

weißen, amorphen Stoff über. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 155°.

0.0798 g Sbst. verbraucht. 5.4 ccm $n_{10}^{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$. Ber. 5.7% akt. O, gef. 5.4%.

α -Methoxy-pyridin- β' -jodidchlorid wurde beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von α -Methoxy- β' -jod-pyridin in 15 ccm Chloroform in Verläufe von 4.5 Stdn. erhalten. Dabei schied sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus; Schmp. 119° unt. Zers. Unlöslich in kaltem Eisessig, beim Erwärmen unter Chlor-Abspaltung löslich; auch die Chloroform-Lösung entwickelt beim Erwärmen Chlor.

Titration in essigsaurer Lösung ohne HCl-Zusatz: 0.2849 g Sbst. verbraucht. 16.2 ccm $n_{10}^{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{ONJCl}_2$. Ber. 23.2% Cl, gef. 23.7%; nach 12-stdg. Aufbewahren 17.9% Cl.

258. H. Ley und H. Dirking: Gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen: Stilben und ähnliche Systeme.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 7. Juni 1934.)

1) Eigenschwingungen der Carbonylgruppe.

Alle Ketone, deren Carbonylgruppe an aliphatische Reste gebunden ist, besitzen, wie schon aus älteren Untersuchungen bekannt, eine Absorptionsbande geringer Extinktion, die für Aceton in Alkohol bei etwa 272 m μ ($\log \epsilon = 1.18$) liegt, und die durch Einführung von Alkylen nach Rot verschoben wird¹⁾. Außer dieser Bande tritt bei höheren Extinktionen noch eine zweite Bande im kurzwelligeren Ultraviolett auf²⁾.

Durch Einführung aromatischer Reste wird das Spektrum komplizierter, indem mehrere Banden hinzutreten³⁾, deren maximale Extinktion umso größer wird, je größer die Maximalfrequenz der Bande wird. Beschränken wir uns auf das diesen Verbindungen (s. Tab. 1) eigentümliche langwelligste Band (Vorbande), so erfährt zunächst dessen Extinktion im Vergleich zu der der rein aliphatischen Ketone eine merkliche Erhöhung, gleichzeitig wird die maximale Wellenlänge der Vorbande nach Rot verschoben. Diese Verschiebung ist bei den Verbindungen 4–6 der Tabelle, wo die Carbonyl-

Tabelle 1: Langwellige Banden einiger Ketone (alkohol. Lösung).

	λ_{max}	$\log \epsilon$
1) Aceton, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	2720	1.18
2) Phenyl-aceton, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	2800	2.26
3) Dibenzylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	2900	2.38
4) Acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	3200	1.70
5) Desoxy-benzoin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	3230	2.19
6) Benzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	3300	2.25

¹⁾ G. Scheibe, B. **59**, 1321, 2617 [1926]; K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 39 [1929].

²⁾ H. Ley u. B. Arends, Ztschr. physikal. Chem. (B) **12**, 132 [1931].

³⁾ H. Ley u. H. Wingchen, B. **67**, 501 [1934].

gruppe in direkte Bindung mit den aromatischen Resten steht (konjugierte Systeme) stärker als bei den nicht-konjugierten Systemen 2 und 3. Es läßt sich sehr wahrscheinlich machen, daß diese bei verhältnismäßig niederen Extinktionen auftretende Vorbande der Carbonylgruppe zuzuordnen ist.

2) Eigenschwingungen der Äthylengruppe: Nach den bisherigen Messungen scheint eine gewisse Ähnlichkeit in optischer Beziehung zwischen einfachen, d. h. aliphatischen, Ketonen und solchen Äthylenverbindungen zu bestehen, deren ungesättigte Gruppe lediglich durch Alkyle bzw. Wasserstoff abgesättigt ist. Wie schon Stark⁴⁾ am gasförmigen Trimethyl-äthylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_3$, β -Hexylen, $\text{C}_3\text{H}_7.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$., u. a. gefunden hat, sind bei diesen Olefinen zwei Absorptionsgebiete vorhanden, ein kurzwelliges intensives, das für Trimethyl-äthylen bei etwa 180 μ liegt, und ein weniger intensives zwischen 230 und 210 μ . Von Lüthy⁵⁾ wurde die langwellige Bande des Trimethyl-äthylens in Hexan bei etwa 234,5 μ ($\log \epsilon = -1.2$) von Arends³⁾ die kurzwellige Bande bei 189 μ ($\log \epsilon = 3.9$) gefunden. Nach den bisherigen Messungen dürften somit der isolierten Äthylengruppe zwei Absorptionsbanden zuzuordnen sein⁶⁾.

