

welches nicht beizenziehend ist. Ein inneres Komplexsalz mit der Carbonylgruppe würde nämlich die Bildung eines achtgliedrigen Ringes erfordern, wozu keine Neigung vorhanden ist, und den Äthylenkohlenstoffatomen, die durch koordinative Bindung des Metalls fünf- oder sechsgliedrige Ringe geben würden, kommt bekanntlich nur ganz ausnahmsweise die Fähigkeit zu, sich an der Bildung von Koordinationsbindungen zu beteiligen.

Ich glaube, durch das Mitgeteilte dargetan zu haben, daß die Auffassung der Lacke als innere Komplexsalze, deren Konstitution auf dem Boden der Koordinationslehre zu erklären ist, eine umfassende und den Tatsachen angepaßte allgemeine Theorie der Beizenfarbstoffe ergibt.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1908.

200. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[XII. Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung am 9. März von Hrn. C. Mannich.)

In unserer letzten Mitteilung¹⁾ über die hydrolysierende Wirkung des Lichts zeigten wir, daß dieser Prozeß nicht nur auf die Ketone mit offener Kette, sondern auch auf die cyclischen Ketone sich erstreckte, und wiesen auf unsere Absicht hin, die Hauptvertreter dieser Klasse einem eingehenden Studium unterwerfen zu wollen.

Zu den einfachsten cyclischen Ketonen gehören nun die Cyclohexanone, die jetzt dank dem von P. Sabatier entdeckten eleganten Reduktionsprozesse, im Handel vorkommen. Wir haben nun das Verhalten des Cyclohexanons selbst, sowie der drei isomeren Methylcyclohexanone, eingehender untersucht und gefunden, daß in allen diesen Fällen, mehr oder weniger leicht, die Hydrolyse in ähnlicher Weise wie beim Menthon statt hat. Es bildet sich immer durch Öffnung des Ringes eine Säure der Fettreihe $C_nH_{2n}O_2$, und daneben ein ungesättigter Aldehyd $C_nH_{2n-2}O$, der eine der ersteren entsprechende Konstitution aufweist.

Hydrolyse des Cyclohexanons.

Bei unseren ersten Versuchen, auf die wir weiter unten kurz zurückkommen werden, verwandten wir eine verdünnt, alkoholische

¹⁾ Diese Berichte 40, 2419 [1907].

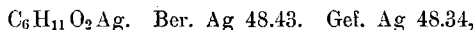
Lösung von Cyclohexanon; da wir aber später fanden, daß letzteres auch genügend in Wasser löslich ist, bedienten wir uns später nur der wäßrigen Lösung. Auf diese Weise vermeidet man die Bildung von Capronsäureester.

Während des ganzen Sommers belichteten wir eine Lösung von 100 g Cyclohexanon in 1½ l Wasser.

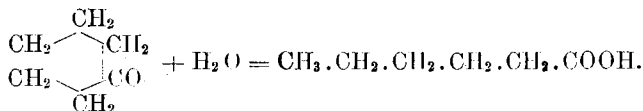
Das Cyclohexanon war mittels der Bisulfitverbindung gereinigt worden und hatte den Sdp. 155°. Während der Belichtung trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit sehr bald, und es beginnt die Abscheidung öligler Tropfen, die sich zum Teil an der Oberfläche ansammeln. Beim Öffnen der Röhren, in denen die belichtete Lösung sich befand, machte sich sogleich ein ranziger, eigentümlicher, von Cyclohexanon durchaus verschiedener Geruch bemerkbar; die Flüssigkeit, die vorher völlig neutral war, zeigte jetzt eine deutlich saure Reaktion.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts hielten wir es für vorteilhaft, die untere wäßrige Lösung von dem öligen Anteil, der sich während der Belichtung abgeschieden hatte, getrennt zu halten. Dieser letztere — 40 g — enthält, außer Capronsäure, hauptsächlich weniger flüssige und harzartige Körper, die wohl auf Kondensationsprozesse zurückzuführen sind und die wir nicht weiter untersucht haben. Die untere wäßrige Lösung haben wir ausgesalzen und dann mit Äther ausgezogen. Dieser Auszug sowohl, als auch die ätherische Lösung der oben erwähnten öligen Ausscheidung, wurden dann, beide getrennt, mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium geschüttelt, um die darin enthaltene Capronsäure zu entfernen.

