

Benzophenon verwandelt sich also glatt und vollständig in Benzo-pinakon; bezüglich des Acetophenons war es uns bisher noch nicht möglich, über die Natur des zwischen 80—90° schmelzenden Körpers Aufklärung zu erhalten.

Hr. Fedro Pirani, der uns bei dieser Arbeit mit großem Fleiße unterstützte, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Bologna, 4. Mai 1911.

174. Hans Stobbe und Erich Ebert: Die Lichtabsorption einiger korrespondierender Äthan-, Äthylen- und Acetylen-Derivate.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. Mai 1911.)

Eine demnächst zu publizierende Arbeit über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution stereoisomerer Äthylen- und Butadien-Derivate führte dazu, auch die diesen Verbindungen korrespondierenden Äthan- und Acetylen-, Butan- und Diacetylen-Derivate in gleicher Richtung zu studieren. Die Untersuchung umfaßt die folgenden fünf Reihen:

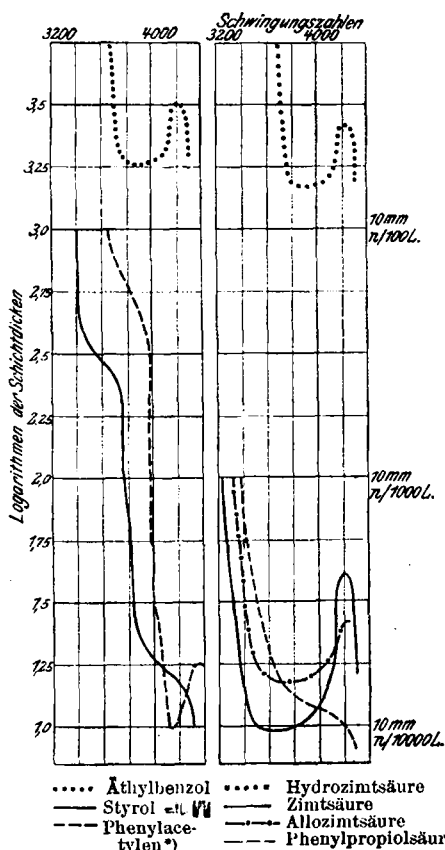
1. Äthyl-benzol, Styrol und Phenyl-acetylen.
2. Hydrozimtsäure, die stereoisomeren Zimtsäuren und Phenyl-propionsäure.
3. Benzyl-acetophenon, Benzal-acetophenon und Phenyl-benzoyl-acetylen.
4. Dibenzyl, Stilben und Tolan.
5. Diphenyl-butan, Diphenyl-butadien und Diphenyl-diacetylen, denen sich als letztes noch das Diphenyl-butenin, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C:C \cdot C_6H_5$, anschließt.

Trotzdem die Glieder der beiden ersten Reihen teils früher¹⁾, teils gleichzeitig²⁾ mit uns von anderen Forschern spektroskopisch untersucht worden sind, hielten wir es doch für angezeigt, die bisherigen Messungen unter vollkommen einheitlichen Bedingungen zu wiederholen und uns so bei den Vergleichen mit den von uns neu gemessenen Stoffen unabhängig zu machen von Abweichungen, die bei dieser Methode durch Benutzung verschiedener Apparate und durch verän-

¹⁾ Hartley, Baly und ihre Mitarbeiter. Kayzers Handbuch der Spektroskopie, III. Band, und Soc. 93, 1751 und 1902 [1908].

²⁾ Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 31 und 58 [1910].

derte Versuchsbedingungen naturgemäß auftreten müssen. Wir haben also die Spektren der alkoholischen Lösungen in der wiederholt beschriebenen Weise¹⁾ für das Ultraviolett bestimmt und aus den jeweilig für verschiedene Konzentrationen und Schichtdicken ermittelten Absorptionsgrenzen die in den folgenden fünf Figuren eingetragenen Absorptionskurven konstruiert. Die Substanzen wurden, soweit sie nicht käuflich waren, nach den bekannten Methoden dargestellt. Nur das Phenyl-benzoyl-acetylen erhielten wir von Hrn. J. U. Nef, dem wir hierfür unseren besten Dank aussprechen.