3) Äthylen- und Phenylgruppe: Unmittelbare Angliederung von Phenylen an das Äthylen hat eine erhebliche Verschiebung der Absorption im Gefolge. Wir beginnen mit dem symmetrisch gebauten Stilben, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, das neuerdings sehr ausführlich von Smakula und Wassermann⁷⁾ untersucht wurde. Es besitzt nach unseren früheren Messungen⁸⁾ ein breites Band, das in alkohol. Lösung bei 2940 ÅE und $\log \epsilon = 4.37$ liegt (nach Smakula und Wassermann 2950 ÅE und $\log \epsilon = 4.43$). Unterhalb 230 μ fanden wir noch ein zweites Absorptionsgebiet, das sich nach Smakula und Wassermann (s. Fig. 1.) in zwei Banden bei 2260 und 2000 ÅE auflöst⁹⁾. Frühere Messungen von Castille¹⁰⁾ ergaben im Gebiet 210–230 μ einen erheblichen Anstieg der Absorption mit einem Maximum bei etwa 222 μ , die wohl sicher durch eine Verunreinigung vorgetäuscht sein dürfte.

Durch Einführung von Phenylgruppen in das Molekül des Stilbens ändert sich dessen Absorption im langwelligen Ultraviolett nicht wesentlich: der Übergang: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$ hat eine geringe, der Übergang: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ eine etwas stärkere Verschiebung der maximalen Absorption des Stilbens im Gefolge. Nach früheren Messungen⁸⁾ in Chloroform sind die Lage der Banden und die Maximalextinktion folgende:

4) J. Stark, W. Steubing, C. J. Enklaar, P. Lipp, *Jahrb. Radioakt.* **10**, 139 [1913].

5) A. Lüthy, *Ztschr. physikal. Chem.* **107**, 285 [1923].

6) Eine Nachprüfung der langwelligen Bande scheint von Interesse mit Rücksicht darauf, ob diese nicht etwa durch eine intensiv absorbierende Verunreinigung bedingt ist.

7) A. Smakula u. A. Wassermann, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **155**, 353 [1931].

8) s. B. Arends, *B.* **64**, 1936 [1931].

9) Daß die kurzwelligen Banden s. Z. übersehen wurden, liegt daran, daß eine photographisch-photometrische Methode benutzt wurde, während Smakula und Wassermann eine licht-elektrische Methode und streng monochromatisches Licht verwendeten. Die Band-Andeutung bei 306 μ in der Kurve des Stilbens von Smakula und Wassermann ist fortgelassen.

10) J. Castille, *Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences* [5] **12**, 498 [1926].

Tabelle 2.

	$C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$	$(C_6H_5)_2C:CH.C_6H_5$	$(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$
λ_{max} in $m\mu$	300	303	309
$\log \epsilon_{max}$	4.34	4.23	4.17
End-absorpt. für $\log \epsilon = 3.0$ in $m\mu$	336	348	368

