

Die erste Gasmenge könnte dem fünften Isomeren entsprechen, das auch durch Ammoniak zerstört wird und in der ersten Versuchsreihe zusammen mit dem Isomeren II oder III verschwunden ist.

[b) Die Behandlung der 187 ccm des Restgases von a) mit flüssigem  $\text{NH}_3$  brachte qualitativ dieselben Erscheinungen, wie in der 1. Versuchs-Reihe. Es hinterblieben  $\sim 120$  ccm Gas mit  $M = 137.7$ . Sie enthielten neben  $\text{CHF}_3$  noch eine gewisse Menge Gas mit  $M = \sim 128$ . Die Gasmenge war zu klein für eine weitere Aufspaltung.

Zusammenfassung: Das Rohfluorid  $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_8$  enthält mindestens 5 der möglichen Isomeren.

### 116. E. Clar: Ein einfaches Prinzip des Aufbaues der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Absorptionsspektren (Aromatische Kohlenwasserstoffe, 20. Mitteil.).

(Eingegangen am 1. Februar 1936.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Konstitution der aromatischen Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup> konnte die Feststellung gemacht werden, daß immer nur zwei oder je zwei C-Atome die Reaktionsfähigkeit eines Ringsystems bedingen. Diese nimmt am meisten zu bei linearem Aneinanderfügen von Benzolkernen und erreicht beim *lin.*-Dibenz-anthracen einen solchen Grad, daß der Anlaß zum Vergleich dieser Verbindung mit den freien einwertigen Radikalen gegeben war. Zum Unterschied von diesen wurden Kohlenwasserstoffe ähnlich hoher Reaktionsfähigkeit als Diyle bezeichnet. Als sich weiterhin ergab, daß die Unterschiede in dieser Hinsicht zwischen den aromatischen Kohlenwasserstoffen graduell sind, wurden die reaktionsfähigen Zustände allgemein Diyl-Zustände genannt. Ihre hervorragendsten Vertreter sind der *ortho*- und der *para*-Zustand, die den meisten Kohlenwasserstoffen ihr Gepräge geben. Die Ortsbestimmung wird ermöglicht durch Oxydation und Additionsreaktionen; bei den am besten untersuchten *p*-Zuständen der Anthracene insbesondere durch die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid.

Diesen *p*-Zustand der Anthracene entsprechen die langwelligen Banden in ihren Absorptionsspektren. Die Zuordnung wurde durch das Fehlen dieser Banden bei den Verbindungen der Anthracene mit Maleinsäure-anhydrid sichergestellt. Bei linearer Anellierung verschiebt sich diese Absorption stark nach rot. Da der Zuwachs des Moleküls dabei jedesmal der gleiche ist, und zwar  $\text{C}_4\text{H}_4$  mit zwei Doppelbindungen, so muß auch die Verschiebung damit im gesetzmäßigen Zusammenhang stehen. Wie weit dies der Fall ist, zeigt Fig. 1 mit der darunter stehenden Formel, in der  $R_p$  für den *p*-Zustand eine besondere Konstante und  $\nu$  die Frequenz in  $\text{cm}^{-1}$  der ersten Bande bedeutet. Der Übersichtlichkeit halber ist nur die Absorption der *p*-C-Atome eingezeichnet.

<sup>1)</sup> Eine ausgezeichnete Zusammenfassung siehe G. A. R. Kon, Ann. Reports of Chemistry 1932, S. 163.

