

jedenfalls für die Berechnung der Ausbeute an Acetal in der folgenden Vorschrift die ganze Ausbeute an Roh-acetat eingesetzt werden kann.

Methyl-glyoxal-dimethylacetal: 58 g Acetol-acetat in 100 ccm Chloroform werden allmählich mit 80 g Brom versetzt, das schnell verbraucht wird. Chloroform und entstandener Bromwasserstoff werden sodann durch gelinde Erwärmung im Vakuum verjagt und der Rückstand nach Zugabe von 20 ccm absol. Alkohol 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Die jetzt das Acetal des Methyl-glyoxals enthaltende Lösung wird mit Bariumcarbonat neutralisiert und das teilweise in Lösung verbleibende Bariumbromid größtenteils durch Äther-Zusatz ausgefällt. Nach Verjagen des Äthers ergibt die Destillation bei 16 mm Druck 50 g zwischen 56—58° übergehendes Acetal, was einer Ausbeute von 82% entspricht. Bei Atmosphären-Druck siedet das Acetal einheitlich zwischen 159—160°. Vor der Destillation ist auf vollständiges Neutralisieren zu achten, da ein Säure-Gehalt leicht zu erheblicher Verharzung und entsprechender Ausbeute-Verminderung führt. Unsere Präparate zeigten alle von Wohl und Lange²¹⁾ beschriebenen Eigenschaften, ließen sich unter anderem in das von diesen Autoren beschriebene Monosemicarbazon und in das Disemicarbazon des Methyl-glyoxals überführen.

186. A. Burawoy: Zur Theorie der Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Leipzig.]

(Vortrag, gehalten in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 12. Dezember 1931; eingegangen am 4. April 1932.)

Bekanntlich wird die Licht-Absorption im sichtbaren Spektralgebiet und im langwelligen Ultraviolett, d. h. bei Wellenlängen von ca. 200—750 m μ durch Bewegungen sog. gelockerter Elektronen hervorgerufen. Hieraus ergibt sich für die chemische Forschung folgendes Problem: Welche Atome bzw. Atom-Komplexe (Gruppen) bilden derartige Elektronen aus und bedingen infolgedessen Licht-Absorption? Eng verbunden mit dieser Frage ist die weitere, welche Änderungen die Absorption erleidet bei einer Veränderung dieser Atom-Komplexe.

Hier seien einige Bemerkungen zur Problem-Stellung angeschlossen. Die Valenz-Forschung umfaßt zwei verschiedenartige Probleme. Das Wesen des einen Problems besteht darin, eine möglichst große Anzahl von Erscheinungen, Erfahrungs-Tatsachen zu möglichst wenigen und einfachen Gesetzen zusammenzufassen und diese Gesetze mit Hilfe bildlicher Vorstellungen in Formeln zum Ausdruck zu bringen. Dieses „chemische“ Problem hat zur Ausbildung der sog. Struktur-Chemie und ihren Ergänzungen durch die Einführung der Nebenvalenzen und Ionen-Klammern geführt. Alle diese Formulierungen sind nichts anderes als eine Umschreibung bzw. ein Ausdruck gewisser festgestellter Gesetze. Das andere Problem befaßt sich mit der Erforschung des Wesens der bildlichen Vorstellungen der Valenz. Es versucht eine Vertiefung dieser Vorstellungen durch eine physikalische, elektronen-theoretische Interpretation derselben. Hieraus folgt zwangsläufig, daß das „chemische“ Problem die Grundlage, die Voraussetzung

²¹⁾ B. 41, 3615—3618 [1908].

für das „physikalische“ Problem bildet. Erst dann, wenn wir das Gesetz einer Erscheinung kennen, das in den Strukturformeln zum Ausdruck kommt, erst dann sind wir in der Lage, das Wesen dieser Erscheinung auch elektronentheoretisch zu untersuchen.

