

für die im freien Zustande nicht existierende, blauviolette, wahre Violursäure gilt, die nur in der wäßrigen Violursäurelösung in kleinen Mengen als farbiges Ion besteht. Die wahre Violursäure würde somit, was schon einmal¹⁾ gegen eine abweichende Ansicht H. Eulers²⁾ ausgeführt wurde, wohl tatsächlich eine der stärksten organischen Säuren sein, wenn sie sich nicht spontan weitgehend zu der sehr schwachen farblosen Pseudoviolursäure isomerisierte.

Schließlich noch ein Wort über Pilotys Auffassung des Alloxans als ein Chinon. Da Chinone farbig sind und durch ein selektives Absorptionsspektrum charakterisiert werden, Alloxan aber farblos ist und nach Hartley³⁾ nur allgemeine Absorption zeigt, so liegt meines Erachtens kein genügender Grund vor, das freie Alloxan zu den Chinoniden zu zählen. Hierdurch werden aber natürlich die übrigen Schlüsse Pilotys über die chinoide Natur zahlreicher Alloxan-Derivate keineswegs alteriert.

7. A. Hantzsch und K. Meisenburg: Über die Molrefraktionen isomerisierbarer und ungesättigter Säuren, sowie ihrer Salze.

(Eingegangen am 3. Dezember 1909.)

Nach der optischen Untersuchung einiger Oximidocyanverbindungen durch P. Th. Müller⁴⁾, sowie des Acetessigesters, Camphocarbonsäureesters und verwandter enolisierbarer Ketone durch J. W. Brühl⁵⁾ besitzen deren Salze abnorm große Molrefraktionen, was nach diesen Forschern als das Zeichen einer intramolekularen Umlagerung, also z. B. einer Enolisierung der Ketone bei der Salzbildung, anzusehen ist.

Im Anschluß an die zahlreichen, von dem einen von uns ausgeführten Arbeiten über Nitroparaffine, Nitrophenole, Aldehydphenole (Oxybenzaldehyde) und deren Salze haben wir auch die Molrefraktionen dieser Stoffe und ihre Veränderung bei der Salzbildung mit Einschluß des Oxyazobenzols untersucht. Hierbei sollten auch die bekannten, für die Erforschung von Umlagerungen wichtigen Reihen:

1. nicht isomerisierbare Alkyl- und Acylverbindung,
2. isomerisierbare (oder partiell isomerisierte) Wasserstoffverbindung,
3. isomerisierbare (oder total isomerisierte) Alkaliverbindung,

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2107 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 2268 [1906].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **87**, 1796 [1905].

⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] **27**, 1015 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte **37**, 3943 [1904] und **38**, 220 [1905].

verglichen und dadurch festgestellt werden, ob dem Auftreten oder der Veränderung der Körperfarbe bei der Salzbildung eine analoge Veränderung der Molrefraktion entspricht.

1. Nitro-paraffine und *aci*-Nitrosalze.

Nitromethan-Salze konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Methyl- und Äthylalkohol, außerdem aber auch wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht untersucht werden. Die Natriumsalze des Nitroäthans und Nitropentans sind ebenfalls zu schwer löslich; doch konnten hier wenigstens die Molrefraktionen an den leichter löslichen Kaliumsalzen gemessen werden.

Nitro-äthan, Mol.-Gew. = 75			(Mol.-Refr.) _D ber. 16.98				
In Äthylalkohol			In äthylalkoholischem Kaliumäthylat				
Konz. in %	6.46	11.30	12.83	7.12	7.08	9.29	9.13
(Mol.-Refr.) _D	16.84	16.81	17.72	17.84	17.90	17.91	17.87
Mittel	16.83		17.85				

Nitro-pentan, Mol.-Gew. = 117			(Mol.-Refr.) _D ber. 30.72				
In Äthylalkohol			In äthylalkoholischem Kaliumäthylat				
Konz. in %	7.44		9.57	9.21	6.58	6.49	
(Mol.-Refr.) _D	30.67		32.08	32.17	32.18	32.17	
Mittel	30.67		32.15				

Hieraus ergibt sich:

	Nitroäthan	Nitropentan
In K-Äthylat	17.85	32.15
In Alkohol	16.83	30.57
Differenz	+ 1.02	+ 1.48