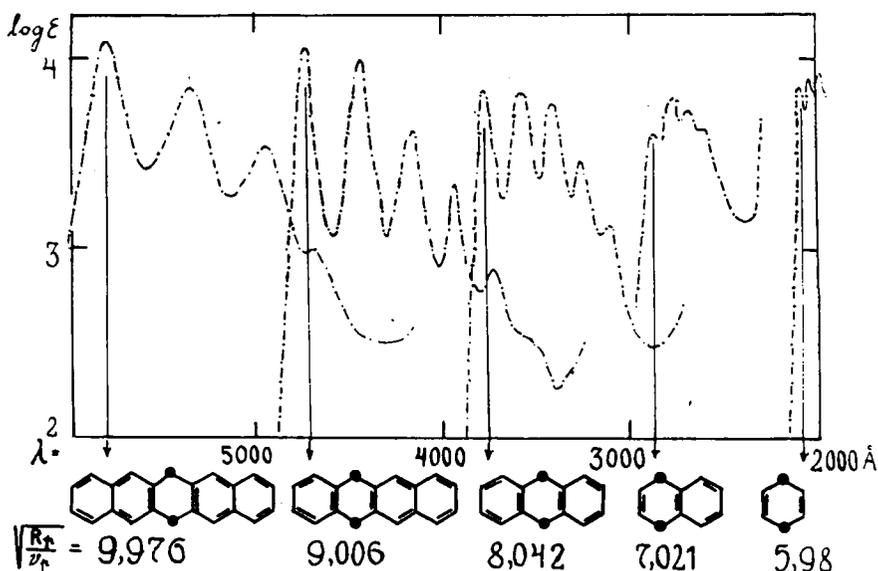


Fig. 1.

Die *o*-Zustände sind in Fig. 2 in gleicher Darstellungsweise wiedergegeben. Dazu ist zu bemerken, daß mit der Wahl von Äthylen und Äthan der Einfluß der neu hinzukommenden H-Atome vernachlässigt wird. Die Abweichung wird geringer, wenn man ein Äthylen wählt, dessen Doppelbindung wie die der anderen Glieder der Reihe zwischen C-C-Bindungen eingeschaltet ist. 2-Pentylen, das als einzige Verbindung dieser Art untersucht worden ist<sup>1a)</sup>, zeigt Banden beginnend bei 2050 Å und erhält damit den Wert 7.026. Hexan und Heptan<sup>1a)</sup> absorbieren in etwa der gleichen Lage und kontinuierlich wie Äthan.

Das Ergebnis, das man aus Fig. 1 und 2 entnehmen kann, ist eindeutig: Es besagt, daß sich der Zustand einer Bindung zwischen 2 C-Atomen bei linearer symmetrischer Anellierung unter Quanten-Bedingungen ändert, und daß die Quadratwurzeln aus den Frequenzen der Absorption der so entstandenen Kohlenwasserstoffe umgekehrt proportional sind mit den Zahlen 6, 7, 8, 9, 10 . . . Die Ähnlichkeit mit dem Moseleyschen Gesetz der Hochfrequenz-Spektren fällt sofort auf: Nur steht die „Ordnungszahl“ hier im Nenner, da die Frequenz mit fortschreitender Anellierung abnimmt, während sie bei den Elementen mit der Kernladung zunimmt. Wegen dieses Zusammenhangs mit dem Moseleyschen Gesetz möge auch hier die Bezeichnung „Ordnungszahl“ beibehalten werden.

Die hier festgestellte Gesetzmäßigkeit ist nur möglich, wenn Benzol in der Kekulé- und in der Dewar-Form existiert, allerdings unter der Voraussetzung, daß man sich unter der *p*-Bindung der Dewar-Form keine normale aliphatische C-C-Bindung vorstellt. Damit erhalten Überlegungen, die Hugo

<sup>1a)</sup> E. P. Carr u. H. Stücklen, Ztschr. physikal. Chem. (B) 25, 57 [1934]; vergl. H. Spöner, Molekülspektren (Springer), S. 114.

