

472. K. Auwers: Über spektrochemisches Verhalten und Konstitution des Acetessigesters.

(Eingegangen am 28. November 1911.)

Vor etwa einem Jahre veröffentlichte Hantzsch¹⁾ eine Arbeit, in der er im Zusammenhang mit anderen optischen Versuchen auch eine erneute »systematische Untersuchung der Molrefraktionen des Acetessigesters und seiner Derivate« mitteilte. In dieser werden Bestimmungen der Molrefraktionen des Acetessigesters und dreier alkylierter Acetessigester gegeben, die mit den Ergebnissen älterer Brühlscher Untersuchungen übereinstimmen. Dazu kommt als neues experimentelles Material eine Anzahl von Bestimmungen der Molrefraktionen des Acetessigesters in Hexan.

Aus diesen Versuchen zieht Hantzsch den Schluß, daß zwischen den Ergebnissen, zu denen er durch Untersuchungen der Absorptionsspektren des Acetessigesters und dessen Lösungen gelangt war, und den Resultaten der refraktometrischen Methode kein Widerspruch besteht, sondern nur noch »geringe Differenzen« verbleiben. Diese werden »der geringeren Genauigkeit der refraktometrischen Methode« zur Last gelegt, über die dann im Schlußwort der Abhandlung nochmals ein absprechendes Urteil gefällt wird.

Jene Schlußfolgerung von Hantzsch mußte auf jeden, der den Inhalt der Arbeit genauer prüfte, verblüffend wirken. Einige Zahlen zum Beweis!

Aus den Werten von M_α , die beim homogenen Methyl-acetessigsäure-äthylester, Dimethyl-acetessigsäure-methylester und Diäthyl-acetessigsäure-äthylester gefunden worden waren, leitet Hantzsch in bekannter Weise für die reine Ketoform des Acetessigesters die Werte $M_\alpha = 31.81, 32.03$ und 32.03 ab. Gefunden waren beim homogenen Acetessigester $M_\alpha = 31.82$ und 31.80 , also Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen mit jenen übereinstimmen. Aus der Absorption des Acetessigesters im Ultraviolett folgerte aber Hantzsch damals, daß »homogener Acetessigester sehr stark enolisiert ist«. Beide Methoden führen also zu einem entgegengesetzten Ergebnis.

Ferner: Für Acetessigester in Methylalkohol ist nach den Brühlschen Beobachtungen $M_\alpha = 31.85$. Danach läge wieder die Ketoform vor, während nach Hantzsch der Ester in diesem Medium zu 92% enolisiert sein sollte.

¹⁾ B. 43, 3049, 3366 [1910].

Das sind »die noch verbleibenden geringen Differenzen« beider Methoden!

Auffallend findet Hantzsch nur, daß selbst in Lösungen des Acetessigesters in Hexan, die nach seiner damaligen Meinung praktisch nur Enol enthalten sollten, die Werte der Molrefraktion weit hinter den für die Enolform berechneten zurückbleiben. In der Tat berechnet sich aus den von Hantzsch angeführten Molrefraktionen¹⁾, daß der Ester in Hexan nur zu 30–40% enolisiert wäre. Aber statt hierdurch zu einer Nachprüfung der nach seiner Methode gewonnenen Zahlen veranlaßt zu werden, schiebt Hantzsch auch diese Differenz von 60–70% »wenigstens zum Teil« auf die Fehler der refraktometrischen Methode.

Ungenügende Bekanntschaft mit den Ergebnissen der Spektrochemie und Flüchtigkeit in der Anwendung ihrer Methoden treten allerorten in jener Abhandlung zutage.

Ein großer Teil der auf S. 3065 gegebenen Zahlen ist falsch berechnet. Beispielsweise findet man statt der von Hantzsch für M_x der Ketoform des Acetessigesters berechneten Werte 31.81, 32.03 und 32.03 bei richtiger Rechnung die Zahlen 31.61, 31.82 und 31.25. Für die Enolform des Esters berechnet sich aus den Atomrefraktionen nicht $M_x = 32.72$ und $M_D = 33.51$, sondern $M_x = 32.55$ und $M_D = 32.71$. Und so weiter!

Auf S. 3066 knüpft Hantzsch Betrachtungen an die angeblich von Brühl gefundenen Werte der Molrefraktion des Acetessigesters in Äthylalkohol. In Wirklichkeit hat Brühl den Acetessigester in diesem Mittel gar nicht untersucht; vermutlich wird Hantzsch beim flüchtigen Lesen Bestimmungen, die am homogenen Acetessigester ausgeführt wurden, für solche in äthylalkoholischer Lösung gehalten haben, da daneben auch die optischen Konstanten des Äthylalkohols mitgeteilt werden.

Hantzsch weist weiter darauf hin, daß man zu verschiedenen Werten für die Molrefraktionen des Acetessigester-Enols gelangt, je nachdem man sie aus den Molrefraktionen des Äthoxy-crotonsäureesters ableitet oder aus den Atomrefraktionen berechnet. Das ist für jeden Kenner spektrochemischer Gesetzmäßigkeiten selbstverständlich, da es sich bei diesen beiden Substanzen um Gebilde mit konjugierten Doppelbindungen handelt, und bei den von Hantzsch angeführten verschiedenen Berechnungsweisen der exaltierende Ein-

¹⁾ Eine rechnerische Prüfung dieser Werte ist leider nicht möglich, da die experimentellen Daten nicht mitgeteilt sind.

fluß dieses Systems das eine Mal zum Ausdruck kommt, das andere Mal aber vernachlässigt wird.