In neuester Zeit stößt man stets da, wo sich für die Lösung eines chemischen Problems Schwierigkeiten ergeben, auf die meist unberechtigte Auffassung, daß die Ursache dieser Schwierigkeit auf die Unvollkommenheit unserer Valenz-Vorstellungen zurückzuführen ist. Dies gilt insbesondere auch für das Problem der Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution. Die komplizierten und scheinbar verwirrenden Verhältnisse haben verschiedene Forscher zu der Ansicht geführt, daß eine weitere Diskussion über dieses Problem unfruchtbar sei, und daß man deshalb darauf verzichten sollte. An Stelle der Frage, welche Atom-Komplexe die Träger der Licht-Absorption sind, haben sie deshalb die formelle Frage gestellt, wie man die Farbe einer Verbindung in ihrer Formel zum Ausdruck bringen könne¹⁾. Eine derartige Problem-Stellung besitzt aber keinerlei Bedeutung. Nicht die Formulierung, die letzten Endes stets eine Sache des Geschmacks, der Zweckmäßigkeit und Vereinbarung ist, sondern stets das der Formulierung zugrunde liegende Gesetz ist wesentlich.

Irrig ist auch die andere Ansicht, daß das Problem der Licht-Absorption nur mit Hilfe physikalischer, elektronentheoretischer Betrachtungen zu lösen sei; denn das chemische Problem der Licht-Absorption, die Feststellung von Gesetzmäßigkeiten, und das physikalische Problem, die Erklärung dieser Gesetzmäßigkeiten, sind verschiedenartig und können nicht eins durch das andere ersetzt werden. Ohne Lösung des chemischen Problems, der Feststellung der Absorption bedingenden Atom-Komplexe und ihrer optischen Gesetze, ist jeder Versuch einer elektronentheoretischen Interpretation der Verhältnisse von vornherein unmöglich. Die Elektronen-Konfiguration eines Atom-Komplexes können wir erst dann zu bestimmen versuchen, wenn wir wissen, um welche Atom-Komplexe es sich handelt²⁾.

Die wesentlichste Ursache für das Versagen der bisherigen Versuche, eine Lösung des Farbproblems zu geben, ist in folgendem zu sehen: Da sowohl die Licht-Absorption im langwelligen Ultraviolett als auch die Farbe, d. h. die Licht-Absorption im sichtbaren Spektralgebiet, auf derselben Ursache, dem Vorhandensein „gelockerter“ Elektronen beruht, so sind stets beide Spektralgebiete in Betracht zu ziehen. Und da das Ultraviolett dem Auge nicht zugänglich ist, so ist für jede Untersuchung stets die Messung der Spektren unumgänglich, zumal, wie kürzlich³⁾ gezeigt wurde, in den Spektren der

¹⁾ s. z. B. die Arbeiten von W. Dilthey, B. **53**, 261 [1920], **55**, 1275 [1922]; Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 273 [1925], **118**, 321 [1928].

²⁾ Dies gilt im besonderen für die zahlreichen Arbeiten von D. Radulescu und seinen Mitarbeitern, Ztschr. physikal. Chem. (B) **5**, 177, 301 [1929], **8**, 365, 370, 382, 395 [1930], B. **64**, 2223—2249 [1931], die das Absorptions-Problem, ohne Feststellung der für die Absorption wichtigen Gruppen, im wesentlichen durch Aufstellung willkürlicher, schematischer Elektronen-Formeln zu lösen versuchen. Eine Kritik dieser ziemlich unklaren Ausführungen behalte ich mir vor.

³⁾ A. Burawoy, B. **63**, 3155 [1930], **64**, 462, 1635 [1931].

organischen Verbindungen zwei verschiedene Banden-Typen auftreten, die vollkommen verschiedenen Gesetzen gehorchen. Diese selbstverständliche Voraussetzung ist aber mit wenigen Ausnahmen (A. Hantzsch, I. Lifschitz, W. König) bisher nicht berücksichtigt worden.