Diese Messungen zeigen zunächst, daß die Differenz der Molrefraktionen zwischen Nitropentan (30.67) und Nitroäthan (16.83) normal ist; sie beträgt 13.83, während sie sich berechnet zu $3 \times 4.6 = 13.80$; sie bestätigen auch den Satz von Brühl, daß bei aliphatischen Verbindungen ein Einfluß der Lösungsmittel auf die Molrefraktion praktisch nicht vorhanden ist. Da aber die Nitroparaffine in alkalischer Lösung, also in Salzform, erheblich größere Molrefraktion besitzen (was nach Le Blanc¹⁾ für echte, konstitutiv unveränderliche Säuren nicht gilt), so wird durch die Molrefraktion bestätigt, daß sich Ni-

¹⁾ Ztschr. für physik. Chem. 19, 262 [1896].

troparaffine bei der Salzbildung konstitutiv verändern, d. i. in *aci*-Nitrosalze übergehen.

2. Nitro-phenole, ihre Salze und Äther.

Nach unseren früheren Bestimmungen¹⁾ schwanken die Molrefractionen von Nitrophenolen und Nitransolen bisweilen merklich je nach der Natur der Lösungsmittel und erfahren namentlich in Alkohol gewisse Exaltationen. Nitrophenolsalze konnten mit den freien Nitrophenolen nur in Alkohollösung verglichen werden, da kein anderes gemeinsames Lösungsmittel vorhanden ist.

Den Messungen der Nitrophenole gingen die zweier Halogenphenole und ihrer Salze voraus.

	<i>p</i> -Bromphenol Mol.-Gew. = 173		<i>p</i> -Chlorphenol Mol.-Gew. = 128	
	Konz.	(Mol.-Refr.) _D	Konz.	(Mol.-Refr.) _D
In Äthylalkohol	6.75	36.80	13.58	34.46
» »	7.22	36.54	17.31	33.38
In äthylalkohol. Natriumäthylat	8.05	37.72	17.43	34.26
» » »	11.03	37.34	17.81	34.16
» » »	13.95	37.33	11.94	34.34
» » »	13.96	37.39	11.91	34.35
Mittel		37.45		34.28

Hieraus ergibt sich:

	<i>p</i> -Bromphenol	<i>p</i> -Chlorphenol
In äthylalkoholischem Natriumäthylat	37.45	34.28
In Äthylalkohol	36.67	33.42
	0.78	0.86

Die Fehlergrenze für *p*-Bromphenol ist 0.47, die für *p*-Chlorphenol 0.36; erstere wird daher um 0.31, letztere um 0.50 überschritten. Diese kleinen Abweichungen könnten entweder auf einen verschiedenen Einfluß des Lösungsmittels oder auch auf das Vorhandensein gewisser Mengen der Ketoformen in den Phenollösungen zurückgeführt werden; sie sind aber gegenüber den folgenden, sehr großen analogen Differenzen bei Nitrophenolen geradezu zu vernachlässigen.

Da alle Nitrophenolsalze farbig sind, haben wir die Messungen, um den Einfluß der Absorption möglichst auszuschalten, außer mit Natriumlicht auch mit der roten Wasserstofflinie vorgenommen. Die berechnete Molrefraktion (Mol-Refr.)_D für Nitrophenole ist 34.20.

¹⁾ Diese Berichte 40, 1566 [1907].

p-Nitrophenol-Derivate.

Wie die Vergleiche zwischen *p*-Nitranisol und *p*-Nitrophenol in den verschiedensten Medien zeigen, entsprechen die Differenzen überall fast genau dem für eine CH₃-Gruppe berechneten Durchschnittswerte von 4.6.

(Mol.-Refr.) _D	In Isobutylbutyrat	In Aceton	In Methylalkohol
<i>p</i> -Nitranisol	41.48	42.34	42.57
<i>p</i> -Nitrophenol	36.99	37.84	38.04
Differenz	4.49	4.45	4.53

p-Nitrophenol ist also in diesen Medien praktisch fast vollkommen als echtes (also nicht als *aci*-) Nitrophenol vorhanden; denn die in den Salzen vorhandene *aci*-Form besitzt viel größere Refraktionswerte. Die Molrefraktionen der Salze wurden hier, wie bei den folgenden Isomeren, meist nach zwei verschiedenen Methoden berechnet; einmal aus der Lösung der Nitrophenole in Kaliummethylat, und sodann aus der der Kaliumsalze in Methylalkohol; doch sei wegen Raumersparnis nur die erstere Berechnungsart angeführt.

p-Nitrophenol (Mol.-Gew. = 139) in methylalkoholischem Kaliummethylat.

