

127. K. Auwers:

Über die Absorptions- und die Refraktionsmethode.

(Eingegangen am 18. März 1912.)

Die beiden soeben ¹⁾ erschienenen Arbeiten von Hantzsch über das in der Überschrift genannte Thema veranlassen mich zu den folgenden Bemerkungen.

1. Hr. Hantzsch teilt in seiner ersten Arbeit mit, daß sich mit Hilfe der Absorptionsspektren äußerst geringe Unterschiede im Reinheitsgrad verschiedener Fraktionen von Terpen-Präparaten nachweisen lassen. Im Anschluß daran wirft Hr. Hantzsch (S. 558) mir vor, daß ich bei meinen spektrochemischen Untersuchungen über Terpene die Veränderungen, die diese Körper bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erleiden, mit Stillschweigen übergehe, und die sehr bekannte Zersetzlichkeit der Terpene nicht genügend berücksichtigt habe.

Aus den spektrochemischen Arbeiten von mir und meinen Mitarbeitern geht, glaube ich, zur Genüge hervor, daß wir uns stets nach Möglichkeit bemüht haben, reine Präparate zu gewinnen, und in allen erforderlichen Fällen auch die Destillation im Vakuum über Natrium mit oder ohne indifferenten Gastrom angewandt haben. Bei den Terpenen war dies nicht nötig, denn Hr. Hantzsch überschätzt die Zersetzlichkeit dieser Verbindungen. Durch mehrmalige Destillation unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck erhält man Präparate von gleichen Eigenschaften, die sich bei weiteren Destillationen nicht mehr verändern, soweit man dies mit den bisher gebräuchlichen Hilfsmitteln feststellen kann. Insbesondere stimmen die Dichten und Brechungsindices und demnach auch die spektrochemischen Konstanten der verschiedenen Präparate stets innerhalb der zulässigen Versuchsfehler, in der Regel sogar sehr gut, überein.

Daß die Kohlenwasserstoffe der Terpen-Reihe bei der gewöhnlichen Destillation nicht in merklicher Weise verändert werden, dürfte überdies schon daraus hervorgehen, daß der beste Kenner dieses Gebietes, Wallach, bei diesen Körpern fast ausschließlich diese Art der Destillation und nur in Ausnahmefällen die Vakuumdestillation anwendet.

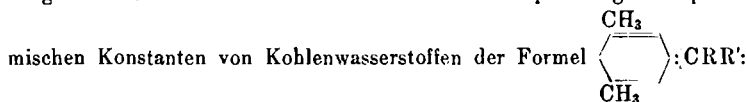
Das Gleiche beweisen noch weit schärfer die calorimetrischen Bestimmungen meines Kollegen W. A. Roth. Beispielsweise wichen die Verbrennungswärmen dreier Präparate (Limonen²⁾) die sämtlich in gewöhnlicher Weise destilliert worden waren, nur um 1—2 ‰ von einander ab, während bei partieller Oxydation oder Polymerisation schwankende und vor allem zu niedrige Werte gefunden worden wären.

Der erwähnte Vorwurf von Hrn. Hantzsch ist daher ungerechtfertigt.

Dagegen trifft seine Vermutung, daß die Refraktionsmethode viel unempfindlicher als die Absorptionsmethode sei, vollkommen zu. Dies hätte Hr. Hantzsch aber schon aus meinen früheren Arbeiten entnehmen können,

¹⁾ B. 45, 553, 559 [1912]. ²⁾ A. 385, 106 [1911].

in denen ich bei jeder passenden Gelegenheit betont habe, daß die spektrochemische Untersuchung niemals die absolute Reinheit eines Präparats verbürgen kann. So schrieb ich z. B. nach einer Besprechung der spektrochemischen Konstanten von Kohlenwasserstoffen der Formel



»Wie weit unsere Kohlenwasserstoffe einheitlich sind, bleibt, wie stets bei derartigen Substanzen, eine offene Frage, die sich mit unseren heutigen Hilfsmitteln nicht streng beantworten läßt¹⁾.«

Und kürzlich: »Freilich ist dabei, wie stets, die Einschränkung zu machen, daß etwa vorhandene geringe Mengen isomerer Stoffe spektrochemisch nicht erkannt werden können²⁾.«

2. Auf Grund der absorptiometrischen Untersuchung einiger Terpene sagt Hr. Hantzsch, daß die Absorptionsmethode gegenüber der Refraktionsmethode viele Vorzüge besitze. Angeführt werden als solche: größere Einfachheit und Anschaulichkeit, sowie größere Empfindlichkeit.

Was den ersten Punkt betrifft, so wird bei der Beurteilung, welche Methode einfacher ist, sehr der Umstand mitsprechen, auf welches Verfahren der Beobachter besser eingeübt ist. Die Bestimmung der Dichte und der vier Brechungsindices, sowie die Berechnung der Molrefraktion und -Dispersion aus diesen Daten, die durch das Roth-Eisenlohrsche Hilfsbuch außerordentlich erleichtert ist, erfordern im ganzen an Zeit je nach der Gewandtheit und Übung des Beobachters $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden, wenn, wie in der Regel, die Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden können, und man auf derartige Bestimmungen eingerichtet ist. Bei der anderen Methode muß das Absorptionsspektrum photographiert, die Platte entwickelt und schließlich eine genaue Zeichnung der Kurve angefertigt werden. Ich bezweifle daher, ob sich eine absorptiometrische Bestimmung in kürzerer Zeit erledigen läßt und einfacher ist. Jedenfalls dürfte dieser Punkt bei einem Vergleich beider Methoden keine wesentliche Rolle spielen.

