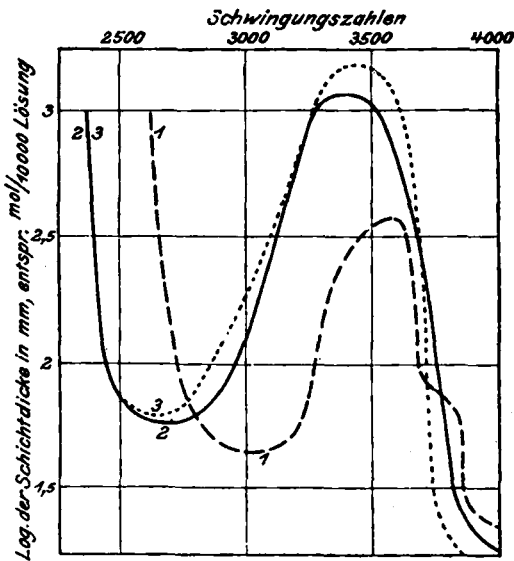
Die Lösungsmittel ordnen sich also nach Zunahme der Farbintensität der gelösten Säure wie folgt:

Verdünnte Säuren — Wasser — Alkohole — Äther.

¹⁾ Siehe die vorhergehende Arbeit.

nur gelbe Lösungen. Die große optische Ähnlichkeit zwischen der gelben sogenannten Dioxy-terephthalsäure und ihren gelben Estern sowie die große optische Differenz beider von ihren konstitutiv unveränderlichen, farblosen Phenolderivaten, der nach J. U. Nef¹⁾ dargestellten Dimethoxy-terephthalsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$, und dem vorher (s. Tafel IV) behandelten Dimethoxyester wird auf Tafel VI dargestellt. Im Unterschied zu den farblosen Lösungen der Dimethoxy-Derivate absorbieren die sogen. Dioxyverbindungen weit stärker und in allen Medien fast identisch. So ist z. B. die Kurve der gelben

Tafel VI.
Sogenannte Dioxy-terephthalsäure.



- 1 ——— Echte Dimethoxy-Säure $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$,
 2 ——— sogen. Dioxy-Säure in CH_3OH = ψ' -Säure.
 3 ······ sogen. Dioxy-Ester in $CHCl_3$ = ψ' -Ester.

Lösung der sogen. Dioxysäure selbst in dem in der Dichlorreihe am stärksten »phenolisierend« wirkenden wäßrigen Methylalkohol fast identisch mit der Kurve des Dioxyesters in dem in der Dichlorreihe sehr stark »enolisierend« wirkenden Chloroform. Da also alle diese Lösungen ein »Gelb« von fast gleicher Qualität und Intensität enthalten, sind in ihnen auch chemisch fast nur die gelben Enolformen, und nicht Gleichgewichte zwischen Enol- und Phenolformen enthalten, wie

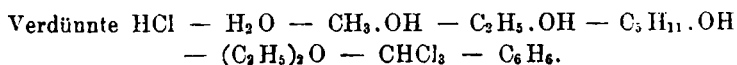
¹⁾ A. 258, 298.

in den Lösungen der Dichlorderivate. Dioxy-terephthalsäure und ihre Ester sind also in allen Lösungen praktisch »Pseudo-Dioxyterephthalsäure-Derivate«.

Zusammenfassung. Die Dioxy-terephthalsäure-Derivate bestehen in farblosen, echten Phenolformen und gelben Pseudo- oder Enol-Formen. Die Stabilität der beiden Isomeren wird schon durch geringe strukturelle Veränderungen sehr stark beeinflußt.

Die farblose Phenolform und die gelbe Enolform ist nur beim festen Dichlor-Methylester bei gewöhnlicher Temperatur annähernd gleich beständig; vom Dichlor-Äthylester und den Dibrom- und Dijodestern sowie von der Dichlor-dioxy-terephthalsäure ist nur die farblose Form, von den halogenfreien Dioxy-terephthalestern und der Dioxy-terephthalsäure umgekehrt nur die gelbe Form stabil; doch ist die farblose Enolform der Säure und die gelbe Enolform der Dichlorsäure als Dihydrat zu fixieren.