Die vereinten alkalischen Flüssigkeiten lieferten nach vorhergegangener Konzentration und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure die Säure, die, nach Aufnahme mit Äther, völlig glatt bei 204—205° überging. Der Siedepunkt der Capronsäure wird bei 205° angegeben. Die Analyse des Silbersalzes:



bestätigte die Zusammensetzung. Das erste Produkt der Hydrolyse des Cyclohexanons unter Einfluß des Lichts ist also, wie vorauszu- sehen war, die Capronsäure. Die Öffnung des Ringes kann sich nur in folgender Weise vollzogen haben:



Was die Ausbeute anbetrifft, so wurden aus 100 g Cyclohexanon 8.2 g Capronsäure erhalten.

Es blieb nun noch übrig, die anderen Körper, aus denen das abgeschiedene und das aus der ausgesalzenen wäßrigen Lösung erhaltene Öl bestand, näher zu untersuchen. Beide wurden zunächst vom Äther befreit und das erstere dann einer fraktionierten Destillation unterworfen. Das erhaltene Produkt wies indessen keinen konstanten Siedepunkt auf: wir mußten uns begnügen, die flüchtigeren, unter 200° siedenden Anteile — wir erhielten hiervon im ganzen 8.5 g — aufzufangen. Der Rückstand im Kolben stellte eine braune, sehr dickflüssige Masse dar und wurde nicht untersucht.

Sowohl dieses Destillat, als auch das aus der ausgesalzenen wäßrigen Lösung durch Ausziehen mit Äther erhaltene Produkt — 61.3 g — hatten einen ausgesprochen ranzigen Geruch und gab die bekannte Angelische Aldehyd-Reaktion. Nach Analogie, mit dem was wir im vorigen Jahre gelegentlich der Hydrolyse des Menthons gefunden hatten, war die Gegenwart eines Hexenaldehyds von der Formel $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COH}$ zu erwarten.

Die Isolierung einer derartigen Verbindung aus einem Gemisch wie dem in Rede stehenden, das heißt, aus einem großen Überschuß von unverändertem Cyclohexanon und andern Umwandlungsprodukten, war nun eine schwierige Aufgabe; wir haben uns daher der oben erwähnten Angelischen Reaktion¹⁾ bedient, die gestattet, den Aldehyd in Form der Hydroxamverbindung abzuscheiden.

Zu diesem Zweck werden die beiden bisher getrennt gehaltenen Produkte vereint und in Anteilen von jedesmal 30 g mit einem Überschuß von Benzsulphhydroxamsäure, und zwar 7 g der letzteren in 35 ccm Alkohol und einer Lösung von 8 g Kalihydrat in 80 ccm Alkohol, behandelt. Die Reaktion vollzieht sich sofort. Entfernt man den Alkohol durch Destillieren auf dem Wasserbad und setzt zu dem Rückstand Wasser, so scheidet sich der unverändert gebliebene Anteil ölförmig ab und wird durch Behandeln mit Äther entfernt. Die wäßrige Lösung, welche die Hydroxamsäure an Alkali gebunden enthält, liefert nach vorhergegangener Neutralisation mit Essigsäure mit Kupferacetat die charakteristische grüne Fällung. Aus diesem Kupfersalz kann man nun, wie Angeli²⁾ vorgeschlagen hat, durch Hydrolyse mit Schwefelsäure, die dem Aldehyd entsprechende ungesättigte Säure, in unserm Fall also die Hexensäure, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$, erhalten.

Durch einen unglücklichen Zufall waren wir leider nicht im stande, gerade diese Reaktion mit genügendem Material auszuführen und so

1) Rimini und Velardi, Gazz. chim. Ital. **31**, II, 86; **34**, II, 66.

