

über diese Frage hinweggegangen ist und die sehr bekannte Zersetzlichkeit der Terpene nicht genügend berücksichtigt hat.

Die obigen Versuche sind schon vor einem Jahre von meinem damaligen Privatassistenten Hrn. Dr. Chr. Hansen ausgeführt worden; ich spreche demselben hierdurch meinen besten Dank aus.

### 78. A. Hantzsch: Absorptions- und Refraktionsmethode in Bezug auf den Acetessigester.

(Eingegangen am 3. Februar 1912.)

Vor kurzem hat Hr. Auwers<sup>1)</sup> die von mir mit der Absorptionsmethode gewonnenen Resultate betr. der Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters<sup>2)</sup> sehr abfällig kritisiert, meine gleichzeitig ausgeführten refraktometrischen Berechnungen als größtenteils fehlerhaft bezeichnet und mir deshalb (l. c. S. 3526) »ungenügende Bekanntschaft mit den Ergebnissen der Spektrochemie und Flüchtigkeit in der Anwendung ihrer Methode« vorwerfen zu dürfen geglaubt.

Diese Angriffe sind durchaus unberechtigt, wobei ich ganz davon absehen will, daß Auwers ein bereits zweimal<sup>3)</sup> berichtigtes Versehen meines damaligen Mitarbeiters bei der Berechnung der erwähnten Gleichgewichte dazu benutzt, gewisse, durch die Berichtigung erledigte, also gar nicht mehr bestehende Differenzen zwischen den Resultaten der beiden optischen Methoden, z. B. betreffend des Enolgehalts in Methylalkohol- und Hexanlösung, ausführlich zu diskutieren. Wesentlich ist nur, daß meine nach Auwers »verblüffend wirkenden« Schlußfolgerungen über die geringere Genauigkeit der Refraktionsmethode vollkommen zu Recht bestehen. Denn es wird gezeigt werden:

Auwers' Behauptungen von meiner ungenügenden Bekanntschaft mit der Spektrochemie und meiner Flüchtigkeit in der Anwendung ihrer Methode sind nur auf eine im Wesen der Refraktionsmethode liegende Unsicherheit bei Berechnung der Molekularrefraktionen zurückzuführen. Meine Messungen sind sämtlich richtig; meine angeblich falschen Rechnungen und Resultate basieren aber auf einer rationelleren Grundlage und sind also tatsächlich richtiger als die von Auwers. Die mir gemachten Vorwürfe fallen daher auf ihren Autor zurück<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 44, 3525—3542 [1911].

<sup>2)</sup> B. 43, 3049—3076 [1910].

<sup>3)</sup> A. 380, 227 und B. 44, 1771 [1911].

<sup>4)</sup> Diese Feststellung und damit das Erscheinen der vorliegenden Arbeit ist nur deshalb verzögert worden, weil der Tatbestand in allen Einzelheiten erst durch Korrespondenz mit Hrn. Dr. Hansen klargestellt werden mußte.