1. Mol.-Refr. für die D-Linie.

Konzentration in %	10.93	10.88	13.18	13.22
Mol.-Refr. gef.	47.77	47.93	47.67	47.56
(Mol.-Refr.) _D im Mittel			47.73	

2. Mol.-Refr. für die rote H-Linie (α).

p-Nitrophenol in methylalkohol. Kaliummethylat In Methylalkohol

Konzentration in %	13.18	13.23	11.95
(Mol.-Refr.) _{α}	45.20	45.06	37.26

(Mol.-Refr.)_D (Mol.-Refr.) _{α}

<i>p</i> -Nitrophenol in Kaliummethylat	47.72	45.13
» in Methylalkohol	38.04	37.26
Differenz	9.68	7.87

Die Molrefraktionen wachsen also beim Übergang des Nitrophenols in sein Salz außerordentlich stark.

o-Nitrophenol-Derivate.

Die Differenz der Molrefraktionen von *o*-Nitrophenol und *o*-Nitranisol ist nach den folgenden Bestimmungen in verschiedenen Medien stets merklich kleiner als 4.6, die Molrefraktion von *o*-Nitrophenol also erheblich größer, als sie sich aus dem konstitutiv unveränderten Nitroanisol berechnet.

(Mol.-Refr.) _D	Chloroform	Aceton	Methylalkohol
<i>o</i> -Nitranisol	39.96	40.10	40.31
<i>o</i> -Nitrophenol	36.11	36.82	36.89
Differenz	3.85	3.36	3.42

Dies weist zugleich mit der stark gelben Farbe darauf hin, daß in diesen Lösungen bereits etwas *aci-o*-Nitrophenol enthalten sein dürfte.

o-Nitrophenol (Mol.-Gew. = 139) in methylalkoholischem Kaliummethyolat.

1. Mol.-Refr. für die D-Linie.

Konzentration in ‰	12.43	12.64	16.27	16.09	14.30	14.23
(Mol.-Refr.) _D	41.00	41.01	41.20	41.37	41.18	41.28
Mittel	41.17					

2. Mol.-Refr. für die rote H-Linie.

	In Methyl- alkohol	In methylalkohol. Kaliummethyolat.
Konzentration in ‰	9.32	14.30 14.23
(Mol.-Refr.) _α	36.10	39.68 39.78
Mittel	39.70	

	(Mol.-Refr.) _D	(Mol.-Refr.) _α
Zusammenfassung: <i>o</i> -Nitrophenol in Kaliummethyolat	41.17	39.73
in Methylalkohol	36.89	36.10
Differenz	4.26	3.63

m-Nitrophenol und Salze.

1. Mol.-Refr. für die D-Linie.

	In Methylalkohol	In CH ₃ .OH + CH ₃ .OK	In C ₂ H ₅ .OH + C ₂ H ₅ .OK
Konz. in ‰	11.92 9.88	14.04 13.47 14.39	18.19 18.21
(Mol.-Refr.) _D	36.11 35.92	37.75 37.85 37.98	37.80 37.70
Mittel	36.02	37.82	

2. Mol.-Refr. für die rote H-Linie.

	In Methylalkohol	In CH ₃ .OH + CH ₃ .OK
Konzentration in ‰	7.92	14.39 14.27
(Mol.-Refr.) _α	35.52	37.31 37.15
Mittel	37.23	

	(Mol.-Refr.) _D	(Mol.-Refr.) _α
Zusammenfassung: <i>m</i> -Nitrophenol in Kaliumalkoholaten	37.82	37.23
» » Alkoholen	36.02	35.62
Differenz	1.80	1.71

Die Molekularrefraktionen der drei Nitrophenole wachsen also beim Übergang in die Salze um folgende Beträge:

	<i>p</i> -Nitrophenol	<i>o</i> -Nitrophenol	<i>m</i> -Nitrophenol
(Mol.-Refr.) _D	+ 9.68	+ 4.26	+ 1.80
(Mol.-Refr.) _a	+ 7.87	+ 3.63	+ 1.71

Der Zuwachs ist beim *p*-Derivat am größten, beim *o*-Derivat mittel, beim *m*-Derivat am kleinsten. Ganz ähnliches zeigt sich bei Molekularrefraktion der

Aldehyd-phenole (Oxy-benzaldehyde) und ihrer Salze.

