

gelatinösen Niederschlages aus, der nach kurzer Zeit feinkristallinisch wird. Das Salz wird abgesaugt, öfters mit kaltem Wasser gewaschen und nachher an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4.2 g.

Das Dysprosiumkaliumoxalat ist ein weißes, feinkristallinisches Pulver. In Wasser ist es schwer löslich, in verdünnten Säuren löst es sich dagegen leicht auf.

0.5004 g Subst.: 0.2171 g Dy_2O_3 . — 0.2917 g Subst.: 27.1 ccm $KMnO_4$ -Lösung, 1 ccm $KMnO_4$ -Lösung = 0.043703 g C_2O_4 . — 0.6583 g Subst.: 0.1382 g K_2SO_4 . — 0.3082 g Subst. verloren bei 180° 0.0371 g H_2O .

$[Dy(C_2O_4)_2]K + 3H_2O$. Ber. Dy_2O_3 43.21, C_2O_4 40.77, K 9.05, H_2O 12.52.
Gef. » 43.37, » 40.60, » 9.42, » 12.03.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, April 1911.

173. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

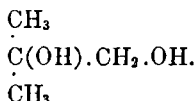
[XIX. Mitteilung.]

(Eingegangen am 6. Mai 1911.)

In unserer 16. Mitteilung¹⁾ behandelten wir einige Versuche, die sich auf die zwischen Aceton und Methyl- und Äthylalkohol statt habende Einwirkung bezogen. Diese Versuche waren indessen damals noch nicht ganz abgeschlossen. Eine Ergänzung dieser sozusagen vorläufigen Mitteilungen stellen nun die heute hier mitgeteilten Beobachtungen dar.

Aceton und Methylalkohol.

Diese beiden Körper geben unter dem Einfluß des Lichtes hauptsächlich ein Additionsprodukt, das von Levoli entdeckte Isobutylen glykol,



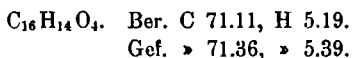
Gleichzeitig bilden sich aber noch andere Verbindungen, die wir im vergangenen Jahre nicht beschrieben haben. Um uns von dem ganzen Reaktionsvorgang Rechenschaft zu geben, haben wir nun den Versuch nochmals wiederholt, zum Teil auch unter Aufarbeitung der früheren Rückstände.

¹⁾ B. 43, 945 [1910].

Das Gemisch von Aceton und Methylalkohol, im Verhältnis von 1:2, war während eines ganzen Jahres und zwar vom 9. Februar 1910 bis 20. März 1911 belichtet worden. Die farblose, schwach sauer reagierende Flüssigkeit wurde zunächst auf dem Wasserbade destilliert. Der hierbei übergegangene Anteil wurde einerseits nochmals durchgesotten, und so eine um 70° siedende Fraktion erhalten. Letztere, mit Jod und Phosphor behandelt, lieferte uns ein Produkt, aus dem wir Isopropyljodid vom Sdp. 88—89° unschwer abscheiden konnten.

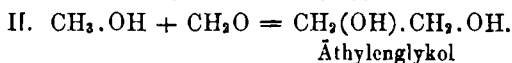
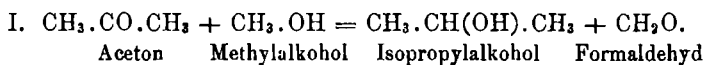
Das Aceton hatte also, außer daß es sich mit dem Methylalkohol direkt verband, eine Reduktion zu Isopropylalkohol erlitten. Es blieb uns nur noch übrig, über das Schicksal des Methylalkohols Aufklärung zu erhalten.

Der Rückstand von der Destillation des ursprünglichen Produktes auf dem Wasserbade wies einen geringen Geruch nach Formaldehyd auf. Er wurde mit überschüssigem kohlensaurem Kalium ausgesalzen und die abgehobene Ölschicht mit einem Gemisch von Alkohol und Äther ausgezogen. Nach Entfernung der Lösungsmittel und nach wiederholter Destillation des Rückstandes zuerst im Vakuum, dann unter gewöhnlichem Druck, konnten wir, bei 177—180° übergehend, das Isobutylenglykol abscheiden. Es stellt, der Menge nach, das Hauptprodukt vor. Eine höhere, nicht unbedeutliche Fraktion sott indessen zwischen 185—200°. Sie enthielt das Äthylenglykol, dessen Siedepunkt bei 197°¹⁾ liegt. Wir haben dasselbe mittels des bei 73° schmelzenden Dibenzoats charakterisiert.



