

Mitteilungen.

190. A. Hantzsch: Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Lichtabsorption gelöster Stoffe.

(Eingegangen am 29. Juni 1917.)

Diese wichtige Frage scheint nach den Ansichten von Fachge-nossen, die sich mit den Beziehungen zwischen optischen und chemi-schen Veränderungen experimentell, nicht systematisch befassen, immer noch nicht eindeutig beantwortet zu sein. So hat sich kürzlich W. Wislicenus¹⁾ anlässlich der Isolierung eines festen Additionspro-duktes von Phenylformylessigsäure-methylester mit Methylalkohol da-hin geäußert, »daß die Möglichkeit einer Addition von Alkohol die chemischen wie auch die physikalischen Methoden zur Bestimmung von Keto-Enol-Gleichgewichten unsicher macht«, was dann natürlich auch für die nicht isolierbaren Additionsprodukte von gelösten Stoffen mit Lösungsmitteln, die sogen. Solvate, und für die Bestimmung von Isomeriegleichgewichten nach optischen Methoden überhaupt gelten würde.

Für die Methode der Lichtabsorption sind derartige Zweifel, wie in Folgendem begründet werden soll, nicht berechtigt.

So darf zunächst darauf aufmerksam gemacht werden, daß zwei so außerordentlich verschiedene Methoden, wie die der Lichtabsorp-tion und die der Bromaddition gerade bei dem bestuntersuchten Keto-Enol, dem Acetessigester, recht gut übereinstimmende Resultate über die Lage des Gleichgewichts in verschiedenen Lösungsmitteln ergeben haben; denn darnach ist es doch mindestens sehr wahrscheinlich, daß derartige Additionsprodukte in diesem Falle die Genauigkeit der chemi-schen und der optischen Methode kaum wesentlich beeinflussen. Dies darf aber nach den sogleich folgenden Nachweisen für die Ab-sorptionsmethode auch bestimmt verallgemeinert werden und gilt ins-besondere auch dann, wenn, im Unterschiede zum Acetessigester und den meisten isomerisierbaren Verbindungen isolierbare feste Verbin-dungen des stark absorbierenden Stoffes mit optisch so gut wie in-differenten Lösungsmitteln (wie beim Phenylformylessigsäure-methyl-ester mit Methylalkohol) bestehen. Ein solcher allen Bedingungen dieses Nachweises genügender Stoff ist das Trinitro-triphenylcarbinol $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_3$. Es bildet nämlich mit fast allen üblichen Lö-sungsmitteln (ausgenommen Wasser) feste Additionsprodukte, und

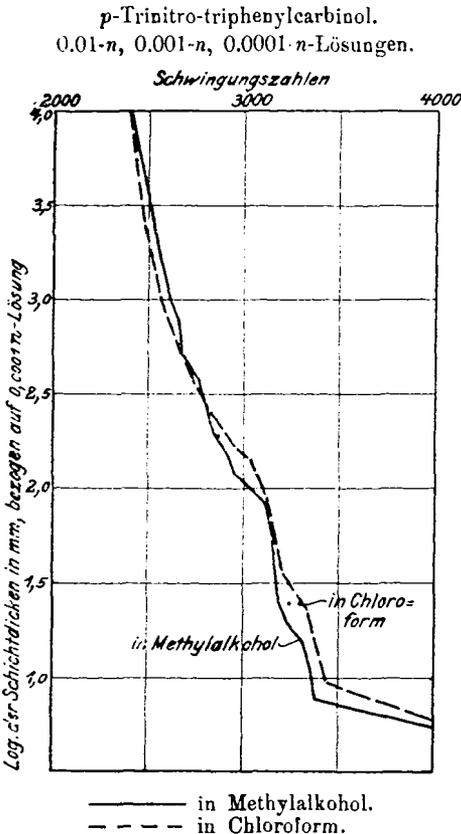
¹⁾ B. 50, 250 [1917].