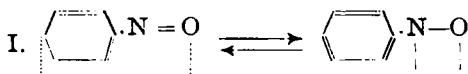
Weiterhin ist bisher zwischen horizontaler und vertikaler Verschiebung der Absorptionsbanden nicht unterschieden worden. Beide Erscheinungen besitzen aber völlig verschiedene Ursachen: Während die horizontale Verschiebung der Banden durch eine Änderung des Zustandes des die Absorption bedingenden Elektrons hervorgerufen wird, zeigt die vertikale Verschiebung einer Bande eine Änderung der Anzahl Elektronen bzw. Moleküle an, die das Licht bestimmter Wellenlänge absorbieren. Auch stand bisher im allgemeinen nur die Untersuchung einzelner Teilprobleme (einzelner Verbindungsgruppen, Solvatochromie, Halochromie u. a.) im Vordergrund des Interesses, infolgedessen das Gesamtproblem umfassende Gesetzmäßigkeiten nicht aufgefunden wurden.

Schließlich ist als Hindernis zu nennen die Voreingenommenheit durch die Anerkennung früher aufgestellter, aber neuen Feststellungen widersprechender „Gesetze“, wie der Wirkung der sog. auxochromen Gruppen, der Frage der Beziehungen zwischen Licht-Absorption und ungesättigtem Charakter, der Halochromie, d. h. der Annahme, daß stets Säure-Anlagerung einen bathochromen Effekt hervorruft, um nur einige Erscheinungen zu nennen; und der Versuch, neue Tatsachen um jeden Preis diesen Gesetzmäßigkeiten unterzuordnen, d. h. diese aufgestellten Gesetze durch Hilfs-Hypothesen aufrecht zuerhalten, anstatt sie aufzugeben.

Kürzlich ist in mehreren Arbeiten³⁾ eine das Gesamtproblem umfassende Theorie der Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution entwickelt worden, die sich bereits in ihren Grundlagen wesentlich von den meisten bisherigen Ansichten unterscheidet, indem sie alle oben aufgeführten Fehler vermieden und sich frei von unbewiesenen oder unbeweisbaren Hypothesen gehalten hat. Dies ermöglichte eine im Prinzip völlige Lösung des Problems.

Die Licht-Absorption organischer Verbindungen ist danach auf zwei verschiedenartige Chromophor-Typen zurückzuführen: 1. Auf ungesättigte Atome freier Radikale und auf Doppelbindungsgruppen, die in einem radikal-artigen Zustand sich befinden (R-Chromophore); 2. Auf konjugierte Systeme (K-Chromophore). Diese beiden Chromophor-Typen unterscheiden sich bereits äußerlich in den Absorptionsspektren durch die wesentlich verschiedene Persistenz (Intensität) ihrer Banden. Die Banden der R-Chromophore besitzen im allgemeinen sehr geringe Persistenz. Solche Banden zeigen Verbindungen, bei denen nur Doppelbindungsgruppen Träger der Licht-Absorption sein können, wie Aceton, Azomethan, Äthylen usw. Daß die Doppelbindungsgruppen ihre Banden einem radikal-artigen Zustand verdanken, wird durch das gleichmäßige optische und chemische Verhalten dieser Gruppen einerseits, der ungesättigten Atome freier Radikale andererseits bei wechselnder Substitution u. a. erwiesen. Banden großer Persistenz treten erst in den Spektren solcher Verbindungen auf, die ein konjugiertes System enthalten, wie Mesityloxid, Thio-acetamid, Butadien u. a.