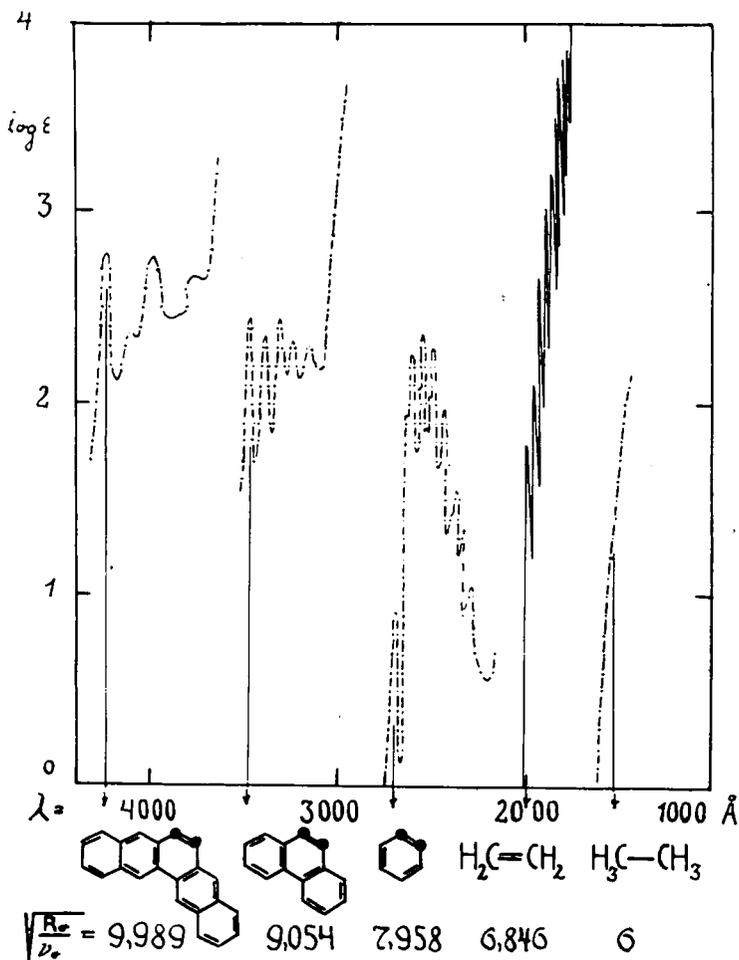


Fig. 2.

Kauffmann in seiner Valenzlehre<sup>2)</sup> angestellt hat, eine Stütze. Der Befund, daß Benzol und einige seiner Hexa-substitutionsprodukte bei der röntgenographischen Gitter-Bestimmung<sup>3)</sup> nicht die Symmetrie zeigen, wie man sie von einem regelmäßigen Sechseck erwarten sollte, ebenso wie der Umstand, daß die Seiten anscheinend nicht gleich lang sind, sprechen dafür, daß Mischkristalle der beiden Formen vorliegen. Hier wäre auch noch die merkwürdige Beobachtung von Dadiou und Kohlrausch<sup>4)</sup> zu erwähnen, daß das Raman-Spektrum des Benzols eine Frequenz enthält, die in der Nähe der aliphatischen

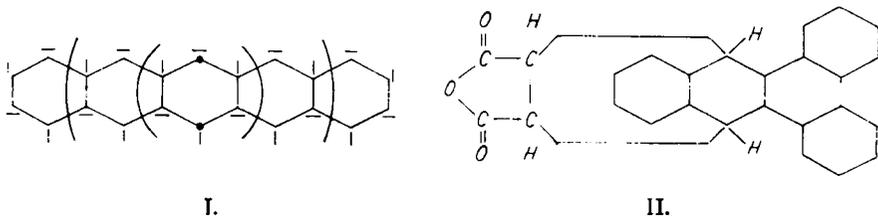
<sup>2)</sup> S. 314 u. 499.

<sup>3)</sup> Broomé, *Physikal. Ztschr.* **24**, 124 [1923]; Mark, *B.* **57**, 826 [1924]; Eastman, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 917 [1924]; E. G. Cox, *Nature* **122**, 401 [1928]; Plummer, *Philos. Magaz.* **50**, 1214 [1925]; K. Lonsdale, *Nature* **122**, 810 [1928].

<sup>4)</sup> *B.* **63**, 267 [1930].

C—H-Bindung liegt. Möglicherweise handelt es sich dabei um C—H-Bindungen in der Dewar-Form. Man darf wohl die Hoffnung haben, daß es unter besonderen Bedingungen gelingen wird, die beiden Formen des Benzols zu isolieren. Weder eine der zentrischen Formeln noch eine solche mit 3 elektronischen Bindungen vermag das Ergebnis dieser Arbeit zu erklären. Hingegen hat das Vorhandensein von Doppelbindungen in der Kekulé-Form durch die interessanten Arbeiten von W. Baker und O. M. Lothian<sup>6)</sup> neuerdings sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen.

