

111. Mit *W. Junghans*. Über Anthrachinonthiazole. A. **399**, 345 (1913).
112. Mit *E. Illgen*. Über Carbazole der Anthrachinonreihe. B. **47**, 380 (1914).
113. Mit *J. C. Dasgupta*. Über 2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure. B. **47**, 553 (1914).
114. Herausgabe der Enzyklopädie der technischen Chemie. Bd. I. Verlag von *Urban und Schwarzenberg*, Berlin.
115. Abhandlungen über Acylieren, Akridinfarbstoffe, Alkalischemelzen, Anilin, Anthrachinon in der Enzyklopädie der technischen Chemie. Bd. I, p. 156, 161, 221, 435, 468.
116. Abhandlung über Bronzefarben i. d. E. d. techn. Ch., Bd. III, p. 127.
117. Mit *H. Bincer*. Über 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure. B. **49**, 732, 1213 (1916).
118. Mit *O. Eiser*. Über 1,3-Dibromanthrachinon. B. **49**, 2154 (1916).
119. Mit *O. von Glenck*. Untersuchungen in der Thioxanthon- und Benzophenonsulfonreihe. B. **49**, 2487 (1916).
120. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn *A. Schaarschmidt* „Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone“. B. **50**, 403 (1917).
121. Über Anthrachinonthioxanthane. Herrn *A. Schaarschmidt* zur Richtigstellung. B. **50**, 1526 (1917).
122. Mit *P. Dootson*. Untersuchungen über Farbstoffe der Anthrachinonakridonreihe. B. **51**, 9 (1918).
123. Mit *P. Kertész*. Studien über ringförmige Verbindungen aus der Anthrachinon-1-sulfosäure. B. **52**, 545 (1919).
124. Mit *W. Schmidt*. Über die Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen durch Aluminiumchlorid. B. **52**, 2098 (1919).
125. Mit *A. Conzetti*. Über 1-Oxy-4-chloranthrachinon. B. **53**, 826 (1920).
126. Mit *M. Ettisch*. Untersuchungen über 2,3-Dichlor- α -naphthochinon. B. **54**, 259 (1921).
127. Mit *A. M. von dem Knesebeck*. Untersuchungen in der Xanthonreihe. B. **55**, 306 (1922).
128. Über die Oxydation des 4-Acetamino-1-naphtols. Helv. **9**, 442 (1926).

10. Chemische Kampfstoffe XIII.

Lichtabsorption von Augenreizstoffen im kurzwelligen Ultraviolett von *H. Mohler* und *J. Sorge*.

(21. XII. 39.)

Wir geben hier die in Mitteilung XII¹⁾ in Aussicht gestellten Messungen der Lichtabsorption von Augenreizstoffen im kurzwelligen Ultraviolett bekannt.

Bromaceton. Diese Substanz zeigt neben dem bereits früher²⁾ mitgeteilten Band bei 299 $m\mu$ ein weiteres Maximum, das bei 215 $m\mu$ ($\log \varepsilon = 2,57$) liegt (Fig. 1). Dieses Band dürfte dem von *H. Ley* und *B. Arends*³⁾ bei 187 $m\mu$ erhaltenen kurzwelligen Band des Acetons entsprechen. Auch in diesem Gebiet zeigt sich wieder, analog wie beim langwelligen Band, der Einfluss des Halogens in der Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen gegenüber der Acetonkurve.

¹⁾ Helv. **22**, 235 (1939).

²⁾ *H. Mohler* und *J. Pólya*, Helv. **19**, 1222 (1936).

³⁾ *H. Ley* und *B. Arends*, Z. physikal. Ch. [B] **12**, 132 (1931).

Brommethyl-äthyl-keton. Auch bei diesem Körper tritt das dem kurzwelligen Acetonband entsprechende Maximum auf. Es liegt bei $213\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 2,49$), also etwas tiefer als bei Bromaceton (Fig. 1). Ob dieser Effekt durch die Methylgruppe bedingt ist, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, da in diesem Gebiet die Messungen bereits sehr empfindlich sind und durch geringste Verunreinigungen der Substanz schon beeinflusst werden. Zudem ist es besonders bei Bromaceton sehr schwierig, eine von Zersetzungsprodukten völlig freie Substanz zu erhalten.