Der Tatbestand ist der folgende: Die von Auwers als Rechenfehler bezeichneten Differenzen zwischen den von mir bzw. von Dr. Chr. Hansen berechneten Zahlen und den von Auwers »korrigierten« Werten rühren davon her, daß wir unseren Berechnungen der Molrefraktion des Keto-Acetessigesters die von J. Brühl<sup>1)</sup> aus den Dialkylacetessigestern erhaltenen Refraktionsäquivalente für  $\text{CH}_2$  zugrunde gelegt haben. Und zwar mit Vorbedacht; denn wenn man auf Unstimmigkeiten stößt, sind für Berechnungen innerhalb derselben Körperklasse die aus eindeutigen, nächstverwandten Stoffen sich ergebenden Zahlen zu verwenden. Da nun in der eben erwähnten Brühlschen Tabelle von Acetessigester-Derivaten die Differenzen für  $\pm \text{CH}_2$  sehr beträchtlich (von 4.73 bis zu 4.40) schwanken (weil sie sich zum Teil auf enolisierbare und deshalb auch enolhaltige Ester beziehen), so war der sicherste Wert der  $\text{CH}_2$ -Gruppe für diese Körperklasse durch Subtraktion der Werte der zwei reinen Ketoformen: diäthyl-acetessigsäures Äthyl minus dimethyl-acetessigsäures Methyl zu erhalten. So erhält man z. B. für  $\text{CH}_2$  rot = 4.37, violett 4.48, also Werte, die sich von den von Auwers benutzten in Landolt-Börnsteins Tabellen (4.571 und 4.603) allerdings ziemlich stark unterscheiden, aber, wie sogleich gezeigt werden wird, tatsächlich die hier einzig brauchbaren, also richtigen, sind. Mit diesen Zahlen sind also die von Auwers als »falsch« bezeichneten Werte erhalten worden<sup>2)</sup>. Daß unsere angeblich falschen Rechnungen tatsächlich richtiger sind als die von Auwers, geht daraus hervor, daß man mit den von ihm benutzten Mittelwerten für  $\text{CH}_2$  zu einander widersprechenden, also unbrauchbaren, Resultaten kommt. So ergibt sich nach Brühl für die zwei isomeren Ketoformen methyl-acetessigsäures Äthyl und dimethyl-acetessigsäures Methyl

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Mol.-Ref. rot 36.10, gelb 36.39, violett 36.99.

Während nun für das enolisierbare methyl-acetessigsäure Äthyl ganz erträgliche, nämlich durchschnittlich etwas zu hohe, durch Enolgehalt erhöhte Werte gefunden worden sind (rot 36.18, gelb 36.35, violett 37.12), sind (l. c. S. 3064) die Molrefraktionen für dimethyl-acetessigsäures Methyl: rot 36.39, gelb 36.56, violett 37.29. Dieses homogene Keton würde also danach Exaltationen von 0.2—0.3 Einheiten aufweisen und mit diesen unerklärlich hohen Werten sogar den vermutlich enolhaltigen Mono-

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 51, 516.

<sup>2)</sup> Die Worte auf S. 3065 Zeile 2 »nach Brühl« sollen natürlich bedeuten: »nach dem Vorgange von Brühl«, nicht »mit den von Brühl berechneten Mittelwerten von  $\text{CH}_2$ .«

methyl-acetessigester übertreffen. Und ebenso widerspruchsvoll ist es, daß sich nach Brühl für das homologe reine Keton die umgekehrte Abweichung, nämlich um 0.3—0.4 Einheiten zu niedrige Werte berechnen würden; denn dann wäre die Molrefraktion für diäthyl-acetessigsäures Äthyl:

Ber. rot 49.81, gelb 50.18, violett 51.06.  
Gef. » 49.55, » 49.78, » 50.78.

Dieser Widerspruch zwischen der obigen Rechnung und der Beobachtung zeigt also, daß die von Auwers benutzten Brühlschen Refraktionsäquivalente für Acetessigester-Derivate nicht richtig sind, da hiernach die Molrefraktionen von zwei Homologen um 0.5—0.7 Einheiten differieren würden.

Bedient man sich aber, wie wir es getan haben, der aus den homologen Keto-acetessigestern ermittelten Werte, so werden die refraktometrischen Beziehungen zwischen denselben Stoffen ganz normal; denn man erhält alsdann z. B. für die Grundsubstanz, den Keto-acetessigester, identische Werte, gleichviel von welchen Homologen sie abgeleitet werden:

1. Mol.-Ref. von diäthyl-acetessigsäurem Äthyl —  $4\text{CH}_2$  = keto-acetessigsäures Äthyl

rot	49.51	violett	50.73	Dispersion	1.22
— $4\text{CH}_2$	<u>17.48</u>	»	<u>17.92</u>	»	<u>0.44</u>
Keto-acetessigester	32.03		32.81		0.78

2. Mol.-Refr. von dimethyl-acetessigsäurem Methyl —  $\text{CH}_2$  = keto-acetessigsäures Äthyl

rot	36.30	violett	37.29	Dispersion	0.90
— $\text{CH}_2$	<u>4.37</u>	»	<u>4.48</u>	»	<u>0.11</u>
Keto-acetessigester	32.02		32.81		0.79