Ein Gemisch von authentischem Dibenzoat mit dem obigen Produkt wies ebenfalls den Schmp. 73° auf.

Die Bildung von Äthylenglykol läßt sich unserem Erachten nach in dem Sinne erklären, daß der bei der Reduktion des Acetons auftretende Formaldehyd sich mit dem überschüssig noch vorhandenen Methylalkohol kondensiert:

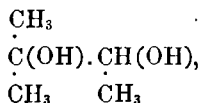


Auch bei der Einwirkung von Äthylalkohol auf Aceton waren wir in der Lage, einen völlig analogen Vorgang zu beobachten.

¹⁾ Beilstein, 3. Aufl., Bd. I, 260.

Aceton und Äthylalkohol.

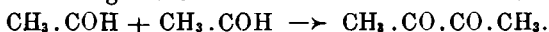
Bei unserem vorjährigen Versuch gelang es uns, unter den Produkten der Einwirkung von Äthylalkohol auf Aceton das Würtzsche, bei 177° siedende Trimethyl-äthylenglykol,



zu erhalten und zu erkennen; aber schon damals deuteten wir auf die Notwendigkeit hin, diese Untersuchung nochmals wieder aufzunehmen, um einen tieferen Einblick in den ganzen Reaktionsverlauf zu gewinnen.

Von vornherein möchten wir bemerken, daß in unserer damaligen Mitteilung ein unliebsamer Irrtum beim Zusammenschreiben unterlaufen ist, den wir weiter unten richtig stellen werden.

Ein Gemisch von 1250 ccm Aceton und 2500 ccm Äthylalkohol wurde in zugeschmolzenen Kolben vom 22. April 1910 bis 16. Januar 1911 belichtet. Das Produkt wurde dann zunächst auf dem Wasserbade mit einem Kolonnenapparat destilliert; es fängt bei ungefähr 60° an überzugehen, dann steigt die Siedetemperatur stetig, bis zum Schluß das Thermometer 80° zeigt. Die zuerst übergehenden Anteile hatten eine lichtgelbe Farbe und einen stechenden, aldehydartigen Geruch. Nachdem wir die Destillation des flüchtigen Anteiles mehrmals wiederholt und ihn so auf ein kleines Volumen konzentriert hatten, erhielten wir eine gelbe, stechend riechende Lösung, aus der wir nach Einwirkung von Hydroxylamin in geringer Menge Krystalle vom Schmp. 244° (im zugeschmolzenen Rohr bei 236°) erhalten konnten. Diese Krystalle sind augenscheinlich identisch mit dem Dioxim des Diacetyls, für welches Fittig¹⁾ den Schmp. 234.5° angibt. Das Auftreten des Diacetyls verdankt augenscheinlich seine Herkunft dem Acetaldehyd:



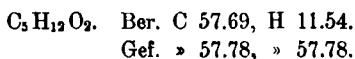
Wie bei der entsprechenden Reaktion mit Methylalkohol, war auch hier die Gegenwart von Isopropylalkohol zu erwarten. Da nun sein Siedepunkt (82°) wenig verschieden ist von dem des gewöhnlichen Alkohols, haben wir die bei der Destillation im Wasserbade zu allerletzt übergehenden Anteile jodiert; nur so war es uns möglich, das Isopropyljodid vom Schmp. 89.5° vom Äthyljodid (72.3°) zu trennen. Die Gegenwart des Isopropylalkohols unter den Reaktionsprodukten war somit bewiesen.

Den Rückstand von der Destillation auf dem Wasserbade, der unter vermindertem Druck von den letzten Spuren von Alkohol be-

¹⁾ A. 249, 204.

freit war, und ca. 100 g betrug, enthielt das Trimethyl-äthylenglykol, gleichzeitig aber noch andere Körper. Um eine Trennung zu bewerkstelligen, wandten wir folgenden Kunstgriff an: Wir destillierten das Gemisch auf dem Wasserbade im Vakuum unter Zugabe von wenig Wasser, das von Zeit zu Zeit erneuert wurde, wie sich die Flüssigkeit konzentrierte. Auf diese Weise erhielten wir ein wäßriges Destillat, in dem der flüchtige Anteil sich angereichert hatte.