Man kann verschiedene Überlegungen anstellen, um eine Vorstellung zu gewinnen, wie die Änderung der Bindung der *p*- bzw. *o*-Elektronen unter Quanten-Bedingungen zustande kommt. Es ist dies möglich, wenn die hinzukommenden Doppelbindungs-Elektronen, die zweifellos den wesentlichen Anteil an der Änderung der Bindungs-Verhältnisse haben, von den *p*- bzw. *o*-Kernen bestimmte Beträge an positiver Ladung beanspruchen, gleichzeitig abstoßend auf die *o*- bzw. *p*-Elektronen wirken und so ihre Lockerung verursachen. Dieser rein elektrostatischen Erklärung kann man die Theorie von der Spin-Valenz gegenüberstellen, mit deren Hilfe O. Schmidt<sup>6)</sup> zu einer interessanten Deutung des aromatischen Charakters kommt. Wie aus Formel I ersichtlich ist, sind die Elektronen des hinzukommenden Teiles, die gleichen Spin haben wie die *p*-Elektronen, diesen näher, als jene mit entgegengesetztem. Auch so müssen also Abstoßung und Lockerung eintreten. O. Schmidt ist der Auffassung, daß die Doppelbindungs-Elektronen hinsichtlich Anziehung und Abstoßung nach allen Richtungen gleich wirken. Damit kann es aber nicht zur Ausbildung von Doppelbindungen kommen, auf die sich das hier erörterte Aufbau-Prinzip gründet. Schließlich kann man auch annehmen, daß es in der Hauptsache die den *o*- bzw. *p*-C-Atomen am nächsten liegenden zwei Doppelbindungen sind, deren Bindungs-Beitrag, sei es elektrostatisch oder durch Spin-Valenz, sich stufenweise ändert, durch die Eingliederung in immer längere, in sich geschlossene, konjugierte Systeme. Gelegentlich der Untersuchung des Effektes der angularen Anellierung, der bei den *o*-Zuständen ein entgegengesetzter ist wie bei den *p*-Zuständen, soll darauf näher eingegangen werden.



Außer der ersten Bande der *p*-Zustände in Fig. 1 bemerkt man noch eine Reihe von Teilbanden, ebenso wie bei fast allen Absorptionsspektren ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Ihre Abstände sind in Frequenzen  $\text{cm}^{-1}$  gleich, und A. Smakula<sup>7)</sup> hat dieses Schwingungs-Quant bei den Polyenen mit der Raman-Frequenz der Doppelbindung in Zusammenhang gebracht. Man muß sich fragen, warum sich die vielen anderen möglichen C—C-, C=C-

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 1934, 1684, 1935, 628.

<sup>6)</sup> B. 67, 1870, 2078 [1934].

<sup>7)</sup> Angew. Chem. 47, 657 [1934].

und C—H-Schwingungen nicht bemerkbar machen. Die Differenz der Frequenzen der ersten Banden von Anthracen (Ordnungszahl 8) und *lin.* Benzanthracen (Ordnungszahl 9) beträgt unter Zugrundelegung der theoretischen Werte (für Benzol als Lösungsmittel)  $5620\text{ cm}^{-1}$ . Das beobachtete Schwingungs-Quant des Intervalls zweier Teilbanden aller in diesem Bereich absorbierenden Anthracene ist im Mittel  $1400\text{ cm}^{-1}$ , also fast genau  $\frac{1}{4}$ . Im Bereich von Ordnungszahl 7—8 ist die Differenz zweier Teilbanden im Mittel  $1360\text{ cm}^{-1}$ , das ist  $\frac{1}{8}$ . Die Untersuchung ergibt schließlich, daß zwischen den Ordnungszahlen 6—7, 7—8, 8—9, 9—10 gerade 9, 6, 4 und 3 Teilbanden untergebracht werden können. Die Spektren dampfförmiger Kohlenwasserstoffe zeigen noch mehrere Banden in dem Intervall zweier Teilbanden, und zwar sind es z. B. im Dampfspektrum des Anthracens<sup>9)</sup> genau 4 im gleichen Abstand. Das einfache Teilungsverhältnis ist also die Ursache für das Auftreten gerade dieser Kernschwingungs-Quanten.