Lösungsmittel stellen im allgemeinen ein Gleichgewicht beider Isomeren her und verschieben dasselbe stets von der Seite der farblosen Phenolformen auf die der gelben Enolformen in der Reihenfolge:



Das Gleichgewicht liegt in Chloroform und Benzol bei allen Stoffen sehr weit, wahrscheinlich praktisch fast vollständig auf Seite der gelben Enolformen, in Wasser und Methylalkohol meist fast vollständig auf Seite der farblosen Phenolformen; nur die einfache Dioxy-terephthalsäure und ihre Ester bleiben auch in Methylalkohol und Wasser so gut wie vollständig als die im festen Zustand ausschließlich stabilen gelben Enolformen bestehen. Diese vorläufig noch völlig regellos erscheinenden Veränderungen der Stabilität der festen Chromoisomeren bei nur geringen Veränderungen der Konstitution, wie sie auch schon zwischen Methyl- und Äthyl-Äther der Dichlorsäure auftreten, schließen eine bestimmte chemische Erklärung und Formulierung zurzeit noch aus, wie nur an einem Beispiel erläutert werde: Wenn durch Chlorierung der Dioxy-terephthalsäureester die farblosen Phenolformen $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2(\text{COOR})_2$ gegenüber den gelben Enolformen $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2[\text{C}(\text{OH})(\text{OR})_2]$ stabiler werden, so wird dies wohl hauptsächlich dadurch veranlaßt, daß die eingetretenen Chloratome die beweglichen Wasserstoffatome anziehen und in der Phenolform festhalten. Dennoch wäre es nicht schon jetzt angebracht, dies durch Formeln mit Valenzersplitterung, wie sie von H. Kauffmann neuerdings, z. B. bei den Chlor-essigsäuren ¹⁾ immer komplizierter gestaltet werden, zum

¹⁾ Z. a. Ch. 81, 83—96 [1913].

Ausdruck zu bringen. Denn da schon die gelbe Form des Dimethylesters viel stabiler ist als die kaum isolierbare gelbe Form des Diäthylesters, da also die Wirkung des Chlors schon durch die geringfügigste chemische Änderung, nämlich die Größe der Alkyle in einer homologen Reihe, sehr stark beeinflußt wird, so handelt es sich in diesen und analogen Fällen, also wohl auch bei Halogenfettsäuren, um so komplizierte Resultanten optischer und chemischer Effekte, daß die Versuche, sie formell darzustellen, mindestens verfrüht sind.

Als ein allgemeiner wichtiges einfaches Ergebnis dieser Arbeit darf der folgende Satz bezeichnet werden: Methoxyl und Hydroxyl sind — auch bei ihrer Auffassung als Auxochrome in Verbindung mit Benzolresten und chromophoren Gruppen — optisch von (fast) gleicher Wirksamkeit, was gegenüber den von H. Kauffmann¹⁾ ausgesprochenen Sätzen: »Methoxyl und die andern ähnlichen Gruppen sind von geringerer Wirksamkeit als Hydroxyl« und »Alkylierung des Hydroxyls schwächt dessen auxochrome Funktionen« zu betonen ist. An sich, d. i. bei Unveränderlichkeit der Struktur, wird sogar, wie zu erwarten, die Absorption durch Alkylierung des Hydroxyls etwas stärker; was allerdings wegen des sehr geringen optischen Effekts nur bei sehr schwach absorbierenden Stoffen, z. B. den Fettsäureestern im Vergleich mit den freien Fettsäuren, deutlich hervortritt²⁾. Wesentlich stärkere Farbe und Absorption einer Hydroxylverbindung im Vergleich mit der Methoxylverbindung ist also nicht nach H. Kauffmann durch gesteigerte Valenzzersplitterung, sondern stets durch konstitutive Änderung und meist durch Umlagerung zu erklären — wie gerade an den Dioxyterephthalsäure-Derivaten einleuchtend zu erweisen ist. Auch hier schien allerdings nach H. Kauffmann Methoxyl ein schwächeres Auxochrom zu sein, als Hydroxyl, da Dimethoxy-terephthalsäureester farblos und sogenannter Dioxy-terephthalsäureester gelb ist. Da aber Dichlor-dioxy-terephthalsäure(methyl)-ester nicht nur in einer gelben, sondern auch in einer farblosen Form besteht, und da dieses »Chromoisomeres«, $C_6Cl_2(OH)_2(COOCH_3)_2$, mit dem dichlorierten Dimethoxyester, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOH)_2$, optisch so gut wie identisch ist, so sind auch hier die Gruppen OCH_3 und OH Auxochrome von wesentlich gleichem optischen Effekt und die anscheinenden Ausnahmen auf Isomerisation (zum gelben Enolester) zurückzuführen.

Hiernach bestätigen auch die älteren Untersuchungen J. U. Nefs³⁾ über die Derivate der Dioxy-pyromellitsäure, wie eingangs bereits

¹⁾ Valenzlehre, Stuttgart, bei F. Enke, 1911, S. 488 u. a. O.

²⁾ Hantzsch und Scharf, B. 46, 3570 [1913].