Eine »vorläufig nicht erklärliche Unstimmigkeit« findet ferner Hantzsch darin, daß die für homogenen Acetessigester gefundenen Molrefraktionen ($M_a = 31.81$)¹⁾, noch mehr aber die von Brühl additiv — für die Ketoform — berechneten Werte ($M_a = 31.53$), erheblich kleiner sind als die aus den Dialkyl-acetessigestern subtraktiv berechneten ($M_a = 32.03$). Auch wenn die letzte Zahl richtig wäre, würden die Unterschiede der einzelnen Werte nichts Auffälliges bieten. Denn daß die erste Zahl größer ist als der theoretische Wert (31.53), folgt mit Notwendigkeit daraus, daß der homogene Ester zu einem gewissen Betrage enolisiert ist, also eine höhere Molrefraktion, als sich für die Ketoform berechnet, haben muß. Betreffs der Differenz zwischen der zweiten und dritten Zahl wäre aber zu bemerken, daß die erste mit den genauen, aus einem großen Beobachtungsmaterial abgeleiteten Atomrefraktionen berechnet ist, während die andere durch Subtraktion des Refraktionsäquivalentes für $2 \times \text{CH}_2$ vom Mittel aus zwei einzelnen Beobachtungswerten erhalten worden ist. Eine absolute Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie ist aber selbstverständlich bei spektrochemischen Beobachtungen ebenso wenig zu erwarten und zu verlangen, wie bei irgendwelchen anderen physiko-chemischen oder analytischen Bestimmungen. Tatsächlich ist jedoch, wie bereits erwähnt, die Zahl 32.03 falsch; der richtige Wert ist 31.25, die Differenz ist also weniger groß und liegt nach der anderen Richtung. Und schließlich läßt sich in diesem Fall für die gefundene Abweichung auch ein Grund angeben: eine *gem.*-Diäthyl-Gruppe erniedrigt in der Regel das Brechungsvermögen etwas, und deswegen mußte auch der aus dem Brechungsvermögen der Dialkyl-acetessigester abgeleitete Wert für M_a des Acetessigesters entsprechend niedriger ausfallen.

Diese Einzelheiten mußten angeführt werden, um zu zeigen, wie wenig die von Hantzsch angestellten Versuche und Berechnungen zu einem abschließenden Urteil über den Wert der spektrochemischen Forschung berechtigen²⁾.

¹⁾ Ich lasse die von Hantzsch daneben angeführten M_T -Werte, deren Berechnung nicht üblich ist, weg.

²⁾ Befremden muß auch, daß sich Hantzsch bei seinen Ausführungen mehrfach auf G. Rudorf beruft, obwohl dessen »Bericht über Refraktionsäquivalente« (Jahrb. der Elektronik 7, 76—123 [1910]) bei jedem, der auch nur einigermaßen über spektrochemische Fragen Bescheid weiß, das größte Erstaunen hervorrufen muß. Hr. Rudorf sucht in jenem Aufsatz den Nachweis zu führen, »daß die Bedeutung der Refraktionsäquivalente für die Chemie

Trotz aller Schwächen der Hantzschschen Darlegungen erforderte jedoch seine Arbeit eine erneute Prüfung des Acetessigesters-Problems vom spektrochemischen Standpunkt aus. Ich habe daher bald nach dem Erscheinen jener Mitteilung eine größere Zahl — etwa 20 — Präparate von Acetessigester, die nach verschiedenen Methoden dargestellt und gereinigt worden waren, unter wechselnden Bedingungen optisch untersucht; gleichzeitig wurden die Versuche über Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen und sauerstoffhaltigen Substituenten begonnen, über die in der vorhergehenden Mitteilung kurz berichtet worden ist.

Die Untersuchung des Acetessigesters zog sich sehr in die Länge, da die Versuchsergebnisse Unterschiede von nicht zu vernachlässigender Größe aufwiesen, die in keinem erkennbaren Zusammenhang mit der Natur der Präparate und den jeweiligen Versuchsbedingungen standen. Aufklärung brachte erst die ausgezeichnete Arbeit von

sehr überschätzt worden ist, und daß von einem wirklichen Refraktionsäquivalent, dem irgendwelche physikalisch-chemische Bedeutung zukommen könnte, gar nicht die Rede sein kann.* Als Grundton zieht durch alle Darlegungen Hrn. Rudorfs der Gedanke, daß die Refraktionsäquivalente der Elemente von der Verbindungsart sehr beeinflußt und daher wertlos seien. Dieser Schluß stellt offensichtlich die Dinge auf den Kopf. Wären die Atomrefraktionen unveränderliche Größen, so wären sie interessante Naturkonstanten, mit denen sich jedoch für die Zwecke der Strukturchemie nichts anfangen ließe. Gerade ihre Abhängigkeit von Bindungsart und anderen Einflüssen machen sie für den Chemiker wertvoll. Davon scheint aber Hr. Rudolf nichts zu wissen, denn sonst würde er sich kaum die Mühe gemacht haben, aus einer größeren Zahl meist anorganischer Verbindungen, die wahllos neben einander gestellt werden — z. B. H_2S , CS_2 , SO_2 , SO_3 , S_2Cl_2 , $SOCl_2$, $CCl_3.SCl$, $C_2H_5.SH$, $(C_6H_5)_2S$ usw. — die Atomrefraktionen der Elemente abzuleiten, um daraus den Schluß zu ziehen: »Aus den mitgeteilten Zahlen geht deutlich hervor, daß das Refraktionsäquivalent keine Konstante ist, sondern je nach der Verbindung einen anderen Wert annimmt.« Was da bewiesen wird, gehört bekanntlich, nur in präziserer Form ausgedrückt, seit Jahrzehnten zu den Hauptsätzen der Spektrochemie.

Es lohnt nicht, die Irrtümer des Verfassers im einzelnen zu besprechen; bemerkt sei nur noch, daß sich Mangel an jeder praktischen Erfahrung auf spektrochemischem Gebiet auch in der Art und Weise zu erkennen gibt, in der Hr. Rudolf Zahlenverhältnisse bewertet.

Das Schlußurteil Hrn. Rudorfs lautet kurz und bündig, »daß die Propaganda, welche für die Refraktionsäquivalente gemacht wurde, als »Viel Lärm um nichts« zu bezeichnen sei.« Wer u. a. die Entwicklung der Terpen-Chemie kennt, wird über diese Anwendung der klassischen Worte etwas überrascht sein, im übrigen aber den Wert jenes Urteils richtig einschätzen.

Knorr, Rothe und Averbek¹⁾ über »Desmotropie beim Acetessigester«, denn aus ihr ließen sich die beobachteten Schwankungen unschwer als die Folge des ungleichen Feuchtigkeitsgehaltes und des verschiedenen Alters der Präparate erklären. Dies im einzelnen darzulegen, hat zurzeit kein Interesse; ich brauche daher auf jene Versuche nicht weiter einzugehen.