Eine graphische Darstellung ist selbstredend im allgemeinen anschaulicher als eine Zahlenreihe. Ob aber im einzelnen Fall aus dem Vergleich einer Reihe, oft komplizierter, Kurven oder aus der Gegenüberstellung von Zahlen leichter und sicherer Schlüsse auf das Verhältnis der untersuchten Körper gezogen werden können, ist eine andere Frage, bei deren Beantwortung Übung und Gewohnheit wieder

¹⁾ B. 43, 3083 [1910].

²⁾ A. 387, 251 [1912]. — Diese Arbeit war Hr. Hantzsch bei Abfassung seiner Abhandlung noch nicht bekannt.

mitsprechen mögen. Auch auf diesen Punkt darf daher m. E. kein großes Gewicht gelegt werden.

Daß die Absorptionsmethode in den von Hrn. Hantzsch gegebenen Beispielen durch größere Empfindlichkeit ausgezeichnet ist, unterliegt keinem Zweifel. Indessen wäre noch zu ermitteln, wie weit dies allgemein zutrifft, wie weit im besonderen Homologe oder Isomere mit einer verschiedenen Stellung von Alkylen sich regelmäßig durch ihre Absorptionsspektren unterscheiden.

Noch wichtiger aber ist die Frage, wie weit in dieser größeren Empfindlichkeit der Methode ein unbedingter Vorzug zu erblicken ist. Mit Hilfe der weniger empfindlichen spektrochemischen Methode kann man bekanntlich die Zahl der Doppelbindungen in beliebigen Terpenderivaten ermitteln, vielfach endocyclische und semicyclische Doppelbindungen unterscheiden und in der Regel auch feststellen, ob in einem Molekül konjugierte Doppelbindungen irgendwelcher Art vorkommen oder nicht. Die wenigen Angaben, die bisher in dieser Beziehung über die Absorptionsmethode vorliegen, machen es wahrscheinlich, daß sie die Erkennung jener Konstitutionseigentümlichkeiten bei weitem nicht in gleicher Schärfe, wenn überhaupt, ermöglicht. Denn infolge des starken Einflusses sekundärer Konstitutionsfaktoren werden die Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren der einzelnen Körpergruppen verwischt, und an ihre Stelle treten allmähliche Übergänge. Tafel II der Hantzschschen Arbeit läßt dies besonders gut erkennen. Daraus folgt aber, daß die wichtige Aufgabe, die der Refraktometrie nach dem Urteil aller Terpenforscher bei den Konstitutionsbestimmungen auf diesem Gebiete zukommt, zum mindesten vorläufig von der Absorptionsmethode nicht übernommen, geschweige denn besser gelöst werden kann.

Als Beweis führe ich nochmals die von Hrn. Hantzsch bei seinen Ausführungen leider nicht berücksichtigte Tatsache an, daß Crymble, Stewart, Wright und Rea¹⁾ aus dem Absorptionsspektrum des gewöhnlichen Terpinens folgerten, daß ihm nicht die Formel I, sondern II:



zukomme, während die chemische wie die spektrochemische Forschung in gleich unzweideutiger Weise die erste Formel als richtig erwiesen haben.

Allerdings ist es denkbar, daß die Absorptionsmethode berufen sein könnte, auf dem Gebiete der Terpenchemie eine wertvolle

¹⁾ Soc. 99, 1262 [1911].

Ergänzung der spektrochemischen Untersuchung zu bilden und gerade dort helfend einzugreifen, wo diese versagt. Über die Verteilung von Alkylen im Molekül und über die gegenseitige Lage von Doppelbindungen, soweit es sich nicht um den Gegensatz: konjugiert oder nicht-konjugiert handelt, vermag die heutige Spektrochemie im allgemeinen nichts Sicheres auszusagen. Sollte es sich herausstellen, daß die Absorptionsmethode infolge ihrer größeren konstitutiven Empfindlichkeit hierzu imstande ist, so würde sie eine äußerst erwünschte Bereicherung unserer physikalisch-chemischen Hilfsmittel zur Konstitutionserforschung darstellen.

Ob Aussicht hierzu vorhanden ist, darüber läßt sich noch nichts sagen, denn dazu gehören erst ausgedehnte systematische Untersuchungen, die hoffentlich von einem der auf dem Gebiete des Ultravioletts tätigen Forscher in nicht zu ferner Zeit ausgeführt werden. So lange dies nicht geschehen ist, beschränkt sich die Bedeutung der Absorptionsmethode für die Chemie der Terpene darauf, daß sie allem Anschein nach in vielen Fällen das empfindlichste Mittel ist, um die Reinheit einer Substanz festzustellen, während sie über deren Konstitution ähnlich bestimmte Auskunft wie die Refraktometrie nicht zu geben vermag.

3. In der zweiten Arbeit beschäftigt sich Hr. Hantzsch mit der Kritik, die ich an seiner absorptiometrischen und refraktometrischen Untersuchung des Acetessigesters und dessen Derivate geübt habe¹⁾. Ich muß zu meinem Bedauern auf eine größere Anzahl von Punkten dieser Gegenkritik eingehen, da Hr. Hantzsch eine Reihe von Behauptungen aufstellt, die einer Berichtigung bedürfen.