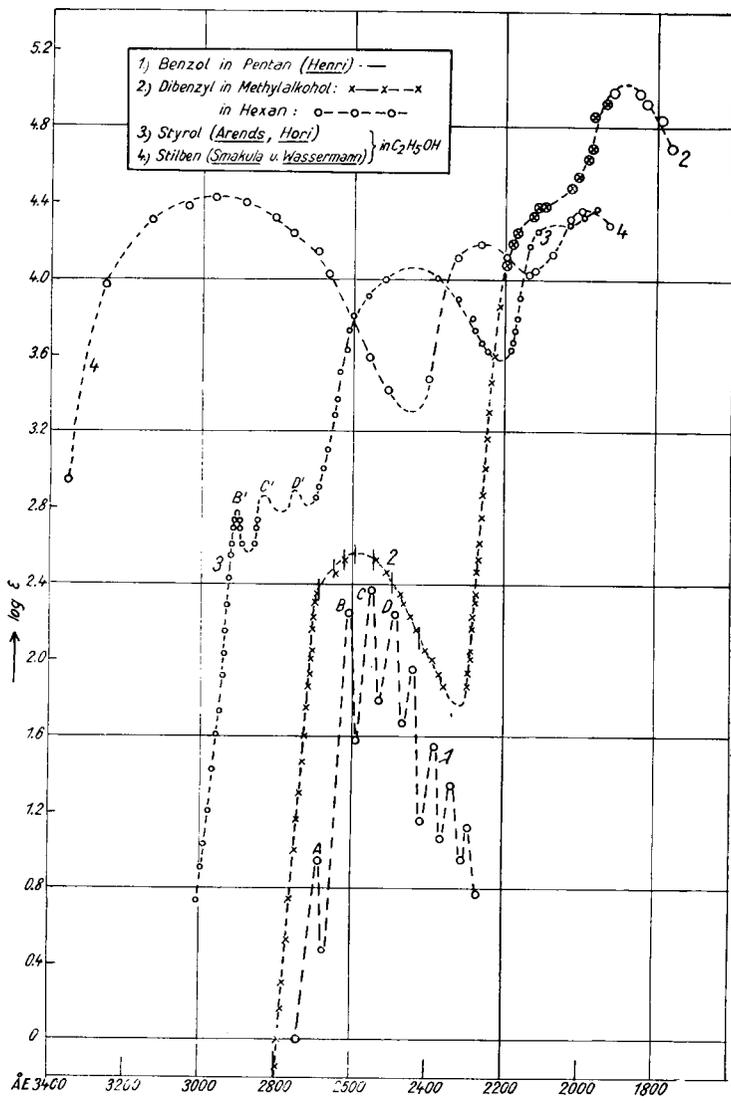


Fig. 1.

Charakteristisch ist die mit der Zahl der eintretenden Phenyle wachsende Verbreiterung der Bande in ihrem ansteigenden Aste; als annähernder Maßstab hierfür ist die End-absorption für $\log \epsilon = 3.0$ in der obigen Tabelle 2 verzeichnet.

Styrol, $C_6H_5.CH:CH_2$: Wird dem Äthylen nur eine Phenylgruppe angegliedert, so erscheint das Spektrum auf den ersten Blick völlig verschieden von dem des Stilbens. Nach früheren Messungen⁸⁾ sind im Styrol (alkohol. Lösung) nicht weniger als drei Absorptionsgebiete vorhanden: 1) ein langwelliges etwa zwischen 2900 und 2700 ÅE mit einem schmalen Band bei 2910 ÅE ($\log \epsilon = 2.70$) und einem Gebiet zwischen 2840 und 2700 ÅE ($\log \epsilon \approx 2.80$), in dem wir keine Feinstruktur fanden; 2) ein breites Band mit einem Maximum bei 2450 ÅE ($\log \epsilon = 4.03$); 3) ein kurzwelliges Gebiet ab 2100 ÅE ($\log \epsilon > 4.2$), das nicht näher untersucht wurde.

Das Spektrum des Styrols ist kürzlich unter verschiedenen Bedingungen bis zur Wellenlänge 217 $m\mu$ von M. Horio¹¹⁾ untersucht. Zwischen 2840 und 2700 ÅE findet dieser Auflösung in 2 Banden: Band C' 2830, Band D' 2750 ÅE; für die langwelligste Bande B' findet Horio 2940 ÅE ($\log \epsilon = 2.570$), während für die breite Bande 2440 ÅE ($\log \epsilon = 3.9$) angegeben wird. In Fig. 1 ist unsere frühere Kurve durch die Banden C' und D' vervollständigt¹²⁾. Wie diese erkennen läßt, entspricht das bei 2450 ÅE liegende Band des Styrols dem Stilben-Band bei 2950 ÅE, das gegenüber ersterem wieder wesentlich verbreitert erscheint. Legt man als willkürlichen Maßstab für die Breite den Wellenlängen-Bereich b zu Grunde, den die Bande in einer Höhe von 0.4 im $\log \epsilon$ (gerechnet vom Maximum der Bande) umfaßt, so findet man für Styrol b etwa 38 $m\mu$, für Stilben b etwa 64 $m\mu$; die Angliederung der zweiten Phenylgruppe äußert sich somit wieder in einer starken Banden-Verbreiterung. Auf die anderen Absorptionsgebiete des Styrols wird weiter unten einzugehen sein.