2) Ricerche sui composti dell'azoto. Memorie Acc. Lincei **5**, 107 [1905].

die entsprechende Säure in erschöpfender Weise zu charakterisieren. Wir müssen uns begnügen, hier nur die Analyse des Silbersalzes anzuführen.

$C_6H_9O_2Ag$. Ber. C 32.57, H 4.07, Ag 48.87.
Gef. » 32.45, » 4.42, » 48.54.

Bei nächster, passender Gelegenheit werden wir die hier fehlende Lücke ausfüllen; wir wollen aber schon jetzt bemerken, daß mit großer Wahrscheinlichkeit der Hexensäure die oben angegebene Formel zukommt, auch schon wegen der Analogie mit der entsprechenden bei der Hydrolyse des *o*-Methylcyclohexanons erhaltenen Verbindung.

In wäßrig-alkoholischer Lösung vollzieht sich die Hydrolyse in gleicher Weise; auch in diesem Fall scheidet sich während der Belichtung eine obere Ölschicht ab, die außer Capronsäure weniger flüchtige Produkte enthält. Diese letzteren, unter denen vielleicht auch die jüngst von Mannich¹⁾ bei der Kondensation des Cyclohexanons mit Schwefelsäure gefundenen Produkte sich vorfinden könnten, haben wir nicht weiter untersucht, da sie für uns weniger Bedeutung hatten.

Hydrolyse der Methyl-cyclohexanone.

Die drei Methylcyclohexanone, die wir von der Fabrik Poulenc frères bezogen, und die mit Hilfe der Bisulfitverbindungen weiter gereinigt worden waren, wurden in wäßrig-alkoholischer Lösung belichtet, weil sie in Wasser weit weniger löslich sind als das Cyclohexanon. Die Verarbeitung war in allen Fällen die gleiche, so daß wir uns möglichst kurz fassen können.

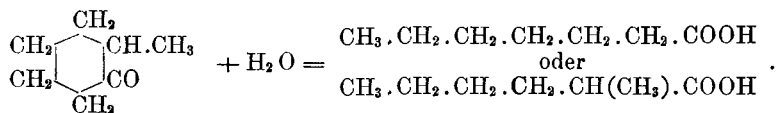
o-Methyl-cyclohexanon. Das verwandte Produkt wies den Sdp. 162—164° auf. Es wurden belichtet während des Sommers 180 g, gelöst in 250 ccm Alkohol und 270 ccm Wasser. Nach der Belichtung hatten sich zwei Schichten gebildet; der Geruch ist ätherisch und ranzig zu gleicher Zeit; die Reaktion sauer. Es wurde der ganze Röhreninhalt, ohne auf die Schichtenbildung Rücksicht zu nehmen, verarbeitet. Nach genügendem Zusatz von Kochsalz wurde mit Äther ausgezogen und der Ätherauszug mit kohlensaurem Natrium, um die Säure zu entfernen, geschüttelt.

Die alkalische Lösung gab, in gewohnter Weise verarbeitet, die freie Fettsäure: eine ölige Flüssigkeit vom konstanten Sdp. 222—224°. Die Analyse des Silbersalzes bestätigte die erwartete Formel $C_7H_{14}O_2$.

$C_7H_{13}O_2Ag$. Ber. Ag 45.57. Gef. Ag 45.29

¹⁾ Diese Berichte 40, 153 [1907].

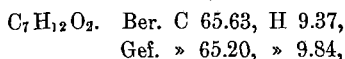
In diesem Fall nun konnte die Öffnung des Ringes in zwei verschiedenen Weisen statthaben, und der in Rede stehenden Säure eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



Die Frage konnte sogleich gelöst werden, denn der Siedepunkt der von uns erhaltenen Säure entsprach dem der normalen Heptansäure oder Önanthensäure, die bei 223.5° siedet, während die andere, die Methylbutylelessigsäure, den Sdp. 210° hat ¹⁾. Die Hydrolyse spaltet also das *o*-Methylcyclohexanon zwischen der Carbonylgruppe und dem sekundären Kohlenstoffatom, welches die Methylgruppe enthält.