Gleich im Anfang (S. 559) ist Hrn. Hantzsch ein Versehen — das im Laufe der Arbeit nochmals (S. 563) wiederkehrt — untergelaufen, durch das der Ausgangspunkt unserer Kontroverse gänzlich verschoben wird. Hr. Hantzsch schreibt: »Wesentlich ist nur, daß meine nach Auwers »verblüffend wirkenden« Schlußfolgerungen über die geringere Genauigkeit der Refraktionsmethode vollkommen zu Recht bestehen«, und bemerkt gleichzeitig tadelnd, daß ich ein bereits zweimal berichtigtes Versehen seines Mitarbeiters dazu benutzt habe, »gewisse, durch die Berichtigung erledigte, also gar nicht mehr bestehende Differenzen zwischen den Resultaten der beiden optischen Methoden ausführlich zu diskutieren«. In Wirklichkeit mußte ich jene ursprünglichen Differenzen besprechen, denn grade sie waren es, die Hrn. Hantzsch zu einem Vergleich der Absorptions- und der Refraktionsmethode und zu einer abfälligen Kritik der letzteren veranlaßten. Dieses ungünstige Urteil über die spektrochemische Methode wurde aber von Hrn. Hantzsch bei jenen Berichtigungen nicht zurückgenommen. Ich führe ferner aus meiner Arbeit folgende Sätze (S. 3525) an:

¹⁾ B. 44, 3525 [1911].

»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 . . . Jene Schlußfolgerung¹⁾ von Hantzsch mußte auf jeden, der den Inhalt der Arbeit genauer prüfte, verblüffend wirken. Einige Zahlen zum Beweis!«

Aus diesen Sätzen, in Verbindung mit den dann folgenden Beispielen, geht m. E. klar und deutlich hervor, daß ich nicht Hrn. Hantzschs Ansichten über die geringere Genauigkeit der refraktometrischen Methode »verblüffend« gefunden habe, sondern seinen Schluß hinsichtlich der »geringen Differenzen« in den Ergebnissen der beiden Methoden. Dies tue ich auch heute noch und erinnere daran, daß z. B. in Methylalkohol Brühl für den Acetessigester die der Ketoform entsprechende Molrefraktion gefunden hatte, während Hantzsch damals annahm, daß der Ester in diesem Medium zu 92% aus Enol bestehen sollte.

Wenn übrigens Hr. Hantzsch (S. 563) darin, daß nach seiner damaligen Auffassung der homogene Acetessigester »sehr stark enolisiert« sein sollte, während sich aus den refraktometrischen Bestimmungen höchstens 8–15% Enol berechnen, kein »entgegengesetztes Ergebnis« erblickt, so will ich über diese Ansicht nicht streiten, wenn ich sie auch nicht teilen kann.

4. Die von mir als falsch bezeichneten Zahlen werden von Hrn. Hantzsch aufrecht erhalten, denn sie sollen, wie in ausführlichen Darlegungen auseinandergesetzt wird, auf einer rationelleren Grundlage beruhen und tatsächlich richtiger sein als die von mir berechneten Werte. Damit sollen die von mir erhobenen Vorwürfe auf mich zurückfallen.

In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse umgekehrt, denn Hr. Hantzsch setzt sich bei seinen Berechnungen willkürlich über allgemein anerkannte Grundsätze der Spektrochemie hinweg und läßt sicher festgestellte Tatsachen außer acht.

Die Grundlage für die Ableitung von Atomrefraktionen bildet bekanntlich die von Landolt, Brühl und anderen Forschern an einem sehr umfangreichen Material festgestellte Regel, daß in beliebigen homologen Reihen die Molrefraktionen zweier auf einander folgender Glieder sich um einen konstanten Betrag unterscheiden, der somit das Refraktionsäquivalent der Gruppe CH_2 darstellt. Dieser Grundwert ist von sämtlichen Chemikern, die auf diesem Gebiet tätig waren, bei allen weiteren spektrochemischen Forschungen und Rechnungen als eine konstante Größe behandelt worden; nur hat sich selbstverständlich der absolute Wert dieser

¹⁾ Im Original nicht gesperrt.

Konstanten mit der wachsenden Genauigkeit der Beobachtungen usw. im Lauf der Zeiten etwas geändert, wie alle physikalischen oder chemischen Konstanten dies tun. Man hat dementsprechend, als es sich herausstellte, daß die Molrefraktion nicht lediglich eine additive, sondern in mindestens dem gleichen Maße eine konstitutive Größe ist, Abweichungen der gefundenen Molrefraktionen von den berechneten nicht auf eine Änderung des Refraktionswertes für CH_2 zurückgeführt, sondern stets in irgendwelchen Besonderheiten des Moleküls gesucht und meist auch gefunden, und so sind allmählich die verschiedenen spektrochemischen Regeln entstanden.

Hr. Hantzsch dreht die Sache gerade um, indem er in seiner letzten Arbeit (S. 560) sagt:

»Wenn man auf Unstimmigkeiten stößt, sind für Berechnungen innerhalb derselben Körperklasse die aus eindeutigen, nächstverwandten Stoffen sich ergebenden Zahlen« — als Refraktionsäquivalente für CH_2 — »zu verwenden«.

Mit dieser Annahme wechselnder Äquivalente für CH_2 setzt sich Hr. Hantzsch in Widerspruch mit dem Grundprinzip der Spektrochemie, und seine Rechnungen sind weder »nach Brühl«¹⁾ ausgeführt, noch prinzipiell richtiger.

