

zu der Annahme, daß die Reaktion zwischen Nitro-benzol und Benzoin in zwei Stufen, wie folgt, verlaufen sollte:

- $3C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2C_6H_5 \cdot NO_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot N - N \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 + 3H_2O,$
- $3C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NO_2 + 4H_2O \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 + 6C_6H_5 \cdot COOH.$

1. 10 g Benzoin, 4.8 g gepulvertes Na-Hydroxyd und 50 ccm Toluol werden in dem Reaktionskolben sorgfältig mittels eines mechanischen Rührers vermischt und in einem Paraffin-Bade 15 Min. auf 120° erhitzt. Nachdem das Gemisch auf Zimmer-Temperatur abgekühlt war, wurden 3.9 g Nitro-benzol langsam durch einen Tropftrichter hinzugefügt. Die Temperatur wurde allmählich gesteigert und dann 2½ Std. auf 110° erhalten. Eine qualitative Untersuchung des Reaktions-Gemisches wies Azoxybenzol, Benzoësäure, eine geringe Menge unveränderten Nitro-benzols und eine Spur Azobenzol nach. Weder Benzil noch Anilin konnten gefunden werden.

Um die Menge der Benzoësäure quantitativ zu bestimmen, wurde durch Zusatz von Wasser zum Reaktions-Gemisch das Na-Benzoat gelöst. Das Azobenzol verblieb in der oberen Toluol-Schicht und wurde mittels eines Scheidetrichters entfernt. Ein aliquoter Teil der wäßrigen Na-Benzoat-Lösung wurde mit HCl angesäuert. Nachdem die Säure aus der wäßrigen Lösung wieder ausgefallen war, wurde sie getrocknet, gewogen und das Gewicht auf 2.9 g Benzoësäure pro 100 ccm Filtrat korrigiert. Die Ausbeute an Benzoësäure betrug 81%.

2. 10 g Benzoin, 4.8 g NaOH und 80 ccm Toluol wurden gemischt und wie in Versuch 1. 5 Std. erhitzt. Hierdurch wurde keine Erhöhung der Benzoësäure-Menge erreicht.

3. 10 g Benzoin, 9.6 g NaOH und 80 ccm Toluol wurden gemischt und wie in Versuch 1. 2½ Std. erhitzt. Bei diesem Versuch wurde bei einem Überschuß von Alkali Benzoësäure mit 100% Ausbeute erhalten. Das Hauptreaktionsprodukt des Nitro-benzols war Azoxybenzol, obgleich auch etwas Azobenzol gebildet wurde. Anilin war qualitativ nicht nachzuweisen.

Die Reaktion zwischen Benzoin und Nitro-benzol unter den beschriebenen Reaktions-Bedingungen könnte mithin durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $3C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5 + 4C_6H_5 \cdot NO_2 \rightarrow 2C_6H_5 \cdot N - N \cdot C_6H_5 + 6C_6H_5 \cdot COOH.$

Bloomington, Indiana, U. S. A., 5. April 1929.

271. Werner Kuhn: Messung der optischen Drehung im äußeren Ultravioletten.

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

(Eingegangen am 3. Mai 1929.)

Die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Wellenlänge steht bekanntlich in sehr enger Beziehung zum Absorptionspektrum eines Stoffes, denn Cotton hat ja zuerst gezeigt, daß die Zentren der anomalen Rotationsdispersion mit der Lage der Absorptionsbanden zusammenfallen. Es ist nach diesem Befunde und nach anschließenden ähnlichen Arbeiten anderer Forscher klar, daß eine Vertiefung

unserer Erkenntnis der Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Drehungsvermögen auf eine Untersuchung der Drehung im Gebiete der verschiedenen Banden zurückführen muß¹⁾.

Um hierbei übersichtliche Verhältnisse zu haben, dürfte es sich empfehlen, die Untersuchung an möglichst einfach gebauten Stoffen durchzuführen. Da solche Stoffe zumeist nicht farbig sind, ergibt sich die Aufgabe, die Drehung weit hinaus ins Ultraviolette bis in die Absorptionsgebiete und womöglich darüber hinaus zu erstrecken.

