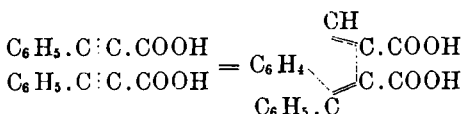


materiales erwarten, daß bei der Bildung der ersten Reduktions- und Additionsprodukte der Acetylenverbindungen (Übergang der dreifachen in die doppelte Bindung) eine Farbvertiefung auftreten wird. Zu solchen Additionsreaktionen gehören auch die Polymerisationen. Diese Vorgänge sind bei Äthylenderivaten 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-diacetylen 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].

Zur Erkennung der Fluoreszenzen diente der in diesen Berichten 42, 565 [1909] beschriebene Apparat, mit dem man die Intensitäten gleichfarbigen Fluoreszenzlichtes mit ziemlicher Genauigkeit schätzen kann. Zur Bestimmung der Radioluminescenz richteten wir uns im wesentlichen nach der von H. Kauffmann¹⁾ vorgeschlagenen Methode. Wir versahen ein mit einer Millimeterskala versehenes Stativ mit zwei parallel angeordneten Aluminiumblechen, die sich vertikal gegen einander verschieben ließen. Das untere Blech trug das Radiumpräparat (5 mg Radiumbromid), das obere die zu prüfende, feingepulverte Substanz. Bei jedem Versuch wurde der Abstand geändert und die Bleche immer auf den Punkt eingestellt, bei dem die Leuchterscheinung gerade verschwand oder umgekehrt wieder auftrat. Je größer die Entfernung, desto größer das Luminescenzvermögen des Stoffes. Um die bei der subjektiven Beobachtung unvermeidlichen Unstimmigkeiten nach Möglichkeit zu korrigieren, haben wir an zwei aufeinander folgenden Tagen je vier Messungen mit jedem einzelnen Stoffe gemacht und aus den gefundenen acht Werten das Mittel genommen. Die folgende Tabelle enthält die Resultate unserer Beobachtungen; die Zahlen in der vorletzten Spalte sind die Maximalentfernungen zwischen Substanz und Radiumpräparat, also das Maß für die Intensität des Luminescenzlichtes. Die Angaben der letzten Spalte beziehen sich auf die Abstufungen der Fluoreszenzen, wie sie durch wiederholten Vergleich zweier $\frac{1}{500}$ -alkoholischer Lösungen gefunden wurden.

		Intensität der Radioluminescenz mm	Intensität der Fluorescenz
Dibenzyl	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	33	—
Stilben	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$	104	schwach
Tolan	$C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$	35	sehr schwach
Diphenylbutan	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	28	—
Diphenylbutadien	$C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot C_6H_5$	137	sehr stark
Diphenylbutenin	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$	54	schwach
Diphenyldiacetylen	$C_6H_5 \cdot C \equiv C \equiv C \equiv C \cdot C_6H_5$	32	sehr schwach

Dibenzyl und Tolan (Äthan- und Acetylderivat) haben ein fast gleiches Luminescenzvermögen, Stilben (Äthylenderivat) ein weit stär-

¹⁾ B. 37, 2946 [1904]; A. 344, 34 [1906]. Vergl. auch: Die Auxochrome, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart 1907.

keres. Diphenylbutan (mit nur einfachen Bindungen) und Diphenyldiacetylen (mit zwei konjugierten dreifachen Bindungen) haben einen fast gleichen, das Diphenylbutadien (mit zwei konjugierten Doppelbindungen) den höchsten von uns beobachteten Luminescenzwert. Wird in dem stark leuchtenden Butadienderivat ein Äthylen durch Äthin oder was das Gleiche ergibt, in dem schwächer leuchtenden Diacetylderivat das eine Äthin durch Äthylen ersetzt, so erhält man das Diphenylbutenin, dessen Leuchtintensität zwischen der des Butadien- und des Diacetylderivates liegt.

