

Die zwischen der chinoiden und Kohlenwasserstoff-Komponente in der Kontaktschicht der oben erwähnten orientierten Verwachsung wirksamen Kräfte wird man in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchung von G. Briegleb⁶⁾ über die entsprechenden Molekülverbindungen als Dipol-induktions- und Dispersionskräfte anzusehen haben. Damit sind diese Verwachsungen den früher vom Verfasser beschriebenen Verwachsungen von Pikrinsäure mit Coronen³⁾ an die Seite zu stellen; nach Briegleb werden auch Molekülverbindungen zwischen Nitroverbindungen und aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Kräfte der vorerwähnten Art zusammengehalten.

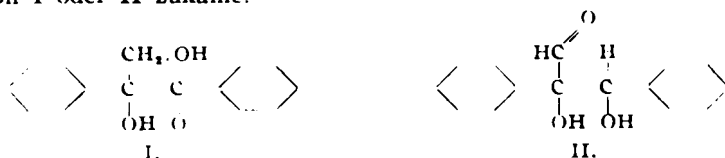
Für die orientierte Aufwachsung von Pentachlor- bzw. Pentabromphenol und Pentachloranilin auf Chloranil wird man nach dem oben Gesagten auch eine Verknüpfung der Kontaktschichten von Wirts- und Gastgitter durch Wasserstoffbrücken in Erwägung ziehen. Schließlich ist auch das Auftreten von zwei Verwachsungsarten, von denen die eine unter dem Einfluß der erstgenannten und die andere durch Vermittlung der letztgenannten Kräfte entsteht, denkbar. Diese zwei Verwachsungsarten würden einer bisher noch nicht bekannten Komplexisomerie der Molekülverbindungen der Verwachsungskomponenten entsprechen. Auf die Möglichkeit dieser Komplexisomerie, auf die bisher noch nicht aufmerksam gemacht wurde, sei hier noch besonders verwiesen.

Über die kristallographischen Verhältnisse der oben erwähnten neuen orientierten Verwachsungen wird in einer kristallographischen Zeitschrift näher berichtet werden.

5. Erwin Schauenstein: Über die Ultraviolettabsorption von Benzoin und einer Benzoin-Formaldehydverbindung. (Unter experimenteller Mitarbeit von Margret Stampfer.)

[Aus d. Institut für theoret. und physikal. Chemie d. Universität Graz.]
(Eingegangen am 17. September 1943.)

Die Anregung zur vorliegenden Arbeit gaben die Untersuchungen von W. Langenbeck¹⁾ über die Kondensationsreaktion zwischen Benzoin und Formaldehyd. In dieser Arbeit werden Versuche von A. Kusun²⁾ sowohl nach der kinetischen als auch nach der organisch-präparativen Seite ausgewertet und weiterentwickelt und hierbei auch die Frage erörtert, ob einem aus Benzoin und Formaldehyd entstehenden Additionsprodukt die Konstitution I oder II zukäme.



Zur Klärung dieser Frage wurden von Langenbeck organisch-präparative Verfahren herangezogen und als deren Ergebnis der Strukturbeweis für I gewonnen.


¹⁾ Zwischenmolekulare Kräfte u. Molekülstruktur, Stuttgart 1937.

²⁾ Naturwiss. 80, 30 [1942]. ³⁾ B. 68, 2171 [1935].

Da bisher also nur rein chemische Verfahren zur Entscheidung zwischen den beiden Strukturmöglichkeiten angewandt wurden, erschien es von Interesse, zu versuchen, ob sich auch physikalisch-chemische Anhaltspunkte für das Vorliegen der einen oder der anderen Form gewinnen ließen.

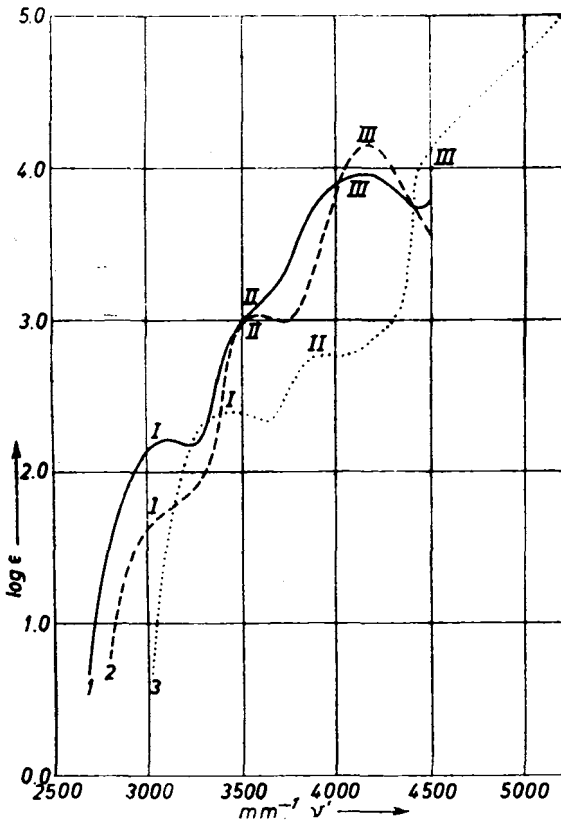
Hierfür geeignet schien die Messung der Lichtabsorption im ultravioletten Spektralgebiet.