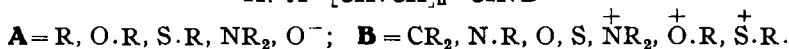
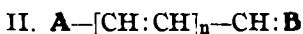
R- und K-Chromophore können in ein und derselben Verbindung vorhanden sein. Es bilden sich alsdann Gleichgewichte zwischen elektronen-isomeren Molekülen⁴⁾ aus, z. B. bei Nitroso-benzol gemäß I:



Diese Gleichgewichte enthalten nur geringe Mengen Moleküle, in denen R-Chromophore ausgebildet sind, worauf die geringe Persistenz der R-Banden zurückzuführen ist. In Übereinstimmung mit dieser Feststellung nimmt die Persistenz der R-Banden völlig unabhängig davon, ob gleichzeitig ein bathochromer oder hypsochromer Effekt eintritt, zu, je größer die „Affinitäts-Beanspruchung“ der Substituenten ist, d. h. je gesättigter der R-Chromophor ist; denn hierdurch wird das Gleichgewicht zwischen den radikal-artigen Molekülen und den gesättigteren nach der Seite der Radikale verschoben. Hierin ist eine weitere überzeugende Stütze für die Annahme des radikal-artigen Charakters der R-Chromophore zu sehen. Gleichzeitig ist aber hierdurch auch die Ursache der Persistenz-Veränderungen der R-Banden aufgeklärt. Schließlich ist erwähnenswert, daß danach im Gegensatz zu der allgemeinen Auffassung⁵⁾ die Farbtintensität zunimmt, je gesättigter der R-Chromophor ist.

Bemerkenswert sind die optischen Gesetzmäßigkeiten, die bei Veränderungen dieser beiden Chromophor-Typen auftreten. Um das Wesentlichste hervorzuheben: 1. Bei Substitution der R-Chromophore durch Kohlenwasserstoffreste werden im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen einer Parallelität zwischen Farbe und ungesättigtem Charakter die R-Banden im allgemeinen um so mehr nach rot verschoben, je größer die „Affinitäts-Beanspruchung“ derselben ist, d. h. je gesättigter der R-Chromophor ist. — 2. Positive Gruppen wirken bei direkter Substitution der R-Chromophore stark, bei indirekter Substitution, also (im Gegensatz zu den bisherigen Ansichten) auch in Bindung an aromatische Kohlenwasserstoffreste schwach hypsochrom. — 3. Die bisher ungeklärte, in den Spektren verschiedener Carbonylverbindungen beobachtete Erscheinung, daß gewisse Banden annähernd mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels nicht nach rot, sondern nach violett verschoben werden, wurde als eine allgemeine Eigenschaft aller R-Banden (im Gegensatz zu den K-Banden) nachgewiesen.

4. K-Banden werden, wie vor allem aus den Untersuchungen von W. König und R. Kuhn hervorgeht, mit zunehmender Länge des konjugierten Systems nach rot verschoben. Für die Änderung der Endatome konjugierter Systeme gilt die Gesetzmäßigkeit, daß die K-Banden stets mit dem Polaritätsgrad eines solchen (bzw. seiner Endatome) nach rot verschoben werden:



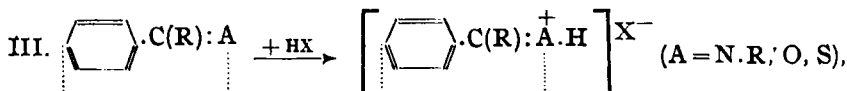
So beruht die bathochrome Wirkung positiver Gruppen (NR₂, O.R, S.R) im wesentlichen auf ihrer Fähigkeit, die Polarität einer Chromophorgruppe zu verstärken; denn diese Gruppen wirken nur dann bathochrom, wenn sie Endglieder eines Chromophor-Systems, also eines konjugierten Systems, sind (II, A = O.R, S.R, NR₂). Bei der Substitution der K-Chromophore (in Verzweigung konjugierter Systeme) wirken sie dagegen ebenso wie bei der Substitution der R-Chromophore niemals bathochrom, sondern stets

⁴⁾ Daß auch gesättigte Moleküle entsprechend der wahren Strukturformel in diesen Gleichgewichten vorhanden sind, wird demnächst gezeigt werden.