Durch die wichtige Untersuchung von Knorr und seinen Mitarbeitern ist das Acetessigester-Problem endlich der Hauptsache nach in unanfechtbarer Weise gelöst worden, denn durch die Isolierung der beiden Isomeren und das Studium ihrer Umlagerungen ist streng bewiesen worden, daß es sich bei den verschiedenen Zuständen des Acetessigesters um wechselnde Gleichgewichtsverhältnisse handelt. Offen bleibt nur noch die erst in zweiter Linie stehende Frage, ob das von Knorr angewandte Verfahren zur Bestimmung des Mengenverhältnisses von Keton und Enol in den verschiedenen Gemischen genau ist, und im Zusammenhang damit die weitere, was andere Methoden in dieser Hinsicht zu leisten vermögen.

Knorr ermittelt die Zusammensetzung von Acetessigester-Präparaten aus ihrem Brechungsindex und findet, daß der gewöhnliche oder Gleichgewichts-Ester höchstens 2% Enol enthält. Dieser Wert erscheint auffallend niedrig, wenn man damit die spektrochemischen Konstanten der Verbindung und verwandter Substanzen vergleicht.

Für die Mol-Refraktion und -Dispersion des homogenen Acetessigesters sind im Mittel folgende Zahlen gefunden worden:

	M_{α}	M_D	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Brühl ²⁾	31.85	31.975	0.86
Hantzsch ³⁾ . . .	31.80	31.98	0.87
Knorr ⁴⁾	—	32.065	0.865
Auwers ⁵⁾	31.81	32.02	0.87

Stellt man die aus diesen Zahlen gebildeten — abgerundeten — Mittelwerte den Werten gegenüber, die sich mit den neuen Atom-

¹⁾ B. 44, 1138 [1911]. ²⁾ Mittel aus 2 Bestimmungen.

³⁾ Eine Bestimmung. ⁴⁾ Mittel aus 2 Bestimmungen.

⁵⁾ Mittel aus 19 Bestimmungen. — In den allermeisten Fällen lagen die gefundenen Werte für M_{α} zwischen 31.6 und 31.9, für M_D zwischen 31.8 und 32.1, für $M_{\gamma} - M_{\alpha}$ zwischen 0.86 und 0.87. Nur ganz vereinzelt wurden tiefere oder höhere Werte gefunden. — Diese und die später mitgeteilten Bestimmungen sind zum größten Teil von Hrn. Dr. A. Boennecke ausgeführt worden, dem ich für seine vortreffliche Mitarbeit herzlichen Dank sage.

refraktionen für die Ketoform des Acetessigesters berechnen, so erhält man folgendes Bild:

	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O_2''O$	31.42	31.57	0.80
Gef.	31.80	32.00	0.87
EM	+ 0.38	+ 0.43	+ 0.07
$E\mathcal{L}$	+ 0.29	+ 0.33	+ 9%

Diese Exaltationen der molekularen und spezifischen Refraktion und Dispersion des gewöhnlichen Acetessigesters lassen sich kaum mit der Annahme, daß in ihm nur 2% Enol enthalten sind, vereinigen, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Für die Enolform des Acetessigesters, den β -Oxy-croton-säure-äthylester, berechnen sich theoretisch die Werte:

M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
32.44	32.62	0.94.

Nun enthält aber das Enol das System $\begin{matrix} \cdot C : C : C : O \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \end{matrix} \begin{matrix} \cdot C : C : C : O \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \end{matrix}$, d. h. eine Konjugation, deren exaltierende Wirkung durch ein seitlich hinzuge- tretenes Hydroxyl noch verstärkt wird. (Vergl. die voranstehende Mitteilung.) Wie groß die Exaltation der spezifischen Refraktion des Acetessigester-Enols sein wird, läßt sich annähernd aus den optischen Daten seines Äthylderivates, des β -Äthoxy-croton-säure-äthyl- esters, berechnen. Eine Untersuchung der homogenen Verbindung an zwei verschiedenen Präparaten lieferte folgende Werte:

I.) Schmp. 31° . — $d_4^{22.8} = 0.9615$; daraus $d_4^{49.1} = 0.9565$. — $n_\alpha = 1.43787$, $n_D = 1.44100$, $n_\beta = 1.44989$, $n_\gamma = 1.45815$ bei 49.1° .

II.) Schmp. $32-33^\circ$. — $Sdp_{12} = 86-86.5^\circ$. — $d_4^{37.9} = 0.9661$; daraus $d_4^{37.6} = 0.9663$. — $n_\alpha = 1.44807$, $n_D = 1.44678$, $n_\beta = 1.45571$, $n_\gamma = 1.46324$ bei 37.6° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O''O_2'$	41.75	41.97	0.74	1.17
Gef. { I.	43.38	43.64	1.03	1.74
II.	43.38	43.70	1.07	1.70
EM (Mittel)	+ 1.63	+ 1.70	+ 0.31	+ 0.55
$E\mathcal{L}$ (»)	+ 1.03	+ 1.06	+ 42%	+ 47%³⁾

1) Präparat von Hrn. Claisen.

2) Nach Claisens Vorschrift dargestellt.

3) Aus älteren Bestimmungen von W. H. Perkin sen. (Soc. 65, 828 [1894]) berechnen sich die ähnlichen Werte: $E\mathcal{L} = +0.87$, $E\mathcal{D} = +0.94$, $E\mathcal{L} - \mathcal{L}_\alpha = +47\%$.

Da nach den bisherigen Beobachtungen der Wert $E\Sigma_D$ bei einer Verbindung mit der Atomgruppierung $\begin{matrix} \cdot C:C:C: \\ \cdot \\ \text{OH} \end{matrix}$ etwa um ein Viertel bis ein Drittel höher zu sein pflegt als bei den zugehörigen Äthern $C:C:C:$ $\begin{matrix} \cdot \\ \text{OR} \end{matrix}$, so ist zu erwarten, daß beim β -Oxy-crotonsäure-ester die Exaltation für Σ_D zwischen $1.09 + 0.27$ und $1.09 + 0.36$, d. h. zwischen 1.36 und 1.45 liegt, $E\Sigma_D$ also rund + 1.4 beträgt, EM_D aber rund + 1.8, da das Molekulargewicht der Substanz 130.1 ist.