Dabei wurde angenommen, daß sich die beiden möglichen Strukturen I und II charakteristisch in ihrem Absorptionsspektrum voneinander unterscheiden müßten, da I ein konjugiertes System $C_6H_5-C=O$ aufweist, während sich bei II der CO-Chromophor dem Benzolkern gegenüber in isolierter Stellung befindet.

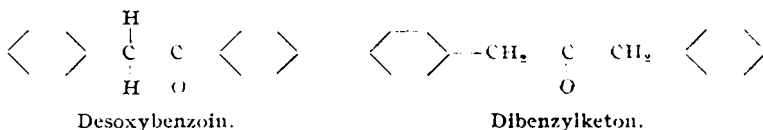
Wie schon H. Ley und H. Wingchen³⁾ durch Absorptionsmessungen an verschiedenen Ketonen festgestellt haben, und wie die Kurven der Abbild. 1, die der Arbeit von Ley und Wingchen entnommen sind, zeigen, äußert sich der Konjugationseffekt im Falle der Chromophore CO und  in einer Rotverschiebung der gesamten Absorptionskurve und einer charakteristischen Extinktionserhöhung vor allem der Bande II.

Dementsprechend war in unserem Falle zu unter-

suchen, ob das Absorptionsspektrum der Additionsverbindung mehr dem Absorptionstyp von Desoxybenzoin (bzw. Acetophenon) oder etwa dem von Dibenzylketon angehört:



Abbild. 1. Lichtabsorption von
 - - - Desoxybenzoin (1)
 Dibenzylketon (2)
 - - - Acetophenon (3)
 in $C_6H_5.OH$
 nach H. Ley u. H. Wingchen.



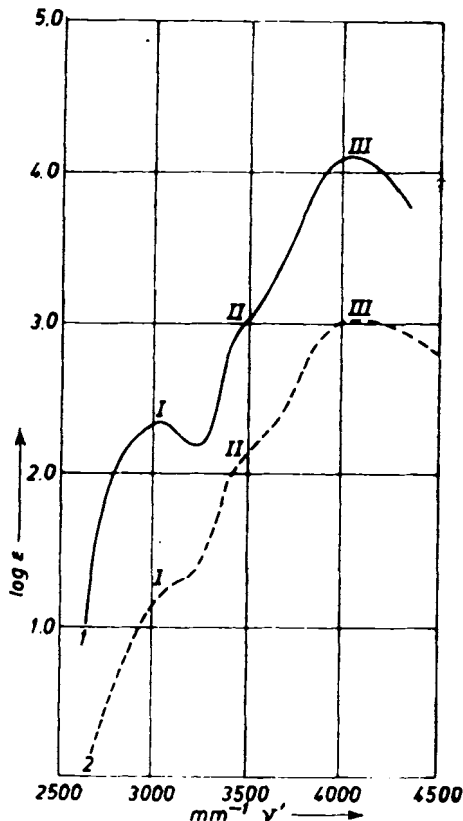
³⁾ B. 67, 501 [1934].

Die UV.-Absorption der Additionsverbindung, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff den konstanten Schmp. 85.5° aufwies, wurde nach der in der Literatur schon ausführlich beschriebenen Methodik mit Vergleichsspektren und rotierenden Sektoren gemessen⁴⁾.

Als Lösungsmittel wurde, schon wegen der Vergleichbarkeit mit den Kurven von Ley und Wingchen, Äthylalkohol verwendet, die Konzentration betrug 10⁻³ Mol/l.

Abbild. 2 gibt das Absorptionsspektrum der Additionsverbindung (Kurve 1) wieder. Man erkennt daraus, daß auch die Absorptionskurve der Additionsverbindung den typischen dreifach gegliederten Bau zeigt, deren niederfrequente Bande I dem CO-Chromophor zuzuordnen sein wird. Wie ein Vergleich mit den Absorptionskurven der Abbild. 1 sowie die Zahlen der Tafel ergeben, läßt sich die UV.-Absorption der Additionsverbindung eindeutig dem Absorptionstyp von Desoxybenzoin oder Acetophenon zuordnen. Daraus folgt, daß von den beiden möglichen Konstitutionen der Verbindung nur die Struktur I mit dem konjugierten System C₆H₅-C=O in Frage kommt, in bester Übereinstimmung mit dem von W. Langenbeck gewonnenen Ergebnis.