Die Erklärung für die scheinbaren und wirklichen Schwierigkeiten, die Hr. Hantzsch ausführlich bespricht, liegt darin, daß Körper, die man ihren Formeln nach als homologe zu bezeichnen gewohnt ist, in ihrem chemischen oder physikalisch-chemischen Verhalten oder in beiden nicht selten ganz unerwartete und vorläufig unerklärliche Verschiedenheiten aufweisen. Besonders häufig findet man dies bei Dialkylderivaten, und gerade die Ester der Dimethyl- und Diäthyl-acetessigsäure sind typische Beispiele dafür. Hr. Hantzschs Meinung, daß seine Rechnungen richtiger seien, beruht aber auf dem Glauben, daß umgekehrt jene Substanzen »echte Homologe« und »nächstverwandte Stoffe« seien, und er erklärt die gebräuchlichen Refraktionsäquivalente für CH_2 in der Gruppe des Acetessigesters für unbrauchbar und unrichtig, weil sich bei ihrer Anwendung ergibt, daß der Dimethylester eine über die Theorie um etwa 0.3 erhöhte, der Diäthylester dagegen eine hinter der Theorie um etwa ebensoviel zurückbleibende Molrefraktion besitzt.

Das ist gewiß eine auffallende Tatsache, aber sie ist nicht auffallender als die andere Tatsache, daß sich der Dimethylester wesentlich leichter verseifen läßt als der Diäthylester, und sicher weniger auffallend als die weitere Tatsache, daß der Dimethylester durch

¹⁾ Ob die Deutung, die Hr. Hantzsch (S. 360 Anm.) dem Ausdruck »nach Brühl« gibt, »natürlich« ist, d. h. dem allgemeinen Brauch entspricht, unterlasse ich zu beurteilen.

wäßriges Ammoniak leicht und quantitativ in das zugehörige Amid verwandelt wird, während das Diäthylderivat bei der gleichen Behandlung völlig unverändert bleibt¹⁾).

Überdies hat Hr. Hantzsch selber einen weiteren interessanten Beweis dafür erbracht, daß die beiden Ester sich auch physikalisch nicht wie gewöhnliche Homologe verhalten. Er schreibt nämlich:

»Denn die oben von mir behandelte refraktometrische Abnormität zwischen Dimethyl- und Diäthyl-Ester zeigt sich 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.«

Mit diesen klaren Worten bestätigt Hr. Hantzsch, daß die refraktometrische Anomalie jener Verbindungen nichts mit der Art, wie man die Molrefraktionen berechnet, zu tun hat, sondern in dem Wesen dieser beiden Körper, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften so merkwürdige Verschiedenheiten aufweisen, begründet ist. Um so weniger ist es zu verstehen, daß Hr. Hantzsch trotz der von ihm selber erkannten Abnormität im Verhalten dieser Ester daran festhält, daß gerade sie in diesem Falle zur Ableitung der »richtigen« und »einzig brauchbaren« Refraktionswerte für CH_2 geeignet seien.

Es ist nach dem Gesagten überflüssig, auf die von Hrn. Hantzsch angestellten Berechnungen hier im Einzelnen einzugehen; nur sei auf den schroffen Widerspruch hingewiesen, der darin liegt, daß Hr. Hantzsch als Vorzug seiner Rechenweise hervorhebt, daß sie zu normalen refraktometrischen Beziehungen zwischen dem dimethyl-acetessigsäuren Methyl und dem diäthyl-acetessigsäuren Äthyl führen, während er umgekehrt selber durch die Absorptionsmethode die tatsächlich vorhandene refraktometrische Abnormität dieser Körper bestätigt. Auch daß die Abweichungen der von Hrn. Hantzsch mit seinen willkürlichen CH_2 -Werten berechneten Zahlen von den mit den normalen Werten erhaltenen nicht »von neuem die Unsicherheit des Fundaments der Refraktionsmethode bestätigen« (S. 562), braucht kaum erwähnt zu werden²⁾.

¹⁾ H. Meyer, M. 28, 1 [1907]. — Vergl. auch M. 27, 44 [1906]; B. 39, 198 [1906], sowie Analyse und Konstitutionsermittlung usw., 2. Aufl., S. 500 [1909].

²⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß auch bei anderen alkylierten Acetessigestern spektrochemische Eigentümlichkeiten beobachtet worden sind, doch ist das bisher vorliegende Material z. T. noch nicht genügend sicher. Daß auch in chemischer Beziehung diese Körper immer noch neue Probleme bieten, beweist die jüngste Veröffentlichung von Tafel (B. 45, 437 [1912]), in der eine ganz neue Hypothese über die Konsti-