Ein zu diesem Zwecke konstruierter Apparat mit ausschließlicher Verwendung von Quarz und Quarz-Flußspat-Optik soll im Folgenden beschrieben werden. Er besteht im Prinzip aus einem Halbschatten-Polarisationsapparat mit einem dahinter aufgestellten Spektrographen. Das Bild des Halbschatten-Polarisators wird hier anstatt auf die Netzhaut des Auges von einem Beobachter auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. In dem letzteren wird das Licht nach Wellenlängen gesondert, und es wird so ein je monochromatisches Bild des Spaltes und damit des Halbschatten-Polarisators auf einer photographischen Platte erzeugt.

Die Aufstellung hat also viel Gemeinsames mit einem von Sirks²⁾ und später namentlich von Lowry³⁾ verwendeten Apparat. Er unterscheidet sich vom letzteren hauptsächlich dadurch, daß Quarz an Stelle von Kalkspat für die Herstellung von Polarisator und Analysator verwendet wird. Die Einführung von Quarz macht einige besondere Überlegungen beim Aufbau des Halbschatten-Apparates notwendig. Die Schwierigkeiten liegen darin, daß Licht, welches parallel zur optischen Achse des Quarzes läuft, in seiner Polarisationsrichtung gedreht wird, und daß Licht, welches senkrecht zur Achse des Quarzes unverändert laufen kann, nicht linear, sondern elliptisch polarisiert ist. Die Schwierigkeiten sind in dem im Folgenden geschilderten Apparat vermieden, und die Genauigkeit ist dieselbe wie die, die in Kalkspat-Halbschatten-Apparaten erreicht werden kann.

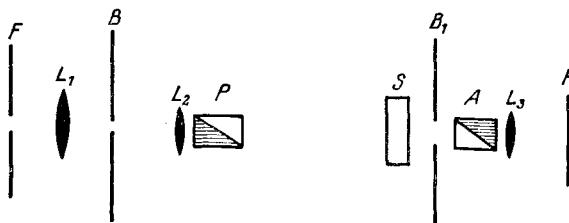


Fig. 1.

Es wird zunächst das Bild einer Lichtquelle F (Fig. 1) durch eine Quarzlinse L_1 auf einer Blende B abgebildet, so daß man in B eine absolut ruhende Lichtquelle erhält.

¹⁾ Es muß die Drehung, etwa im Sichtbaren, aufgefaßt werden als Summe von Drehungsbeiträgen, die von einzelnen Absorptionsgebieten und damit von einzelnen Substituenten beigesteuert werden. Diese Auffassung und ihr Einfluß auf die Theorie der Zusammenhänge zwischen Drehungsvermögen und Konstitution sollen in einer gesonderten Arbeit diskutiert werden.

²⁾ J. F. Sirks, Dissertat. Leiden, 1912, und Verslg. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Naturk. Afd. **21**, 1, 685 [1912/13].

³⁾ T. M. Lowry, Phil. Transact. A. **226**, 391 [1927].

Die Öffnung von B wird wiederum durch eine zweite Linse L_2 am Orte der Blende B_1 abgebildet. Unmittelbar hinter L_2 ist indessen der Halbschatten-Polarisator P aufgestellt.

Er wird am leichtesten ausgängend von einem Sénarmont- oder Rochon-Prisma angefertigt. Ein Rochon-Prisma z. B. (Fig. 2a) wird durch einen Längsschnitt in zwei Hälften zerlegt. Die eine Hälfte, z. B. die obere wird an der Schnittfläche angeschliffen, so daß sie, um einen kleinen Winkel gekippt, mit der ursprünglichen Hälfte

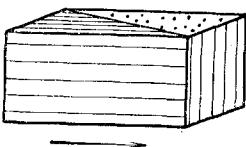


Fig. 2 a.