Beim Phenanthren (Fig. 2) liegt zwischen der 1., 3., und 5. Bande, deren Abstände etwa  $1360\text{ cm}^{-1}$  betragen, noch je eine Bande. Wir<sup>9)</sup> haben schon früher darauf hingewiesen, daß zwischen der 1., 3. und 5. Bande einerseits und der 2. und 4. andererseits ein besonderer Zusammenhang besteht. Meine Auffassung, daß die 1., 3. und 5. Bande von den C-Atomen in der 9- und 10-Stellung herrührt, ist von F. A. Askew<sup>10)</sup> in reichhaltigen Untersuchungen geprüft und im vollen Umfange bestätigt worden, dagegen hat sich für meine Vermutung, daß die 2. und 4. Bande mit einer Aktivierung von zwei C-Atomen in einem der Seitenkerne des Phenanthrens in Zusammenhang zu bringen ist, kein Anhaltspunkt gewinnen lassen. Ich bin jetzt der Ansicht, daß auch diese Absorption ihre Ursache in den 9- und 10—C-Atomen hat, und nehme an, daß die beiden Bandensysteme ihren Ursprung in einer *trans-* und *cis-*Form des *o*-Zustandes haben, die sich um einen kleinen Energiebetrag unterscheiden. Dafür spricht der Verlauf der Extinktions-Kurve<sup>11)</sup> des Körpers der Formel II, der nach seiner Entstehung aus 1, 2, 3, 4-Dibenzanthracen und Maleinsäure-anhydrid nur in der *cis-*Form vorliegen kann. Dem entsprechend ist auch nur ein Bandensystem zu bemerken, was auch beim Äthylen der Fall ist, da hier die Doppelbindung nicht in ein Ringsystem eingegliedert ist und daher nur in der energie-ärmeren *cis-*Form beständig ist. Auch bei den *p*-Zuständen sollte sich *trans-cis*-Isomerie bemerkbar machen, nur muß hier der Unterschied in der Lage der beiden Systeme, entsprechend der größeren Entfernung der C-Atome, viel geringer sein. Wahrscheinlich werden die *p*-Banden unter besonderen Bedingungen eine Aufspaltung erkennen lassen.

Die *o*-Absorption des Benzols ist sehr kompliziert. Die Untersuchung seiner alkoholischen Lösung durch W. R. Orndorf, R. C. Gibbs, S. A. Mc. Nulty und C. V. Shapiro<sup>12)</sup> ergab 23 Banden, die sich mindestens 3 *o*-Zuständen, jeder noch in *trans-* und *cis-*Form, zuordnen lassen. Wenn man berücksichtigt, daß Benzol mit Chlor oder Brom bei starker Bestrahlung Benzol-hexachlorid bzw. Benzol-hexabromid gibt, die in *trans-* und *cis-*Formen

<sup>9)</sup> H. Göpfert, Ztschr. wiss. Photogr. **34**, 156 [1935].

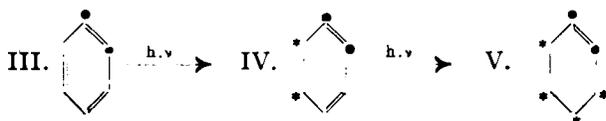
<sup>9)</sup> E. Clar u. L. Lombardi, B. **65**, 1411 [1932]; E. Clar, B. **66**, 203 [1933].

<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London **1935**, 509, 512.

<sup>11)</sup> E. Clar u. L. Lombardi, B. **65**, 1415, Fig. 3 [1932].

<sup>12)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 831 [1928].

entstehen, liegt die Annahme, daß die Doppelbindungen nacheinander aktiviert werden (Formel III bis V) sehr nahe. Ähnliche Absorptionsverhältnisse werden bei den *o*-Zuständen des Naphthalins und des Triphenylens angetroffen; also stets auch dann, wenn die Erregung des *o*-Zustandes in einem Ring stattfindet, dem nur an einer Seite andere Ringe angeschlossen sind.