5. Im Anschluß an die Erörterungen über die Berechnungsweise bemerkt Hr. Hantzsch, daß auch mir Widersprüche und Unrichtigkeiten bei meiner Kritik untergelaufen seien. In dem einzigen Beispiel, das Hr. Hantzsch dafür anführt, ist mir allerdings ein Versehen begegnet, denn ich habe am Schlusse des betreffenden Passus (S. 3527) statt »des Diäthyl-acetessigesters« »der Dialkyl-acetessigesters« geschrieben. Daß ich allein den ersteren meinte, ergibt sich aus dem Zusammenhang, da ich nur von der Diäthyl-Gruppe spreche und nur den Wert, der als Mittel aus den Beobachtungen am Diäthyl-acetessigesters abgeleitet ist, erörtere. Im übrigen gebe ich gern zu, daß es zweckmäßig gewesen wäre, wenn ich daneben auch auf das abweichende Verhalten des Dimethyl-Esters hingewiesen hätte¹⁾. Aber dann hätte ich mich ausführlicher über das Verhältnis der beiden Ester (vergl. oben) verbreiten müssen, und dies schien mir an jener Stelle nicht erforderlich, da ich im wesentlichen nur darauf hinweisen wollte, daß eine absolute Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie bei spektrochemischen Beobachtungen nicht zu erwarten sei. Übrigens habe ich beim Lesen jenes Abschnittes noch ein weiteres Versehen von mir entdeckt, das hiermit berichtet werde: auf Z. 17 von oben muß es statt »2>CH₂« »4>CH₂« heißen.

6. In seiner früheren Arbeit²⁾ berechnet Hr. Hantzsch die Mol-Refraktion und -Dispersion des Oxy-crotonsäureesters einmal aus den entsprechenden Größen des Äthoxy-crotonsäureesters, ein zweites Mal aus den Atomrefraktionen, weist auf die Verschiedenheit der beiden Zahlenreihen hin und fährt dann fort:

»Ferner sei auch auf eine andere³⁾, vorläufig nicht erklärliche Unstimmigkeit³⁾ aufmerksam gemacht«.

Daraus muß der Leser schließen, daß auch jene erste Differenz von Hrn. Hantzsch als eine Unstimmigkeit angesehen wird, zumal am Schluß des Abschnittes »die erwähnten Unstimmigkeiten« — andere werden nicht erwähnt — »auf die Inkonstanz der Refraktionsäquivalente im allgemeinen« zurückgeführt werden.

Auf meinen Hinweis (S. 3526), daß in dem angeführten Falle die verschiedenen Berechnungsweisen deswegen verschiedene Werte liefern, weil das eine Mal der exaltierende Einfluß der Konjugation zum Ausdruck komme, das andere Mal aber vernachlässigt werde, erklärt Hr. Hantzsch jetzt (S. 562,

tution des Acetessigesters und seiner Alkylderivate aufgestellt wird. Rein formal würde die Annahme, daß z. B. die dialkylierten Acetessigesters Gemische von Keto- und Oxyd-Formen seien, eine Erklärung für manche — nicht für alle — spektrochemische Beobachtungen an diesen Körpern bieten. Indessen kann dieser Frage erst näher getreten werden, wenn Hr. Tafel die beabsichtigte genauere Prüfung seiner Hypothese ausgeführt hat, was ihm hoffentlich bald vergönnt sein wird.

¹⁾ Eine besondere Untersuchung über das spektrochemische Verhalten von Dialkylverbindungen verschiedener Art habe ich schon vor längerer Zeit begonnen, doch ist sie wegen anderer Arbeiten noch nicht weit vorgeschritten.

²⁾ B. 43, 3065 [1910].

³⁾ Im Original nicht gesperrt.

Anm.), daß er dies gewußt und als Kenner spektrochemischer Gesetzmäßigkeiten jene Differenzen vorausgesehen habe. Dann ist aber nicht zu verstehen, warum Hr. Hantzsch diese Differenzen damals als eine Unstimmigkeit hingestellt hat; jedenfalls mußte seine Darstellung auf Leser, die mit diesen spektrochemischen Feinheiten nicht vertraut sind, irreführend wirken und unbegründete Zweifel an der Zuverlässigkeit der refraktometrischen Methode erwecken.

Bemerkt sei noch, daß Hr. Hantzsch in diesem Falle bei seinen Rechnungen die Brühl'schen Refraktionsäquivalente für CH_2 benutzt hat; er rechnet also in derselben Arbeit mit verschiedenen Werten, ohne dies irgendwie kenntlich zu machen.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß die Berechnung der Mol-Refraktion des Oxy-crotonsäureesters aus der des Äthoxycrotonsäureesters in der von Hrn. Hantzsch angewandten Form an und für sich unrichtig ist, weil beide Körper nicht im Verhältnis der Homologie zu einander stehen, und bei der gewählten Berechnungsweise der Unterschied der Refraktionsäquivalente von O' und O'' nicht berücksichtigt wird¹⁾.

7. Auch die Betrachtungen, die Hr. Hantzsch über die Unsicherheit der Ableitung von Refraktionsäquivalenten anstellt (S. 562), treffen nicht zu; namentlich werden hierbei nicht Stoffe ohne jeden Grund ausgeschaltet, wenn auch die Autoren der Kürze halber nicht immer die Gründe angegeben haben, die zur Ausschließung dieser oder jener Bestimmungsreihen geführt haben. In dem von Hrn. Hantzsch zitierten Beispiel hat Hr. Eisenlohr einige — nicht alle — Allylderivate deswegen bei der Berechnung ausgeschlossen, weil begründeter Verdacht bestand, daß die betreffenden Präparate nicht frei von Polymerisationsprodukten waren. Daß Allylderivate nicht etwa, wie Hr. Hantzsch zu folgern scheint, refraktometrische Anomalien aufweisen, geht aus Bestimmungen hervor, die Moosbrugger und ich kürzlich²⁾ veröffentlicht haben, denn bei sämtlichen, von uns untersuchten Allylverbindungen stimmten die gefundenen Mol-Refraktionen und -Dispersionen mit den in üblicher Weise berechneten sehr befriedigend überein.