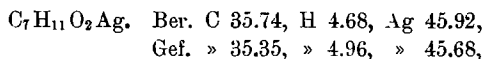
Der von der Säure, wie oben beschrieben, befreite Ätherauszug wurde nun durch vorsichtige Destillation mit Linnemannschem Rohr vom Äther und Alkohol getrennt. Er enthielt, außer dem unverändert gebliebenen *o*-Methylcyclohexanon, auch diesmal Kondensationsprodukte, die wir indessen nicht weiter untersucht haben, und einen ungesättigten Aldehyd. Um diesen letzteren zu isolieren, haben wir uns auch in diesem Fall der Angelischen Reaktion bedient. Die Behandlung war vollständig analog, wie wir sie oben beim Cyclohexanon beschrieben haben. Aus dem Kupfersalz der Hydroxamverbindung des Heptenaldehydes, der in dem von uns untersuchten Gemisch enthalten sein mußte, haben wir durch Hydrolyse die entsprechende Heptensäure dargestellt. Zu dem Zweck wurde das betreffende Salz in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Hydroxamsäure, die sich ölförmig abscheidet, mit Äther ausgezogen. Sie mußte die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{11} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{N.OH} \end{array}$ haben. Denn vom Äther befreit und durch mehrstündiges Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure hydrolysiert, gab sie an letztere Hydroxylamin ab, während sie sich in eine Heptensäure $\text{C}_7\text{H}_{11} \cdot \text{COOH}$ umwandelte.

Die Reaktion verläuft indessen nicht quantitativ, denn beim Destillieren des hydrolysierten Produkts mit Wasserdampf bleibt etwa die Hälfte als verharzte Masse zurück. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil stellt ein farbloses Öl dar, das mit Äther aufgenommen und getrocknet bei 223° siedet. Die Analyse der freien Säure:



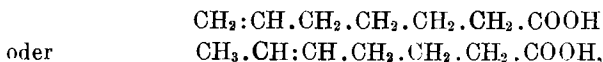
¹⁾ Beilsteins Handb. der organ. Chem. I, 435.

wie auch des Silbersalzes:

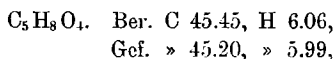


bestätigen seine Zusammensetzung.

Die Übereinstimmung des Siedepunkts dieser Säure mit dem der Önanthsäure machte die Annahme, daß auch sie eine normale Kette habe, und daß zur Bildung des Aldehyds die Öffnung des Ringes im *o*-Methylcyclohexanon an derselben Stelle erfolgt sei, sehr wahrscheinlich. Immerhin blieb noch ein Zweifel wegen der Lage der doppelten Bindung. Die Spaltung konnte zu einer der beiden Formeln führen:



von welchen beiden die letztere die wahrscheinlichere war. Glücklicherweise sind nun diese beiden Säuren bekannt; die erstere wurde von O. Wallach¹⁾ erhalten und siedet bei 225—227°; für die zweite geben Fr. Fichter und E. Gully²⁾ den Sdp. 222—224° an. Obwohl nun der Siedepunkt der zweiten Säure sehr gut mit dem von uns beobachteten übereinstimmte, war doch der Unterschied der beiden Konstanten ein zu geringer, um eine absolut sichere Diagnose zu gestatten. Wir haben daher, dem Beispiel O. Wallachs folgend, zur Oxydation unsere Zuflucht genommen; diese letztere mußte in unserem Falle aller Wahrscheinlichkeit nach Essigsäure und Glutarsäure liefern. Wir führten die Oxydation aus nach den Angaben O. Wallachs³⁾, d. h. wir oxydierten zuerst unter Abkühlen in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge von übermangansauerm Kalium und kochten dann mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, um die in der ersten Phase entstandene Oxyssäure weiter zu oxydieren. Nachdem wir die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abdestilliert hatten, zogen wir den Oxydationsrückstand mit Äther nochmals aus und erhielten so einen Rückstand, der, aus Benzol umkrystallisiert, Krystalle vom Schmp. 95—97° lieferte, welche die Eigenschaften der Glutarsäure,



aufwiesen. Der Ätherauszug zeigte deutlich den Geruch nach Essigsäure.