zwar auch mit den beiden chemisch und optisch extremsten Medien, dem wasserähnlichen Methylalkohol und dem indifferenten Chloroform. Nach den meinem Assistenten Hrn. Dr. Franz Hein zu verdankenden Versuchen liefert das schwach gelbliche, bei 189° schmelzende Trinitro triphenylcarbinol beim Verdunsten der Methylalkohol-Lösung das feste Methylalkoholat, $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_3, \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$

Für $1\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Ber. 8.1. Gef. 8.0, 8.1,

und bildet auch eine Chloroform-Verbindung, $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_3, \text{CHCl}_3$, die allerdings so rasch an der Luft das Chloroform verliert, daß der Gewichtsverlust nur an großen Krystallen nach raschem Abpressen annähernd genau bestimmt werden konnte.

Für 1CHCl_3 . Ber. 30.3. Gef. 29.7.



Diese beiden festen Additionsprodukte, die natürlich auch in den Methylalkohol- und Chloroformlösungen bestehen, besitzen nun nach der beifolgenden Tafel fast innerhalb der Versuchsfehler identische Absorptionskurven. Obgleich also Methylalkohol in diesem Spektralgebiet nicht merklich, Chloroform aber in großen Schichtdicken merklich absorbiert, und obgleich ferner fast alle isomerisierbaren, bzw. Lösungsgleichgewichte bildenden Stoffe, z. B. Keto-Enole, Nitro- und Aci-Nitrokörper, Dioxyterephthalsäureester, Pyridoniumjodide usw. optisch und auch chemisch durch Methylalkohol sehr stark im entgegengesetzten Sinne verändert werden wie durch Chloroform, so sind doch die Methylalkohol- und die Chloroform-Verbindung des

nicht isomerisierbaren Trinitro-triphenylcarbinols optisch nicht wesentlich verschieden, womit also bewiesen ist, daß bloße Anlagerungen

optisch indifferenten Stoffe an ausgesprochen absorbierende Stoffe von unveränderlicher Konstitution wenigstens dann zu vernachlässigen sind, wenn gemäß dem Hauptzweck meiner Arbeiten, wesentliche konstitutive Änderungen mit Hilfe der Absorptionsmethode nachgewiesen oder genauer untersucht werden sollen.

Daß auch Wasser dann, wenn es nur als Lösungsmittel wirkt, bezw. ohne konstitutive Änderung hydratische Anlagerungsprodukte bildet, in diesen letzteren ebenfalls optisch indifferent ist, geht daraus hervor, daß, wie ich schon früher nachgewiesen habe, homogene Essigsäure¹⁾ mit ihren konzentrierten wäßrigen Lösungen optisch identisch ist, und daß dasselbe auch für Trichlor-essigsäure²⁾ in Ligroin und Wasser gilt. Darnach sind also derartige Hydrate von Fettsäuren einfache Anlagerungsprodukte $R.CO_2H \dots OH_2$ nach Art der Hydrate tertiärer Alkohole und schließlich auch der in Wasser-Alkohol-Gemischen vorhandenen Alkohol-Hydrate $C_nH_{2n+1}.OH \dots OH_2$, nicht aber sogen. Orthocarbonsäuren $R.C(OH)_3$, da sie als solche strukturell völlig gesättigte Verbindungen weit schwächer absorbieren mußten, wie es für die Orthoester $R.C(O C_2H_5)_3$ auch tatsächlich nachgewiesen worden ist.