Das sind aber genau die Zahlen, die sich aus den Beobachtungen ergeben, die Knorr¹⁾ an dem reinen Acetessigester-Enol angestellt hat, denn aus $d_4^{10} = 1.0119$ und $n_D^{10} = 1.4480$ folgt $M_D = 34.42$, während nach den neuen Atomrefraktionen der theoretische Wert $M_D = 32.62$ ist; es ist also $EM_D = + 1.80$ und $E\Sigma_D = + 1.38$ ²⁾.

Da nun zwischen dem für die Ketoform des Acetessigesters aus den Atomrefraktionen berechneten Wert $M_D = 31.57$ und dem für das reine Enol gefundenen Wert $M_D = 34.42$ eine Differenz von 2.85 besteht, so ergibt sich, daß die am Gleichgewichts-Ester im Mittel gefundene Exaltation $EM_D = + 0.43$ einem Gehalt von 15% Enol entspricht.

Natürlich ist diese Rechnung unsicher, denn es wird bei ihr vorausgesetzt, daß die Molrefraktionen des Acetessigester-Ketons mit den berechneten Zahlen übereinstimmen, was keineswegs genau der Fall zu sein braucht. In der Tat spricht manches dafür, daß die wahre Molrefraktion des Keto-Esters ein wenig höher ist als der theoretische Wert. Nach den übereinstimmenden Ergebnissen der Arbeiten von Hantzsch, Knorr und K. H. Meyer³⁾ ist der Acetessigester in wäßriger Lösung so gut wie vollständig ketisiert. Nun ergibt sich aus den Beobachtungen Brühls⁴⁾ für die Mol-Refraktion und -Dispersion des Esters in diesem Medium Folgendes:

	M_x	M_D	$M_T - M_x$
Ber. für $C_6H_{10}O_2''O \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{matrix}$	31.42	31.57	0.80
Gef.	31.64	31.79	0.78
EM	+ 0.22	+ 0.22	- 0.02

1) A. a. O., S. 1144 und 1145.

2) Daß in diesem Falle der nach Analogien berechnete und der tatsächlich gefundene Betrag der Exaltation zusammenfallen, ist natürlich ein Zufall; im allgemeinen darf man nur eine annähernde Übereinstimmung erwarten.

3) A. 380, 220 [1911].

4) Brühl und Schröder, Ph. Ch. 51, 521 [1905].

Nimmt man diese Werte als richtig an und führt die gleiche Rechnung wie oben durch, so ergibt sich, daß der Gleichgewichts-Ester nicht 15%, sondern nur etwa 8% Enol enthält.

Legt man die verschiedenen Beobachtungen über die Dispersion zugrunde, so kommt man, wie hier nicht im einzelnen dargelegt werden soll, auf 9% Enol.

Diese Werte sind also auch noch beträchtlich höher als der von Knorr angegebene Enol-Gehalt.

Nun soll allerdings nach Knorr die Molrefraktion des reinen Keto-Acetessigesters noch höher sein, als eben angenommen wurde, nämlich $M_D = 32.01$. Dieser Wert ist aber so auffallend hoch, daß er nicht ohne weiteres als bewiesen angesehen werden darf. Man mag dabei auf die Abweichung dieser Zahl von den Beobachtungen anderer Forscher, die sogar am enolhaltigen Gleichgewichts-Ester vielfach niedrigere Werte fanden, kein Gewicht legen, da die Differenzen zum größten Teil innerhalb der Fehlergrenzen liegen, die bei der Untersuchung verschieden'er Präparate einer Substanz zulässig sind¹⁾. Aber der Überschuß jenes Wertes über den theoretischen — $EM_D = +0.44$ und $E\Sigma_D = +0.34$ — ist so bedeutend, daß er Bedenken hervorrufen muß. Es liegt bereits ein so umfangreiches und sicheres spektrochemisches Zahlenmaterial vor, daß man wenigstens auf dem Gebiete der acyclischen Substanzen, zumal solcher von einfachem Bau, mit größter Wahrscheinlichkeit voraussagen kann, wo eine refraktometrische Exaltation zu erwarten ist. Das Molekül des Keto-Acetessigesters weist aber nichts auf, was — nach dem derzeitigen Stande unserer spektrochemischen Kenntnisse — eine Erhöhung der spezifischen Refraktion in dem angegebenen Betrage hervorrufen könnte.

Noch deutlicher wird dies, wenn man ähnlich gebaute Keton-säureester zum Vergleich heranzieht²⁾.

Brenztraubensäure-äthylester.

$S_{D,17} = 55^\circ$. — $d_4^{15.6} = 1.0596$. — $n_c = 1.40606$, $n_D = 1.40880$, $n_p = 1.41361$, $n_\gamma = 1.41825$ bei 15.6° .

¹⁾ Die Angaben von Hantzsch (B. 44, 1775 [1911]), daß die Werte 32.06 und 32.07 einerseits und 31.96 bzw. 31.98 andererseits um das Dreifache der erlaubten Fehlergrenze differieren, beruht auf einem leicht erkennbaren Versehen.

²⁾ Die folgenden Präparate waren von Kahlbaum bezogen und wurden vor der Untersuchung noch besonders gereinigt. Soweit bereits Angaben über das spektrochemische Verhalten dieser Substanzen vorliegen, stimmen sie mit den oben mitgeteilten Ergebnissen gut überein.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_8O_2''O^C$	26.82	26.95	0.43	0.69
Gef.	26.92	27.05	0.44	0.71
EM	+ 0.10	+ 0.10	+ 0.01	+ 0.02

Lävulinsäure-äthylester.

Sdp.₁₃ = 95°. — $d_4^{16.2} = 1.0168$. — $n_\alpha = 1.42192$, $n_D = 1.42416$, $n_\beta = 1.42955$, $n_\gamma = 1.43415$ bei 16.2°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O_2''O$	36.02	36.19	0.57	0.92
Gef.	36.01	36.17	0.57	0.92
EM	- 0.01	- 0.02	± 0.00	± 0.00

Diäthyl-acetessigsäure-äthylester.