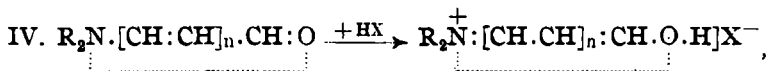
⁵⁾ s. z. B. V. Henri, Photochemie, S. 181 [1919].

bei direkter Substitution stark, bei indirekter Substitution schwach hypsochrom. Ebenso wandert stets die Bande der konjugierten Systeme nach rot, je negativer die Endatome sind, d. h. bei homöopolaren Verbindungen in der Reihe der Endgruppen C:NH, C:O, C:S u. a. (II, B = N.R., O, S). Theoretisch konnte vorausgesehen werden und experimentell bestätigt werden, daß in Kationen positive Gruppen (NR₂, O.R., S.R.), wenn sie Sitz der positiven Ladung sind, nicht mehr die positiven Eigenschaften der ungeladenen positiven Gruppen besitzen, sondern vielmehr ähnlich den negativen Atomen der Gruppen C:NH, C:O, C:S, N:O u. a. wirken, also der bathochrome Effekt einer positiv geladenen Hydroxylgruppe größer ist als der einer positiv geladenen

Aminogruppe (II, B = NR₂, O.R., S.R.). Stets wirkt in einem Kation bei Vorhandensein einer einzigen positiven Gruppe eine Hydroxylgruppe stärker bathochrom als eine Aminogruppe. — 5) Wirken positiv geladene Atome ähnlich den negativen Atomen der Gruppen C:NH, C:O, C:S, so wirken negativ geladene Atome in Anionen wie ungeladene positive Gruppen. So verhält sich die O.Na-Gruppe (oder richtiger das negativ geladene O-Atom) wie eine positive Gruppe, insbesondere eine Aminogruppe (II, A = O⁻). — 6) Im Gegensatz zu der bisherigen Erfahrung, daß bei der Säure-Anlagerung an homöopolare Verbindungen fast ausnahmslos eine Farbvertiefung eintritt, ergab die Untersuchung die von der entwickelten Theorie vorausgesehene Feststellung, daß Säure-Anlagerung an ein konjugiertes System nur dann bathochrom wirkt, wenn das negative Endatom des konjugierten Systems in dem sich bildenden Ion negatives Endatom bleibt, also Sitz der negativen Ladung wird, z. B. gemäß III:



daß aber stets ein hypsochromer Effekt eintritt, wenn dem anlagernden konjugierten System eine weitere, und zwar eine positivere, Gruppe angehört, als die sich bei der H-Anlagerung an das negative Endatom bildende positive Gruppe, z. B. gemäß IV:



denn alsdann wird diese positivere Gruppe Träger der positiven Ladung und negatives Endatom des konjugierten Systems (im Ion), dagegen die sich bildende ungeladene positive Gruppe positives Endglied. Diese Vertauschung des positiven und negativen auxochromen Atoms⁶⁾ ließ theoretisch eine Schwächung der Polarität des konjugierten Systems und infolgedessen den hypsochromen Effekt voraussehen. Sehr wesentlich und gleichfalls den bisherigen Erfahrungen widersprechend ist schließlich, daß Säure-Anlagerung an einen R-Chromophor ein Verschwinden der R-Bande, also einen hypsochromen Effekt, verursacht. — 7) Daß aus diesen Untersuchungen folgt, daß in einem Kation stets das positivste Atom eines Chromophors Träger der Ladung ist, was zwar selbstverständlich erscheinen mag, aber von den meisten neueren Theorien unberücksichtigt geblieben ist, und daß organische Verbindungen in elektronen-isomeren, allerdings infolge der großen Beweglichkeit der Elektronen nicht faßbaren Formen existieren, sei kurz erwähnt.