In diesem Zusammenhange wurde von uns auch das Spektrum des Reduktionsproduktes des Stilbens, des Dibenzyls, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$, gemessen, das schon früher von Castille¹⁰⁾ untersucht ist. Nach diesem hat der Kohlenwasserstoff, außer einer breiten Vorbande bei 2950 ÅE ($\log \epsilon = 1.5$), noch ein Band bei 2600 ÅE, das Feinstruktur aufweist, sowie ein nicht näher untersuchtes Absorptionsgebiet unterhalb 2100 ÅE. Nun ist kürzlich von R. Lucas¹³⁾ nachgewiesen, daß die Vorbande auf eine Verunreinigung des Dibenzyls mit Stilben zurückzuführen ist, da Präparate bestimmter Darstellung die Vorbande nicht aufweisen. Diese Beobachtungen können wir bestätigen. Das reine Dibenzyl besitzt in Methylalkohol ein Band mit einem Maximum bei 2590 ÅE ($\log \epsilon = 2.56$), das 7 Teil-Banden bei den Wellenlängen: 2685 — 2643 — 2612 — 2598 — 2536 — 2482 — 2420 — ÅE aufweist, ferner im kürzerwelligen Ultraviolett 2 Banden bei 2030 ÅE ($\log \epsilon = 4.48$) und 1885 ÅE ($\log \epsilon = 5.02$); erstere wurde in Methylalkohol und Hexan, letztere nur in Hexan beobachtet. In Fig. 1 sind die schmalen Banden ohne Rücksicht auf ihre Tiefe lediglich durch vertikale Striche angedeutet.

¹¹⁾ M. Horio, Mem. Coll. Engineer. Kyoto Univ. 8, No. 4, 177 [1933].

¹²⁾ Die Extinktionen der Banden B'—D' sind höher als von Horio angegeben.

¹³⁾ R. Lucas, Compt. rend. Acad. Sciences 192, 53 [1931].

4) Zimtsäure, $C_6H_5.CH:CH.COOH$: Auf die Ähnlichkeit in den Spektren des Stilbens und der Zimtsäure ist wiederholt hingewiesen. Nach Smakula und Wassermann liegt das langwellige Band der Zimtsäure in Methylalkohol bei 2740 ÅE (nach unserer früheren Messung⁸⁾ bei 2720 ÅE), ferner besitzt die Säure nach den ersteren Autoren im kürzerwelligen Gebiet Banden bei 2150 und 2040 ÅE.

5) Die Frage der Zuordnung der Banden des Stilbens, Styrols und der Zimtsäure zu bestimmten Atomgruppen ist früher¹⁴⁾ wiederholt diskutiert worden; neuerdings ist sie von Smakula und Wassermann im Anschluß an ihre wichtigen Messungen gestreift. Sie halten es für sehr wahrscheinlich, daß die langwelligste Bande des Stilbens und der Zimtsäure bei 2950 resp. 2730 ÅE (alkohol. Lösung) durch die Äthylengruppe bedingt wird, und nehmen an, daß die Konjugationen der Äthylengruppe mit dem Benzolrest und der Carboxylgruppe nur für die relativen Unterschiede in den Höhen der Banden bei den *cis*- und *trans*-Isomeren verantwortlich zu machen sind. Wir halten diese Zuordnung nicht für zutreffend, und zwar aus folgenden Gründen: Werden im Stilben die beiden Phenyle von der Äthylengruppe durch je ein Methylen getrennt, so zeigt der entstehende Kohlenwasserstoff: Dibenzyl-äthylen, $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.C_6H_5$, die breite langwellige Bande des Stilbens nicht mehr, das Spektrum jenes Kohlenwasserstoffs gleicht vielmehr dem des Dibenzyls. Dibenzyl-äthylen (s. Fig. 2) besitzt in Hexan ein Band bei 2600 ÅE, das in sieben Teilbanden zerfällt, von denen die langwelligste bei 2688 ÅE in der Figur gezeichnet ist, während die übrigen bei: 2646 — 2620 — 2591 — 2541 — 2492 — 2420 — ÅE nur angedeutet sind. Außer diesem Gebiet ist noch ein kurzwelliges vorhanden, und zwar eine Band-Andeutung bei etwa 2040 ÅE ($\log \epsilon = 4.56$) und ein deutliches Band bei 1890 ÅE ($\log \epsilon = 5.04$).

