

hende Material noch viel zu gering, um uns die — selbst versuchsweise — Aufstellung einer Hypothese zu gestatten. Wir wollen jedoch baldmöglich eine Reihe von Substanzen untersuchen, die zwei direkt aneinander gebundene Stickstoffatome enthalten, z. B. Azo-, Hydrazo-, Azoxyverbindungen, Hydrazine, Hydrazide, Azide, Diazoamidokörper und Dizazine.

Bezüglich der Spektren von Dibenzyl und Stilben sei bemerkt, daß das Band im Spektrum der ungesättigten Substanz bei viel größerer Verdünnung auftritt und größere Persistenz hat als die Bänder im Dibenzyl-Spektrum. Dies stimmt in gewissem Grade mit den Resultaten überein, die der eine von uns früher<sup>1)</sup> bei der Zimtsäure und Hydrozimtsäure beobachtet hatte. Stets hat die ungesättigte Substanz die größere absorbierende Kraft. Ferner scheint die Doppelbindung in der Seitenkette die Schwingungen des Benzolkerns zu beeinflussen, denn bei Hydrozimtsäure und Dibenzyl beobachtet man bis zu einem gewissen Grade, wenn auch etwas undeutlich, die Benzolbänder. In den Spektren von Zimtsäure und Stilben dagegen sind sämtliche Benzolbänder in ein einziges breites Absorptionsband aufgelöst.

**Experimentelles.** Azobenzol. Diese Substanz wurde aus Ligroin umkristallisiert, bis der Schmp. 68° betrug. Hierauf wurde in alkoholischer Lösung photographiert.

Stilben. Dieser Körper wurde achtmal umkristallisiert, erst aus Äther, dann aus Alkohol. Schmp. 124°.

Dibenzyl. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkristallisierten Substanz lag bei 51°.

---

#### 184. Cecil Reginald Crymble, Alfred Walter Stewart und Robert Wright: Studien über Absorptionsspektren.

##### III. Die Spektren von Moto-isomeren.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Sir Donald Currie-Laboratorium, Queen's University, Belfast.]

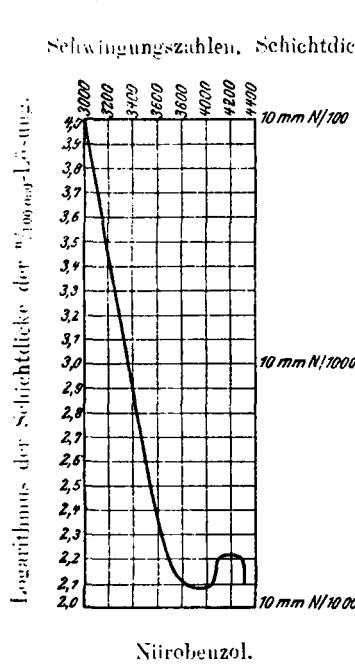
(Eingegangen am 8. April 1910.)

In der Absicht, einen eventuellen Unterschied in den Spektren zweier Moto-isomeren festzustellen, haben wir eine Untersuchung dieser Substanzen begonnen. Wir geben in der vorliegenden Arbeit die Daten, welche bei einigen mit Nitrobenzol angestellten Versuchen erhalten wurden.

<sup>1)</sup> Trans. Chem. Soc. 91, 202 [1907].

Man destillierte 1 l reinstes, thiophenfreies Nitrobenzol (Kahlbaum) und fing dabei das innerhalb eines Grades Übergehende besonders auf. Diese Fraktion brachte man zum Erstarren; was zuletzt gefror, desgleichen was zuerst sich verflüssigte, wurde ausgeschieden. Dasselbe Verfahren wurde nochmals wiederholt. Den hiernach verbleibenden festen Rückstand unterwarf man der fraktionierten Destillation und nahm die bei  $210.2^{\circ}$  unter 746 mm siedende Fraktion heraus. Letztere fror man zweimal aus, jedesmal den Rückstand ausscheidend. Das so erhaltene, feste Produkt schmolz bei  $5.9^{\circ}$ ; seine Menge betrug etwa  $\frac{1}{4}$  l. Bei der Destillation wurde die Fraktion vom Sdp.  $211^{\circ}$  unter 759 mm Druck getrennt aufgefangen. Diese Operationen wurden beendigt um  $12^{45}$  vormittags am 9. Februar 1910. Um  $12^{45}$  vormittags wurde eine normale, alkoholische Lösung dieses Nitrobenzols bereitet und dann sofort photographiert. Das Spektrum des reinen Nitrobenzols, ohne Lösungsmittel, photographierte man um  $2^{45}$  nachmittags.