Unsere angeblich falschen Werte und Rechnungen sind also nicht nur prinzipiell, sondern auch praktisch richtiger als die von Auwers. Ähnliches gilt auch für die anderen, von ihm als Fehler bezeichneten Abweichungen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nur bei der in der Anmerkung auf S. 3065 behandelten Berechnung der Enolwerte aus Äthoxy-crotonester ist uns ein Versehen untergelaufen, indem zur Bestimmung der von Brühl nicht ermittelten Molrefraktion für Violett die Moldispersion von 0.94 irrtümlich zur Molrefraktion für Gelb (statt zu der für Rot) addiert und hierdurch noch eine Ziffer bei der Korrektur verändert worden ist. Hierdurch wird aber nichts wesentliches geändert. — Daß in der Tabelle II auf S. 3065 für Mol.-Refr. violett 35.81 statt 35.85 steht, ist als Schreib- oder Druckfehler daran zu erkennen, daß die in derselben Tabelle richtig angegebene Moldispersion nicht mit dem Werte 35.81, sondern mit 35.85 erhalten wird.

Und wenn auch zuzugeben ist, daß ich versäumt habe, auf meine richtigere Berechnungsart hinzuweisen, so wäre es wohl noch mehr von Auwers zu erwarten gewesen, sich über die Ursache der sehr zahlreichen (in zwölf Fällen) vorhandenen Differenzen vor deren öffentlicher Charakteristik als eine »allerorten zutage tretende Flüchtigkeit« zu informieren — wodurch sich seine Angriffe ebenso wie deren Zurückweisung erübrigt hätten.

Dadurch, daß solche Differenzen überhaupt möglich sind, wird auch die von mir gegenüber Auwers hervorgehobene Unsicherheit des Fundaments der Refraktionsmethode von neuem bestätigt. Es läßt sich aber auch zeigen, daß Auwers selbst derartige Widersprüche und Unrichtigkeiten bei seiner Polemik untergelaufen sind, die ihn am wenigsten zu dem Vorwurfe mangelnder Sachkenntnis<sup>1)</sup> und Flüchtigkeit mir gegenüber berechtigten.

So behauptet Auwers sowohl Eisenlohr als auch mir gegenüber (l. c. S. 3527), gewisse refraktometrische Unstimmigkeiten dadurch erklären zu können, daß eine *gem.*-Diäthylgruppe in der Regel das Brechungsvermögen etwas erniedrigt und deswegen auch der aus dem Brechungsvermögen der Dialkyl-acetessigester abgeleitete Wert für  $M_z$  des Acetessigesters entsprechend etwas niedriger ausfallen mußte. Letzteres ist unrichtig; denn eine *gem.*-Dimethylgruppe erhöht gerade umgekehrt wie die Diäthylgruppe die Refraktion und läßt deshalb die Refraktion des Acetessigesters etwas zu hoch ausfallen — was aber von Auwers nicht berücksichtigt worden ist, obgleich die Zahlen der beiden Homologen von ihm selbst (l. c. S. 3526) berechnet werden. Durch diese zwischen zwei echten Homologen (Dimethyl- und Diäthyl-ester) bestehende refraktometrische Abnormalität wird die Unsicherheit bei der Berechnung der Refraktionsäquivalente am besten charakterisiert: Mit Hilfe von sogenannten normalen Stoffen, auf welche die Äquivalente stimmen, werden die »Normaläquivalente« berechnet; aber solche Stoffe, die sich dem nicht fügen, werden ohne jeden Grund ausgeschaltet, so daß sich dann, wie in den obigen

<sup>1)</sup> Auwers will es auch auf meine Unkenntnis spektrochemischer Gesetzmäßigkeiten zurückführen (l. c. S. 3526), daß ich bei meinem Hinweise auf die Abhängigkeit der Molrefraktion des Acetessigester-Enols von der Berechnungsart den exaltierenden Einfluß der konjugierten Doppelbindungen vernachlässigt habe. Auch dies ist unrichtig. Ich brauche hierfür nur den folgenden Satz von S. 3065 zu zitieren: »Wie nach Brühl zu erwarten, ist die so (aus Äthoxycrotonester) erhaltene Molrefraktion des ungesättigten Enols viel größer als die des Ketons« — woraus hervorgeht, daß ich diese Differenzen je nach der Berechnungsweise als Kennner spektrochemischer Gesetzmäßigkeiten vorausgesehen habe.