Der Einfluß des Lösungsmittels ist, was bei der Symmetrie des Moleküls zu erwarten war, nur gering. In Methylalkohol wurde das Maximum des langwelligen Bandes bei 2600 ÅE festgestellt, die Wellenlängen der schmalen Teilbanden: — 2690 — 2648 — 2620 — 2591 — 2541 — 2491 — 2422 — ÅE sind praktisch identisch mit denen in Hexan; für das erste kurzwellige Band wurde in Methylalkohol $\lambda \sim 2030$ ($\log \epsilon = 4.58$) gefunden, das zweite konnte wegen der schon beträchtlichen Absorption des Lösungsmittels nicht sicher ermittelt werden. Danach ist die Absorption des ungesättigten Kohlenwasserstoffs wenig verschieden von der des gesättigten Dibenzyls; bei letzterem wurde das schmale Band bei 2688 ÅE nicht beobachtet, völlig verschwunden ist aber im Dibenzyl-äthylen die im Stilben vorhandene langwellige Bande hoher Extinktion bei 2950 ÅE. Es ist wohl sicher, daß sich die Absorption des Dibenzyls nicht wesentlich von der des *symm.* Dibenzyl-äthans, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$, d. h. des Reduktionsproduktes des Dibenzyl-äthylens, unterscheiden wird¹⁵⁾. Man steht somit der interessanten Tatsache gegenüber, daß sich die Gegenwart der Äthylengruppe im Absorptionsspektrum des Dibenzyl-äthylens überhaupt nicht ausprägt. Die langwellige Bande des Dibenzyl-äthylens bei 2600 ÅE ist zweifellos dem Benzolkern zuzuordnen und wahrscheinlich

¹⁴⁾ s. z. B. H. Ley, B. 50, 243 [1917], 51, 1808 [1918]; H. Kaufmann, B. 50, 620 [1917]; I. Lifschitz, B. 50, 907 [1917].

¹⁵⁾ Messungen am Dibenzyl-äthan sind in Angriff genommen.

ebenso die kurzwelligen Banden bei 2040 und 1890 ÅE, da diese auch im Dibenzyl vorhanden sind. Die dem Äthylen zukommende Bande ist offenbar völlig in den Benzol-Banden aufgegangen.

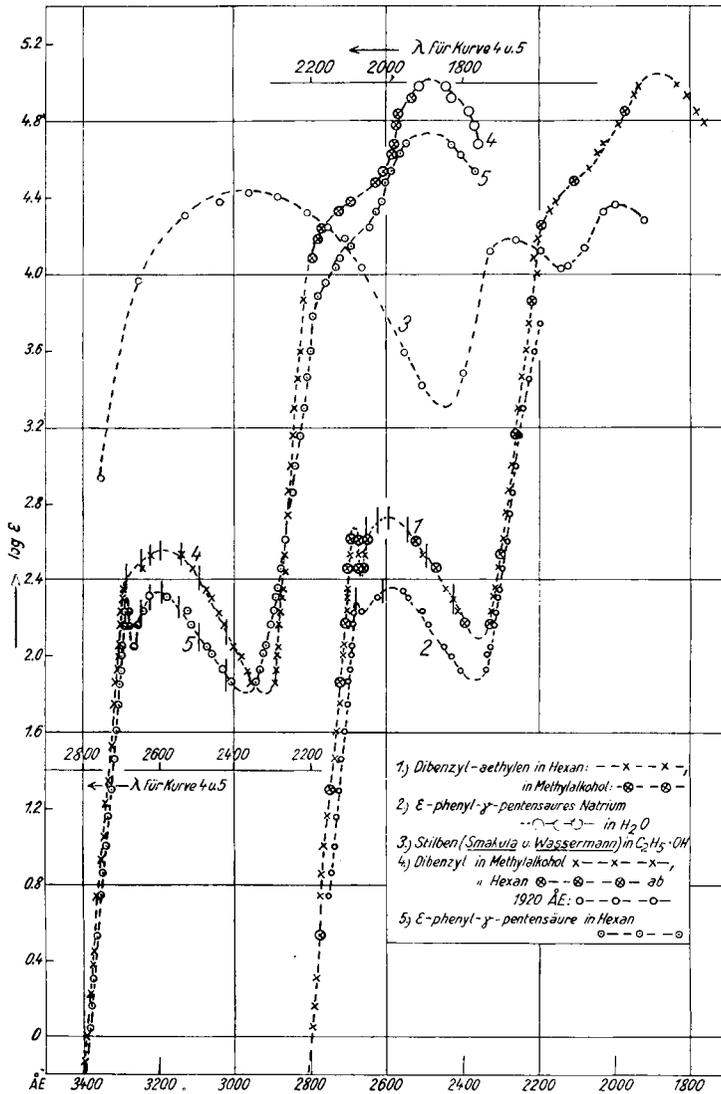
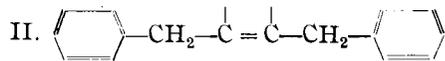
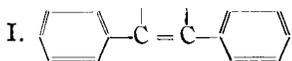


Fig. 2.