³⁾ A. 258, 261; Am. 11, 1 [1889].

erwähnt, keineswegs die Ansicht dieses Autors von der Farbigkeit mancher derartiger Benzolderivate, sondern beweisen umgekehrt meine von ihm angegriffene Umlagerungstheorie: also (wie bei den Dioxyterephthalsäure-Derivaten) die Existenz zweier isomerer Reihen: von farblosen echten Dioxy-pyromellitsäure-Derivaten und von farbigen chinoiden Enolderivaten. Denn nach den Resultaten dieser Arbeit müßte die echte Dioxysäure, $C_6(OH)_2(COOH)_4$, gleich der farblosen Dimethoxysäure, $C_6(OCH_3)_2(COOH)_4$, farblos sein. Da aber die sogenannte Dioxy-pyromellitsäure wie die sogenannte Dioxy-terephthalsäure gelb ist, ist sie wie letztere die isomere chinoiden Enolsäure; und so sind auch das gelbe Säureanhydrid und seine roten Salze chinoiden Enolformen. — So wird auch durch die von H. Kauffmann (Valenzlehre S. 488) zur Stütze seiner Ansicht von der vermeintlich »schwächenden Wirkung der Alkylierung« angeführten Beispiele (2-Nitro-resorcin rot, Dimethyläther $NO_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$ farblos — stärkere Absorption der freien Nitrophenole im Vergleich mit den zugehörigen Nitroanisolen) nicht die Auxochromtheorie, sondern die nach H. Kauffmann (l. c. S. 515) gerade bei den Nitrophenolen aufzugebende Umlagerungstheorie bestätigt: die stärker absorbierenden freien Nitrophenole sind chinoid isomerisierte *aci*-Nitrokörper. Und da auch gerade bei Behandlung der chromoisomeren Nitrophenolsalze von H. Kauffmann (l. c. S. 515) verschiedene Einwände gegen meine Umlagerungstheorie gemacht werden, so muß betont werden, daß bereits die bloße Existenz gelber und roter Nitrophenolsalze überhaupt nur durch Isomerie, also durch Umlagerung (ganz unabhängig von deren Modalität) erklärt werden kann.

Daß »die Umlagerungstheorie, die sich (nach H. Kauffmann, l. c. S. 484) gegen die Auxochromtheorie nicht halten konnte«, inzwischen noch in vielen anderen Fällen an Stelle der Auxochromtheorie getreten ist, zeigen die zahlreichen seitdem von mir nachgewiesenen neuen Chromoisomeren: also außer den Salzen der Nitrophenole noch die Salze von Azophenolen, von Oxy-benzaldehyden (wie Salicylaldehyd), von Oxy-benzolcarbonsäureestern (wie Dioxy-terephthalsäureestern) und Succinyl-bernsteinester, von Violursäuren und verwandten Oximinoketonen, von Pyridin-, Chinolin- und Acridinbasen, endlich von Farbstoffen und Indicatoren wie Helianthin und Kongo-Säure. Wie jede Auxochromtheorie bei der Erklärung jeder Chromoisomerie versagen muß, so kann auch den Umformungen, die H. Kauffmann mit manchen für derartige Chromoisomere aufgestellten Formeln im Sinne seiner Auxochromtheorie vorgenommen hat, meist nicht zugestimmt werden. So sind z. B. die Violurate und verwandte Salze in einfachster Auffassung Strukturisomere: sie sind entweder Oximido-keton-

salze $\text{MeON}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$ oder Nitroso-Enolsalze $\text{ON}:\text{C}:\text{C}:\text{OMe}$, die allerdings sekundär durch je eine Nebervalenzbindung zu »konjugierten« Salzen werden. Aber wenn H. Kauffmann »diese Auffassung wieder im Sinne der Valenzlinienlehre ergänzt« (l. c. S. 521), so werden die Formeln durchaus nicht »auf ein einfacheres Schema reduziert«, sondern vielmehr so kompliziert, daß sie die dieser Chromoisomerie zugrunde liegende Strukturisomerie kaum noch erkennen lassen.

Schließlich hat auch H. Pauly in seiner Arbeit »über Reaktionsfähigkeit der Phenolgruppen in Phenolaldehyden«¹⁾ bei der Salzbildung der Phenolaldehyde sich gegen meine Umlagerungstheorie gewandt und sie durch Starks Theorie der gelockerten Valenzelektronen ersetzen zu müssen geglaubt, hat aber hierbei den für die Salzbildung wesentlichsten Punkt, nämlich die von mir schon damals nachgewiesene Existenz farbloser und gelber Salze aus Salicylaldehyd²⁾, übersehen, die nur als farblose Phenolsalze $\text{MeO}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CHO}$ und gelbe chinoide Enolsalze $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CH}:\text{OMe}$ formuliert werden können. Auch hier ist natürlich schon die bloße Existenz dieser (wie jeder) Chromoisomerie und damit die Bildung gelber Salze aus farblosem Salicylaldehyd neben farblosen Salzen durch die Theorie der gelockerten Valenzelektronen überhaupt nicht zu erklären, sondern wieder nur durch meine Umlagerungstheorie, die nach H. Paulys Schlußwort (l. c. S. 335) »nicht aufrecht zu erhalten« sein soll³⁾.

