

Madelungs Versuche liefern somit keinen haltbaren Beweis dafür, daß das *holo*-chinoide Salz aus Benzidin intensiv gefärbt sei, wie er angibt. Folgende Titration<sup>1)</sup> zeigt hingegen sehr deutlich, daß Benzidin mit weniger als 2 Atomen Halogen *meri*-chinoide Farbsalze (je nach Umständen blau-violett, blau oder grün) liefert, während das *holo*-chinoide Imoniumsals des Benzidins, welches durch 2 Atome Halogen erzeugt wird, nur gelb gefärbt ist.

Man gibt 1 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Benzidin (in  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure gelöst) in 20 ccm Wasser und läßt eine  $\frac{1}{100}$ -n. Chlorklösung zutropfen:

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| 0.2 ccm Chlorklösung . . . | hellgrün,            |
| 1.0 » » . . .              | grün <sup>2)</sup> , |
| 2.0 » » . . .              | gelb <sup>3)</sup> . |

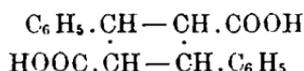
München, März 1911.

## 125. Hans Stobbe: Bleichung und Polymerisation.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. April 1911.)

Die Polymerisationen einiger Äthylenderivate lassen sich strukturell in der Weise deuten, daß zwei Moleküle der monomeren Verbindung unter Verlust von Doppelbindungen und Herstellung neuer einfacher Bindungen addiert werden. So dimerisiert sich beispielsweise die Zimtsäure zu  $\alpha$ -Truxillsäure<sup>1)</sup>, die nach den Untersuchungen von C. Liebermann die Formel



erhalten hat.

Diese und ähnliche Konstitutionsänderungen bedingen nach unseren bisherigen Erfahrungen große Änderungen der Lichtabsorption, die ja auch in den Fällen, in denen das Monomere farbig und das Dimere farblos ist, schon rein äußerlich durch eine Farbaufhellung wahrgenommen werden. Als Beispiele der letzten Art seien erwähnt die Polymerisation der dunkelgelben Cinnamyliden-malonsäure,

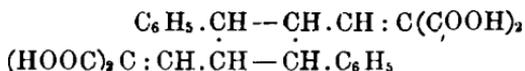
<sup>1)</sup> loc. cit. S. 88.

<sup>2)</sup> Nach Zusatz von Natriumacetat wird die Lösung blau.

<sup>3)</sup> Nach Zusatz von Natriumacetat bleibt die Lösung gelb.

<sup>4)</sup> Riiber, B. 35, 2908 [1902].

$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = C(COOH)_2$ , zu der farblosen Diphenyl-cyclobutan-bis-methylen-malonsäure<sup>1)</sup>,



und die erst kürzlich (S. 869) von Rücker und mir beschriebene Polymerisation des gelben Cinnamyliden-acetophenons zu einem weißen dimeren Keton,  $(C_{17}H_{14}O)_2$ .

Da nun solche Dimerisationen in der Regel durch die Wirkung des Lichtes beschleunigt oder manchmal überhaupt erst hierdurch realisierbar werden, so haben wir es hier mit Bleichungserscheinungen zu tun, die einer systematischen Erforschung wert erscheinen und die auch praktisches Interesse haben, weil die photochemischen Veränderungen einiger weniger gelber Farbstoffe auf solche Vorgänge zurückzuführen sein dürften.

Die ersten optischen Analysen dieser Erscheinungen habe ich unter der Mitwirkung von Erich Ebert an den sechs genannten Verbindungen für das ultraviolette Strahlengebiet ausgeführt. Wir photographierten die Spektren ihrer äquimolaren alkoholischen Lösungen für stufenweise veränderte Schichtdicken, trugen die jeweiligen Absorptionsgrenzen (in Schwingungszahlen), sowie die Logarithmen der Schichtdicken (in mm) in ein Koordinatensystem ein und erhielten hierdurch die in den folgenden drei Figuren verzeichneten Kurven. Die rechts und oberhalb jeder Kurve befindliche Fläche ist das absorbierte Gebiet.

Die Zimtsäure<sup>2)</sup> (Fig. 1) absorbiert stark selektiv; sie zeigt bei großer Verdünnung ein tiefes und breites Band, dessen Boden zwischen 3600—3700 liegt. Im Gegensatz hierzu ist die  $\alpha$ -Truxillsäure bei der gleichen Konzentration lichtdurchlässig und zeigt erst bei viel größerer Konzentration ein kleines Band mit der Maximalabsorption bei 3900.

Die Cinnamyliden-malonsäure<sup>3)</sup> (Fig. 2) absorbiert noch stärker selektiv als die Zimtsäure. Ihr außerordentlich tiefes und breites Band (Maximum bei 3100) ist weit nach dem sichtbaren Teile des Spektrums verschoben und reicht sogar bei höherer Konzentration in dieses hinein. Ganz anders ihr Polymeres, das bei gleicher Verdünnung nur im äußersten Ultraviolett und zwar nur kontinuierlich absorbiert. Der Unterschied der am weitesten nach links vorgeschobenen Absorptionsgrenzen beträgt im Durchschnitt 1100 Schwingungszahlen. Wenn die dimere Cinnamyliden-malonsäure noch bei

<sup>1)</sup> Riiber, B. 35, 2412 [1902].

<sup>2)</sup> Vergl. B. 43, 504 [1910]; Baly und Schaefer, Soc. 93, 1812 [1908].