Salicylaldehyd. Die Molekularrefraktion des unverdünnten Aldehyds wurde von Brühl für die D-Linie = 34.03, von uns = 33.99 gefunden.

	In Methylalkohol			In CH ₃ .OH + CH ₃ .OK			
Konzentration in %	11.66	9.71		12.70	10.81	10.87	10.43
(Mol.-Refr.) _D	35.21	35.27		38.49	38.53	38.46	38.35
» im Mittel	35.24			38.44			

p-Oxy-benzaldehyd. Mol.-Refr. für die D-Linie.

	In Methylalkohol			In CH ₃ .OH + CH ₃ .ONa			
Konz. in %	4.53	6.82	11.42	13.72	15.71	15.78	15.68
(Mol.-Refr.) _D	36.97	36.75	36.82	41.81	41.71	41.64	41.75
Mittel	36.85			41.73			

	Salicylaldehyd	<i>p</i> -Oxybenzaldehyd
(Mol.-Refr.) _D in CH ₃ .OK	38.44	in CH ₃ .ONa 41.73
» » CH ₃ .OH	35.24	» 36.85
Differenz	3.20	4.88

Auch von den Oxybenzaldehyd-Salzen besitzen also die Paraderivate eine größere Molekularrefraktion, als die Orthoderivate. Dieses Resultat ist in doppelter Hinsicht bemerkenswert. Erstens können danach auch die Salze des *p*-Oxybenzaldehyds trotz ihrer Farblosigkeit¹⁾ keine einfachen Phenolsalze, CHO.C₆H₄.ONa, sondern müssen ähnlich konstitutiv verändert sein, wie die Salze aus Salicylaldehyd und aus Nitrophenolen. Zweitens sind danach auch die Beziehungen zwischen Farbe und Molekularrefraktion leider nicht so einfach, wie sie besonders auch nach H. Kauffmanns Ansicht²⁾ zu sein schienen, wonach der Zunahme der Farbtintensität eine Zunahme der Molekularrefrak-

¹⁾ Daß die *p*-Oxybenzaldehyd-Salze wirklich praktisch farblos genannt werden können, zeigte die Bestimmung der Molekularextinktionen (M.-E.) im Martens-Grünbaumschen Spektralphotometer mit Quecksilberbogenlicht.

	In CH ₃ .OH	<i>p</i> -Oxybenzaldehyd	Na-Salz
M.-E. für λ = 405 (violett)		0.15	0.30
» » λ = 436 (blau)		0.75	0.10

²⁾ H. Kauffmann, Die Auxochrome, S. 56.

tionen entsprechen würde. Denn die *o*-Nitro- und *o*-Aldehydphenole sind bekanntlich viel intensiver farbig, als die isomeren *p*-Salze, besitzen aber trotzdem kleinere Molrefraktionen als diese. Exakte Vergleiche zwischen Lichtabsorption und Molrefraktion würden freilich nur dann möglich sein, wenn auch die Refraktionen, wie das für die Absorption durch Absorptionskurven und Molextinktionen in verschiedenen Lichtsorten geschehen ist, innerhalb möglichst großer oder wenigstens vergleichbarer Spektralgebiete bestimmt werden würden.

Die unerwartetsten Verhältnisse zeigten sich bei den Molrefraktionen von

p-Oxy-azobenzol und seinen Derivaten,

welche zunächst, einschließlich der des noch nicht untersuchten Azobenzols neben einander gestellt seien. Diese Messungen wurden mit der roten H-Linie und meist in mehreren verschiedenen Medien ausgeführt.

Azobenzol	in Chloroform		in Propylbutyrat		in Äthylalkohol		
Konz. in %	6.13	12.61	7.96	13.37	3.80	5.07	6.01
(Mol.-Ref.) _D	63.68	63.47	63.72	63.85	64.58	64.26	64.36
Mittel	63.58		63.79		64.36		

Hiernach ist die Molrefraktion in den zwei indifferentesten Mitteln kaum, in dem etwas aktiveren Alkohol etwas verschieden. Aus dem Mittel von 63.91 berechnet sich die Refraktion der Azogruppe als Differenz dieses Wertes von der Summe von zwei Phenylgruppen (50.42) zu 13.95; sie ist also in Azobenzol beträchtlich größer, als im Diazoessigester, in welchem sie nur den Wert 8.41 besitzt. Diese Erhöhung rührt, nach der freundlichen Privatmitteilung des Hrn. Brühl, vom Einfluß der Konjunktion zwischen der Azogruppe und den Benzolresten her.