ω -Chlor-acetophenon (Fig. 2). Nach dem bereits früher¹⁾ mitgeteilten Band bei $246\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,92$) fällt die Kurve zu einem Minimum bei $221\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,20$) ab, um darauf steil zu dem kurzwelligsten Band der Kurve anzusteigen, das bei $198\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,22$) liegt.

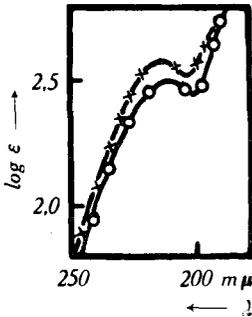


Fig. 1.

-x-x- Bromaceton } in Hexan.
 -o-o- Brommethyl-äthyl-keton }

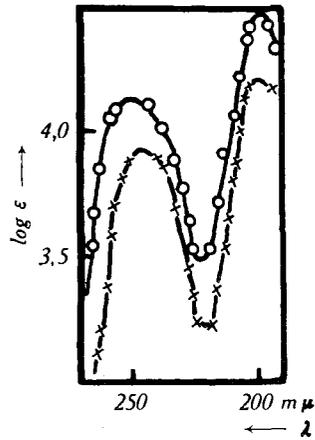


Fig. 2.

-x-x- ω -Chlor-acetophenon . . } in Hexan
 -o-o- ω -Brom-acetophenon . . }

ω -Brom-acetophenon (Fig. 2). Gegenüber ω -Chlor-acetophenon ist das erste Band um $4\text{ m}\mu$ langwelliger und liegt bei $250\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,13$). Auch das Minimum zeigt denselben Effekt. Es liegt bei $223\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,49$), während das kurzwelligste Band keine Rotverschiebung mehr zeigt ($\lambda = 197\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,48$). Der bei der Bromverbindung gegenüber der Chlorverbindung beobachtete bathochrome Effekt stellt einen weiteren Beweis dafür dar, dass die Rotverschiebung bei Halogensubstitution mit steigender Ordnungszahl des Substituenten zunimmt, was schon von W. Herold²⁾ fest-

¹⁾ H. Mohler und J. Pölya, Helv. loc. cit.

²⁾ W. Herold, Z. physikal. Ch. [B] **18**, 265 (1932).

gestellt worden ist. Es scheint jedoch, dass dieser Einfluss umso kleiner wird, je kurzwelliger der betreffende Absorptionsakt liegt und dass er im Gebiet unterhalb $210\text{ m}\mu$ ganz aufhört. Bei den beiden vorliegenden Substanzen beträgt nämlich der bathochrome Effekt von Brom gegenüber Chlor im Gebiet von $250\text{ m}\mu$: $4\text{ m}\mu$, im Gebiet von $220\text{ m}\mu$: $2\text{ m}\mu$ und im Gebiet von $200\text{ m}\mu$: $0\text{ m}\mu$.

Benzylbromid. Während bei dieser Substanz, wie auch bei Xylylbromid, bisher lediglich eine Inflexion bekannt war, wurden nun noch zwei kurzwellige Maxima erhalten, sodass jetzt auch für diese beiden Substanzen eine analytische Bestimmung auf spektrophotometrischem Wege möglich ist. Benzylbromid zeigt ein Maximum bei $237\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,80$), ein Minimum bei $214\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,63$) und endlich ein weiteres, hohes Maximum bei $194\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,42$) (Fig. 3), das daher noch sehr geringe Mengen dieser Substanz nachzuweisen gestattet.

Xylylbromid. Das erste Maximum ist gegenüber Benzylbromid verbreitert und verflacht (Fig. 3). Es liegt bei $\sim 233\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,73$). Darauf folgt das Minimum bei $221\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,70$) und das zweite Maximum bei $199\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,41$). Die Figur zeigt deutlich eine Rotverschiebung der Kurve dieser Substanz gegenüber Benzylbromid. Dies dürfte dem Einfluss der CH_3 -Gruppe zuzuschreiben sein. Denselben Effekt (Verflachung der Banden und Rotverschiebung) zeigt auch Toluol gegenüber Benzol.