<sup>3)</sup> Vergl. Baly und Schaefer, Soc. 93, 1816 [1908].

derselben Konzentration absorbiert wie die monomere, und wenn die dimere Zimtsäure erst bei größerer Verdünnung absorbiert, so liegt dies daran, daß bei der Polymerisation im ersten Falle die chromophoren Äthylenradikale nur teilweise, im zweiten Falle gänzlich durch die Ringbildung verschwunden sind.

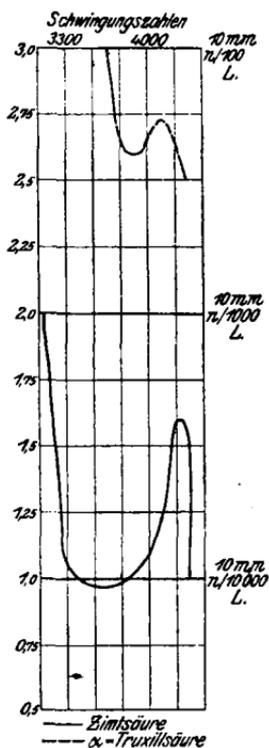


Fig. 1.

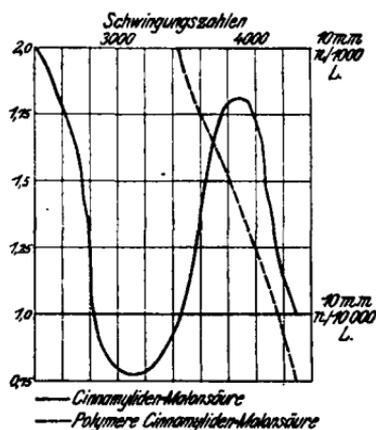


Fig. 2.

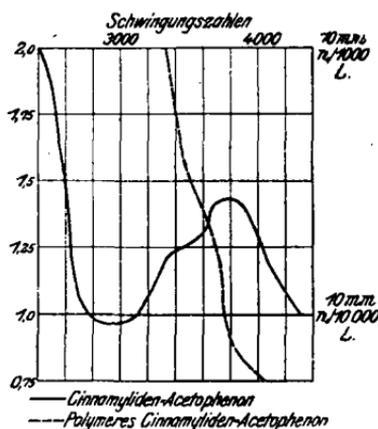


Fig. 3.

Das Cinnamyliden-acetophenon (Fig. 3) und sein Dimeres sind in spektroskopischer Beziehung vollkommene Analoga der Cinnamyliden-malonsäure und ihres Polymeren. Auch hier zeigt das Monomere ein großes Band (Maximum bei 2900), während das Dimere nur kontinuierlich und viel weiter im Ultraviolett absorbiert. Die Differenz der am weitesten nach links vorgeschobenen Absorptionsgrenzen beträgt hier im Durchschnitt 900 Schwingungszahlen. Das

Dimere ist also, wie auch in den anderen beiden Fällen, trotz Vergrößerung des Moleküles, wesentlich heller als das Monomere.

Man erkennt aus den wenigen Beispielen, wie diese Polymerisationserscheinungen in bequemer Weise mit Hilfe der Ultraviolettspektroskopie studiert werden können. Ich werde diese Arbeiten fortsetzen und nicht nur die durch das Licht beeinflussen, sondern auch Polymerisationen anderer Art in dieser Richtung studieren.

#### Experimentelles.

Die Absorptionsspektren wurden nach der Hartley-Balyschen Methode aufgenommen, die jüngst ausführlich von Schaefer<sup>1)</sup> und von Ley<sup>2)</sup> beschrieben worden ist. Da die Resultate der Spektralaufnahmen sehr wesentlich von dem Apparat und von verschiedenen anderen Faktoren abhängen, seien folgende Einzelheiten mitgeteilt. Der Apparat war der kleine Quarzspektrograph von Steinheil in München. Lichtquelle der Eisenlichtbogen, vergl. Ley S. 240. Schichtendicken der Lösungen 100, 80, 60, 50, 40, 30, 25, 20, 15, 12, 10, 8, 6, 5, 4, 3 mm. Photographische Platten: Colorplatten von Westendorp und Wehner. Belichtungszeit 25 Sekunden. Entwickler Metol-Adurool. Es wurde jedesmal bis zum deutlichen Sichtbarwerden einiger starker Linien auf der Rückseite der Platten entwickelt.

#### 126. T. van der Linden:

##### Über die Anwendung der Phasenlehre auf stereomere Verbindungen und über die Erkennung von Racemkörpern.

(Eingegangen am 1. April 1911.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte (44, 676) publizierte A. Ladenburg eine Abhandlung unter obenstehendem Titel, in welcher er zu einigen sehr merkwürdigen Schlüssen kommt. Er sagt nämlich (S. 677): »Will man durchaus der Phasenlehre auch in der Stereochemie Geltung verschaffen, so muß man annehmen, daß bei Flüssigkeiten die verschiedenen Stereoisomeren nur eine Komponente darstellen« und weiter (S. 679): »Da ist es vielleicht richtiger von der Phasenlehre in der Stereochemie ganz abzusehen«. Um so mehr befremden diese Aussprüche, weil gerade auf diesem Gebiete die Phasenlehre mit Erfolg angewendet worden und vollkommen imstande ist, die experimentellen Tatsachen, auch die durch Ladenburg als »so bemerkens-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. wissenschaftliche Photographie 8, 221 [1910].

<sup>2)</sup> Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911, S. Hirzel.