Rochon - Prisma

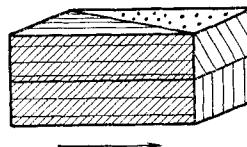


Fig. 2 b.

Aus dem Rochon - Prisma
gefertigter Halbschatten-Polarisator

wieder vereinigt werden kann. Die Achsenrichtungen des Quarzes werden dabei so zu liegen kommen wie es in Fig. 2b angedeutet ist.

Das Licht aus B, das durch diesen Polarisator in der Pfeilrichtung hindurchtritt, wird durch das Prisma in zwei Strahlen aufgespalten, einen ordentlichen, der unabgelenkt hindurchgeht, und einen außerordentlichen, der um einen kleinen Winkel abgelenkt wird. Der Winkel, den die beiden Strahlen miteinander einschließen, hängt ab vom Verhältnis der Länge zur Öffnung des Prismas. Wenn dieses Verhältnis z. B. gleich 2:1 ist, so wird der Winkel für Na-Licht etwa gleich 1° , für kürzerwelliges Licht etwas größer. Die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors im ordentlichen Strahl steht beim Austritt aus dem Prisma senkrecht zu der in Fig. 2b angedeuteten Achsenrichtung. Die Polarisationsrichtung in der oberen Prismenhälfte ist also um einen kleinen Winkel geneigt gegen die Polarisationsrichtung in der unteren Prismenhälfte (Halbschatten!).

Sowohl der ordentliche, wie der außerordentliche Strahl entwirft ein Bild der Blenden-Öffnung B auf B_1 . Die Bilder sind vollständig getrennt, wenn der Winkel, unter dem B von L_2 aus erscheint, kleiner ist als der eben besprochene Ablenkungswinkel des außerordentlichen Strahls. Dann kann der außerordentliche Strahl vollständig aus dem weiteren Strahlengang eliminiert werden. Die Wirkung der Aufstellung ist dann dieselbe, wie wenn nur der ordentliche Strahl aus dem Prisma P ausgetreten wäre.

Zwischen P und B_1 wird noch die auf Drehung zu untersuchende Substanz aufgestellt, in einer Cuvette S, die mit Fenstern aus nicht doppelbrechendem, spannungs-freiem Quarzglas verschlossen ist. Am bequemsten ist es, Cuvetten zu benutzen, die ganz aus Quarzglas angefertigt sind. Es ist nur beim Aufschmelzen der Platten Sorge zu tragen, daß die Spannungs-Freiheit der Platten nicht verloren geht und die Oberfläche sich nicht mit SiO_2 beschlägt.

Hinter B_1 ist ein Analysator aufgestellt, ein gewöhnliches Rochon- oder Sénarmont-Prisma von passender Öffnung (z. B. 20 mm), hinter A eine Quarzlinse oder besser ein Quarz-Flußspat-Achromat L_3 , der ein Bild des Polarisators P auf den Spalt des Spektrographen R entwirft.

Durch den Analysator A wird der Strahl wiederum in zwei Teile zerlegt, von denen der eine (unabgelenkte) als ordentlicher Strahl bezeichnet werden kann, während der andere (außerordentliche) Strahl abgelenkt wird. Von den beiden auf R entworfenen Bildern wird nur das unabgelenkte verwendet. Seine Intensität hängt von der Winkelstellung des Analysators relativ zum Polarisator ab. Bei der Aufstellung von A ist der Prismenteil, in dem der Strahl parallel zur Achse des Quarzes läuft, vom Polarisator ab, dem Spektrographen zuzuwenden. Andernfalls würde der von P herkommende Strahl, bevor er die Trennungsschicht der beiden Prismenhälften erreicht, um dort in einen abgelenkten und unabgelenkten Strahl aufgespalten zu werden, je nach der Stelle, an der der Strahl ins Prisma eintritt, eine ganz verschiedene Strecke parallel zur Achse des Quarzes zu laufen haben und dementsprechend um verschiedene Beträge in der Polarisationsrichtung gedreht werden. Dagegen erkennt man sofort, daß bei der richtigen Aufstellung des Analysators die Aufspaltung in abgelenkten und unabgelenkten Strahl durch das Drehungsvermögen des Quarzes nicht beeinflußt wird. Allerdings hat der Strahl nach Passieren der Trennungsschicht der beiden Prismen variable Distanzen parallel zur Achse des Quarzes zu laufen und von einer einheitlichen Polarisierung des aus A austretenden Strahles ist keine Rede mehr. Die Richtigkeit des auf R entworfenen Bildes nach Schärfe und Intensität wird aber durch diesen Umstand nicht beeinflußt.