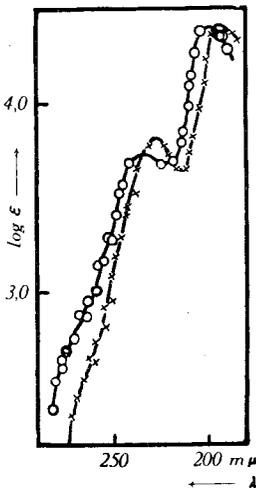


Fig. 3.

-x-x- Benzylbromid } in Hexan.
 -o-o- Xylylbromid }

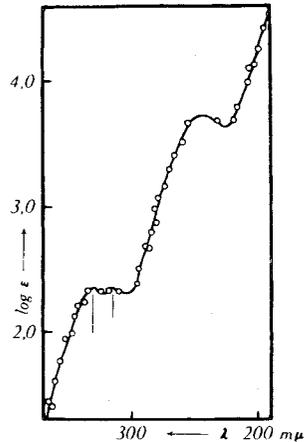


Fig. 4.

Brom-benzyl-cyanid in Hexan.

α -Brom-benzyl-cyanid. Da diese Substanz durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Hexan in bisher von uns noch nicht erreichter

Reinheit erhalten werden konnte, wurde ihre Kurve über das ganze ultraviolette Spektralgebiet neu gemessen. Die Kurve (Fig. 4) zeigt zunächst im langwelligen Ultraviolett zwei Maxima bei 330 und 315 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,36$), welche schwache Struktur aufweisen, die jedoch nicht mehr ausmessbar ist.

In der Figur ist diese Struktur durch senkrechte Striche angedeutet. Unterhalb 300 $m\mu$ steigt die Kurve zu einem breiten Band an, $\lambda_{\max.} = 242 m\mu$, $\log \epsilon = 3,72$, $\lambda_{\min.} = 225 m\mu$, $\log \epsilon = 3,64$. Es ist naheliegend, dieses Band mit den kurzwelligen Benzolbanden zwischen 206 und 194 $m\mu$ zu identifizieren. Die langwelligen Benzolbanden zwischen 270 und 230 $m\mu$ würden dann dem Bandensystem des Brom-benzyl-cyanids zwischen 330 und 315 $m\mu$ entsprechen. Diese Annahme würde auch dadurch gestützt, dass die langwelligen Banden des Brom-benzyl-cyanids Struktur besitzen. Wir hätten es also in diesem Fall mit einer durch den Einfluss von Halogen und Stickstoff um ca. 50 $m\mu$ nach Rot verschobenen Kurve des Benzols zu tun. Da jedoch bei der vorliegenden Verbindung damit zu rechnen ist, dass Elektronen des Stickstoffs mit den π -Elektronen des Benzolkerns in Kopplungsbeziehungen treten, dürfte die einfache Reduktion der Kurve auf die des Benzols nicht ohne weiteres durchzuführen sein.

Die in Arbeit XII in Aussicht gestellten Messungen an Chlorameisen-säure-methylester und Perstoff im Vakuumspektrographen ergaben in Hexan keine neuen Messpunkte.

Für die Zuwendung von Mitteln aus der *Ciba- und Jac. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir dem Kuratorium verbindlich.

Experimenteller Teil.

Alle Substanzen wurden in derselben Reinheit verwendet, wie sie für die Messungen der Dipolmomente vorlagen. Für die Reinigung und die physikalischen Konstanten gilt das in dieser Mitteilung Gesagte¹⁾. Bezüglich Brom-benzyl-cyanid wird auf die obigen Ausführungen verwiesen. Xylylbromid Sdp. 19 mm 108° (unkorr.).

Sämtliche Substanzen wurden im Hexan bei Zimmertemperatur gemessen. Die Aufnahmetechnik wurde früher mitgeteilt²⁾.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

¹⁾ H. Mohler, Helv. **21**, 67 (1938).

²⁾ H. Mohler, Helv. **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937).