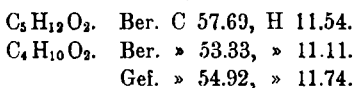
Dieses Destillat wurde nun mit kohlensaurem Kalium ausgesalzen; so wurde eine ölige Flüssigkeit erhalten, die unter einem Druck von 13 mm bei 80—82° (bei gewöhnlichem Druck bei 177°) sott und identisch mit dem im vorigen Jahre erhaltenen¹⁾ Trimethyl-äthylenglykol war.



Die so getrennte Verbindung war indessen noch nicht völlig rein, sondern enthielt noch einen anderen, weniger flüchtigen Körper, der hauptsächlich im Destillationsrückstand sich vorfand; vielleicht auch noch in geringer Menge eine andere Verunreinigung, deren Isolierung uns aber noch nicht gelungen ist. Über die Natur dieses Glykols gab sein Verhalten beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Aufschluß: wir erhielten bekanntlich im vorigen Jahre hierbei hauptsächlich Methyl-isopropyl-äther.

Der bei der fraktionierten Destillation mit Wasser im Vakuum zurückgebliebene Anteil, eine dickölige, braungefärbte Lösung, wurde seinerseits gleichfalls mit überschüssigem kohlensaurem Kalium versetzt und dann mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand sott auch nach mehrmaligem Destillieren unter 13 mm Druck, fast der ganzen Menge nach, bei 81—83°.

Die Analyse des zuletzt übergelassenen Anteiles



zeigt, daß derselbe kohlenstoffärmer als die entsprechende, aus dem Destillat erhaltene Verbindung war, augenscheinlich aber noch von der letzteren beigemengt enthielt.

¹⁾ In unserer 16. Mitteilung wird dieses Glykol beschrieben als erhalten aus dem Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf, während die beiden daselbst mitgeteilten Analysen sich tatsächlich auf ein Produkt beziehen, das aus dem Destillat mit Wasserdampf erhalten worden war.

Nach der Beobachtung, die wir mit dem Methylalkohol gemacht hatten, schien die Annahme, daß ein Butylenalkohol, $C_4H_{10}O_2$, entstanden durch Kondensation von Acetaldehyd mit Äthylalkohol, vorliege, nicht unberechtigt.

Da in diesem Falle wegen des geringen Unterschiedes der Siedepunkte der beiden Glykole an eine Trennung mittels fraktionierter Destillation nicht zu denken war, haben wir zu einem Kunstgriff unsere Zuflucht genommen.

Wir wollen hier gleich bemerken, daß dieser Punkt der Untersuchung unsere Geduld sehr in Anspruch genommen hat: zu verschiedenen Malen sind wir im Verlauf der letzten Jahre auf dieses Thema, ohne es zu erledigen, von neuem zurückgekommen, bis schließlich dann alle Schwierigkeiten glücklich überwunden wurden.

Unter der Voraussetzung, daß von den beiden, im Gemisch vorhandenen Glykolen das Trimethyläthylenglykol zur Pinakolin-Umlagerung (Methylisopropylketon) mehr Neigung besitze, als das andere, haben wir beide Fraktionen, die leichter und die weniger leicht flüchtige, im Rohr mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) auf 130° erhitzt. Der Rohrinhalt, der aus zwei Schichten besteht, wird destilliert, bis die ölige obere Schicht übergangen ist. Von diesem Produkt wird weiter unten die Rede sein. Der Destillationsrückstand wurde mit Baryhydrat genau abgesättigt; das Filtrat vom schwefelsauren Barium, mit kohlsaurem Kalium ausgesalzen, schied eine obenschwimmende dicke Ölschicht ab, die mit Äther aufgenommen wurde. Der nach Abdunsten des Äthers bleibende Ölrückstand wurde einer öfter wiederholten, sorgfältigen Destillation unterworfen. Unter einem Druck von 11 mm siedet er zum größten Teil bei 83° , unter gewöhnlichem Druck beobachteten wir $180-184^\circ$.