Wie aus der *o*-Absorption des Benzols zu entnehmen ist, muß die weitere Photoaktivierung eines schon an einer Doppelbindung angeregten Ringes mehr Energie beanspruchen als die erste. Dies stimmt überein mit der elektrostatischen Deutung der Bindungs-Verhältnisse, denn die Entfernung zweier Elektronen, die die anderen Doppelbindungs-Elektronen abstoßen und von ihren Kernen positive Ladungen in Anspruch nehmen, muß in optischer Hinsicht die verbleibenden Elektronen verfestigen. Nach der Theorie der Spin-Valenz wäre ein entgegengesetzter Effekt zu erwarten.

Es muß befremdend wirken, wenn hier die Ansicht geäußert wird, daß sich die Doppelbindungen im Benzol in einem höheren Grundzustand (Ordnungszahl 8) befinden sollen, als in den Äthylenen; da das chemische Verhalten gerade das Gegenteil verlangt. Der Widerspruch löst sich, wenn man das Ergebnis der bemerkenswerten Arbeiten von K. S. Krishnan und Mitarbeitern<sup>13)</sup> berücksichtigt. Die Autoren finden, daß sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe magnetisch und optisch anisotrop verhalten. So ist z. B. die Absorption polarisierten Lichtes parallel zur Ringebene um ein Vielfaches größer als senkrecht dazu. Ein Molekül wird demnach auch in einem bestimmten Winkel, an einer bestimmten Stelle des Ringsystems auftreten müssen, wenn eine Reaktion stattfinden soll. Die Zahl der wirksamen Zusammenstöße ist dann um ein Vielfaches geringer als bei den Äthylenen, womit die scheinbare Reaktions-Trägheit der Doppelbindungen im Benzol erklärt wird. Die Schlüsse, die man aus den Werten der Verbrennungswärme und des Brechungsvermögens zieht, beruhen auf der Voraussetzung, daß der Bindungswert einer Bindung von den zwei der doppelten gleich ist einer einfachen aliphatischen. Das dürfte kaum zutreffen, denn der Abstand C = C (1.30 Å) ist beträchtlich kleiner, als der C — C (1.52 Å); für Benzol wurden 1.39 Å gefunden<sup>14)</sup>. Bei der Annahme von Doppelbindungen und ungleichen Sechseck-Seiten im Benzol sinkt der letztere Wert noch unter den für Äthylen. Eine von den beiden der doppelten Bindung wird dann erheblich fester, wie eine einfache aliphatische, während sich die zweite auflockert.

Außer den *o*- und *p*-Absorptionen enthält das Spektrum eines aromatischen Kohlenwasserstoffes weiter im Ultraviolett noch andere sehr intensive Banden. Ihr Ursprung geht nicht auf andere Grundzustände zurück, denn sie stehen in bestimmten Verhältnissen zu den *o*-Banden. So verhält sich die

<sup>13)</sup> K. S. Krishnan u. Banerjee, Phil. Transact. Royal Soc. London **234**, 265 [1935]; Ztschr. Krystallogr. Mineral. **91**, 173 [1935]; K. S. Krishnan u. P. K. Seshan, Current Science **3**, 26 [1934]; Ztschr. Krystallogr. Mineral. **89**, 538 [1934].

<sup>14)</sup> Wierl, Ann. Physik [5] **8**, 521 [1931], **13**, 453 [1932].

Frequenz der ersten *o*-Bande des Benzols zu der der letzten und intensivsten von 55860  $\text{cm}^{-1}$ , die von G. Scheibe, F. Povenz und C. F. Lindström<sup>15)</sup> entdeckt wurde, wie  $(1/2^2 - 1/3^2) : (1/2^2 - 1/5^2)$ . Wenn der Elektronen-Sprung bei der Entstehung der langwelligen *o*-Banden vom tiefsten zum nächsten Niveau stattfand (und dies ist, wie sich herausgestellt hat, immer der Fall), so ging er bei der intensiven vom 2. zum fünften. Beim Phenanthren ergibt sich so für die Banden: 3458 Å, 2507 Å, 2196 Å, 2101 Å<sup>16)</sup>: 2. → 3.; 2. → 4.; 2. → 6.; 2. → 7. und für 2,3, 6,7-Dibenzphenanthren (Naphtho-2'-3':1,2-anthracen)<sup>17)</sup>: 4240 Å, 3160 Å: 2. → 3.; 2. → 4.