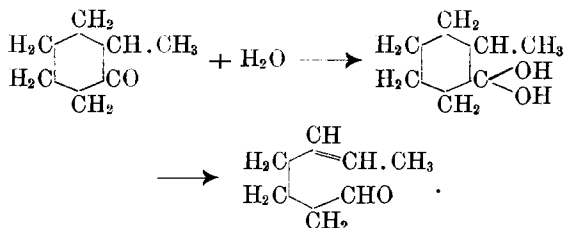
Die Angelische Reaktion hat uns also nicht allein gestattet, die Gegenwart eines Aldehyds neben einem großen Überschuß eines Ketons von der gleichen Zusammensetzung zu entdecken, sondern mehr noch: auch die Konstitution des ersteren mit aller Sicherheit festzu-

¹⁾ Ann. d. Chem. **312**, 207 [1900]. ²⁾ Diese Berichte **30**, 2048 [1897].

³⁾ Ann. d. Chem. **312**, 208.

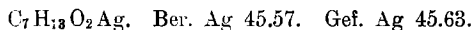
stellen, ohne vorher gezwungen zu sein, ihn in freiem Zustand aus dem Gemisch, in dem er enthalten war, zu isolieren.

Die Aldehydspaltung des *o*-Methylcyclohexanons fand also, wahrscheinlich unter dem katalytischen Einfluß des Wassers, in folgender Weise statt:

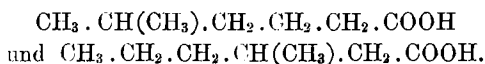


Was die Ausbeute anbetrifft, so erhielten wir aus 180 g *o*-Methylcyclohexanon 27 g Önanthsäure und ungefähr 14 g Heptensäure. Diese Zahlen sind indessen nicht als genaues Maß der stattgehabten Spaltung aufzufassen, denn einerseits war die erstere zum geringen Teil auch in Gestalt von Äthylester, den wir vernachlässigt haben, vorhanden, und andererseits entspricht die Menge der letzteren nicht dem gebildeten Aldehyd, weil, wie wir schon erwähnten, die Hydrolyse der Hydroxamsäure nicht quantitativ verläuft. Trotzdem möchten wir, da wir immer in gleicher Weise gearbeitet haben und somit vergleichen können, behaupten, daß die Hydrolyse des *o*-Methylcyclohexanons sich in reichlicherer Weise als in den anderen Fällen vollzieht.

m-Methylcyclohexanon. Während der Sommer- und Herbstmonate wurde eine Lösung von 100 g *m*-Methylcyclohexanon in ebenso viel Alkohol und Wasser belichtet. Auch hier beobachteten wir die Bildung zweier Schichten; die Reaktion ist schwach sauer und der Geruch wenig verändert, vor allen Dingen durchaus nicht ranzig. Die Verarbeitung des Gemisches vollzog sich genau wie im vorigen Fall. Wir erhielten indessen nur 1 g einer Methylhexansäure vom Sdp. 215—216°. Die Zusammensetzung wurde bestätigt durch die Analyse des Silbersalzes.



Die Säuren, die in diesem Fall durch die Hydrolyse entstehen konnten, waren die folgenden:



Da nun, soviel wir wissen, nur die erstere von ihnen, die Isoamylessigsäure, die bei 208—210° siedet, bekannt ist, ist es un-

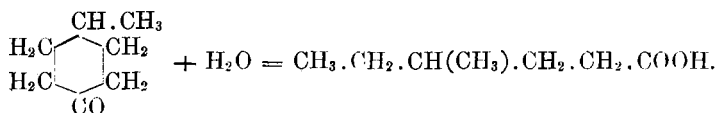
möglich, bezüglich der Konstitution unserer Säure einen bestimmten Schluß zu ziehen.