Von diesem Produkt erhielten wir, ausgehend von 20 g des destillierten Anteils, 4.4 g (neben 11.7 g Roh-Methylisopropylketon) und von 19.2 g des Destillationsrückstandes im Vakuum auf dem Wasserbade 9.2 g (neben 8.0 g Methylisopropylketon).

Die Gegenwart einer weniger flüchtigen Verbindung als das Trimethyläthylenglykol (Sdp. 177°) war somit bewiesen.

$C_4H_{10}O_2$. Ber. C 53.33, H 11.11.

Gef. » 54.03, » 11.06, 54.07, 11.38.

Obwohl die erhaltenen Zahlen auf die Formel eines Butylenglykols, $C_4H_{10}O_2$, hinwiesen, waren sie noch nicht hinreichend genau; das Produkt also noch nicht genügend rein.

Um über seine Zusammensetzung und Konstitution Aufklärung zu erhalten, stellten wir die Benzoylverbindung und mit Phenylisocyanat das Phenylurethan-Derivat dar; ferner haben wir es nach dem Vorgang von

Pechmann¹⁾ mit Bromwasser im Sonnenlicht oxydiert. Wir wollen hier gleich bemerken, daß schon der Siedepunkt es wahrscheinlich machte, daß in unserem Produkt vorwiegend Dimethyl-äthylenglykol enthalten war, denn von den beiden Verbindungen, die aus der Einwirkung von Acetaldehyd auf Äthylalkohol hätten entstehen können:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$,
siedet die erstere, wie unsere, bei $183-184^\circ$ und die zweite bei $203-204^\circ$ ²⁾.

Indem wir nun, wie dies Pechmann beim Methyl-äthyl-äthylenglykol ausführte, einen Teil unseres bei $180-184^\circ$ siedenden Glykols mit Bromwasser im Sonnenlicht oxydierten, erhielten wir eine gelbe, flüchtige Verbindung von stechendem Geruch, die, mit Hydroxylamin behandelt, uns das Dioxim des Diacetyls vom Schmp. 240° lieferte.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 24.14. Gef. N 24.21.

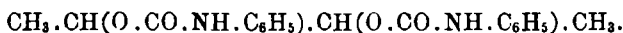
Auf diese Weise war auch die Gegenwart des Dimethyläthylenglykols unter den Belichtungsprodukten des Gemisches von Aceton und Äthylalkohol bewiesen.

Beim Behandeln der Fraktion $180-184^\circ$ mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbade und dem systematischen Krystallisieren der entstandenen Verbindungen aus Benzol erhielten wir schließlich zwei Körper von derselben Zusammensetzung und in nahezu gleicher Menge, von denen der eine, der schwer lösliche, bei $201-202^\circ$, und der andere bei 175° schmolz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 65.85, H 6.09, N 8.53.

Schmp. $201-202^\circ$	Schmp. 175°
Gef. C 65.77, H 6.45, N 8.68.	Gef. C 65.94, H 6.17, N 8.83.
» » 66.04, » 6.34.	• • 66.13, » 6.61, » 8.68.
» » 65.94, • 6.52.	» » 65.85, » 6.74, » 8.66.

Mit Rücksicht auf den Siedepunkt unseres Glykols, das bei $180-184^\circ$ übergang, erscheint die Gegenwart der beiden oben angedeuteten Butylenglykole wenig wahrscheinlich; es ist vielmehr anzunehmen, daß die beiden Phenylurethane das racemische und das inaktive Stereoisomere des Dimethyläthylenglykols, das zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, darstellen:

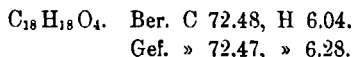


Auch mit Benzoesäureanhydrid, unter Zusatz von benzoesaurem Natrium erhielten wir aus dem bei $180-184^\circ$ siedendem Glykol zwei verschiedene Dibenzoate: ein festes, das aus Petroläther in großen,

¹⁾ B. 28, 2427 [1890].