8. Hr. Hantzsch schließt weiter (S. 563) aus der von Willstätter festgestellten Tatsache, daß daß Cyclooctatetraen trotz seiner konjugierten Doppelbindungen normales Brechungsvermögen besitzt, daß die von mir betonte »Zuverlässigkeit und Genauigkeit, mit der die Refraktionsmethode auch die Anwesenheit von Konjugationen usw. anzeigt«, tatsächlich gar nicht vorhanden sei. Hr. Hantzsch vergißt dabei, daß ich in meinen Arbeiten immer von neuem betont habe, daß man die Spektrochemie zur Konstitutionsbestimmung nur dann verwenden kann, »wenn alle Faktoren, die im Molekül einer bestimmten Verbindung deren optisches Verhalten beeinflussen können,

¹⁾ Ich habe dies erst beim erneuten Lesen der Hantzsch'schen Arbeit bemerkt.

²⁾ A. 387, 167 [1912].

bereits durch Untersuchung analog gebauter Substanzen ihrer Wirkung nach hinreichend bekannt geworden sind«; und daß »die Übertragung von Regeln, die sich bei einer Verbindungsgruppe ergeben haben, auf eine Klasse ganz anders gebauter Substanzen ohne vorhergehende experimentelle Prüfung nicht statthaft ist¹⁾. Und ebenso unzweideutig habe ich diesen Standpunkt am Schlusse (S. 3542) meiner von Hrn. Hantzsch kritisierten Arbeit zum Ausdruck gebracht. Ob das Cyclooctatetraen, dieser Körper von ganz neuem, ohne Analogie dastehendem Typus, refraktometrische Exaltationen aufweisen würde oder nicht, ließ sich ebensowenig im voraus beantworten, wie etwa die Frage, ob sich die Substanz in ihrem chemischen Verhalten den ungesättigten, hydroaromatischen Verbindungen oder den Benzolderivaten anschließen würde.

9. Ich hatte darauf hingewiesen (S. 3537 f.), daß Baly und Desch aus dem ultravioletten Spektrum des Äthyl-acetessigesters geschlossen hätten, diese Substanz sei in Alkohol als reines Keton vorhanden, während Hantzsch aus dem gleichen Spektrum folgere, daß ein Keto-Enol-Gemisch vorliege. Hr. Hantzsch bemerkt dazu (S. 565), daß diese »angeblich« bestehenden Differenzen in der Deutung der Resultate »der mangelnden Kenntnis des Sachverhalts von Auwers« zur Last fallen, denn Baly habe gar nicht aus dem Ultraviolettspektrum des Äthyl-acetessigesters »geschlossen«, daß dieser Ester in Alkohol als homogenes Keton gelöst sei, sondern er habe dies »willkürlich angenommen«, aber nicht mit Recht.

Baly und Desch haben aus ihren spektrochemischen Untersuchungen über tautomere Verbindungen u. a. den Schluß gezogen, daß weder reine Keto-, noch reine Enol-Formen einen Absorptionsstreifen im Ultraviolett haben, sondern nur Keto-Enol-Gemische. Sie fanden in dem Absorptionsspektrum jenes Esters »no trace of a band« und folgerten demgemäß: »These results pointed to the fact that the ethyl acetoacetate was entirely of the ketonic form«²⁾. Warum dies nach Hrn. Hantzsch kein »Schluß«, sondern eine »willkürliche Annahme« sein soll, vermag ich nicht einzusehen; auch verstehe ich nicht, warum die Differenzen in der Deutung der Resultate nur »angeblich« bestehen sollen.

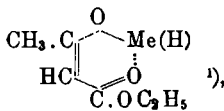
10. Ferner wirft mir Hr. Hantzsch vor (S. 565), den Tatbestand betreffend des Natracetessigesters unrichtig dargestellt zu haben.

Erstens habe ich erwähnt (S. 3538), daß zur Erklärung der selektiven Absorption im Ultraviolett Baly und Desch, Hantzsch und endlich Ley drei ganz verschiedene Hypothesen aufgestellt haben. An dieser Tatsache wird dadurch nichts geändert, daß Hr. Hantzsch erklärt, Balys Hypothese von der Isorrhöphesis definitiv widerlegt zu haben, und Leys Erklärung als nicht genügend bezeichnet. Zweitens sagte ich (S. 3530):

¹⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 121 [1911].

²⁾ Soc. 85, 1033 [1904].

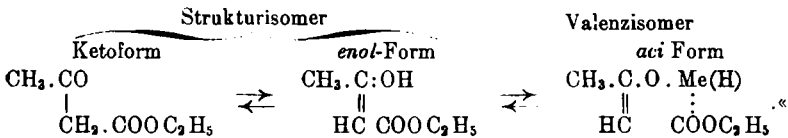
»Daß durch seine (Hrn. Hantzschs) Untersuchungen die Existenz einer *aci*-Form



nachgewiesen« sei, ist ein Irrtum von Hantzsch.«

Hr. Hantzsch erklärt diese Behauptung beruhe auf einem Irrtum von mir. Das ist sehr überraschend, denn die Zusammenfassung der Ergebnisse seiner absorptiometrischen Untersuchungen über den Acetessigester und dessen Derivate leitete Hr. Hantzsch mit folgendem Satz (S. 3054) ein:

»Durch diese Untersuchung sind also für den Acetessigester und seine Monosubstitutionsprodukte drei verschiedene Formen nachgewiesen worden, die durch zwei Gleichgewichte mit einander verbunden sind:



Dann wird, immer in gleich bestimmter und positiver Weise, erörtert, unter welchen Bedingungen diese drei Formen existenzfähig sind und ausdrücklich gesagt, daß »nur noch die Frage offen bleibt«, ob die *enol*-Form vielleicht als Gleichgewicht der beiden stereoisomeren Modifikationen auftrate.