Zur Charakteristik derartiger Additionsprodukte hat man davon auszugehen, daß bekanntlich viele Hydroxylverbindungen assoziiert und daß speziell homogene Carbonsäuren, wie flüssige Essigsäure, bimolekular sind; daß aber derartige Assoziationen, wie am deutlichsten aus der optischen Identität von Trichloressigsäure mit ihren sicher monomolekularen Ionen hervorgeht, keine merklichen optischen Veränderungen hervorbringen. Diese polymolekularen lockeren Verbindungen gleichartiger Moleküle, wie z. B. die dimolekulare Essigsäure $CH_3.CO_2H \dots HO_2C.CH_3$, kann man als homogene Assoziationen bezeichnen. Ihnen entsprechen nun vollständig die lockeren Vereinigungen zweier verschiedener Stoffe, z. B. Essigsäure-Hydrat, $CH_3.CO_2H \dots OH_2$, sowie die oben behandelten Alkohol- und Chloroform-Verbindungen des Trinitro-triphenylcarbinols $HO.C(C_6H_4.NO_2)_3 \dots HO.CH_3$ und $HO.C(C_6H_4.NO_2)_3 \dots CHCl_3$. Letztere können daher heterogene Assoziationen genannt werden; denn beiden Molekülverbindungen ist dieselbe charakteristische Eigentümlichkeit gemeinsam: Die optischen (und auch chemischen) Eigenschaften der optisch (und chemisch) wirksamen Komponente, also z. B. des Trinitro-triphenylcarbinols und der Carbonsäuren, werden trotz Veränderung des Molekulargewichts durch Vereinigung mit sich selbst (in den homogenen Assoziationen), aber auch mit optisch indifferenten Stoffen (in den heterogenen Assoziationen) optisch und chemisch nicht merklich verändert.

¹⁾ B. 46, 3570 [1913]. ²⁾ Ph. Ch. 86, 624 [1914].

Heterogene Assoziationen werden natürlich in den Lösungen solcher absorbierender Stoffe in indifferenten Stoffen dann sicher vorhanden sein, wenn feste Assoziationsprodukte bekannt sind und die Temperatur der Lösungen nicht deren Verwitterungstemperatur überschreitet. Sie werden aber im allgemeinen auch dann in Lösung existieren, wenn sie (was weit häufiger der Fall ist) im festen Zustand nicht isoliert werden können, und werden alsdann zu »Solvaten«, die sich als solche ebenfalls nur durch ganz unwesentliche Veränderungen der Absorption je nach der Natur der Lösungsmittel zu erkennen geben.

Dieselben Charakteristika der heterogenen Assoziationen gelten auch für das sichtbare Spektralgebiet gemäß dem von mir vielfach hervorgehobenen Befund, daß die Farbe eines farbigen Stoffs durch bloße Addition eines farblosen Stoffs oder Lösungsmittels nicht merklich geändert wird. So habe ich als Ergebnis meiner Untersuchungen über Chromoisomere wiederholt betont: die polychromen Violurate und verwandte Oximidoketonsalze, die gelben und roten Salze aus Oxyazobenzolen, Dioxyterephthalsäure-estern, Succinylobernsteinester, die braunen und grünen Acridoniumsulfite u. a. m. behalten ihre Farbe durch Addition der verschiedensten farblosen Lösungsmittel (Wasser, Alkohole, Chloroform, Benzol usw.) im festen Zustande unverändert bei, solange sie sich nicht unter dem Einflusse dieser Lösungsmittel in andersfarbige Chromoisomere umlagern.

Daß durch Anlagerung optisch durchlässiger Lösungsmittel an stark lichtabsorbierende Stoffe die Absorption im ultravioletten und sichtbaren Spektralgebiet nicht völlig unverändert bleibt, da ja heterogene Assoziationen ebenso wie homogene durch chemische Affinitäten zusammengehalten werden, ist wohl selbstverständlich; aber ebenso entspricht es der sehr geringen Affinität, die bei der Bildung und dem Zerfall dieser Additionsprodukte ins Spiel kommt, daß die dadurch hervorgerufenen optischen Änderungen auch sehr gering sind. So bleibt, wie obige Tafel zeigt, aber auch in meinen früheren Arbeiten für zahlreiche andere konstitutiv unveränderliche Stoffe nachgewiesen worden ist, der Typus der Absorption, oder graphisch veranschaulicht, die Form der Absorptionskurven bis auf unwesentliche Abweichungen erhalten; letztere sind also der optische Ausdruck der durch das angelagerte Medium bewirkten geringen chemischen Änderungen, die aber gegenüber den stets wesentlichen, durch konstitutive Änderungen bewirkten optischen Änderungen eben wegen ihrer geringfügigkeit dann zu vernachlässigen sind, wenn es sich um den optischen Nachweis konstitutiver Veränderungen handelt. Hiernach darf man also schließen: wenn ein stark absorbierender bzw. farbiger Stoff in