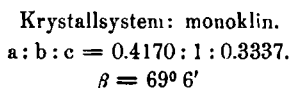
²⁾ Beilstein, 3. Aufl., I, 262.

bei 77° schmelzenden Krystallen herausfällt, und ein flüssiges. Die Zusammensetzung des ersteren:



entspricht der Formel $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{O}.\text{COC}_6\text{H}_5).\text{CH}(\text{O}.\text{COC}_6\text{H}_5).\text{CH}_3$.

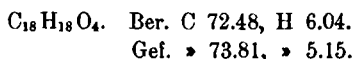
Hr. Prof. Giovanni Boëvis, welcher die krystallographische Bestimmung ausführte, theilte uns Folgendes mit:



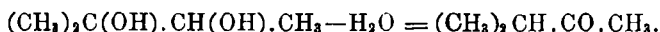
Beobachtete Formen: {110}, {111}, {001}, {010}

Winkel	Grenzwerte	Mittel	ber.	Nr.
(111):(001)	48° 25'—48° 48'	48° 35'	—	6
(001):(110)	70° 19'—70° 53'	70° 35'	—	10
(110):(110)	42° 31'—42° 37'	42° 34'	—	4
(111):(010)	—	73° 23'	73.13	1

Die flüssige Verbindung, die von der eben beschriebenen durch Absaugen getrennt wurde, wurde mehrmals durchgesotten und destillierte der Hauptmenge nach unter einem Druck von 16 mm bei 217—218°. Die Analyse derselben lieferte leider keine guten Resultate:



Das Destillat, von dem weiter oben die Rede war, und das wir neben dem Butylenglykol beim Behandeln des Gemisches von diesem und dem Trimethyläthylenglykol mit verdünnter Schwefelsäure erhielten, hätte, folgender Gleichung nach ausschließlich aus Methylisopropylketon bestehen sollen:



In der Tat ergab eine Probe, die wir mit dem nach Wagner¹⁾ dargestellten Glykol ausführten, indem wir dasselbe mit Schwefelsäure im Rohr auf 130° erhitzen, uns ausschließlich das oben erwähnte Keton.

Zu unserem Erstaunen hatte nun aber das von uns untersuchte Destillat keinen einheitlichen Siedepunkt. Der flüchtigere Anteil ging hauptsächlich bei 93—95° über (Methylisopropylketon siedet bei 93.5° oder 95°²⁾), außerdem konnten wir aber noch eine andere Fraktion abscheiden, die bei 147—150° sott. Um die das Keton begleitenden Körper zu trennen, behandelten wir beide Destillate mit Semicarbazid. Das erste verband sich damit fast vollständig, das zweite hingegen

¹⁾ B. 21, 1234 [1888].

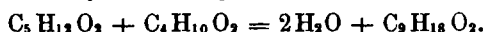
²⁾ Beilstein, 3. Aufl., I, 998.

blieb zum größten Teile ölig, so daß das Öl ohne Schwierigkeit durch Destillation von den Krystallen sich trennen ließ. Letztere bestanden aus dem Semicarbazon des Methylisopropylketons und hatten den Schmp. 112°¹⁾. Aus dem Destillat wurde das Öl mit kohlensaurem Kalium ausgesalzen; bei der Destillation sott es glatt bei 149°.

Die Analyse führte zur Formel $C_9H_{18}O_2$.

$C_9H_{18}O_2$. Ber. C 68.35, H 11.39.
Gef. » 68.37, » 11.47.

Der Körper enthält keine Äthoxylgruppe und ist permanganatbeständig. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß es als ein gemischtes Oxyd der beiden Glykole anzusprechen ist:



Bezüglich seiner Herkunft ist nicht auszuschließen, daß es der Behandlung der beiden Glykole mit der verdünnten Schwefelsäure seine Entstehung verdankt, obwohl, wie wir schon oben erwähnten, Trimethyläthylenglykol für sich unter gleichen Bedingungen ausschließlich Methylisopropylketon liefert.