Diese Ausführungen sind aber nicht nur deshalb von Interesse, weil sie eine prinzipielle Lösung des Problems der Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution ergeben, sondern auch deshalb, weil sie eine weitgehende Klärung des chemischen Valenz-Problems der ungesättigten Bindungen bringen. Denn aus dem Nachweis, daß die Licht-Absorption organischer Verbindungen auf Radikale einerseits, konjugierte

⁶⁾ Auxochrome Atome sind die Endatome der konjugierten Systeme (K-Chromophore); s. Begründung, II. Mitteil, I. c.

Systeme andererseits zurückzuführen ist, folgt gleichzeitig: Die optische Untersuchung organischer Verbindungen ist eine optische Untersuchung der Radikale, Doppelbindungsgruppen und konjugierten Systeme.

Von der Doppelbindung wissen wir, daß sie ungesättigter Natur ist, d. h. daß sie sich durch große Polymerisations- und Additionsfähigkeit auszeichnet. Das Wesen der ungesättigten Natur der Doppelbindung ist aber bisher ziemlich unklar geblieben. Gewiß sind die verschiedensten Deutungen gegeben worden. Doch waren bisher keine Tatsachen bekannt, die darüber entscheiden konnten, ob der ungesättigte Charakter auf dem Vorhandensein freier Valenzen oder nur auf dem von Partialvalenzen beruht. Ebenso wenig, ob sämtliche Moleküle in der ungesättigten Form sich befinden, oder ob ein Gleichgewicht zwischen gesättigter und ungesättigter Form besteht. Aus den Ergebnissen der optischen Untersuchungen, die unabhängig von äußeren Einflüssen sind und daher den wahren Zustand der Moleküle anzeigen, ist aber der Nachweis erbracht, daß die ungesättigte Natur der Doppelbindungen auf dem Vorhandensein von Gleichgewichten zwischen gesättigten Molekülen und solchen mit freien Valenzen beruht. Wie früher ausgeführt⁶⁾, kann sogar aus der Persistenz der R-Banden die Menge der Radikalform in den verschiedenen Verbindungen größenordnungs-gemäß bestimmt werden, was möglicherweise für reaktions-kinetische Fragen Interesse gewinnen könnte.

Wenden wir uns nun den konjugierten Systemen zu: Von A. v. Baeyer⁷⁾, R. Fittig⁸⁾ und J. Thiele⁹⁾ ist zuerst die Beobachtung gemacht worden, daß bei aliphatischen ungesättigten Verbindungen, in denen sich Doppelbindungsgruppen in Nachbarstellung befinden, Additionsreaktionen nicht an den einzelnen Doppelbindungsgruppen, sondern an den Enden eines solchen Systems benachbarter Doppelbindungen verlaufen. Nach J. Thiele sollten auf Grund seiner zur Erklärung dieser Erscheinung aufgestellten Partialvalenzen-Hypothese benachbarte Doppelbindungen stets zu neuen, in sich abgeschlossenen, sog. konjugierten Systemen zusammentreten. Es zeigte sich aber, daß eine derartige Addition beinahe eher eine Ausnahme als eine Regel ist, daß vielmehr in zahlreichen Fällen auch bei Vorhandensein benachbarter Doppelbindungen eine Addition in 1.2-Stellung stattfindet. Bei Verbindungen, in denen Doppelbindungsgruppen teils innerhalb, teils außerhalb eines aromatischen Restes sich befinden, wie Nitroso-benzol, Styrol u. a., ist eine 1.2-Addition sogar die Regel.

Für zahlreiche Reaktionen läßt sich zwar wahrscheinlich machen, daß primär eine Addition an den Enden des vorhandenen konjugierten Systems stattfindet und erst sekundär durch Umlagerung das eine 1.2-Addition vortäuschende, isolierte Endprodukt entsteht. Eine Anzahl von Reaktionen, vor allem die fast immer in 1.2-Stellung erfolgenden Brom-Additionen, stehen jedoch in Widerspruch zu den Folgerungen von J. Thiele.