Sdp.₁₇₋₁₈ = 104°. — $d_4^{17.2} = 0.9707$. — $n_\alpha = 1.43031$, $n_D = 1.43266$, $n_\beta = 1.43806$, $n_\gamma = 1.44269$ bei 17.2°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{18}O_2''O^C$	49.81	50.04	0.78	1.26
Gef.	49.56	49.79	0.77	1.24
EM	- 0.25	- 0.25	- 0.01	- 0.02

	EM_D	ES_D
Brenztraubensäureester	+ 0.10	+ 0.09
Lävulinsäureester	- 0.02	- 0.01
Keto-acetessigester nach Knorr	+ 0.43	+ 0.34
Diäthyl-acetessigester	- 0.25	- 0.13

Man sieht, daß nach Knorr der Acetessigester aus der Reihe der Ketoester herausfallen würde, obwohl ein zur Carboxäthyl-Gruppe β -ständiges Carbonyl ebensowenig Anlaß zu einer optischen Exaltation geben sollte wie ein α - oder γ -ständiges¹⁾.

Abgesehen von diesen Erwägungen zeigt aber auch eine genauere Prüfung der von Knorr, Rothe und Averbek mitgeteilten experimentellen Daten, daß z. T. Widersprüche zwischen einzelnen Angaben bestehen, deren Grund nicht ohne weiteres klar ist. Nach den Beobachtungen der genannten Autoren hat man für die Molrefraktion von Keto-Enol-Gemischen des Acetessigesters folgende Werte:

Enolgehalt	0%	2%	63%	100%
M_D	32.01	32.06	33.65	34.42

¹⁾ Die optische Depression des Diäthylacetessigesters ist auf Rechnung der *gem.*-Diäthylgruppe zu setzen.

Diese Zahlen stehen nicht in dem zu erwartenden Verhältnis zu einander. Da nach den Knorr'schen Versuchen die Brechungsindices solcher Gemenge sehr annähernd der Mischungsregel folgen, ist mit großer Wahrscheinlichkeit das Gleiche für die Dichten anzunehmen, und danach würden weiter auch die Molrefraktionen nach der Mischungsregel zu berechnen sein. Nimmt man nun die vor Knorr für das reine Keton und für das reine Enol gefundenen Werte von M_D als richtig an, so folgt aus der Molrefraktion des an dritter Stelle aufgeführten Gemisches, daß dieses nicht, wie Knorr aus dem Brechungsindex schließt, 63%, sondern 68% Enol enthalten hat. Nimmt man dagegen an, daß Prozentgehalt und Molrefraktion bei dem ersten und dritten Präparat richtig bestimmt worden sind, so müßte für das reine Enol M_D nicht 34.42, sondern 34.61 sein, d. h. es müßte, da die Richtigkeit des Brechungsindex vorausgesetzt wird, die Dichte des Enols bei 10° nicht 1.0119, sondern 1.0063 betragen. Für einen experimentellen Fehler ist die Differenz von 0.0056 reichlich hoch¹⁾; ebenso unwahrscheinlich ist aber, daß die Dichten der Keto-Enol-Gemische so stark von der Mischungsregel abweichen sollten, wie es der Fall sein müßte, wenn Knorr's Angaben über Molrefraktion und Prozentgehalt der verschiedenen Präparate zutreffend wären.

Entsprechend kommt man umgekehrt zu dem Ergebnis, daß entweder die Molrefraktion, oder die Dichte oder der Prozentgehalt der enolarmen oder als enolfrei angesehenen Präparate anders sein muß, als Knorr angibt, wenn man die Bestimmungen an den enolreichen Präparaten als richtig annimmt.

Da Knorr weitere Untersuchungen über den Acetessigester in Aussicht gestellt hat, wird es seiner ausgezeichneten experimentellen Kunst sicher gelingen, die besprochenen Schwierigkeiten zu beseitigen. Vor allem wäre meines Erachtens der Beweis zu erbringen, daß Präparate von Keto-Ester bei +10° wirklich noch identisch mit dem bei -78° abgeschiedenen Keton, d. h. frei von Enol, sind. Nach den bisherigen Versuchen von Knorr und seinen Mitarbeitern erscheint nämlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das reine Keton bereits beim Erwärmen von -78° auf +10° eine anfangs rasch, dann langsamer verlaufende Enolisierung erleidet und der Übergang in den Gleichgewichts-Ester nur den letzten Ausläufer dieses Prozesses darstellt. Die Angabe von Knorr, daß der Keto-Ester sich im Kathoden-Vakuum ohne merkliche Veränderung destillieren läßt, scheint mir mit jener Annahme nicht unbedingt im Widerspruch zu stehen,

¹⁾ Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Bestimmungen der Dichte so leicht veränderlicher Substanzen naturgemäß ungewöhnliche Schwierigkeiten bieten.

zumal wenn man an die Beschleunigung sowohl der Enolisierung wie der Ketisierung durch katalytische Einflüsse denkt. Bestimmungen der physikalischen Konstanten des Keto-Esters bei verschiedenen tiefen Temperaturen würden voraussichtlich die Frage entscheiden. Im übrigen wären genaue Dichtebestimmungen der beiden reinen Formen und einiger Gemische zur Feststellung erforderlich, ob die Dichten Abweichungen von der Mischungsregel aufweisen. Derartige Bestimmungen sind schon deswegen erwünscht, weil sich aus der von Knorr angegebenen Molrefraktion des Gleichgewichts-Esters ein merklich niedrigeres spezifisches Gewicht für diese Substanz berechnet, als von anderen Forschern gefunden wurde.

Einen Überblick über die Ergebnisse der Brühlschen Untersuchungen (a. a. O.) über die Mol-Refraktion und -Dispersion des Acetessigesters unter verschiedenen Bedingungen gibt die folgende Zusammenstellung:

	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
Acetessigester homogen	31.80	31.96	0.87
» in Wasser	31.64	31.79	0.78
» » Methylalkohol	31.85	32.02	0.87
» » Chloroform	31.95	32.08	0.87
Ber. für $C_6H_{10}O_2$ "O ^c mit alten Atom-Refr.	31.53	31.77	0.78
» » » » neuen »	31.42	31.57	0.80

Die Zahlen lassen erkennen, daß Brühl seinerzeit nicht ohne Berechtigung für die Annahme, daß der Acetessigester unter allen Umständen ein reines Keton sei, gekämpft hat, denn die Abweichung aller seiner Zahlen von den Werten die sich mit den weniger genauen alten Atomrefraktionen berechnen, hält sich für M_α und M_D in den damals allgemein als zulässig erachteten Grenzen; und die Mol-Dispersion, bei der die Differenzen größer sind, galt ihm als eine für die Konstitutionsbestimmung weniger brauchbare Konstante. Vor allem aber ist Brühls Irrtum durch den Zufall verschuldet, daß er den Ester gerade in solchen Lösungsmitteln untersuchte, die den Enolisationsgrad der Verbindung nicht in so bedeutendem Maße verändern, wie dies z. B. Hexan und Schwefelkohlenstoff tun¹⁾.