Oxyazo- benzol	in Propyl- butyrat		in Amyl- alkohol		in Äthyl- alkohol	
Konz. in %	4.57	4.29	6.08		7.23	6.77
(Mol.-Refr.) _a	66.03	65.88	69.88		70.53	70.37
Mittel	65.96		69.88		70.45	
Oxyazobenzol- äthyläther	in Alkohol		O-Acetat in Alkohol		O-Acetat in Propylbutyrat	
Konz. in %	3.80	2.77	3.06 3.01		2.90	.682
(Mol.-Refr.) _a	79.54	79.37	76.19 76.66		80.44	81.16
Mittel	79.46		76.43		80.80	
	Oxyazobenzol in Natriumäthylat		Oxyazobenzol in Kaliumäthylat			
Konzentration in %	15.90 16.04		12.38 12.25			
(Mol.-Refr.) _a	82.66 82.47		82.34 82.65			
Mittel	82.57		82.45			

Um zunächst gegenüber den Abnormitäten die Regeln hervorzuheben, so unterscheiden sich auch hier unzweifelhafte Homologe rund um den Wert 4.6 für CH_2 :

Oxyazobenzol-äthyläther	79.46	Propionylderivat	80.80
Oxyazobenzol	70.45	Acetylderivat	76.43
$2\text{CH}_2 = 2 \times 4.6$	9.01		4.37

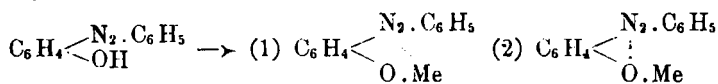
Ferner unterscheidet sich Oxyazobenzol refraktometrisch von Azobenzol in Alkohol um die Differenz $65.96 - 64.37 = 1.59$, also fast genau um die Atomrefraktion des Hydroxylsauerstoffs $= 1.51$. Diese Tatsachen bestätigen ebenso, wie die bereits nachgewiesene große Ähnlichkeit der Absorptionskurven von freiem Oxyazobenzol und seinen echten Sauerstoffäthern, den von Willstätter und Auwers inzwischen chemisch erbrachten Beweis, daß das *p*-Oxy-azobenzol ein echtes Azoderivat und ein echtes Phenol, also nicht ein Chinonhydrazon ist. Dennoch zeigen sich aber beim Oxyazobenzol verschiedene Eigentümlichkeiten.

Erstens ist die Molrefraktion des Oxyazobenzols in verschiedenen Medien wesentlich verschieden, während die des Azobenzols von den Lösungsmitteln fast unabhängig ist. Da die Molrefraktionen des Oxykörpers mit Zunahme der chemischen Aktivität der Medien wachsen, so dürften diese Exaltationen, die ja ähnlich, obgleich schwächer, auch bei Nitrophenolen von mir und bei anderen ungesättigten Stoffen schon vorher von Brühl nachgewiesen worden sind¹⁾, auf die Existenz von Additionsprodukten in solchen Lösungen hinweisen. Auch die etwas zu kleinen Werte der Acylderivate sind vielleicht ähnlich zu erklären. Vor allem aber ist abnorm das außerordentliche Wachstum der Molrefraktion bei der Salzbildung.

Da Oxyazobenzol ein echtes Phenol ist, so sollte seine Molrefraktion in Alkoholaten nicht wesentlich größer sein, als in Alkoholen (70.45). Dieselbe beträgt aber 82.57 bzw. 82.45, also reichlich 12 Einheiten mehr. Dieser Zuwachs bei der Salzbildung ist größer als in allen anderen Fällen und um so auffälliger, als auch die Oxyazobenzolsalze ebenfalls Azophenolsalze, oder richtiger, nicht die wahren strukturisomeren chinoiden Salze $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NMe}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{O}$ sind. Die abnorm hohen Molrefraktionen der Oxyazobenzolsalze können daher nicht auf eine strukturelle Umlagerung, sondern nur auf eine nicht strukturell wiederzugebende konstitutive Veränderung zurückgeführt werden, und zwar am einfachsten auf eine Beteiligung der ungesättigten negativen Azogruppe an der Salzbildung, deren Restaffinität sich entweder mit einer »Nebervalenz« des Alkalimetalls (1) oder des Hy-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 883 [1907].

