

b) Acetat. 1) Durch direkte Acetylierung: Die Reaktion verlangt Vorsicht. Zu 10 g Ester in 100 ccm Chloroform und 20 ccm Pyridin wurden bei -18° unter dauerndem Rühren (Quecksilber-Dichtung) 3.8 g = 1.7 Mol. Acetylchlorid, in 70 ccm Chloroform gelöst, innerhalb von 2 Stdn. eingetrofft. Die gelbe Lösung wurde noch 6 Stdn. unter 0° gehalten und nahm dann über Nacht unter Braunfärbung Zimmer-Temperatur an. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein dunkelgelbes Öl, das seine Farbe auch durch die erste Destillation mitschleppte, sich aber durch Behandeln seiner Petroläther-Lösung mit 5-proz. Schwefelsäure fast völlig entfärben ließ. Farbloses Öl mit ganz schwachem gelblichem Stich; Sdp._{0.01} 151–152^o; Sdp._{0.1} 158–160^o.

V.-Z. 314.6 (ber. 314.9). Über Dichte und Drehung s. Tab. 1.
 $C_{21}H_{38}O_4$ (354.3). Ber. C 70.73, H 11.32, OCH_3 8.71.
Gef. „ 70.53, „ 11.02, „ 8.29.

2) Durch Hydrierung von Ricinolsäure-methylester-acetat: Es wurden bei 2 Versuchen rund 10% über die berechnete Wasserstoff-Menge aufgenommen. Farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.04} 158–160^o.

J.-Z. = 0; V.-Z.: 314.2 (ber. 314.9); d_4^{20} : 0.9255; $[\alpha]_D^{20}$: +0.103^o.
Dichte und Drehung eines zweiten Präparates sind in Tabelle 1 aufgenommen.
 $C_{21}H_{38}O_4$ (354.3). Ber. C 70.73, H 11.32. Gef. C 70.68, H 11.53.

c) 3,5-Dinitro-benzoat. Aus 3 g Ester in 15 ccm Chloroform und 7 ccm Pyridin mit 2.5 g 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in 10 ccm Chloroform bei 0° . Die Reaktion setzt rasch ein. Das bei üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt krystallisiert bald und wird aus der 15-fachen Menge niedrigst siedendem Petroläther umkrystallisiert; die Löslichkeit bei 0° ist gering. Verfilzte, glänzende, weiche Nadeln, in kleinen Proben farblos, in großer Masse mit schwach gelblichem Stich. Schmp. 39–40^o.

Die Drehung ist in Tab. 1 angegeben.
 $C_{26}H_{40}O_5N_2$ (508.4). Ber. N 5.51, OCH_3 6.10. Gef. N 5.30, OCH_3 6.40.

130. H. Conrad-Billroth: Bemerkung zur Arbeit von E. Clar: Über eine Gesetzmäßigkeit im Aufbau der Absorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe (19. Mittel.).

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 18. März 1933.)

In der im Titel zitierten Arbeit¹⁾ spricht Clar Ansichten über die Bedeutung der Struktur der ultravioletten Absorptionsbanden aus, die von den allgemein üblichen und anerkannten Anschauungen²⁾ vollkommen abweichen. Durch diese neuartige Auslegung sollen Clars ebenfalls neuartigen chemischen Ansichten über aromatische Kohlenwasserstoffe („Diyl-Zustände“, „Diradikale“) gestützt werden. Zur Beurteilung der chemischen Seite dieser Frage bin ich als Physiker nicht kompetent. Auch bin ich nicht imstande, ein Urteil über den Mechanismus abzugeben, der nach Clars Meinung die „Diyl-Zustände“ mit dem beobachteten optischen Effekt verbinden soll, denn Clars Ausdrucksweise ist in dieser Hinsicht nicht eindeutig. Wohl aber läßt sich zeigen, daß die von Clar aus den ultravioletten Absorptionskurven

¹⁾ E. Clar, B. 66, 202 [1933].