Fällen, sogar für echte Homologe Exaltationen oder Erniedrigungen ergeben würden. Auch die an sich sehr verdienstvolle »Neuberechnung der Atomrefraktionen« von Eisenlohr<sup>1)</sup>, durch deren Werte übrigens fast genau die obigen Resultate erhalten werden, hat sich hiervon nicht freimachen können. So mußten z. B. (l. c. S. 604) bei Berechnung des Wertes der Äthylenbindung die Allylderivate ohne Grund eliminiert werden.

Die Refraktionsäquivalente variieren also doch mit der Körperklasse, und meine »verblüffend wirkende Schlußfolgerung« von der geringen Genauigkeit der refraktometrischen Methode war daher ebenso berechtigt, wie mein Hinweis auf deren (allerdings zu scharfe) Kritik durch Rudolf. In weiterer Bestätigung dessen zeigt sich die Unsicherheit dieser Methode insbesondere bei der Berechnung von Gleichgewichten z. B. daran, daß der von L. Knorr aus dem Brechungsindex zu 2% geschätzte Enolgehalt des homogenen Acetessigesters nach Auwers je nach der Berechnungsart bis ca. 15%, wahrscheinlich aber ca. 8—9% beträgt (l. c. S. 3532). Und ihre Unsicherheit für ihre Konstitutionsbestimmungen wird am besten dadurch illustriert, daß nach Willstätter<sup>2)</sup> »Molekularrefraktionen bei der Konstitutionsfrage des Cyclooctatetrens, (also der ungesättigten *cyclo*-Kohlenwasserstoffe), außer Betracht bleiben müssen«. Denn wenn auch Auwers diese Tatsache durch die ad hoc gemachte Annahme eines »neuen Typus der neutralen Konjugation« umschreibt<sup>3)</sup>, so ist doch danach die von ihm mir gegenüber betonte »Zuverlässigkeit und Genauigkeit, mit der die Refraktionsmethode auch die Anwesenheit von Konjugationen usw. anzeigt« (l. c. S. 3541) tatsächlich gar nicht vorhanden.

Wenn schließlich Auwers (l. c. S. 3536) bei Nachprüfung meiner wiederholt konstant gefundenen Refraktionswerte in Hexan bisher nur schwankende Werte erhielt, so muß dieser Mißerfolg von der mangelnden Reinheit seiner Lösungen, und zwar wahrscheinlich des Hexans, herrühren, dessen optische Reinheit sich ebenfalls refraktometrisch viel schwerer als durch Absorption feststellen läßt.

Gegenüber der abfälligen Kritik von Auwers der (ihm übrigens nicht einmal bekannten) Absorptionsmethode und ihrer von mir am Acetessigester erhaltenen Resultate gilt Folgendes:

Meine Angabe, daß »homogener Acetessigester sehr stark enolisiert ist«, dient Auwers zur Stütze für die Behauptung (l. c. S. 3525), daß die Absorptionsmethode zu einem »entgegengesetzten Ergebnis« geführt habe, wie die Refraktionsmethode. Diese Behauptung ist ebenso ungerechtfertigt wie unverständlich. Denn erstens konnte sich meine

<sup>1)</sup> Ph. Ch. **51**, 585.    <sup>2)</sup> B. **44**, 3423 [1911].    <sup>3)</sup> B. **44**, 3690 [1911].

obige Angabe natürlich nur gegen die damals allein zu widerlegende Annahme Brühls richten, daß der homogene Ester ein homogenes Keton sei; zweitens enthält er gerade nach Auwers neuester Berechnung doch 8–15% Enol, was mindestens kein »entgegengesetztes Ergebnis« ist<sup>1)</sup>.