*) Nach Messungen von Ley und v. Engelhardt loc. cit.

Fig. 1 und 2.

Figur 1 enthält die Kurven der einfachsten, hierher gehörigen, aromatischen Kohlenwasserstoffe. Das Äthylbenzol absorbiert selektiv bei hoher, Styrol und Phenylacetylen fast nur kontinuierlich bei geringerer Konzentration. Das absorbierte (rechts und oberhalb der Kurven gelegene) Gebiet vergrößert sich vom Äthan- über das Acetylen zum Äthylenderivat. Äthylbenzol ist, wie auch Ley und v. Engelhardt fanden, lichtdurchlässiger als Phenylacetylen und dieses wieder durchlässiger als Styrol.

Figur 2 veranschaulicht die Kurven der Carboxylderivate der vorangegangenen Kohlenwasserstoffe. Hydrozimtsäure zeigt wie Äthylbenzol ein Band erst bei hoher Konzentration; Zimtsäure und Allozimtsäure (bezw. Isozimtsäuren)²⁾ haben unter sich sehr ähnliche Bänder bei

¹⁾ Vergl. B. 44, 963 [1911].

²⁾ Vergl. B. 43, 504 [1910].

geringerer Konzentration; Phenylpropionsäure absorbiert nur kontinuierlich in der gleichen Region. Die Bänder bzw. die Absorptionsgrenzen verschieben sich in der angegebenen Folge immer mehr dem langwelligeren Gebiete zu¹⁾, so daß also auch hier das Äthanderivat lichtdurchlässiger ist als das Acetylenderivat und dieses wieder durchlässiger als die beiden Äthylenderivate. Das Isomerenpaar der Zimtsäuren in diese Reihe aufzunehmen, war geboten, da man ja mit demselben Rechte die *cis*- wie die *trans*-Säure mit der nur in je einer Form existierenden Hydrozimtsäure und Phenylpropionsäure vergleichen kann.

Figur 3 zeigt die Kurven von Ketonen mit einfacher, doppelter und dreifacher Kohlenstoffbindung. Alle drei Ketone absorbieren bei großer und gleicher Verdünnung, das Benzylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, nur den äußersten Teil des Ultravioletts, das Phenylbenzoylacetylen, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H_5$, einen weit größeren Bezirk und das Benzalacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, am weitesten dem sichtbaren Spektrum zu. Das Benzalacetophenon ist also dunkler als das korrespondierende Acetylen- und dieses wieder dunkler als das Äthanderivat, eine Tatsache, die schon äußerlich dadurch kenntlich wird, daß konzentriertere Lösungen des in fester Form gelben Benzalacetophenons hellgelb, die der beiden anderen Ketone dagegen farblos sind. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß das gesättigte Keton kontinuierlich, die beiden ungesättigten, wenigstens bei größter Verdünnung, diskontinuierlich absorbieren; das Maximum der Absorption liegt bei den beiden letzteren an ungefähr der gleichen Stelle, bei 3500.

In Figur 4 finden wir die Kurven des Dibenzyls, Stilbens und Tolans. Alle haben scharf ausgeprägte Bänder: das Diphenyläthan ein kleines Band bei hoher Konzentration, Diphenyläthylen ein tiefes, Tolan ein seichteres Band bei geringerer Konzentration. Die Bänder verschieben sich der Reihe nach sehr beträchtlich dem langwelligen Gebiete zu. Das dem Stilben stereoisomere Isostilben wurde nicht

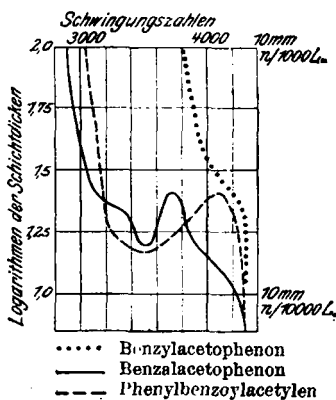


Fig. 3.

¹⁾ Vergl. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911, S. 96.

untersucht, da es kaum in absoluter Reinheit zu erhalten ist, und da es sich wegen seiner großen Lichtempfindlichkeit schon während der Messungen teilweise in das Stilben umlagern würde.