Während aber alle diese chemischen Reaktionen von äußeren Einflüssen, wie der Eigenart der Addenden, den energetischen und sterischen Einflüssen

⁷⁾ A. v. Baeyer, A. **251**, 271 [1899].

⁸⁾ R. Fittig, A. **152**, 47, **172**, 158, **216**, 171, **227**, 46.

⁹⁾ J. Thiele, A. **306**, 87 [1899].

abhängig sind und infolgedessen zu Rückschlüssen auf die Konstitution der Verbindungen nur mit größter Vorsicht herangezogen werden dürfen, folgt aus den optischen Untersuchungen, die frei von derartigen Einflüssen sind, vielmehr etwas über den wahren Zustand der Moleküle aussagen: Bei Vorhandensein benachbarter Doppelbindungen entsteht stets ein neues „konjugiertes“ System¹⁰). Daß in zahlreichen Fällen die Anlagerung in 1.2-Stellung verläuft, ist einfach auf das Vorhandensein von Molekülen zurückzuführen, in denen nicht konjugierte Systeme, sondern ihre elektronen-isomeren Formen mit freien Valenzen in 1.2-Stellung, die R-Chromophore, ausgebildet sind.

Diese Feststellung ist nicht auf homöopolare Verbindungen beschränkt, sondern gilt auch für Ionen. Dies ist insofern besonders bemerkenswert, weil in letzteren das Vorhandensein konjugierter Systeme durch chemische Reaktionen nicht nachweisbar und infolgedessen kaum jemals ernsthaft diskutiert worden ist.

Schließlich sei noch erwähnt, daß durch die Feststellung der die Absorption bedingenden Atomkomplexe und ihrer optischen Gesetzmäßigkeiten möglich geworden ist, auch an die Frage heranzugehen, warum diese Atom-Komplexe Licht-Absorption bedingen, und warum gewisse Veränderungen derselben bestimmte Absorptions-Veränderungen hervorrufen, d. h. an die Frage nach der Elektronen-Konfiguration dieser Atom-Komplexe, der Radikale und konjugierten Systeme. Dies soll an anderer Stelle näher ausgeführt werden.

187. A. Burawoy: Licht-Absorption und Konstitution (IV. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 4. April 1932.)

Kürzlich hat W. Dilthey¹⁾ zu der von mir²⁾ entwickelten Theorie der Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution Stellung genommen, jedoch ist die nur wenige und untergeordnete Punkte betreffende Kritik nicht aufrecht zu erhalten.

W. Dilthey ist zwar mit mir der Ansicht, daß die Farbe des Chinons und der chinoiden Salze verschiedene Ursachen besitzt, meint aber, daß es von meiner Seite inkonsequent sei, alsdann die chinoide Schreibweise beizubehalten, nur um zu einem konjugierten System zu kommen. Aus meinen Ausführungen geht jedoch eindeutig hervor, daß ich nicht, „um zu einem konjugierten System zu kommen“, die chinoide Schreibweise bei-

¹⁰) Diese Feststellung kann zwar als eine Bestätigung der Hypothese von J. Thiele angesehen werden, doch sind die konjugierten Systeme im Gegensatz zu J. Thiele nicht in allen Molekülen einer Verbindung, sondern nur in einem Teil derselben ausgebildet. Die von J. Thiele gegebene, formell zu wertende Erklärung für die Entstehung dieser konjugierten Systeme, die Partialvalenzen-Hypothese, entspricht hingegen keineswegs den wirklichen Verhältnissen. Über den Bindungszustand innerhalb dieser Systeme wird später berichtet werden.

¹⁾ W. Dilthey, B. **64**, 1280 [1931].

²⁾ A. Burawoy, B. **63**, 3155 [1930], **64**, 462 [1931].