Weiter soll nach Auwers »die Richtigkeit des Satzes von Hantzsch — daß sich durch die Absorptionsmethode Lösungsgleichgewichte am einfachsten und sichersten nachweisen lassen — stark zu bezweifeln sein« (l. c. S. 3537). Demgegenüber muß Auwers an folgende Tatsachen erinnert werden: Erstens sind die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters durch die Refraktionsmethode von Brühl überhaupt nicht erkannt, wohl aber durch die Absorptionsmethode zuerst nachgewiesen worden. Zweitens stimmen die so erhaltenen quantitativen Resultate mit denen der auch nach Auwers wohl genauesten chemischen Methode von Kurt H. Meyer auch jetzt noch besser überein, als mit den erst nachträglich refraktometrisch berechneten Zahlen. Drittens sind z. B. die durch die Absorptionsmethode nachgewiesenen Lösungsgleichgewichte der isomeren Pyridiniumsalze<sup>2)</sup> gleich denen der isomeren Nitrokörper<sup>3)</sup> refraktometrisch überhaupt nicht zu bestimmen, da es sich meist um verdünnte Lösungen handelt und nach Auwers eigener Angabe (l. c. S. 3539) »Lösungsmittel die Refraktion der gelösten Stoffe in einer vorläufig ganz unkontrollierbaren Weise beeinflussen« —, was übrigens nach meinen Versuchen wenigstens für Hexanlösungen nicht gilt. Die Überlegenheit der Absorptionsmethode gegenüber den Tautomerie-Problemen liegt gerade darin, daß die Absorption konstitutiv unveränderlicher Stoffe durch die heterogensten Lösungsmittel nur wenig verändert wird, so daß durch Veränderungen der Absorption der nächst verwandten, aber tautomeren Stoffe in verschiedenen Medien der isomerisierende Einfluß der letzteren und damit die Lage von Lösungsgleichgewichten graphisch in einer Anschaulichkeit und Vollständigkeit dargestellt werden kann, wie sie tatsächlich von keiner anderen Methode erreicht wird.

<sup>1)</sup> Wenn Auwers einen Widerspruch daraus konstruieren will, daß ich angeblich selbst für den homogenen Ester Molrefraktionen gefunden haben soll, die mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen (l. c. S. 3525), so ist das ebenfalls nicht richtig. Ich habe vielmehr (l. c. S. 3065) gezeigt, daß die mit Hilfe der Refraktionsäquivalente und die aus den Dialkylestern ermittelten Refraktionen weit außerhalb der Fehlergrenzen von einander differieren (z. B. für  $M.R_A$  um 0.50 Einheiten), während der gefundene Wert dazwischen liegt. Zuzufolge dieser Diskrepanz konnte ich refraktometrisch überhaupt keine sicheren Schlüsse auf den Enolgehalt ziehen, sondern war hierin nur auf die Absorptionsmethode angewiesen.

<sup>2)</sup> B. 44, 1783 [1911].

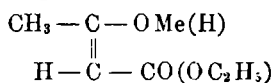
<sup>3)</sup> B. 45, 85 [1912].

Wenn Auwers die Absorptionsmethode durch den Hinweis auf die angeblich zwischen Baly und mir bestehenden Differenzen in der Deutung ihrer Resultate in Mißkredit bringen will, so sind diese Differenzen nicht der Methode zur Last zu legen, sondern der mangelnden Kenntnis des Sachverhaltes von Auwers.

Erstens hat Baly gar nicht, wie Auwers (l. c. S. 3538) sagt, aus dem Ultraviolettpektrum des Äthyl-acetessigesters geschlossen, daß dieser Ester in Alkohol als homogenes Keton gelöst sei, sondern er hat dies willkürlich angenommen, aber, wie ich gerade durch die Absorption der Dialkyl-acetessigestere zeigen konnte, nicht mit Recht.