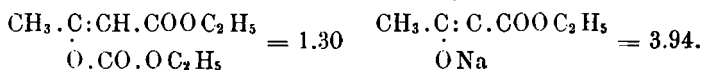
droxylsauerstoffs zu einem stärker negativen Anion (2) verbinden könnte:



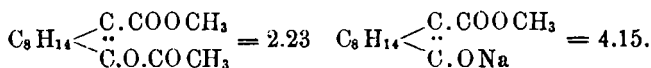
Daraus folgt aber auch, daß derartige Zuwächse der Molrefractionen bei der Salzbildung auch anderer Stoffe nicht unbedingt eine Umlagerung bedeuten. Und die nach früheren Versuchen berechnete Ansicht von J. W. Brühl, daß hierdurch der Enolisierungsvorgang bei der Salzbildung des Acetessigesters bewiesen werde, ist danach zu modifizieren und über die Grenzen der Strukturchemie hinaus auszudehnen.

Dafür sprechen auch die Tatsachen, daß die Molrefractionen der Alkyl- und Acylderivate von unzweifelhaften Enolformen beim Übergang in die Salze noch eine weitere, z. T. recht starke Exaltation erfahren; wie folgende Beispiele zeigen, die wir den Arbeiten von Brühl und P. Th. Müller entnehmen. Die Zahlen bedeuten den Refraktionszuwachs der betreffenden Wasserstoffverbindungen beim Übergang in ihre Ester und Salze.

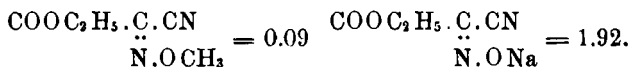
Derivate des Acetessigesters:



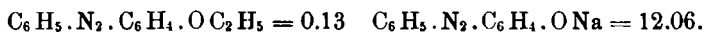
Derivate des Camphocarbonsäure-methylesters:



Derivate des Oximino-cyanessigesters:



Derivate des Oxy-azobenzols:



Hieraus ergibt sich Folgendes:

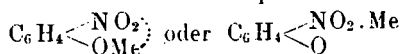
Da die Molrefraktion der Salze stets noch größer ist, als die der Alkyl- oder Acylderivate, in denen der Enol- oder Phenoltypus strukturell fixiert ist, so wird diese z. T. sehr starke Exaltation bei den Salzen noch durch eine weitere konstitutive Veränderung bei der Salzbildung hervorgerufen werden. Diese Veränderung kann in manchen Fällen, z. B. bei den Oxyazosalen, keine durch gewöhnliche Strukturformeln darstellbare intramolekulare Umlagerung sein, sondern wird auf der spezifischen gegenseitigen Wirkung der positiven Metalle und

der negativen ungesättigten Gruppen, wohl durch Betätigung von Nebenvalenzen beruhen. In anderen Fällen, z. B. bei den Salzen aus Acetessigester, Diketonen, Oximidocyanessigester, wird also auch der Enoltypus noch weiter verändert werden; und zwar entweder auch durch Nebenvalenzwirkung oder durch wirkliche strukturelle Umlagerung, wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt:

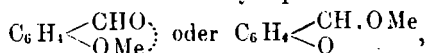
	Oxyazobenzol- derivate	Acetessigester und verwandte Stoffe
Äther	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ OR \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \cdot C \cdot COOC_2H_5 \\ \cdot C \cdot OR \end{smallmatrix}$
Salze	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ OMe \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \cdot C \cdot COOC_2H_5 \\ \\ \cdot C \cdot OMe \end{smallmatrix}$ oder $\begin{smallmatrix} \cdot C \cdot C(OMe)OC_2H_5 \\ \\ \cdot C \cdot O \end{smallmatrix}$

Ähnliche konstitutive Veränderungen werden wohl auch bei der Salzbildung der oben behandelten Nitrophenole und Aldehydphenole eine Rolle spielen; man könnte danach diese Salze zunächst folgendermaßen formulieren:

Salze aus Nitro-phenolen



Salze aus Aldehyd-phenolen



worauf aber hier noch nicht näher eingegangen werden möge. Hervorgehoben sei nur noch, daß diese Exaltationen bei der Salzbildung auch bei aliphatischen Enolen (z. B. Acetessigester) auftreten und deshalb wenigstens in diesen Fällen nicht, wie dies Brühl aus seinen Versuchen mit aromatischen Verbindungen¹⁾ folgern zu dürfen glaubte, durch Gleichgewichtsveränderungen innerhalb des Benzolringes hervorgerufen sein können; ferner, daß auch bei diesen komplizierteren Stoffen mit optisch abnormer Salzbildung, und zwar hier in völliger Übereinstimmung mit Brühls Sätzen, wahre Homologie durch Molrefraktion sehr scharf nachgewiesen werden kann. Denn die Differenzen der Molrefractionen von Nitropentan und Nitroäthan, von *p*-Nitrophenetol und *p*-Nitrophenol, von *p*-Nitroanisol und *p*-Nitrophenol, von Oxyazobenzolmethyläther und Oxyazobenzol, von Oxyazobenzolpropionat und Oxyazobenzolacetat, kommen den für eine oder zwei CH₂-Gruppen berechneten Werten sehr nahe, zeigen also, daß wahre Homologe von gleicher Struktur vorliegen. Wenn daher umgekehrt die Differenzen

¹⁾ Diese Berichte 40, 883 [1907].

der Molekularrefraktion zwischen Alkyl- und Wasserstoffverbindung, wie z. B. zwischen *o*-Nitroanisol und *o*-Nitrophenol, erheblich sind, so ist dies das Anzeichen irgend einer konstitutiven (strukturellen oder nicht strukturellen) Veränderung.

Zusammenfassung.

Die Molrefraktion ist auch bei komplizierteren, isomerisierbaren Stoffen und ihren Derivaten ein vortreffliches Mittel zum Nachweis wahrer Homologie, also von konstitutiver Unveränderlichkeit. Die Molrefraktionen von isomerisierbaren, aber auch von (strukturell) nicht isomerisierbaren ungesättigten Stoffen zeigen beim Übergang in Salze mehr oder minder große, bisweilen sogar (bei Oxyazobenzol) sehr große »Exaltationen«, und zwar auch dann, wenn die betreffenden Stoffe bereits Enolformen oder echte Säuren sind. Diese Exaltationen gehen aber nicht, wie bisher angenommen, parallel mit der Farbvertiefung, da sie z. B. bei der Bildung der schwächer farbigen *p*-Salze von Nitro- und Aldehydphenolen größer sind als bei der der stärker farbigen isomeren *o*-Salze. Die konstitutiven Änderungen, welche die Exaltationen hervorrufen, können oder müssen bisweilen strukturelle Umlagerungen sein, z. B. bei der Salzbildung der Nitroparaffine, und wohl auch der Nitrophenole; sie können aber in anderen Fällen, z. B. bei den Oxyazobenzolen, nur eine nicht strukturelle, eventuell durch Nebenvalenzen bedingte Veränderung (Beteiligung der negativen ungesättigten Gruppen an der Salzbildung) bedeuten; sie werden endlich auch bei den Salzen gewisser Enolderivate, z. B. der Salze aus Acetessigester, deren Molrefraktionen noch größer sind als die der nicht metallischen (Alkyl- und Acyl-) Derivate, noch eine weitere konstitutive Veränderung der Enolform bedeuten, sei es wieder durch Umlagerung, sei es durch Betätigung von Nebenvalenzen. Auch die in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedenen großen Exaltationen, wie sie z. B. das Oxyazobenzol im Gegensatz zum Azobenzol zeigt, werden chemisch zu erklären sein; entweder durch Bildung von Additionsprodukten oder dadurch, daß die betreffenden Stoffe in Lösung als Gleichgewichte zweier verschiedener Formen bestehen, deren Lage durch jedes Lösungsmittel in anderer Weise verschoben wird.

Daß diese letztere anscheinend befremdliche Annahme gerade für die Oxyazokörper gemacht werden muß, wird in der folgenden Arbeit gezeigt werden.

Aber auch die starken optischen Veränderungen bei der Salzbildung des Acetessigesters, deren Entdeckung wir Baly und Desch verdanken, stehen nach meiner Ansicht mit den hier nachgewiesenen Erscheinungen in Zusammenhang — was in einer später zu veröffentlichen Untersuchung begründet werden wird.