Nimmt man an, daß die von Brühl als Mittel von zwei gut übereinstimmenden Versuchsreihen gefundenen Werte der Refraktion des Acetessigesters in Wasser die wahre Molrefraktion des Keto-Esters

¹⁾ Brühl hat übrigens in seinem letzten Briefe an mich, den ich am Tage seines Todes erhielt, selber wenigstens zugegeben, daß nach den Versuchen, von denen ich ihm berichtete, der Acetessigester »möglicherweise Spuren« von Enol enthalten könne. Seine Absicht, selber auf die Hantzschsche Arbeit zu erwidern, konnte er nicht mehr ausführen.

darstellen, und nimmt man dazu den von Knorr ermittelten Wert der Molrefraktion des reinen Enols, so kann man daraus den Enolgehalt für die verschiedenen Zustände des Acetessigesters berechnen. Im Folgenden sind die erhaltenen Zahlen mit den Werten zusammengestellt, die nach anderen Methoden erhalten wurden.

Prozente Enol	Homog. Ester	Lösung in			
		H ₂ O	CH ₃ OH	CHCl ₃	C ₆ H ₆
nach der Molrefraktion	8	0	9	11 ¹⁾	41 ²⁾
» dem Brechungsindex	2	—	—	2 ³⁾	31 ⁴⁾
» der Absorption im Ultraviolet ⁵⁾	—	0.1	6	—	54 ⁶⁾
» der Brom-Anlagerung ⁷⁾	7.4	0.4	6.9	8.2	40.7 ¹⁾ 56.3 ²⁾

Das Zahlenmaterial macht einen wenig befriedigenden Eindruck, denn neben mancher guten Übereinstimmung finden sich sehr starke Abweichungen. Besonders fällt auf, daß die nach der Knorr'schen Methode erhaltenen Zahlen durchweg wesentlich niedriger als die anderen sind. Das ist natürlich an sich kein Beweis dafür, daß diese Methode weniger zuverlässig ist, als eine der anderen, aber es macht doch eine weitere Prüfung des Verfahrens wünschenswert. Bedenklich erscheint es besonders, wenn allein aus dem Brechungsindex einer sehr verdünnten Lösung in einem leicht verdunstenden Mittel das Verhältnis von Keton zu Enol in der gelösten Substanz ermittelt werden soll.

Ähnliche Schwierigkeiten treten natürlich bei der Bestimmung von Molrefraktionen in Lösungen auf.

Daß auch die Absorptionsmethode wenig genau ist, hat Hantzsch in seiner zweiten Publikation über diesen Gegenstand selbst hervorgehoben.

¹⁾ Zur Kontrolle der Brühlschen refraktometrischen Bestimmungen in Chloroform wurden analoge Versuche im hiesigen Institut ausgeführt. Die gefundenen Werte stimmten mit den Brühlschen genau überein. Von den Brühlschen Lösungen war die eine 22.5-prozentig, die andere 44.9-prozentig, die hiesige war 19.8-prozentig.

²⁾ Dieser Wert berechnet sich aus einer im Leipziger Institut an einer 9.12-prozentigen Lösung ausgeführten Bestimmung. Hier angestellte Versuche lieferten schwankende Werte, die noch weiterer Nachprüfung bedürfen.

³⁾ 50-prozentige Lösung.

⁴⁾ 3-prozentige Lösung.

⁵⁾ Hantzsch, B. 44, 1771 [1911].

⁶⁾ Prozentgehalt der Lösung nicht angegeben.

⁷⁾ K. H. Meyer, a. a. O. und K. H. Meyer und Kappelmeier, B. 44, 2718 [1911].

⁸⁾ 10.8-prozentige Lösung.

⁹⁾ 3.8-prozentige Lösung.

Dagegen gewinnt man aus den vortrefflichen Arbeiten von K. H. Meyer den Eindruck, daß die von ihm ausgearbeitete chemische Methode zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse anscheinend recht brauchbar und zuverlässig ist. Wenigstens in diesem besonderen Falle, denn daß sie leider nicht allgemein anwendbar ist, hat jener Autor am Beispiele des Mesityloxyd-oxalsäuremethylesters gezeigt. Ein Vorzug der Meyerschen Methode vor der Knorr'schen liegt ferner darin, daß sie zur Erreichung ihres Zieles nicht die Eigenschaften des reinen Ketons und Enols zu kennen braucht. Die refraktometrische Methode steht in dieser Hinsicht in der Mitte.

Weitere Untersuchungen werden über den Wert der verschiedenen Methoden zu entscheiden haben, wobei voraussichtlich die zurzeit noch bestehenden Differenzen hinsichtlich der Zusammensetzung des Acetessigesters unter verschiedenen Verhältnissen ihre Lösung finden werden. Ausdrücklich betont sei noch, daß ich durch die vorstehende Kritik, die sich nur auf Einzelheiten der Knorr'schen Untersuchungen bezieht, seine hervorragende Arbeit in ihrer Bedeutung keineswegs herabsetzen will, sie vielmehr aufs höchste schätze. Denn die Tatsache, daß im gewöhnlichen Acetessigester ein Gleichgewicht vorliegt, in dem das Keton stark überwiegt, ist von Knorr am sichersten festgestellt worden, und demgegenüber sind die noch offenen Fragen solche zweiten Ranges.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über das Urteil, das Hantzsch über »die Bedeutung und die Leistungsfähigkeit der beiden optischen Methoden für Konstitutionsbestimmung« gefällt hat.

Hantzsch ist der Ansicht, daß »die neuere Methode der Konstitutionsbestimmung durch Lichtabsorption der älteren refraktometrischen in vielen Fällen, namentlich für die Lösung von Tautomerie-Problemen, entschieden überlegen sei«, da sich »gewisse konstitutive Veränderungen (Anlagerungen und Umlagerungen) durch Veränderung der Spektren namentlich im Ultraviolett einfacher, übersichtlicher und exakter zu erkennen geben«, und »namentlich das Vorhandensein und die Lage von Lösungsgleichgewichten sich durch die Absorptionsmethode weit einfacher und sicherer als auf irgend einem anderen Wege nachweisen lasse«.