Danach ist es aber wenig wahrscheinlich, daß die langwellige Bande des Stilbens (2950 ÅE) der Äthylengruppe zugeordnet werden kann; vielmehr liegt es nahe, jene Bande dem konjugierten System I zuzuschreiben. Es



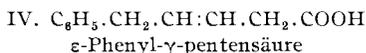
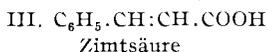
wäre nicht zu verstehen, weshalb in der Atomgruppierung II, in der die Wirkung der Äthylengruppe völlig ungehindert zum Ausdruck kommen kann, die 2950-Bande nicht auftreten sollte, falls wirklich dieses Band, der Annahme von Smakula und Wassermann entsprechend, in der Atomgruppierung I dem Äthylengruppe zugeschrieben wird. Nimmt man hingegen an, daß in I gewissermaßen ein neuer Chromophor entstanden ist, so ist auch das Auftreten einer neuen Eigenschwingung verständlich.

Ist die Äthylengruppe nur mit einem Benzolkern konjugiert wie im Styrol, so erscheint die dem konjugierten System des letzteren zukommende Bande bei wesentlich kürzeren Wellen (2450 ÅE), so daß jetzt auch noch einige langwellige Benzol-Banden (B', C', D' in Fig. 1) hervortreten können¹⁶⁾. Daß letztere Banden tatsächlich dem Benzol zugehören, geht mit Wahrscheinlichkeit aus dem Vergleich mit entsprechenden Banden (B, C, D in Fig. 1) des reinen Benzols¹⁷⁾ hervor: die Differenzen der Wellenzahlen $\nu'_B - \nu'_C$ und $\nu'_C - \nu'_D$ für Benzol weichen nicht wesentlich von entsprechenden Werten für Styrol ab¹⁸⁾, wie aus Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 3.

	Benzol-Banden			Styrol-Banden		
	B	C	D	B'	C'	D'
ÅE	2607	2547	2487	2910	2830	2750
ν' (cm ⁻¹)	38358	39262	40209	34365	35335	36364
$\Delta \nu'$		904	947		970	1029

In analoger Weise läßt sich zeigen, daß die Zuordnung der breiten Bande der Zimtsäure (III) bei 2730 ÅE zu Elektronen der Äthylengruppe zu Schwierigkeiten führt. Wird in der Zimtsäure (III) die Äthylengruppe vom Benzol und Carboxyl durch je ein indifferentes Methylen getrennt, so resultiert eine Verbindung IV: ϵ -Phenyl- γ -pentensäure mit völlig verändertem



optischen Charakter. Das Spektrum dieser Säure (s. Fig. 2) gleicht völlig dem des Dibenzyl-äthylens. In Hexan liegt das Maximum der langwelligen Bande bei 2600 ÅE ($\log \epsilon = 2.34$), wie beim Kohlenwasserstoff wurden 7 Teilbanden bei den Wellenlängen: — 2688 — 2646 — 2621 — 2591 — 2540 — 2489 — 2420 — ÅE beobachtet, unter diesen ist die langwelligste bei 2688 ÅE ($\log \epsilon = 2.30$) besonders ausgezeichnet. Weitere Maxima liegen bei etwa 2050 ÅE ($\log \epsilon$ etwa 4.24) und 1890 ÅE ($\log \epsilon = 4.74$); ersteres Maximum ist wie beim Kohlenwasserstoff nur undeutlich entwickelt. In Methylalkohol hat das langwellige Band der Säure eine geringe Verschiebung zu kurzen Wellen erfahren: $\lambda_{max} = 2580$ ($\log \epsilon = 2.34$); folgende Teilbanden wurden gemessen: 2688 — 2646 — 2618 — 2590 — 2554 — 2530 — 2490 — 2420 — ÅE.

¹⁶⁾ s. auch Horio, l. c.