Zweitens wird der Tatbestand betreffend das Natracetessigesters von Auwers unrichtig dargestellt. Denn Balys ursprüngliche Auffassung, daß dessen Selektivabsorption durch einen Schwingungswechsel (Isorrhopsis) zwischen Keto- und Enolform hervorgerufen werde, ist durch mich, und zwar wieder mit Hilfe der Absorptionsmethode, definitiv widerlegt und das angebliche Isorrhopsis-Phänomen auf Hydrolyse zurückgeführt worden.

Die weitere Behauptung, es sei »ein Irrtum von Hantzsch, daß durch seine Untersuchungen die Existenz einer *aci*-Form



nachgewiesen sei\* (l. c. S. 3540) beruht auf einem Irrtum von Auwers. Für nachgewiesen halte ich nur die konstitutive Verschiedenheit zwischen der im Äthoxy-crotonester fixierten »einfachen« (vielleicht *trans*-)Enolform mit allgemeiner Absorption und der in den Salzen vorhandenen *aci* Form oder »konjugierten« Enolform mit stark selektiver Absorption — eine Auffassung, die durch die weitgehende Parallele zwischen Acetessigesters- und Nitro-Derivaten inzwischen bestätigt worden ist<sup>1)</sup>. Niemals habe ich aber den von Auwers vermißten »Beweis« für die obige Nebenvalenzformel erbringen wollen; ich erblicke in ihr nur den relativ besten Ausdruck für konstitutive Änderungen, die sich durch Struktur- und Stereoformeln nicht mehr darstellen lassen, also im obigen Falle für die Bindung des positiven Metalls an beide ungesättigte Carbonylsauerstoffatome. Daß die einfache Salzbildung, bzw. die in der Gruppe C:C.OMe nach H. Ley vorhandene Lockerung der Kohlenstoff-Valenz-Elektronen die stark selektive Absorption des Natracetessigesters nicht genügend erklärt, wird auch dadurch sehr wahrscheinlich, daß die analoge einfache *aci*-Nitrogruppe in den »enolisierten« Nitroparaffinen tatsächlich

<sup>1)</sup> B. 45, 105 [1912].

nur schwach allgemein absorbiert und erst mit einer zweiten ungesättigten, z. B. Carbonyl-Gruppe, die stark selektiv absorbierenden »konjugierten« Salze erzeugt. Der Einwurf von Auwers, daß derartige Sechsringe als Analoga gewisser hydroaromatischer Verbindungen (?) eher ein geringeres Brechungsvermögen besitzen sollten, als die einfache Enolform, steht jetzt mehr als je in der Luft, seitdem inzwischen die refraktometrisch unerklärliche Tatsache aufgefunden worden ist, daß der konjugierte Achtring des Cyclooctatetrens refraktometrisch viel indifferentere ist als der Sechsring des Benzols. Hierdurch wird sogar wahrscheinlich, daß die refraktometrische Exaltation in konjugierten Sechsringen ihr Maximum erreicht.