Das alles ist m. E. so klar, daß ich dem nichts hinzuzufügen brauche.

11. Ich habe jene *aci*-Formen nicht als »Analoge« gewisser hydroaromatischer Verbindungen bezeichnet (S. 566), sondern gesagt (S. 3540), daß sie — aus leicht ersichtlichen Gründen — daran »erinnern« würden.

12. Auch habe ich nicht gesagt, daß die Spekulationen, die Hantzsch über die Natur des Acetessigesters angestellt hat, in der Luft schweben (S. 566), sondern diejenigen, die sich auf die Natur der Salze dieses Esters beziehen (S. 3540). Das ist, namentlich im vorliegenden Fall, ein sehr wesentlicher Unterschied.

13. Hr. Hantzsch erklärt (S. 566), »daß der konjugierte Acht-ring des Cyclooctatetraens refraktometrisch viel indifferentere ist als der Sechsring des Benzols«, und fährt fort: »Hierdurch wird sogar wahrscheinlich, daß die refraktometrische Exaltation in Sechsringen ihr Maximum erreicht.«

Wie Hr. Hantzsch zu diesen Behauptungen, kommt, ist völlig unverständlich. Vergleicht man nämlich die für Cyclooctatetraen und Benzol gefundenen Molrefraktionen (M_D) mit den Werten, die sich hierfür mit den alten oder den neuen Atomrefraktionen berechnen, so erhält man folgendes Bild:

) In meiner früheren Arbeit ist in der Formel ein Punkt zuviel.

| | Alt | Neu | | Alt | Neu |
|--|--------|--------|--|---------------------|---------------------|
| Ber. für C_6H_6 $\left[\frac{4}{3}\right]$ | 35.24 | 35.08 | Ber. für C_6H_6 $\left[\frac{3}{4}\right]$ | 26.43 | 26.31 |
| Gef. | 35.20 | 35.20 | Gef. | 26.14 ¹⁾ | 26.14 ¹⁾ |
| | - 0.04 | + 0.12 | | - 0.29 | - 0.17 |

Benzol weist also überhaupt keine Exaltation auf, sondern das Gegenteil; die beiden Kohlenwasserstoffe verhalten sich also in refraktometrischer Hinsicht gerade umgekehrt, als es nach Hrn. Hantzsch der Fall sein soll.

Im übrigen ist es bekannt, daß auch die Hydrobenzolderivate mit konjugierten endocyclischen Doppelbindungen im allgemeinen verhältnismäßig niedrige Exaltationen besitzen, was auch gegen die Hantzschsche Annahme spricht.

14. Der Schlußbemerkung von Hrn. Hantzsch (S. 566), daß mein Wunsch, die Bezeichnung »Spektrochemie« für die Refraktionsmethode zu reservieren, sachlich nicht zu begründen sei, stimme ich vollkommen zu, denn daß die Absorptionsmethode im weiteren Sinne des Wortes auch eine spektrochemische Methode ist, fällt mir nicht ein bestreiten zu wollen. Lediglich aus historischen Gründen erscheint es mir zweckmäßig, an der engeren Begrenzung des Begriffes Spektrochemie festzuhalten, da durch die Arbeiten von Brühl die Worte: Spektrochemie, spektrochemisches Verhalten, spektrochemische Methode, spektrochemische Konstitutionsbestimmung usw. eine ganz bestimmte Bedeutung erhalten haben, und diese sich allgemein eingebürgert hat. Eine nachträgliche Erweiterung des Begriffes könnte daher leicht zu Mißverständnissen führen. Doch ist dies, wie gesagt, lediglich eine Zweckmäßigkeitsfrage.

Auch stelle ich keineswegs in Abrede, daß die beiden Methoden theoretisch zusammengehören; nur aus praktischen Gründen bin ich dagegen, daß man beide »in einen Topf wirft«, i. h. daß man sie als gleichwertig ansieht und beispielsweise unterschiedslos von einer spektrochemischen Konstitutionsbestimmung redet, wenn man die eine oder die andere Methode angewendet hat. Denn daß die beiden Methoden, wie ich schrieb, in ihrem Wesen, ihrer experimentellen Begründung und ihrer Leistungsfähigkeit verschieden von einander sind, läßt sich nicht ernstlich bestreiten.

Bei meinen Untersuchungen über die Verwertbarkeit der Spektrochemie für die Zwecke der Konstitutionsermittlung bin ich von Anfang an bestrebt gewesen, die Grenzen der Methode offen und klar

¹⁾ Mittel der Einzelwerte von Brühl (26.13), Landolt und Jahn (26.15) und Perkin sen. (26.13). — B. 27, 1066 [1894]; Ph. Ch. 10, 303 [1892]; Soc. 77, 273 [1900].

zu kennzeichnen, und habe u. a. zu diesem Zweck zusammen mit Eisenlohr¹⁾ an einigen Beispielen absichtlich gezeigt — sehr gegen den Rat und Wunsch von Brühl, der davon eine Schädigung der Spektrochemie befürchtete —, daß bei unvollständiger Kenntnis der in Betracht kommenden Faktoren irrtümliche Schlüsse aus refraktometrischen Bestimmungen gezogen werden können. Aber wenn ich auf der einen Seite immer wieder betont habe, daß in zweifelhaften Fällen Vorsicht geboten sei, durfte ich auf der anderen Seite mit Recht darauf hinweisen, daß innerhalb zahlreicher Körpergruppen, namentlich durch die Arbeiten von Eisenlohr und mir, so charakteristische zahlenmäßige Beziehungen zwischen Konstitution und refraktometrischen Konstanten festgestellt worden sind, daß man sich hier auf völlig sicherem Boden befindet.