¹⁷⁾ Nach V. Henri, Journ. Phys. Rad. VI 3, 181 [1922].

¹⁸⁾ Die Abweichungen sind z. T. wohl auf Versuchsfehler, z. T. wohl auch auf die Konjugation im Styrol zurückzuführen.

Von den kurzwelligen Bändern wurden in Methanol noch dasjenige bei etwa 2050 ÅE ($\log \epsilon$ etwa 4.24) festgestellt. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß das 2600-Band dem Benzol zuzuordnen ist; jedenfalls ist auch bei der Säure ein der Zimtsäure entsprechendes Band bei höheren Extinktionen nicht vorhanden.

Das Natriumsalz der Säure wurde bis 220 μ in wäßriger Lösung untersucht; das Maximum (2580 ÅE) ist etwas nach kurzen Wellen verlagert, der Charakter der Kurve hat sich nicht wesentlich geändert.

6) Methodisches u. a.: Wegen der photometrischen Messungen sei auf frühere Arbeiten verwiesen. Die Festlegung der schmalen Banden des Dibenzyls, Dibenzyläthylens u. a. wurde mit Hilfe des Konenschen Unterwasser-Funkens durchgeführt, der ein im Ultraviolett kontinuierliches Spektrum liefert. Wir benutzten dazu eine Funken-Apparatur, die der von Mc Nicholas¹⁹⁾ verwendeten ähnlich war; sie wurde noch in manchen Einzelheiten vereinfacht und wird später genauer beschrieben. Als Elektroden dienten solche aus Aluminium.

Sämtliche käufliche Präparate von Dibenzyl zeigten die erwähnte, auf einen Gehalt an Stilben zurückzuführende Vorbande. Durch Behandeln mit Natrium in alkohol. Lösung lassen sich die Präparate reinigen. Ein von Schuchardt bezogenes Präparat zeigte die Bande bei $\log \epsilon = 3.0$, nach der ersten Hydrierung lag die Bande bei $\log \epsilon$ ca. 2.1, nach der zweiten Reduktion bei $\log \epsilon = 0.8$. Nach der dritten Behandlung mit Natrium und Alkohol war die Bande verschwunden. Mit der nochmals reduzierten und aus Methylalkohol umkrystallisierten Substanz (Schmp. 52.5°) wurden die beschriebenen Messungen ausgeführt.

Dibenzyl-äthylen wurde nach der Vorschrift von Freund²⁰⁾ erhalten und mehrere Male aus Wasser und Methylalkohol umkrystallisiert; Schmp. 45—45.5°. Zur Identifizierung wurde das Dibromid vom Schmp. 84° dargestellt²⁰⁾.

Die ϵ -Phenyl- γ -pentensäure wurde nach den Angaben der Literatur²¹⁾ erhalten und bis zur optischen Konstanz wiederholt aus Hexan umkrystallisiert; Schmp. 31°.

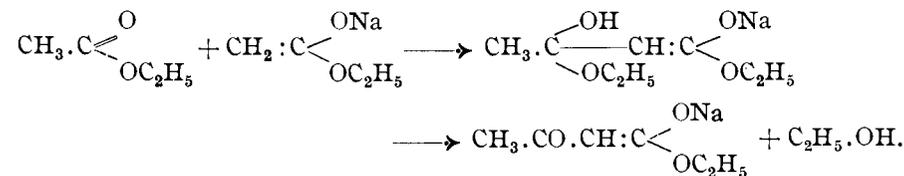
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir für die Bewilligung von Mitteln verbindlichsten Dank.

259. K. Bodendorf: Über den Mechanismus von Aldehyd-, Keton- und Ester-Kondensationen.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Juni 1934.)

Im Juni-Heft dieser Berichte stellt G. W. Tschelinzew¹⁾ im Anschluß an eine eingehende Diskussion der bekannten Hypothesen über den Mechanismus der Ester-Kondensationen ein neues Reaktionsschema auf, das er für den Fall der Acetessigester-Kondensation wie folgt formuliert:



¹⁹⁾ H. J. Mc Nicholas, Bureau Stand. Journ. Research **1928**, 939.

²⁰⁾ M. Freund u. P. Immerwahr, B. **23**, 2856 [1890].

²¹⁾ A. v. Baeyer u. R. Jackson, B. **13**, 122 [1880]; H. Rupe, A. **369**, 341 [1909].

¹⁾ B. **67**, 955 [1934].