In derselben Weise hat sich eine Zuordnung kurzwelliger intensiver Banden zu *p*-Zuständen nicht vornehmen lassen. Daraus, wie aus dem Umstande, daß die *p*-Zustände viel reaktionsfähiger sind als die *o*-Zustände, ist zu schließen, daß die Entstehung der *p*-Banden auf einem der Ionisierung sehr nahen Zustand zurückzuführen ist. Es ist daher notwendig, die Konstanten  $R_p$  und  $R_o$  (für Benzol als Lösungsmittel ist  $R_p = 1\,712\,800\ \text{cm}^{-1}$  und  $R_o = 2\,355\,000\ \text{cm}^{-1}$ ; für Alkohol als Lösungsmittel  $R_p = 1\,731\,000\ \text{cm}^{-1}$  und  $R_o = 2\,376\,000\ \text{cm}^{-1}$ ) noch hinsichtlich des Elektronen-Überganges zu kennzeichnen z. B.  $R_{p\infty}$ ,  $R_{o3}$ ,  $R_{o6}$ . Dividiert man  $R_{p\infty}$  durch  $(1/2^2 - 1/\infty^2)$  und  $R_{o3}$  durch  $(1/2^2 - 1/3^2)$ , so erhält man die Werte  $6.851 \times 10^6\ \text{cm}^{-1}$ , bzw.  $16.954 \times 10^6\ \text{cm}^{-1}$ . Sie verhalten sich ungefähr wie 1:2.5. Unter der unsicheren Voraussetzung, daß der Kernabstand im *p*-Zustand genau doppelt so groß ist wie im *o*-Zustand, zeigt dieses Verhältnis an, daß die Kernabstände zu den Konstanten in einer Beziehung stehen, die zwischen der umgekehrten linearen und quadratischen Proportionalität liegt.

Bei den ersten drei Kohlenwasserstoffen von Fig. 1 findet man auch kurzwellige intensive Banden (dort nicht wiedergegeben), die sich keiner langwelligen *o*-Absorption zuordnen lassen. Sie dürften von einer Doppelbindung chinoider Formen herrühren. Es ist anscheinend eine Eigentümlichkeit der in sich geschlossenen konjugierten Systeme von 5 Doppelbindungen aufwärts, daß hier der Elektronen-Übergang gleich zu höheren Niveaus stattfindet.

Es kann hier noch vorweggenommen werden, daß weitere Untersuchungen darauf hindeuten, daß auch die Substitutionsprodukte und Benzohomologen der hier behandelten Stamm-Ringsysteme untereinander in demselben Verhältnis stehen wie diese, so daß also das Prinzip der Ganzzahligkeit gewahrt bleibt.

Die gleichzeitige Photo-aktivierung der *o*- oder *p*-Atome zeigt an, daß die beiden Atome in ganz anderen Beziehungen zueinander stehen müssen, als zu den übrigen Atomen, die nur einen Beitrag zu den Bindungs-Verhältnissen zwischen *o*- bzw. *p*-Elektronen und Kernen liefern. Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Krishnan und Mitarbeiter (l. c.) und der von E. Müller und Ilse Müller-Rodloff<sup>18)</sup> könnte man sich leicht ein anschauliches Bild machen von der Wechselwirkung der beiden C-Atome mit Hilfe des Bohrschen Atom-Modells, wenn nicht die neuere Quanten-Mechanik in dieser Hinsicht Zurückhaltung gebieten würde. Solche Spekulationen würden

<sup>15)</sup> Ztschr. phys. Chem. (B) 20, 283 [1933].

<sup>16)</sup> Werte von J. W. Cook, Hewett, Mayneord u. Roe, Journ. chem. Soc. London 1934, 1732.