verschiedenen optisch durchlässigen Medien seine Absorption zwar prinzipiell beibehält, aber in den verschiedenen Lösungen sehr schwach graduell verändert, so bedeutet dies das Vorhandensein von heterogenen Assoziationen oder von sogen. Solvaten zwischen gelöstem und lösendem Stoff, und zwar auch dann, wenn (was meist der Fall ist) diese lockeren Molekularverbindungen im festen Zustande nicht bekannt oder nicht isoliert worden sind. Diese geringen optischen Verschiedenheiten in verschiedenen Lösungen haben sich ja auch für viele farbige Stoffe mit Hilfe der nur für das sichtbare Spektralgebiet anwendbaren, viel empfindlicheren Extinktionsmethode auch zahlenmäßig dadurch ausdrücken lassen, daß nach meinen Untersuchungen farbige Stoffe, z. B. Azobenzol und Chinon, in fast allen Medien etwas verschiedene Extinktionskoeffizienten besitzen, obgleich sie die typische Form ihrer spezifischen Absorptionskurven in allen Medien beibehalten.

Streng genommen wird dies fast für alle Stoffe und alle Lösungsmittel gelten, da es absolut gesättigte Stoffe kaum geben dürfte. So werden auch die koordinativ gesättigten Komplexe z. B. von der Form MeR_6 doch wohl häufig, je nach ihrer Natur, noch Lösungsmittel, vielleicht in dritter Sphäre addieren und sich alsdann auch noch optisch etwas verändern können. Auf derartige Veränderungen dürften z. B. die von mir nachgewiesenen geringen Verschiebungen der Absorptionskurven von Chlorplatinssäure und gewissen komplexen Kobaltsalzen in verschiedenen Lösungsmitteln zurückzuführen sein¹⁾, die sich von Metallen mit ausgesprochener Komplexbildung ableiten und z. T., wie viele Platinsalze, diese Komplikation schon durch komplizierte Zusammensetzung zu erkennen geben. Nur die gesättigten Kohlenwasserstoffe kommen dem Zustande absoluter Sättigung sehr nahe, und wie sie keine festen Additionsprodukte bilden, so werden sie auch mit den gewöhnlichen chemischen Stoffen keine Solvate bilden, sondern sie als bloße Verdünnungsmittel unverändert lösen. Dem entspricht es z. B., daß homogene Essigsäure zwar durch fast alle anderen Medien auf eine in der folgenden Arbeit erörterte Weise optisch verändert wird, aber mit ihrer Lösung in Petroläther optisch identisch bleibt.

Gegenüber diesen sehr geringen graduellen Veränderungen der Absorption konstitutiv unveränderlicher Stoffe durch Lösungsmittel ist um so schärfer zu betonen:

Wenn durch nicht absorbierende Lösungsmittel die Lichtabsorption stark absorbierender Stoffe prinzipiell verändert wird, so beruht

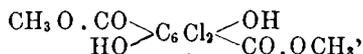
¹⁾ Ph. Ch. 72, 362.