Am 12. Februar um  $4^{45}$  nachmittags wurde die reine Substanz wie die alkoholische Lösung nochmals photographiert.



Am 14. Februar um  $7^{42}$  nachmittags wurde eine Probe des reinen Nitrobenzols schnell destilliert. Zugleich bereitete man eine normale, alkoholische Lösung; das Wägen war  $8^{12}$  nachmittags beendet; nachdem  $8^{12}$  die  $\text{v}_1000$ -Lösung fertiggestellt war, begann man sogleich mit dem Photographieren.

Alle drei Proben gaben daselbe Resultat; die erhaltene Kurve ist in der Figur dargestellt. Es sei bemerkt, daß sie etwas von denjenigen von Baly und Collie<sup>1)</sup> abweicht; auf unseren Platten zeigt sich nämlich ein Band, während bei jenen Autoren nur eine starke Ausdehnung des Spektrums zu bemerken ist.

Aus unseren Ergebnissen scheint hervorzugehen, daß, soweit Nitrobenzol in Frage kommt, keine Ab-

<sup>1)</sup> Trans. Chem. Soc. 87, 1332 ff. [1905].

sorptionsänderung beim Aufbewahren in die Erscheinung tritt, wie es z. B. bei der Viskosität beobachtet wurde<sup>1)</sup>.

Mit Knövenagels Theorie der Moto-isomerie stehen unsere Resultate nicht in Widerspruch, da die sehr geringen Unterschiede, welche nach Knövenagel vorhanden sein sollen, möglicherweise keinen bemerkbaren Einfluß auf die Absorption des Lichtes ausüben. Wir beabsichtigen, unsere Untersuchung demnächst auf andere Moto-isomere, z. B. Benzophenon, auszudehnen.

---

**185. V. Hâncu: Antwort auf die Kritik des Herrn Ostrogovich über meine Veröffentlichung: »Die Tautomerisation der acyclischen Ketone.«**

(Eingegangen am 21. März 1910.)

Hr. Ostrogovich veröffentlichte im Heft 13 der Berichte vom 25. September 1909, S. 3186 eine Kritik über meine Arbeit, die mich zu folgender Erwiderung veranlaßt.

Erstens erwähnt Hr. Ostrogovich den Mangel an Literaturangaben und zweitens die Verseifung der beiden Ester. Ich erwidere ad 1, daß es überhaupt nicht in meiner Absicht gelegen hat, einen ausführlichen Literatur-nachweis zu bringen; ad 2, daß ich an Stelle von Versuchszahlen nur die Kontrollziffern angeführt habe.

Ich benutze nunmehr die Gelegenheit, hier die beobachteten Zahlen für die beiden Ester anzugeben:

Analyse von  $C_7H_{12}O_2$ . 0.3640 g Sbst. benötigten zur Verseifung 28.7 cem alkoholischer  $\frac{1}{10}$ -KOH-Lösung oder 0.1612 g KOH.

|                       |       |                        |       |
|-----------------------|-------|------------------------|-------|
| Ber. in Prozenten KOH | 43.76 | in Prozenten $CH_3.CO$ | 33.6. |
| Gef. • • •            | 44.26 | • • •                  | 34.0. |

Analyse von  $C_9H_{16}O_2$ . 0.3360 g Ester wurden mit 21.95 cem alkoholischer  $\frac{1}{10}$ -KOH-Lösung verseift, was 0.1232 g KOH entspricht.

|                       |      |                        |       |
|-----------------------|------|------------------------|-------|
| Ber. in Prozenten KOH | 35.9 | in Prozenten $CH_3.CO$ | 27.5. |
| Gef. • • •            | 36.6 | • • •                  | 28.1. |

Ich glaube, hierdurch auf die beiden Fragen des Hr. Dr. Ostrogovich genügende Antwort erteilt zu haben, und betrachte hiernach die Angelegenheit als erledigt.

---

<sup>1)</sup> Muhlenbein, Innere Reibung von Nichtelektrolyten, 1901.