²⁾ Ich verweise auf die bekannten Darstellungen von Sommerfeld (Atombau und Spektrallinien, S. 718), Eucken (Lehrbuch d. chem. Physik, S 855) und Mecke (Handbuch d. Physik XXI, 498).

abgeleiteten „Gesetzmäßigkeiten“ (Serien-Gesetze, Abstands-Regel, lineare Abhängigkeit des Banden-Abstandes von der Wellenlänge) Folgen einer physikalisch sinnwidrigen Darstellungsart der im folgenden beschriebenen, allen Spektroskopikern wohlbekannten Tatsache sind: Es ist dies die Erscheinung, daß sich über den durch Absorption im Ultraviolett zustande kommenden Elektronensprung auch Molekül-(Kern-)Schwingungen (und gegebenenfalls auch Molekülrotation) lagern können, oder mit anderen Worten, daß dem Licht beim Absorptionsvorgang, außer der für den Elektronensprung notwendigen Energie $h\nu$, auch Energie für die Kernschwingung im Betrage von $h\nu'$, $2h\nu'$, $3h\nu'$... (Grundton, Obertöne) entzogen werden kann. Die Absorptionsbande erhält eine Struktur mit einer Reihe von Spitzen bei den (z. B. im cm^{-1} gemessenen) Frequenzen ν , $\nu + \nu'$, $\nu + 2\nu'$...; die Abstände der Spitzen sind einander gleich und von der Größe $\Delta\nu = \nu'$.

Clar spricht in seiner Arbeit von „Anregungs-Zuständen“, „Aufnahme von Strahlungs-Energie“, „Serien-Gesetzen“; die von ihm gebrachten zahlenmäßigen Zusammenhänge sind aber nicht in Einheiten, die der Energie proportional sind (nämlich Frequenz-Einheiten) dargestellt, sondern in Einheiten, die diesen und der Energie verkehrt proportional sind (nämlich Wellenlängen): diese verfehlte Wahl der Maßeinheit ist es, was Clar aus der altbekannten Tatsache, daß der Abstand $\Delta\nu$ der Teilbanden nicht nur bei ein und demselben Körper, sondern für ganze Körperklassen konstant ist, „Serien-Gesetze“ und „Abstands-Regeln“ ableiten läßt.

Wir gehen von dem experimentellen Faktum aus, das alle kondensierten Systeme ein $\Delta\nu = 1350 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen; dies entspricht der im Raman-Effekt mindestens für eine große Anzahl von Naphthalin-Derivaten gefundenen Linie bei 1381 cm^{-1} . Die Darstellung im Wellenlängen-Maßstab ergibt dann naturgemäß ein Spektrum, bei dem die Banden gegen Ultraviolett immer mehr zusammenrücken und so einen Serien-Charakter vortäuschen. An derselben Stelle des Spektrums (für gleiches λ bzw. ν) sind auch für verschiedene Körper die Banden-Abstände gleich, unabhängig davon, ob man in Wellenlängen oder in Frequenzen mißt (Abstands-Regel).

Clars graphische Darstellung (S. 208) und die Werte der dazugehörigen Tabelle lassen sich durch folgende, leicht abzuleitende Formel, die den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge ($\lambda \text{ cm}$), der Wellenlängen-Differenz ($\Delta\lambda \text{ cm}$) und der konstanten Wellenzahl-Differenz ($\Delta\nu \text{ cm}^{-1}$) ausdrückt, sehr gut wiedergeben:

$$\Delta\lambda = \lambda^2 \cdot \Delta\nu / (1 + \lambda \cdot \Delta\nu)$$

(das zweite Glied im Nenner kann vernachlässigt werden).

λ	$\Delta\lambda$ ber.	$\Delta\lambda$ Clar	Für $\Delta\nu = 1350 \text{ cm}^{-1}$ ergeben sich dann die Werte der nebenstehenden Tabelle ($\text{m}\mu$).
200	5.4	0	Eine lineare Extrapolation, um Ionisierungs-Arbeiten zu errechnen, ist einerseits nicht möglich, weil ja die Kurve eine Parabel ist, die durch den Nullpunkt geht, andererseits auch sinnlos, da ja in Clars Darstellung die Abszisse gar keinen Energie-Maßstab bedeutet. Wie mehrere „Serien“ durch eine Reihe von verschiedenen Kernschwingungs-
250	8.4	6	
300	12.3	11	
400	21.6	21	
500	33.2	33	
600	48.0	47	

formen zustande kommen können, braucht nicht näher ausgeführt zu werden.