diese wesentliche optische Änderung auf einer wesentlichen konstitutiven Änderung: Acetessigester und verwandte Keto-Enole, Nitro- und Acinitrokörper, die farblosen und gelben Dioxyterephthalsäureester, die polychromen Violurate und verwandte Oximidoketonsalze, die farblosen und gelben Pyridoniumjodide, die gelben, braunen und grünen Acridoniumsulfite usw. werden durch den Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel in verschiedener Weise konstitutiv verändert, also isomerisiert. Diese Wirkung ist aber keine katalytische, sondern wieder eine chemische und dadurch bedingt, daß sich die Stabilitätsverhältnisse zwischen stabilen und *meta*-stabilen Isomeren im festen oder gelösten Zustand durch Addition verschiedener Lösungsmittel verändern und in extremen Fällen sogar umkehren können. Am deutlichsten läßt sich dies für den festen Zustand bei vielen Chromoisomeren direkt durch Augenwahrnehmung bestätigen; um von den zahlreichen Beispielen aus meinen früheren Arbeiten abzusehen, so sei nur das neueste, besonders einleuchtende angeführt: es bestehen drei farbverschiedene, also chromoisomere Methyl-phenyl-acridoniumsulfite¹⁾, und zwar außer der gelben Reihe eine braune und eine grüne Reihe, sowohl im homogenen Zustand als auch in Form zweier (brauner und grüner) Alkoholate und Pentachloräthan-Verbindungen, wodurch also bestätigt wird, daß die Farbe und somit auch die Konstitution durch Addition selbst zweier so verschiedener Lösungsmittel wie Alkohol und Pentachloräthan nicht verändert wird; es bestand aber, bisher wenigstens, nur eine braune feste Chloroformverbindung; man konnte darnach also die anscheinend direkte Farbveränderung, die die grünen Salze durch Chloroformaddition erfahren, doch nur als eine indirekte deuten und auf eine Isomerisation zurückführen: Die grünen Salze bilden zunächst auch eine grüne Chloroformverbindung, die auch in der zunächst grünen Chloroformlösung als Solvat gelöst ist, aber sehr rasch spontan die braune Chloroformverbindung abscheidet²⁾; berücksichtigt man ferner, daß das dem Chloroform chemisch sehr ähnliche Pentachloräthan eine aus der Lösung direkt abscheidbare grüne Pentachloräthan-Verbindung erzeugt, so wird hierdurch zugleich bestätigt, daß die Stabilitätsverhältnisse so labiler Isomere, wie es die meisten Chromoisomere, aber auch viele andere tautomere Stoffe (z. B. gewisse Keto-Enole) sind, schon durch Addition chemisch sehr ähnlicher indifferenten Stoffe entgegengesetzt verschoben werden können. So wird ganz analog das im festen Zustand stabile

¹⁾ B. 50, 1204 [1917].

²⁾ Inzwischen ist auch die isomere feste grüne Chloroformverbindung isoliert und damit die Richtigkeit dieser Betrachtungen erwiesen worden (B. 50, 1209 [1917]).

farblose, in Wasser und Alkohol auch farblos gelöste Methylpyridoniumjodid durch Chloroform gelb gelöst und dadurch in das ganz anders absorbierende, im festen Zustand labile (aber eben als Chloroform-Solvat stabile) chromoisomere Jodid verwandelt. So wird der farblose echte Dichlor-dioxy-terephthalsäure-methylester,



dessen Äthylester auch ein farbloses festes Alkoholat bildet, ebenfalls durch Chloroform gelb gelöst und darin in das ebenfalls in festem Zustande erhärtliche gelbe chinoide Isomere:



umgelagert; natürlich wieder mit Hilfe eines Chloroform-Solvats, obgleich es hier noch nicht (wie bei den Acridoniumsulfiten) isoliert werden konnte. So gilt dasselbe schließlich auch für die Wirkung der Lösungsmittel auf Keto-Enole: Auch hier ist die beim Acetessigestere außerordentlich starke Verschiebung des Keto-Enol-Gleichgewichts je nach der Natur der Lösungsmittel durch die verschieden starke Verschiebung der Stabilität der verschiedenen Solvate bedingt: So wird der an sich und in Petroläther stabilere Enol-Acetessigestere in Wasser und Alkoholen *meta*-stabile Hydrate und Alkoholate bilden, die sich deshalb in Wasser fast vollständig und in Alkohol weitgehend zu den stabileren Hydraten bzw. Alkoholaten des Keto-Acetessigesters umlagern; und wenn auch Solvate des Acetessigesters im festen Zustand noch nicht isoliert worden sind, so ist gerade durch das eingangs erwähnte Methylalkoholat des Phenylformyllessigsäuremethylesters deren Existenz auch bei den Keto-Enol-Isomeren angezeigt.

So ist auch die Tatsache, daß sich homogene Assoziationen, z. B. von Carbonsäuren, nach Nernst mit Hilfe des Verteilungssatzes nachweisen ließen, chemisch dadurch zu erklären, daß in Lösungsmitteln, die chemisch gegenüber dem gelösten Stoff sehr indifferent sind, die homogenen Assoziationen, z. B. die dimolekularen Säuren in Petroläther oder Benzol, weitgehend bestehen bleiben, aber in weniger indifferenten Medien, wie Wasser und Äther, durch Bildung heterogener Assoziationen, z. B. von Essigsäure-Hydrat, weitgehend gespalten werden.

Nur zur Vermeidung von Mißverständnissen sei schließlich noch hinzugefügt, daß die eben behandelte indirekte, vermittels der Solvate umlagernde Wirkung von Lösungsmitteln auf isomerisierbare Stoffe natürlich scharf zu sondern ist von den direkten chemischen Reaktionen zwischen den sich lösenden Stoffen mit den lösenden Stoffen unter Bildung neuer Stoffe. Denn in all diesen zahlreichen Fällen

spielen die lösenden Stoffe nur noch scheinbar die Rolle von Lösungsmitteln. Als solche »Pseudo-Lösungsmittel« werden sich gesättigte Verbindungen, wie Paraffine, Chloroform usw., wohl niemals verhalten; umso öfter gilt dies aber von ungesättigten Sauerstoffverbindungen, vor allem vom Wasser und den Alkoholen; gleichviel ob es sich hierbei um Anlagerung von Wasser an farbige, anorganische Salze unter koordinativer Änderung von Komplexen oder um Einlagerung von Wasser z. B. in ungesättigte, stark absorbierende Carbonylverbindungen, wie Chloral oder Alloxan, handelt, wobei unter totaler Veränderung der Absorption wahre gesättigte, schwach absorbierende Di-oxyverbindungen gebildet werden: $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > CO + H_2O \rightarrow \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C(OH)_2$.

Aber auch gegen Wasser und Alkohol anscheinend viel indifferentere Stoffe werden dann, wenn sich deren Absorption in diesen Lösungsmitteln wesentlich verändert, wie z. B. die des Jods, unter Betätigung von Nebervalenzen wahre Hydrate oder Alkoholate, also nicht bloße Solvate bilden, und zwar auch dann, wenn sie sich, wie beim Jod, bisher noch nicht isolieren ließen. Denn daß aus der Nichtexistenz in festem Zustande die Nichtexistenz solcher Hydrate oder Alkoholate in den betr. Lösungsmitteln nicht gefolgert werden darf, geht z. B. daraus hervor, daß Jod-Additionsprodukte mit Glycerin, Dimethylpyron usw. von mir indirekt nachgewiesen¹⁾ und solche von hochmolekularen Verbindungen von der Form $R-OC_2H_5$, z. B. von Diäthoxydinaphthostilben¹⁾ sogar isoliert worden sind. So ist auch z. B. Calciumnitrat in wäßriger Lösung zweifellos, wie Calciumchlorid, als Hexaquoosalz, $Ca(OH_2)_6(NO_3)_2$, gelöst, obgleich es im festen Zustande nur als Tetraquoosalz, $Ca(OH_2)_4(NO_3)_2$, bekannt ist.