Das von der Säure befreite Reaktionsprodukt gab in diesem Falle nicht die Angelische Reaktion und bestand, außer aus den gewohnten Kondensationsprodukten, hauptsächlich aus unverändertem *m*-Methylcyclohexanon.

p-Methylcyclohexanon. Das verwandte, über die Bisulfitverbindung gereinigte Keton sott bei 169—170°. Es wurden hiervon 112 g in wäßrig-alkoholischer Lösung während der Sommer- und Herbstmonate belichtet. Das Produkt hat auch in diesem Fall das gewöhnliche Aussehen; die Reaktion ist sauer. In gewohnter Weise verarbeitet, erhielten wir eine Methylhexansäure vom Sdp. 217—218°, die in Gestalt des Silbersalzes analysiert wurde.

$C_7H_{13}O_2Ag$. Ber. Ag 45.57. Gef. Ag 45.62.

68 g *p*-Methylcyclohexanon gaben 4.2 g Säure. In diesem Fall ist die hydrolytische Spaltung eindeutig und dieser Säure, die, wie wir glauben, noch nicht beschrieben wurde, müßte die folgende Konstitution zukommen:



Die Angelische Reaktion lieferte hier auch ein positives Resultat; wir erhielten eine Fällung, bestehend aus dem Kupfersalz der Hydroxamsäure, die bei der darauf folgenden Hydrolyse uns die entsprechende Heptensäure gab. Indessen war die Ausbeute eine derartig geringe, daß wir nur das Silbersalz

$C_7H_{11}O_2Ag$. Ber. Ag 45.92. Gef. Ag 45.52,

analysieren konnten. Das *p*-Methylcyclohexanon unterliegt also auch der doppelten Spaltung, und dem resultierenden Aldehyd könnte die folgende Konstitution: $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$, zukommen; indessen müßten hierfür natürlich noch weitere experimentelle Belege beigebracht werden.

Einfluß des Chlorophylls auf die Hydrolyse der Ketone.

Wir haben uns vorgenommen, die chemische Lichtwirkung auch in Gegenwart von Katalysatoren und namentlich von organischen Fermenten zu untersuchen, weil wir glauben, daß solche Beobachtungen ein gewisses Interesse für die Pflanzenbiologie haben könnten, und haben diese Reihe von Untersuchungen mit dem Chlorophyll eingeleitet. Dieser merkwürdige Körper, der in der Pflanze das Phänomen

der Assimilation veranlaßt, kann, besonders nach den schönen Untersuchungen von Willstätter, auch als Katalysator aufgefaßt werden.

Zunächst schien es uns angezeigt, zu untersuchen, welchen Einfluß es auf die photochemische Hydrolyse der Ketone — ein Vorgang, der jetzt schon genügend bekannt ist — ausüben könnte. Das Resultat unserer Versuche war indessen nur folgendes: in geschlossenen Apparaten, das heißt außer Berührung mit der Luft, hindert das Chlorophyll, oder besser, verlangsamt es die Hydrolyse, gleichsam als Lichtfilter dienend, indem es die Strahlen absorbiert, welche die hydrolytische Spaltung veranlassen.

Aceton. Die Gegenwart von Chlorophyll verzögert die Hydrolyse des Acetons. Wir belichteten während der Sommer- bis Herbstmonate zwei zugeschmolzene Röhren, die eine Lösung von 10 g Aceton in 100 ccm Wasser enthielten, und wovon die eine mit Chlorophyll gefärbt war; in dem ungefärbten Rohr machte sich ein Druck von entwickeltem Methan bemerkbar, die gebildete Essigsäure entsprach 10.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Das gefärbte Rohr hingegen enthielt nur Spuren von Gas und zur Neutralisation der gebildeten Säure genügten 2.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