Aus den eben beschriebenen Versuchen geht also hervor, daß unter der Einwirkung des Lichtes auf ein Gemisch von Aceton und Äthylalkohol eine Reihe von Reaktionen statthat, die vollständig mit denen beim Methylalkohol beobachteten sich vergleichen lassen. Durch Addition bildet sich Trimethyl-äthylenglykol, wie wir dies voriges Jahr beschrieben haben; das Aceton erleidet dann auf Kosten des Äthylalkohols eine Reduktion zu Isopropylalkohol. Der gelegentlich dieser zweiten Reaktion entstandene Acetaldehyd verschwindet fast vollständig aus dem Reaktionsprodukt; zu einem nur geringen Teil wird er wahrscheinlich durch das Aceton zu Diacetyl oxydiert, zum größten Teil kondensiert er sich mit dem unverändert gebliebenen Äthylalkohol, um das Dimethyl-äthylenglykol zu bilden.

Trotz unserer genauen Untersuchung ist natürlich nicht auszuschließen, daß noch andere Körper nebenbei entstanden sind, die wir möglicherweise übersehen haben.

Ob das zuletzt erwähnte Anhydrid $C_9H_{18}O_2$ durch Belichtung entstanden, ist vorläufig noch eine offene Frage.

Dem Diacetyl würde bei der Reaktion mit dem Methylalkohol das Glyoxal entsprechen, und es wäre möglich, daß dasselbe in kleiner Menge in dem von uns untersuchten Produkt vorhanden gewesen ist.

¹⁾ B. 43, 947 [1910].

Aceton und Isopropylalkohol.

Im Gegensatz zu den eben beschriebenen komplizierten Reaktionen ist die unter dem Einfluß des Lichtes auf dieses Gemisch eintretende eine sehr einfache: es bildet sich in diesem Falle nur das Additionsprodukt, das Pinakon.

Ein Gemisch von gleichen Teilen Aceton und Isopropylalkohol, im ganzen $\frac{1}{2}$ l, wurde vom 3. Mai des vergangenen Jahres bis zum Februar belichtet. Die Lösung war völlig farblos geblieben und hatte nur eine ganz schwach saure Reaktion angenommen. Beim Destillieren auf dem Wasserbade ging das unverändert Gebliebene über; der Rückstand wog 41 g und sott der Hauptmenge nach zwischen 170–180°. Dieses Destillat behandelten wir nun, ohne es weiter noch zu reinigen, mit der berechneten Menge Wasser. Die beiden Flüssigkeiten mischten sich mit einander unter Erwärmung, und beim Abkühlen erstarrte die ganze Masse zu großen, wohlausgebildeten Tafeln. Zwischen Fließpapier abgepreßt, schmolzen sie bei 47° und hatten die Zusammensetzung des Pinakon-Hydrats, $C_6H_{14}O_2 + 6H_2O$.

$C_6H_{14}O_2 + 6H_2O$. Ber. C 31.86, H 11.50.

Gef. » 32.03, » 11.62.

Nach Linnemann¹⁾ hat dasselbe den Schmp. 46.5°.

Zum Schluß möchten wir hier noch bemerken, daß das Methyläthylketon ein vom Aceton durchaus verschiedenes Verhalten zeigt. Die diesbezüglichen Versuche werden wir in einer der folgenden Mitteilungen beschreiben.

Das Verhalten des Acetons zu den ersten drei Alkoholen der Fettreihe brachte uns auf den Gedanken, unsere alten Versuche²⁾ über Acetophenon und Benzophenon nochmals mit relativ größeren Mengen zu wiederholen. Damals hatten wir beobachtet, daß durch die Einwirkung des Sonnenlichtes der Alkohol zu Acetaldehyd oxydiert wurde, während entsprechend gleichzeitig eine Reduktion der beiden aromatischen Ketone zu Pinakonen stattfand. Es war unsere Absicht, zu sehen, ob bei dieser Reaktion etwa in kleiner Menge auch eine Addition von Alkohol an die beiden Ketone eintrat.

Eine Lösung von etwa 10 g Benzophenon in 25 ccm Äthylalkohol belichteten wir zu diesem Zweck während des Sommers. Das abgeschiedene Rohpinakon wog im ganzen 10.1 g. Die alkoholische Lösung, aus der das Benzopinakon sich abgeschieden hatte, hinterließ beim Abdunsten nur einen geringen harzartigen Rückstand, augenscheinlich herstammend von dem bei der Reaktion entstandenen Aldehyd.

¹⁾ Beilstein, 3. Aufl., I, 265.

²⁾ B. 34, 1537 [1901].

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].