In derartigen Fällen verhalten sich also diese sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten nicht mehr, wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe unter allen Umständen, als wahre Lösungsmittel, sondern als ungesättigte Stoffe, die sich mit dem gelösten Stoff (durch Nebervalenzen) chemisch verbinden.

Hiernach gibt es also zwei prinzipiell scharf zu sondernde Wirkungen lösender Stoffe auf gelöste Stoffe:

Erstens: Chemisch wesentliche Wirkungen unter Änderung der Konstitution, und zwar nicht nur durch Veränderung der Struktur unter Veränderung von Hauptvalenz-Bindungen, sondern auch durch Veränderung von Komplexen durch Betätigung von Nebervalenz-Bindungen. Diese wesentlichen chemischen Veränderungen äußern sich optisch durch wesentliche Veränderungen der Lichtabsorption.

¹⁾ Ph. Ch. 38, 705; A. 349, 1 [1906].

Zweitens: Chemisch unwesentliche Wirkungen durch lockere Vereinigung der Lösungsmittel mit den gelösten Stoffen zu Solvaten oder heterogenen Assoziationsprodukten durch Betätigung geringer Restaffinitäten beider Stoffe, die ebenso wenig wie die homogenen Assoziationsprodukte durch bestimmte Formeln dargestellt werden können. Derartige Assoziationen werden vom Sättigungsgrade beider Stoffe abhängen und in den gesättigsten Lösungsmitteln, den Grenzkohlenwasserstoffen, praktisch wohl überhaupt nicht vorhanden sein. Solche Assoziationen äußern sich optisch nur durch sehr geringe, unwesentliche Veränderungen der Lichtabsorption, die in ganz gesättigten Lösungsmitteln praktisch zur optischen Konstanz wird.

Lösungsmittel sind danach chemisch zu definieren als Flüssigkeiten, die mit gelösten Stoffen entweder gar keine nachweisbaren Solvate oder nur unter unwesentlicher optischer und chemischer Veränderung heterogene Assoziationsprodukte bilden, die aber isomerisierbare oder tautomere Stoffe dadurch anscheinend optisch und chemisch wesentlich verändern können, daß sie die Stabilitätsverhältnisse zwischen stabilen und *meta*-stabilen Isomeren durch Veränderung der Stabilität ihrer Solvate verschieben und alsdann indirekt optisch und chemisch sehr bedeutende Verschiebungen von Lösungsgleichgewichten, ja in festem Zustande sogar die Stabilisierung an sich labiler Isomeren bewirken können.

Diese Definition bleibt natürlich auch dann bestehen, wenn manche Flüssigkeiten auf gelöste Stoffe z. T. als Lösungsmittel, z. T. aber auch chemisch wirken, also zu Gleichgewichten zwischen Solvaten und chemischen Verbindungen führen, wie dies z. B. für Wasser gegenüber Aceton nach einer demnächst zu publizierenden Arbeit von Prof. K. Schaefer gelten wird, da in wäßriger Lösung das Aceton zwar ganz überwiegend als Solvat, in sehr geringer Konzentration aber auch als Dioxyverbindung, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_3$, gelöst ist, oder wenn nach W. Dieckmann¹⁾ Oxalessigester in Alkohol außer als Solvat noch als wirkliche chemische Verbindung $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ gelöst und Ähnliches auch nach W. Wislicenus Privatmitteilung auch für den Phenylformylessigester in Betracht zu ziehen ist.

Daß es sich bei den indirekten, umlagernden Wirkungen von Lösungsmitteln auf isomerisierbare Stoffe nicht nur um strukturelle oder sterische, sondern auch noch um feinere Atomverschiebungen handeln kann, wird in der unmittelbar anschließenden Arbeit nachgewiesen werden.

¹⁾ B. 49, 2217 [1916].