Cyclohexanon. Noch ausgesprochener zeigte sich der Unterschied bei Anwendung einer verdünnt-alkoholischen Lösung von Cyclohexanon. Bei kurzer Belichtung, das heißt vom 27. Juni bis 16. Juli, blieb die gefärbte Lösung unverändert, während die andere deutlich sauer reagierte und einen ranzigen Geruch angenommen hatte. Bei einer Belichtung von 4 Monaten und unter Anwendung von 5 g Cyclohexanon konnten wir im Rohr ohne Chlorophyllzugabe eine Menge Säure beobachten, die 34.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge entsprach; das mit Chlorophyll gefärbte Rohr hingegen verbrauchte nur 4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

Menthon. In diesem Fall hielten wir es für geeigneter, anstatt die sehr schwach saure Decylsäure zu titrieren, den gleichzeitig bei der Hydrolyse sich bildenden Aldehyd, das Mentho-citronellal¹⁾, zu bestimmen. Die von Juli bis Oktober belichteten Röhren enthielten jede eine verdünnt-alkoholische Lösung von 10 g Menthon. Nach der Belichtung wurde der Röhreninhalt auf 100 ccm gebracht und in je 90 ccm dieser Lösung der Aldehyd durch die Angelische Reaktion bestimmt. Die sorgfältig gewaschene Kupferverbindung der Hydroxamsäure wurde gewogen. Aus der ungefärbten Lösung erhielten wir so 1.8 g; die mit Zusatz von Chlorophyll hingegen ergab uns nur 0.1 g.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2419 [1907].

Welches Interesse diese Beobachtungen für die Pflanzenphysiologie haben könnten, möchten wir hier nicht näher erörtern.

Zum Schluß wollen wir nicht unterlassen, Hrn. Mario Forni, der uns bei dieser Untersuchung wirksam unterstützte, unsern Dank auszusprechen.

Bologna, Februar 1908.

201. Arthur Michael und Harold Hibbert: Über die vermeintliche Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und isomerisierender Kraft organischer Lösungsmittel bei Enol-Keton-Desmotropen.

(Eingeg. am 9. März 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Aus refraktometrischen Untersuchungen mit den Äthyl- und Methylestern der Mesityloxydoxalsäure unter Anwendung von sechs organischen Solvenzien schloß Brühl¹⁾, daß die organischen Lösungsmittel sich bezüglich ihrer Fähigkeit, Enol-Keton-Desmotrope zu isomerisieren, im Wesentlichen in zwei Gruppen einreihen lassen: einmal solche mit großen Dielektrizitätskonstanten resp. Dissoziationsvermögen, die eine schnelle Umlagerung veranlassen, und zweitens in solche mit kleinen Konstanten, die nur langsam isomerisierend wirken. Brühl meinte auch: »Die aggregatspaltende, ionisierende und tautomerisierende Kraft der Lösungsmittel — die Medialenergie — ist mit Wärmeenergie zwar nicht identisch, steht aber zu derselben in naher Beziehung«²⁾. Ein solcher Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante resp. Dissoziationsvermögen und isomerisierender Fähigkeit eines Lösungsmittels wurde durch eine Reihe von Untersuchungen verschiedener Forscher³⁾ mit anderen desmotropen Substanzen anscheinend bestätigt. Erst in der Triazolreihe fand Dimroth⁴⁾ desmotrope Verbindungen, in deren Verhalten die entgegengesetzte Beziehung auftrat. Dieser Forscher faßte die damals bekannten Tatsachen in folgendem Satze zusammen: »Bei den meisten der bis jetzt studierten Verbindungen ist die Umlagerungsgeschwindigkeit in gut dissoziierenden Medien, Wasser, Alkohol usw. am größten und nimmt im allgemeinen in derselben Reihenfolge ab wie die dissoziierende Kraft abnimmt. Bei einer zweiten Gruppe von Verbindungen aber ist die Umlagerungs-

¹⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **30**, 1 [1899]. ²⁾ *ibid.* **30**, 42.

³⁾ Eine Zusammenstellung der Literatur findet sich bei Stobbe, *Ann. d. Chem.* **326**, 359 [1903].

⁴⁾ *Ann. d. Chem.* **335**, 1 [1904]; **338**, 143 [1904].