<sup>17)</sup> E. Clar, B. 65, 508 [1932].

<sup>18)</sup> A. 517, 134 [1935].

auch über dem Ziel dieser Arbeit liegen, deren Zweck im Besonderen der Versuch ist, das Interesse des auf dem Gebiete der organischen Chemie tätigen Chemikers für die neue Betrachtungsweise zu erwecken.

Bemerkungen zu Fig. I und II: Die Maxima des 2.3.6.7-Dibenzanthracens wurden durch okulare Beobachtung festgestellt, der übrige Verlauf der Extinktionskurve der in Lösung äußerst empfindlichen Substanz aus der Absorption des beständigen 2.3.6.7-Dibenz-9.10-dichlor-anthracens unter Zugrundelegung des Verhältnisses 9.10-Dichlor-anthracen: Anthracen rekonstruiert. Die Extinktions-Kurven des Benzols sind wiedergegeben nach einer Arbeit von V. Henri<sup>19)</sup> und auf flüssiges Benzol nach den Angaben des Autors bezogen. Die Gas-Spektren von Äthan und Äthylen sind einer Arbeit von G. Scheibe und H. Grieneisen<sup>20)</sup> entnommen und zum Vergleich mit den anderen Spektren um ein Geringes (im Verhältnis Benzol-Dampf: Benzol-flüssig) nach rot verschoben worden. Da in dieser Arbeit die Intensität durch  $\log 1/p$  für 10 cm Schichtdicke gegeben ist und jener Punkt gewählt wurde, wo die Absorption eben noch feststellbar ist, mußte auf  $\log \epsilon$  umgerechnet werden. Dies geschah in der Weise, daß  $\log 1/p = 0$  schätzungsweise gleichgesetzt wurde mit  $\log \epsilon = 4$ . Ansprüche an Genauigkeit hinsichtlich der Intensität können daher nicht an diese Wiedergabe gestellt werden.

Privatlaboratorium Herrnskretschchen a. d. Elbe.

### 117. Fritz Kröhnke und Helmut Timmler: Die Reduzierbarkeit von Brom-ketonen durch Bromwasserstoffsäure und einige Folgerungen daraus.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin; teilweise vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar 1936.]

(Eingegangen am 17. Februar 1936.)

In der umfangreichen Literatur, die sich mit der Bromierung von Methyl- und Methylen-ketonen befaßt, begegnet man nicht selten Hinweisen, daß die entstehende Bromwasserstoffsäure stört, vermißt aber für diese Tatsache eine gesicherte Begründung von allgemeinerer Anwendbarkeit. Der Erkenntnis, daß die Bromwasserstoffsäure durch ihr Reduktionsvermögen zu einfachen oder komplizierteren „Neben“-Reaktionen Anlaß geben kann, stand bisher die allgemeine Ansicht entgegen, daß Brom-ketone durch Jod-, nicht aber durch Bromwasserstoffsäure reduzierbar seien. Bei der Durchsicht der Literatur finden wir eine gegenteilige Feststellung nur in einer vorläufigen Mitteilung von Tauno Fjäder, der sie, leider an einer wenig zugänglichen Stelle<sup>1)</sup>, auf Grund des Ergebnisses der Thiosulfat-Titration besonders für das Dibrom-methon (= 1.1-Dimethyl-4.4-dibrom-cyclohexan-3.5-dion) getroffen hat. Der finnische Forscher hebt mit Recht hervor, daß die Methode der indirekten Enol-Titration von K. H. Meyer<sup>2)</sup> die bisher vorausgesetzte Nicht-reduzierbarkeit von Brom-ketonen durch Bromwasserstoffsäure fordert.

<sup>19)</sup> Journ. Physique Radium **3**, 180 [1922].

<sup>20)</sup> Ztschr. phys. Chem. (B) **25**, 52 [1934].

<sup>1)</sup> Tauno Fjäder, Suomen Kemistilehti **6**, 60/62 [1933], Ref. C. **1933** II, 51/52.

<sup>2)</sup> K. H. Meyer, B. **44**, 2718 [1911].