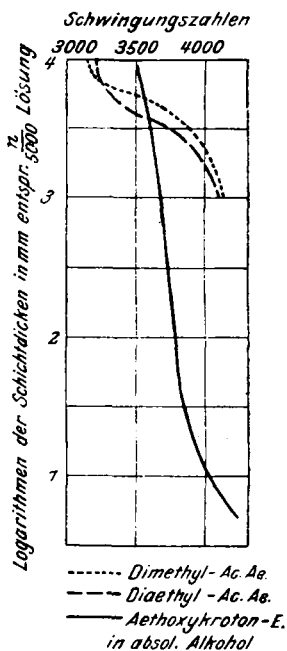
Zuletzt sollen nach Auwers (l. c. S. 3540) auch im allgemeinen nicht nur die »Spekulationen, die Hantzsch über die Natur des Acetessigesters angestellt hat«, sondern auch die aus refraktometrischen Messungen gezogenen Folgerungen über die Derivate der Nitrophenole, Phenolaldehyde und Oxyazokörper »zum größten Teil in der Luft schweben« (l. c. S. 3540). Aus dieser Behauptung folgt nur, daß Auwers das Ergebnis meiner anderen zahlreichen optischen Arbeiten, namentlich über die Chromoisomerie der Salze aus Nitrophenolen, Phenolaldehyden bzw. Phenolcarbonsäureäthern und Oxyazokörpern, aus Violursäure und anderen Oximidoketonen sowie die der Alkylpyridoniumsalze vollständig ignoriert. Denn diese Chromoisomerie ist deshalb höchstwahrscheinlich als Valenzisomerie aufzufassen, weil die sich hieraus ergebenden Nebenvalenz-Formeln die Isomerieverhältnisse und das chemische Verhalten aller dieser ganz verschiedenen Körperklassen angehörenden Verbindungen einfach und einheitlich darzustellen, also bis zu einem gewissen Grade zu erklären vermögen. Die Salzbildung des Acetessigesters erscheint danach nur als ein Spezialfall dieser weitverbreiteten Phänomene. Deshalb kann ich über den letzten gegen mich gerichteten Ausspruch von Auwers (l. c. S. 3541), daß es »verfehlt ist, jede auffallende Einzelbeobachtung sofort gewaltsam zu erklären und eine ad hoc gebildete Idee dann als den gewünschten Beweis anzusehen«, hinweggehen.

Wenn Auwers am Schluß seiner Arbeit (l. c. S. 3542) die Bezeichnung Spektrochemie nur für die Refraktionsmethode reserviert wissen will, so ist dies sachlich nicht zu begründen. Denn beide optische Methoden ergänzen einander und führen trotz ihrer Verschiedenheit zu analogen Ergebnissen, so daß z. B. nach meinen Untersuchungen den Veränderungen und Abnormitäten der Refraktion bisher auch stets solche der Absorption entsprechen. Dies läßt sich bis ins einzelne verfolgen; so gerade an den Dialkyl-acetessigestern. Denn die oben von mir behandelte refraktometrische Abnormität zwischen Dimethyl- und Diäthyl-



Ester zeigt sich laut beistehender Tafel auch in ihrer Absorption: Die Kurven der beiden Homologen sind nicht, wie in normalen Fällen, einander parallel und fast identisch, sondern verlaufen getrennt und kreuzen sich sogar. Aber auch hier zeigt sich wieder die Überlegenheit der Absorptionsmethode. Denn da die im Äthoxy-crotonester fixierte Enolform im äußersten Ultraviolett mehrere hundert Mal so stark absorbiert (was in der Tafel nur wegen der logarithmischen Verkürzung des Netzes nicht zum Ausdruck kommt), so fällt die optische Verschiedenheit der Dialkylester bei Berechnung der optischen Konstanten und der Keto-Enol-Gleichgewichtes des Acetessigesters als Fehlerquelle weit weniger ins Gewicht, als bei der auch hier viel enger begrenzten refraktometrischen Methode.

Die beiden optischen Methoden gehören daher, trotz der Überlegenheit der Absorptionsmethode gegenüber Tautomerieproblemen und trotz dem Schlußwort von Auwers, »daß man sie nicht in einen Topf werfen darf«, doch zusammen.



#### 74. H. Simonis und O. Kirschten: Über dihalogenierte Indone.

(Eingegangen am 15. Februar 1912.)

Im Jahre 1898 hat C. Liebermann<sup>1)</sup> teils allein, teils in Gemeinschaft mit Schülern eine Reihe prächtiger Farbenreaktionen und Farbstoffe erhalten, indem er Malonsäureester, Acetessigester und ähnliche Verbindungen auf gebromte Chinone und Indone wirken ließ. Namentlich hat er in dieser Hinsicht auch das Dibrom-indon,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CBr} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CBr}$ , untersucht und festgestellt, daß die leichte Ersetzbarkeit des Bromatoms in solchen Verbindungen die

<sup>1)</sup> B. **31**, 2903 [1898]; **32**, 260, 916 [1899]; **33**, 566, 2418, 2425 [1900].