Die Richtigkeit des letzten Satzes ist nach der zweiten Arbeit von Hantzsch¹⁾ stark zu bezweifeln, da er selber bei dieser Gelegenheit ausführlich auf die »Ungenauigkeiten« der Methoden eingeht. Auch sei nur daran erinnert, daß beispielsweise Baly und Desch²⁾

¹⁾ B. 44, 1771 [1911].

²⁾ Soc. 85, 1034 ff. [1904].

aus dem ultravioletten Spektrum des Äthyl-acetessigesters schlossen, daß diese Substanz in Alkohol als reines Keton vorhanden ist, während Hantzsch aus dem gleichen Spektrum folgerte, daß ein Keto-Enol-Gemisch vorliege.

Wie weit bei der praktischen Ausführung der Absorptions-Methode Fehlerquellen in Betracht kommen, und welchen Einfluß diese auf die Deutung der Resultate haben, kann ich nicht beurteilen, da ich dieses Verfahren noch nicht aus eigener Erfahrung kenne. Wohl aber läßt sich aus der vorliegenden Literatur entnehmen, daß die Ansichten der auf diesem Gebiete arbeitenden Forscher über die chemische Ursache der im Ultraviolett auftretenden Absorptionserscheinungen noch weit auseinandergehen. So haben bekanntlich Baly und Desch¹⁾ zur Erklärung der selektiven Absorption im Ultraviolett, die beispielsweise Substanzen vom Typus des Natracetessigesters zeigen, die Hypothese von der »Isorrhopesis« aufgestellt, nach der andauernd ein rascher Übergang der Enol- in die Ketoform und umgekehrt stattfinden soll. Hantzsch dagegen nimmt zur Erklärung die Bildung einer besonderen *aci*-Form des Salzes an, die durch Betätigung von Nebenvalenzen zustande kommen und einem inneren Komplexsalze gleichen soll. Ley²⁾ endlich gibt dem Salz die übliche Enolformel und führt die Absorptionserscheinung auf den Einfluß der Salzbildung zurück, bei der es zu einer Lockerung der Valenzelektronen des Kohlenstoffs kommen soll.

So lange so wenig Sicherheit über den Grund der im Ultraviolett auftretenden Phänomene herrscht, kann man die Methode nur mit größter Vorsicht für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung heranziehen. Im allgemeinen bin ich auch heute noch der Ansicht, die ich vor Jahren³⁾ in anderem Zusammenhange geäußert habe: daß die auf diesem Gebiet tätigen Forscher »vielfach allein aus der Form der Absorptionskurven, die sie für unbedingt beweisend ansehen, hinsichtlich der Konstitution und des Zustandes der von ihnen untersuchten Stoffe weitgehende Schlüsse ziehen, die durchaus hypothetischer Natur sind und durch chemische Gründe nicht gestützt werden können«⁴⁾.

¹⁾ Soc. 85, 1029 [1904]; 87, 766 [1905]; Ph. Ch. 55, 485 [1906].

²⁾ Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, S. 111 [1911].

³⁾ A. 360, 22 [1908].

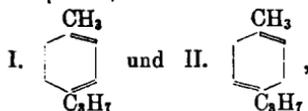
⁴⁾ Ein Beispiel aus neuester Zeit für die Unsicherheit von Konstitutionsbestimmungen mit Hilfe der Absorptions-Methode findet sich in einer an sich sehr interessanten Arbeit von Crymble, Stewart, Wright und Rea (Soc. 99, 1262 [1911]). Die Autoren haben gefunden, daß im allgemeinen eine Konjugation von Doppelbindungen die Absorption im Ultraviolett ver-

Was nun die refraktometrische Methode betrifft, so hat man bei ihrer Beurteilung scharf zu unterscheiden zwischen Bestimmungen, die an homogenen Substanzen angestellt wurden, und solchen, die sich auf Lösungen beziehen.

Lösungsmittel beeinflussen die Mol-Refraktion und -Dispersion der gelösten Stoffe in einer vorläufig ganz unkontrollierbaren Weise. In vielen Fällen ergeben Bestimmungen an Lösungen für die gelösten Substanzen dieselben Werte der Molrefraktion, wie sie an den homogenen Verbindungen gefunden wurden. Ebenso häufig ist aber das Gegenteil der Fall; dabei liegen die Abweichungen bald nach der einen, bald nach der anderen Seite und sind bald unbedeutend, bald mäßig, bald außerordentlich groß. Alle Versuche, gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Natur des Lösungsmittels, namentlich seiner Dielektrizitäts-Konstante oder seiner dissoziierenden Kraft, und seinem spektrochemischen Einfluß — wenn dieser Ausdruck der Kürze halber gestattet ist — aufzufinden, sind bis jetzt ergebnislos verlaufen. Ebenso wenig besteht ein erkennbarer Zusammenhang zwischen der Konstitution der gelösten Stoffe und den refraktometrischen Anomalien, die man an ihren Lösungen beobachtet hat. Man kann daher auch bei konstitutiv unveränderlichen Substanzen niemals mit Sicherheit voraussagen, wie ihr refraktometrisches Verhalten in einem bestimmten Lösungsmittel sein wird, falls man nicht bereits entsprechende Versuche mit völlig analog gebauten Verbindungen angestellt hat.

Wegen dieser Unsicherheit von refraktometrischen Bestimmungen in Lösungen haben Eisenlohr und ich¹⁾ bei unseren spektroche-

stärkt. Aus einem Vergleich der Absorptionskurven des Terpinens, Terpinolens und Limonens ziehen jene Autoren den Schluß, daß von den beiden möglichen Formeln des Terpinens,



die zweite vorzuziehen ist. Nun ist aber sowohl auf rein chemischem wie auf spektrochemischem Wege unzweifelhaft nachgewiesen, daß das gewöhnliche Terpinen zum größten Teil aus der Verbindung I besteht (vergl. Literatur bei Auwers, B. 42, 2424 [1909]). In der Tat läßt sich aus den von den Autoren gegebenen Kurvenbildern mit mindestens dem gleichen Recht diese Formel, statt II, für die Substanz ableiten, da das Terpinen stärker absorbiert als Limonen und im Terpinolen eine semicyclische Doppelbindung vorkommt, deren eventueller Einfluß nicht berücksichtigt wurde. Ein sicherer Schluß ist in diesem Beispiel keinesfalls möglich.