In Abbild. 2 ist ferner die Absorptionskurve (2) des für die Darstellung der Additionsverbindung verwendeten, durch Umkrystallisieren aus Diisooamyläther gereinigten Benzoin wiedergegeben. Man sieht, daß die Absorptionskurve bei etwa um eine Zehnerpotenz erniedrigter Gesamtabsorption im wesentlichen den



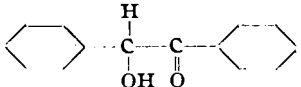
Abbild. 2. Lichtabsorption von Benzoin CH₂O in C₂H₅.OH C 0.001 Mol/l (1) Benzoin in C₂H₅.OH C = 0.001 Mol/l (2)

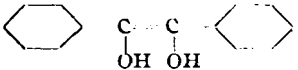
Tafel.

Substanz	Bande I ν' mm ⁻¹	Bande II ν' mm ⁻¹	Bande III ν' mm ⁻¹
Dibenzylketon	3500	3940	4550
Desoxybenzoin	3080	3500	4100
Additionsverbindung	3030	3400	4020
Benzoin	3040	3400	4010

⁴⁾ Vergl. hierzu beispielsweise Halban, Kortüm u. Szigethi, Zschr. Elektrochem. 42. 628 [1936].

gleichen Typ aufweist wie das Spektrum der Additionsverbindung oder des Desoxybenzoin. Man erkennt die Gliederung in drei Banden, deren Wellenzahlen gut mit den ν' -Werten der Banden von Additionsverbindung und Desoxybenzoin übereinstimmen (vergl. Tafel), wobei allerdings die Carbonylvorbande nicht so deutlich ausgeprägt erscheint wie in den Spektren der beiden anderen Verbindungen. Hieraus darf man wohl schließen, daß das Benzoin in äthylalkohol. Lösung mindestens zum über-

wiegenden Teil als  und nicht in der Endiolform

 vorliegen dürfte, da ein derart gebautes chromo-

phores System einen wesentlich anderen Absorptionstyp aufweisen müßte.

Untersuchungen über die p_H -Abhängigkeit der Absorptionsbanden von Benzoin und Additionsverbindung sind in Aussicht genommen worden.

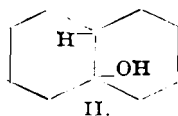
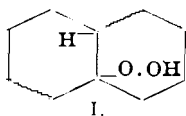
Zum Schluß möchte ich noch Hrn. Prof. Dr. W. Langenbeck für die liebenswürdige Überlassung von Benzoin und Additionsverbindung herzlichen Dank sagen.

6. R. Criegee: Über ein kristallisiertes Dekalinperoxyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 16. November 1943.)

Es ist durch zahlreiche Arbeiten der letzten Jahre, vor allem von H. Hock und Mitarbeitern, bekannt, daß Olefine und aromatische Kohlenwasserstoffe mit aliphatischen Seitenketten oder angegliederten alicyclischen Ringen bei der Autoxydation Hydroperoxyde liefern¹⁾. Diese kommen so zustande, daß sich eine durch Nachbarschaft einer Doppelbindung oder eines Benzolkerns aktivierte CH_2 - oder CH_3 -Gruppe als $R-H$ an das $O=O$ -Molekül anlagert. Es ist ebenfalls bekannt, daß auch gesättigte Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur von Sauerstoff angegriffen werden. Doch war es bisher nicht gelungen, die dabei primär entstehenden Peroxyde als solche zu fassen. Leitete man in Dekalin bei 110° Sauerstoff ein und entfernt den überschüssigen Kohlenwasserstoff durch Destillation im Vakuum, so kann man aus dem Rückstand entweder durch Hochvakuumdestillation oder einfacher durch Krystallisation aus Petroläther leicht einen prachtvoll kristallisierten Stoff gewinnen, der sich als ein Dekalinperoxyd erweist. Ihm kommt die Konstitution eines *trans*-Dekalyl-(9)-hydroperoxyds (I) zu, da er bei der katalytischen Hydrierung *trans*-Dekalol-(9) (II) liefert.



¹⁾ Z. B. H. Hock u. W. Susemihl, B. **66**, 61 [1933]; H. Hock u. K. Gänicke, B. **71**, 1430 [1938]; H. Hock u. A. Neuwirth, B. **72**, 1562 [1939]; H. Hock u. Shon Lang, B. **76**, 169, 1130 [1943]; R. Criegee, A. **522**, 75 [1936]; R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, B. **72**, 1799 [1939]; H. Helberger, A. v. Rebay u. H. Fettback, B. **72**, 1643 [1939]; E. H. Farmer u. Sundralingam, Journ. chem. Soc. London **1942**, 121 (C. **1943** II, 819).