Die obigen Berichtigungen sollen sich natürlich durchaus nicht gegen die Theorie der Valenzelektronen an sich und auch nicht gegen die Auxochromtheorie im Sinne ihrer vielfach anzuerkennenden Weiterentwicklung durch H. Kauffmann wenden, sondern nur gegen deren zu weitgehende Ausdehnung. Gewiß werden die Veränderungen der Lichtabsorption nicht nur durch Umlagerungen, sondern auch durch Auxochrom-Wirkungen hervorgerufen. Aber ebenso gewiß bedingen erstere die großen und prinzipiellen, letztere die kleineren und graduellen optischen Effekte. Und deshalb dürfte es wohl im allgemeinen richtiger sein, zuerst die Umlagerungen und namentlich die auf sie zurückzuführenden Chromoisomerien zu studieren und auf einer so gewonnenen Basis unsere unzureichenden Strukturformeln allmählich

¹⁾ A. **383**, 230.

²⁾ B. **39**, 3089 [1906].

³⁾ Auch verschiedene andere, einfache Erscheinungen sind nach H. Paulys Auffassung nicht zu erklären; so z. B. warum das Carbonyl zwar im Dimethyl-indandion sehr reaktionsfähig, aber im homologen Diäthyl-indandion nahezu indifferent ist; warum also die Valenzelektronen in ersterem sehr stark, in letzterem kaum gelockert sind. Hier dürfte die alte Vorstellung der sterischen Hinderung unsere Unkenntnis über die wahre Ursache dieser Verschiedenheit wenigstens einfacher und voraussetzungsloser ausdrücken.

zu erweitern; wogegen es vielfach noch verfrüht ist, auf Grund der feineren Auxochromwirkungen und optischen Änderungen (die schließlich auf die gegenseitige Beeinflussung aller Atome im Molekül hinauskommen) Theorien aufzustellen, die im allgemeinen wohl auf richtigen Vorstellungen beruhen, aber im einzelnen mindestens noch sehr vieldeutig und dehnbar sind, und auf Grund solcher Theorien schon jetzt die Strukturformeln in ein manchmal ganz unübersichtliches und z. T. willkürliches Netzwerk von Valenzersplitterungs-Formeln aufzulösen.

92. K. A. Hofmann und K. Schumpelt: Aktivierung von Chloraten durch Ameisensäure.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. April 1915.)

Es ist früher¹⁾ mitgeteilt worden, daß die durch Osmiumtetroxyd aktivierten Chloratlösungen die verschiedenen Arten amorpher Kohle zu Kohlensäure oxydieren, während Mellogen zurückbleibt. Die Kohlensäureentwicklung verläuft hierbei zunächst meist langsam, wird aber später öfters so lebhaft, daß anhaltendes Aufschäumen zu beobachten ist. In diesem Stadium reagiert die Flüssigkeit stark sauer und es treten leicht nachweisbare Mengen von Chlordioxyd auf. Im geschlossenen Rohr bei 150° erfolgt auch bei schwerer angreifbaren Sorten Kohle nach 1—2 Stunden heftige Explosion.

Die Ursache für dieses auffällige Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit wurde später gefunden, indem sich zeigte, daß während des Vorganges Ameisensäure entsteht, die aus dem Chlorat Chlordioxyd entwickelt. Die weitere Untersuchung, über die wir heute berichten, ergab, daß Ameisensäure zumal bei höheren Konzentrationen die Chlorate sehr energisch aktiviert, indem sie diese unter Kohlensäureentwicklung zu Chlordioxyd reduziert, das dann seinerseits die betreffenden Oxydationen bewirkt. Hierbei kommt die Säurestärke der Ameisensäure nicht so sehr in Betracht als ihre reduzierende Wirkung, wie daraus hervorgeht, daß Essigsäure, Mono- und Trichlor-essigsäure sowie Phosphorsäure in zur Ameisensäure äquivalenten Konzentrationen das Chlorat nicht merklich angreifen.

Auffallend und für die praktische Anwendung maßgebend ist weiter der Umstand, daß die Ameisensäure aus dem im Vergleich zum Chlordioxyd schwer reduzierbaren Chlorat das Chlordioxyd viel schneller

¹⁾ K. A. Hofmann, B. 46, 1665 [1913].