¹⁾ J. pr. [2] 82, 65 [1910]; 83, 1, 37 [1911].

R	CO CH ₃	CH ₃	H
E ₂ Refr.	+ 0.85	+ 1.16	+ 1.59
E ₂ Disp.	+ 44 %	+ 85 %	+ 105 %

Es steht nichts der Annahme im Wege, daß, wenn R = Na wird, eine weitere, und zwar bedeutende Steigerung der Exaltationen erfolgt. Im Sinne der a. a. O. gemachten Ausführungen würde dies bedeuten, daß durch den Eintritt von Natrium jenes System wesentlich ungesättigter wird; man käme also zu einer ähnlichen Anschauung wie Ley, der bei der Salzbildung eine weitere Lockerung der Valenzelektronen annimmt. Aus der quantitativen Verschiedenheit der Exaltationen des Acetessigesters-Enols und der Salze des Esters folgt daher keineswegs mit Notwendigkeit, daß diese Stoffe eine verschiedenartige Konstitution haben müssen.

Ich halte es jedoch überhaupt für verfehlt, jede auffallende Einzelbeobachtung sofort gewaltsam »erklären« zu wollen, und eine ad hoc gebildete Idee dann als den gewünschten »Beweis« anzusehen. Bestenfalls sind derartige Vermutungen Arbeitshypothesen, deren Richtigkeit oder Zweckmäßigkeit erst experimentell zu prüfen ist, falls ihre Natur dies überhaupt erlaubt.

Nach den vorstehenden Ausführungen ist es selbstverständlich, daß auch die Ergebnisse der refraktometrischen Untersuchungen über den Zustand des Acetessigesters in Lösungen an sich keine zwingende Beweiskraft besitzen. Ihren Wert erhalten sie vielmehr erst dadurch, daß sie mit den Resultaten anderer Beobachtungen, besonders der chemischen Methode von K. H. Meyer, im großen und ganzen übereinstimmen. Und das gilt natürlich für alle ähnlichen Fälle.

Anders steht es im allgemeinen, wenn man das Tautomerie-Problem zunächst beiseite läßt, mit der Spektrochemie homogener Substanzen.

Hier hat die spektrochemische Methode der Konstitutionsbestimmung bereits einen solchen Grad von Zuverlässigkeit und Genauigkeit erreicht, daß sie den Vergleich mit anderen physikalischen und chemischen Methoden in vieler Beziehung nicht zu scheuen braucht. Namentlich seit der stärkeren Betonung ihrer quantitativen Seite kann die Methode nicht nur wie früher zur Ermittlung des Sättigungszustandes einer Verbindung dienen, sondern sie zeigt auch die Anwesenheit von Konjugationen, von semicyclischen Bindungen, von Drei- und Vier-Ringen mit einer Sicherheit an, wie sie auf anderem Wege mitunter nicht erreicht wird.

Freilich gestalten sich die Verhältnisse immer verwickelter, besonders durch den neuerdings festgestellten Einfluß, den die Substituenten in einer ungesättigten Verbindung auf deren optisches Ver-

halten ausüben. Die Spektrochemie ist eben noch in voller Entwicklung begriffen, und von dem Ziel, daß wir den optischen Effekt aller im Molekül wirksamer Faktoren kennen und demgemäß zahlenmäßig in Rechnung stellen können, sind wir zurzeit noch recht entfernt. Das gilt vor allen Dingen für die eigenartigen Verhältnisse, die bei den heterocyclischen Verbindungen zu herrschen scheinen. Daraus ergibt sich naturgemäß, daß noch nicht in allen Fällen das spektrochemische Verhalten einer Verbindung von besonderer Konstitution mit Bestimmtheit vorausgesagt werden kann, und entsprechend ist umgekehrt nicht immer ein sicherer Schluß auf den Bau einer Substanz möglich, wenn man ihr refraktometrisches Verhalten kennt. Daß man daher bei der Verwertung der Spektrochemie für die Lösung von Konstitutionsfragen große Vorsicht üben muß, ist klar und von mir stets betont worden. Aber andererseits berechtigen die Fortschritte der Spektrochemie durchaus zu der Hoffnung, daß es immer mehr gelingen wird, mit Hilfe der verschiedenen Atomrefraktionen und den teils schon bekannten, teils noch zu ermittelnden sonstigen Faktoren die spezifischen und molekularen Refraktionen mit genügender Genauigkeit zahlenmäßig vorzuberechnen. Wie weit dies bereits jetzt in vielen Fällen möglich ist, auch bei Substanzen mit optischen Exaltationen, dafür finden sich genügende Beispiele in den von Eisenlohr und mir (a. a. O.) angestellten Untersuchungen.

Es soll jedoch keineswegs in Abrede gestellt werden, daß gerade für die quantitative Ermittlung von Gleichgewichtsverhältnissen zwischen Ketonen und Enolen, auch wenn es sich um Gemische der homogenen Substanzen handelt, die Leistungsfähigkeit der spektrochemischen Methode begrenzt ist. Aus den bereits oben dargelegten Gründen wird man bis auf weiteres den Gehalt an beiden Komponenten spektrochemisch selbst in günstigen Fällen nur etwa auf $\pm 5\%$ genau ermitteln können; in anderen wird der mögliche Fehler noch etwas größer sein. Bei derartigen Problemen wird man daher, falls genauere Methoden zur Verfügung stehen sollten, die Spektrochemie nur in zweiter Linie zur Kontrolle heranziehen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß man zweckmäßig auch in Zukunft den Begriff »Spektrochemie« im Sinne ihres Schöpfers Brühl auffaßt und nicht, wie Hantzsch wünscht, auf das ultraviolette Gebiet ausdehnt, denn die »spektrochemische Methode« und die »Absorptions-Methode« sind in ihrem Wesen, ihrer experimentellen Begründung und ihrer Leistungsfähigkeit so verschieden von einander, daß man sie nicht zusammen in einen Topf werfen darf.

Greifswald, Chemisches Institut.