In Figur 5 sind die Kurven des Diphenylbutans, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, und der ihm korrespondierenden ungesättigten Verbindungen mit konjugierten doppelten oder dreifachen Bindungen wiedergegeben. Das Diphenylbutan absorbiert bei ungefähr der gleichen Konzentration wie das Diphenyläthan und erst bei viel größerer

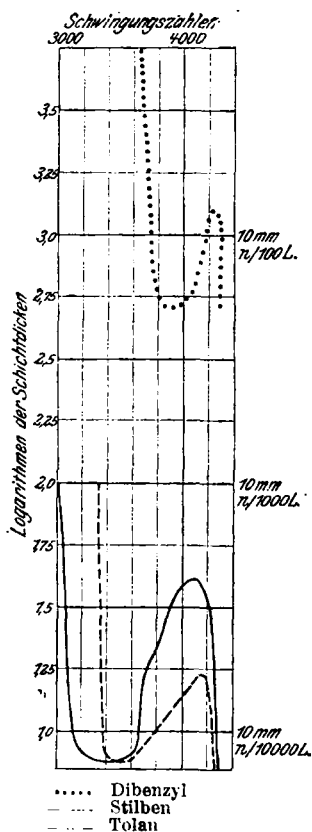


Fig. 4.

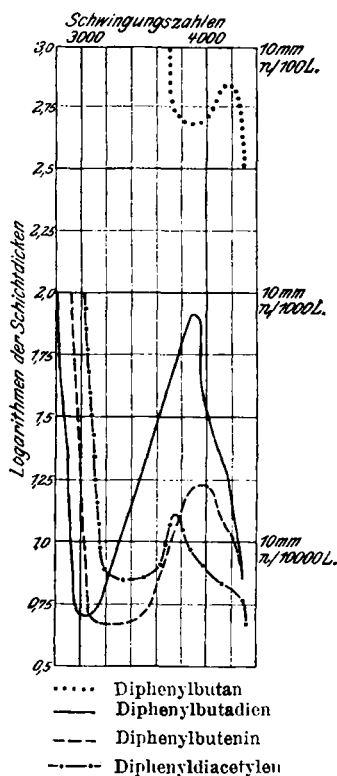


Fig. 5.

als die anderen Kohlenwasserstoffe. Das Diphenyldiacetylen, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$ (mit zwei konjugierten dreifachen Bindungen), hat ein verhältnismäßig flaches Band mit der Maximalabsorption bei 3400, das Diphenylbutadien, $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot C_6H_5$ (mit zwei konjugierten Doppelbindungen), ein außergewöhnlich tiefes Band mit dem Maximum bei 3050. Die Maximalabsorptionen rücken daher ebenso

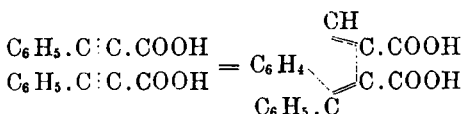
wie die Gesamtaborptionen immer weiter dem Gebiete der längeren Wellen zu, so daß die Absorptionsgrenze des Diphenylbutadiens bei 10 mm $n/1000$ -Lösung nur bis auf etwa 300 Schwingungszahlen von der Grenze des sichtbaren Spektrums entfernt ist¹⁾.

Von großem Interesse ist nun, daß das Diphenylbutenin, $C_6H_5 \cdot CH:CH:C:C \cdot C_6H_5$, das mit seiner doppelten und seiner dreifachen Bindung strukturell eine Mittelstellung zwischen dem Diphenyldiacetylen und dem Diphenylbutadien einnimmt, auch in optischer Beziehung zwischen den beiden letztgenannten Kohlenwasserstoffen steht. Sein Absorptionsspektrum lagert sich genau zwischen die der Diacetylen- und Butadienverbindung. Das Absorptionsmaximum des Diphenylbutenins liegt bei 3250, die Gesamtaborption liegt zwischen den beiden anderen; sein Band ist tiefer als beim Diphenyldiacetylen und flacher als beim Diphenylbutadien.