Dibenzyl und Diphenylbutan zeigen bei unserer Versuchsanordnung keine Fluorescenz¹⁾. Sie wird erst sichtbar bei den anderen ungesättigteren Kohlenwasserstoffen, ansteigend vom Tolan zum Stilben, vom Diphenyldiacetylen über das Diphenylbutenin zum Diphenylbutadien²⁾. Diese sich relativ gleichbleibenden Abstufungen in den Intensitäten der Radolumineszenzen und Fluoreszenzen lassen uns eine Gesetzmäßigkeit erkennen über den Anteil, den die verschiedenen Bindungsarten für sich allein oder in konjugierter Folge auf die Lichtemission unserer Kohlenwasserstoffe ausüben. Die Doppelbindung hat den größten Einfluß auf die Luminescenz; ihr folgt in großem Abstände die dreifache und dann erst die der letzteren sehr ähnlich wirkende einfache Bindung.

Suchen wir nun nach Beziehungen zwischen den hier ermittelten Lichtemissionswerten und den in der vorausgehenden Abhandlung erwähnten Absorptionswerten, so finden wir zunächst eine Bestätigung des Starkschen Satzes³⁾, nach welchem jede Lichtemission verbunden ist mit selektiver Absorption. Alle sieben Kohlenwasserstoffe haben scharf ausgeprägte Absorptionsbänder. Ferner finden wir einen Zusammenhang zwischen der Stärke der Luminescenz und der Lage und Gestalt der Bänder. Eine Steigerung der Luminescenz geht Hand in Hand mit der Vertiefung des Bandes und mit dessen Vorrücken den längeren Wellen zu. So hat z. B. das stark lumineszierende Stilben ein tieferes Band als das schwächer leuchtende Tolan, das stark fluorescierende Diphenylbutadien ein tieferes Band als die schwächer fluorescierenden Kohlenwasserstoffe, das Diphenylbutenin und Diphenyldiace-

¹⁾ Dibenzyl zeigt nach Stark und Steubing (Ph. Z. 9, 486 [1908]) ultraviolette Fluorescenz.

²⁾ Stilben und Diphenylbutadien sind bereits von H. Kauffmann verglichen worden. (Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution. Stuttgart 1906. S. 10, 44 und 45.)

³⁾ Ph. Z. 8, 81 und 250 [1907]; 9, 481 [1908]. H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911.

tylen. Die Bänder des Stilbens und des Diphenylbutadiens sind weiter nach dem Rot verschoben als die der korrespondierenden Verbindungen. Es hat sich also auch hier wieder gezeigt, daß Luminescenz, Absorption und Konstitution in nahem Zusammenhange stehen.

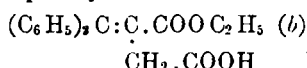
176. Hans Stobbe: Mono- und Diäthylester der Diphenylitaconsäure.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. Mai 1911.)

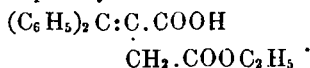
Mehrfache Anfragen nach den zweckmäßigsten Verfahren zur Gewinnung der sauren und neutralen Diphenyl-itaconsäureester veranlassen mich, die folgenden Ergänzungen zu meinen früheren Mitteilungen zu machen, und gleichzeitig auch die Methoden beizufügen, die zur Konstitutionsbestimmung der sauren Ester geführt haben.

I. γ -Diphenyl-itacon-*b*-estersäure,



wird bereitet durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzophenon und Bernsteinsäureester nach der in A. 308, 90 unter 2) gegebenen Vorschrift. Ihre Ausbeute wird wesentlich erhöht durch unausgesetztes Schütteln und Rühren der auf dem Wasserbad dauernd erwärmten, sich allmählich verdickenden Reaktionsmasse. Die aus dieser Salzmasse abgeschiedene Estersäure wird aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Schmp. 124.5—125.5°.

II. γ -Diphenyl-itacon-*a*-estersäure,



(Nach Versuchen von Kurt Kohlmann.)

Diese Säure ist noch nicht beschrieben. Sie entsteht durch vierstündiges Kochen des Diphenyl-itaconsäureanhydrids (8 g) mit absolutem Alkohol (30 g), scheidet sich beim Einengen der Reaktionsflüssigkeit in fester Form aus und wird aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Schmp. 130—131°.

0.1636 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.0869 g H₂O. — 0.2223 g Sbst.: 0.5967 g CO₂, 0.1176 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₄. Ber. C 73.55, H 5.81.
Gef. » 73.68, 73.21, » 5.90, 5.88.