So weit ist die Absorptionsmethode noch nicht, denn die in Fülle vorhandenen interessanten Beobachtungen über das ultraviolette Spektrum der verschiedenen Körperklassen haben ausschließlich qualitativen Charakter, soweit es sich um die Abhängigkeit des Spektrums von der Konstitution handelt. Daß weitere Forschungen vielleicht in dieser Hinsicht Wandel schaffen werden und die Absorptionsmethode zu einer wertvollen Ergänzung der Refraktionsmethode machen können, bemerkte ich bereits im Eingang dieser Arbeit, doch bleibt die Erfüllung dieser Hoffnung einstweilen fraglich.

Was endlich die Brauchbarkeit der beiden Methoden zur Lösung von Tautomerie-Problemen, namentlich zur Ermittlung von Gleichgewichtsverhältnissen, betrifft, so habe ich bereits früher selber erklärt (S. 3541 f.), daß die Refraktionsmethode hier gegenüber anderen Methoden in der Regel, vor allem, wenn es sich um Lösungen handelt, erst in zweiter Linie in Frage kommen wird. Daß die Anwendung der Absorptionsmethode zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung von Keto-Enol-Gemischen an sich ein interessantes und dankenswertes Unternehmen darstellt, verkenne ich keineswegs; ob und wie weit dieses Verfahren aber den anderen überlegen ist, bleibt noch festzustellen, denn dazu muß die Methode erst an einer größeren Anzahl von Beispielen geprüft werden, damit man den Bereich ihrer Anwendbarkeit und vor allem den Grad ihrer Genauigkeit, der noch recht zweifelhaft erscheint²⁾, besser kennen

¹⁾ B. 43, 827 [1910].

²⁾ Vgl. Hantzsch, B. 44, 1773 f. [1911]: »Die für die drei Schwingungszahlen hiernach berechneten Einzelwerte weichen allerdings meist erheblich von einander ab. Diese Abweichungen beruhen natürlich auf Ungenauigkeiten

lernt. Man wird daher warten müssen, bis Hr. Hantzsch seine Untersuchungen auf weitere tautomere Verbindungen ausgedehnt hat, denn erst an der Hand eines genügend umfangreichen Materials wird sich ein sicheres Urteil über den Wert des Verfahrens an sich und im Vergleich zu den anderen Methoden gewinnen lassen.

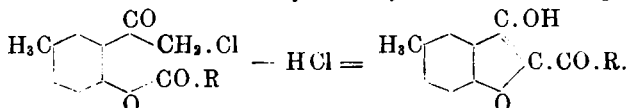
Im übrigen möchte ich zum Schluß die Hoffnung aussprechen, daß Hr. Hantzsch auf Grund einer vorurteilslosen, eingehenden Prüfung der spektrochemischen Methode und ihrer Leistungen zu dem günstigeren Urteil zurückkehren werde, das er früher über sie gehabt hat¹⁾, zumal an der Änderung seiner Meinung in letzter Linie nur ein unglücklicher Zufall Schuld trägt. Denn wenn Hrn. Hantzsch bei der ersten Bearbeitung seiner absorptiometrischen Versuche über den Acetessigester usw. nicht ein wesentliches Versehen untergelaufen wäre, er vielmehr sogleich die richtige Zusammensetzung der Keto-Enol-Gemische erkannt hätte, würde Hr. Hantzsch schwerlich Anlaß genommen haben, die Brauchbarkeit und Genauigkeit der spektrochemischen Methode in dem Maße anzuzweifeln und zu bestreiten, wie er es ohne Grund leider jetzt tut.

Greifswald. Chemisches Institut.

128. K. Auwers: Weiteres über die C-Acylderivate der 2-Oxy-cumarone.

(Eingegangen am 26. März 1912.)

Vor einiger Zeit²⁾ teilte ich mit, daß die Ester des *o*-Chlor-aceto-*p*-kresols bei der Behandlung mit Alkalicarbonaten Chlorwasserstoff abspalten und durch eine eigentümliche Atomverschiebung in Ketoderivate des 4-Methyl-2-oxy-cumarons übergehen:



Die im Folgenden beschriebenen Versuche hatten den Zweck, die angenommene Konstitution dieser Körper noch sicherer zu beweisen und ihren chemischen Charakter schärfer festzustellen.

der optischen Methode. . . . Danach sind natürlich auch die angeführten Mittelwerte nur Annäherungswerte.*

»Da er (der homogene Acetessigester) wegen der starken Absorption nur in sehr dünnen Schichten bis zu 0.02 mm photographirt werden konnte, . . . so ist die optische Methode in diesem Falle besonders ungenau und irreführend.«

¹⁾ Vgl. B. 43, 105 [1910].

²⁾ B. 43, 2192 [1910].