Wir finden also in der Butanreihe ganz dieselben Gesetzmäßigkeiten wie in der Äthanreihe und kommen zu dem Schlusse, daß der einfachen Bindung (wie längst bekannt) der kleinste, der dreifachen Bindung ein größerer und der doppelten Bindung der größte optische Effekt in absorptiometrischer Beziehung zuzuschreiben ist. Immer ist bei den von uns untersuchten Stoffen die Äthan-(Butan-) Verbindung lichtdurchlässiger als die Acetylen- (Diacetylen-) Verbindung und diese wieder durchlässiger als die Äthylen- (Butadien-) Verbindung. Daß das Äthylen- und nicht das Acetylderivat am Ende dieser Reihe steht, scheint uns in mancher Hinsicht wichtig zu sein; zunächst für die Entscheidung von Konstitutionsfragen, ferner für den weiteren Ausbau der Theorie der dreifachen Bindung und schließlich auch für die Vorherbestimmung der Lichtabsorption von Derivaten der Äthylen- und Acetylenverbindungen. Wenn man bisher mit Sicherheit voraussagen konnte, daß eine Äthylenverbindung bei der Reduktion oder bei irgend einer anderen, die Doppelbindung berührenden Additionsreaktion eine farbhellere Verbindung liefern würde, so kann man auf Grund unseres Beobachtungs-

¹⁾ Während das Diphenylbutadien mit seinen zwei konjugierten Doppelbindungen noch farblos ist, sind die um ein bzw. zwei Äthylenreste reicheren Kohlenwasserstoffe, das Diphenylhexatrien, $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH:CH:CH \cdot C_6H_5$ (Smedley, Soc. 93, 372 [1908]), und das eine Diphenyloctatetren, $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH:CH:CH:CH:CH \cdot C_6H_5$ (Fittig und Batt, A. 331, 165 [1904], Stobbe, B. 42, 565 [1909]), gelb. Wir haben ihre Absorptionsspektren mit denen des Diphenylbutadiens und des Stilbens verglichen und werden deren Beziehungen zur Konstitution demnächst in einer Arbeit über die Lichtabsorption von »Verbindungen mit konjugierten und gekreuzten Doppelbindungen« erörtern.

materialen erwarten, daß bei der Bildung der ersten Reduktions- und Additionsprodukte der Acetylenverbindungen (Übergang der dreifachen in die doppelte Bindung) eine Farbvertiefung auftreten wird. Zu solchen Additionsreaktionen gehören auch die Polymerisationen. Diese Vorgänge sind bei Äthylenderivaten mit Bleichungserscheinungen verbunden. Sie werden der Voraussicht nach bei Acetylenderivaten zunächst von Farbvertiefungen begleitet sein. Über einige Bleichungsreaktionen ist bereits berichtet worden¹⁾; betreffs der Farbvertiefungen möchten wir vorläufig nur auf einen Fall, auf die Dimerisation der Phenylpropionsäure zur 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dikarbonsäure²⁾:



hinweisen. Die Absorptionsgrenzen der dimeren Säure sind im Vergleich zu denen der monomeren um durchschnittlich 700 Schwingungszahlen nach dem Gebiete der längeren Wellen zu verschoben.

Solche Messungen sollen selbstverständlich an einer größeren Zahl von Polymerisationsprodukten der Acetylenverbindungen ausgeführt werden; ferner sollen aber auch die Verbindungen mit dem C:N-Radikal, also die monomeren Nitrile und die so eingehend von E. v. Meyer studierten di- und trimeren Nitrile, in gleicher Richtung untersucht werden.

175. Hans Stobbe und Erich Ebert: Fluorescenz und Radioluminescenz einiger Kohlenwasserstoffe mit Äthan-, Äthylen- und Acetylen-Resten.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. Mai 1911.)

Die sehr auffälligen Unterschiede der Fluorescenz und der Radioluminescenz des Dibenzyls, Stilbens und Tolans, des Diphenyl-butans, Diphenyl-butadiens, Diphenyl-butenins und des Diphenyl-diacetyls haben uns veranlaßt, die Beziehungen dieser Erscheinungen zur Konstitution der Kohlenwasserstoffe mit den uns gegenwärtig verfügbaren Hilfsmitteln zu erforschen.

¹⁾ B. 44, 960 [1911].

²⁾ Michael und Bucher, Am. 20, 93 [1898].