Bei der soweit gegebenen Beschreibung ist noch nicht Rücksicht genommen auf den Umstand, daß ein Lichtstrahl, der sich in Quarz senkrecht zur Achsenrichtung unverändert fortpflanzen kann, nicht wie in einem gewöhnlichen einachsigen Krystall einfach linear, sondern schwach elliptisch polarisiert ist. Aus diesem Grunde ist z. B. der von einem Rochon- oder Sénaumont-Prisma aus Linksquarz gelieferte unabgelenkte Strahl links-elliptisch polarisiert. Ein Analysator aus Linksquarz wird ebenso nicht auf lineares, sondern auf elliptisches Licht ansprechen. Er wird bei geeigneter Orientierung links-elliptisches Licht quantitativ unabgelenkt hindurchlassen und in 90°-Stellung dazu rechts-elliptisches Licht quantitativ aus der ursprünglichen Richtung ablenken können. Da man nun bei einem Halbschatten-Apparat stets in der Nähe einer Dunkelstellung arbeitet, bedeutet es einen Gewinn, wenn man dafür sorgt, daß bei geeigneter Orientierung vollständige Auslöschung im Analysator erzielt werden kann. Aus diesem Grunde ist es günstig, den Analysator aus Quarz von entgegengesetztem Drehsinn wie den Polarisator anzufertigen. Der ordentliche Strahl eines Polarisators aus Linksquarz wird ebenso stark links-elliptisch sein, wie der außerordentliche Strahl in einem Analysator aus Rechtsquarz. Der vom ersten Prisma gelieferte Strahl kann durch das zweite vollständig zur

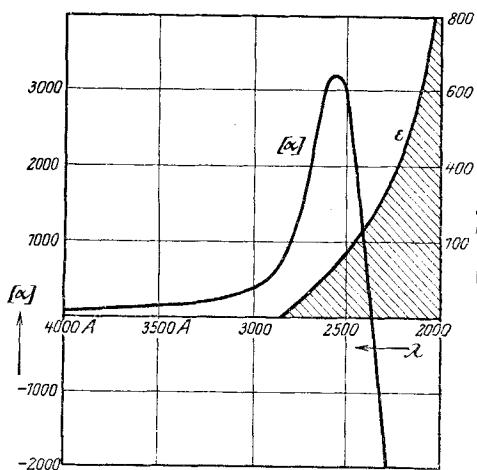


Fig. 3.
Absorption und spezif. Drehung von α -Brompropionsäure in Alkohol.

Ablenkung gebracht werden, und die gesamten Verhältnisse, insbesondere die Genauigkeit der Messung, werden genau so groß wie in einem mit Kalkspat-Prismen arbeitenden Polarisationsapparat.

Der Gang der Messung besteht einfach darin, daß man dem Analysator nacheinander verschiedene Stellungen erteilt und je eine photographische Aufnahme macht. Auf der Platte findet man die Wellenlängen, für welche die beiden Hälften des Polarisators, die obere und die untere, gleiche Schwärzung veranlaßt haben. Man schließt dann bei bekannter Analysator-Stellung, daß das Licht durch die Substanz S um bestimmte Beträge gedreht worden war.

Es sind bereits verschiedene Rotationskurven mit dem Apparat aufgenommen worden. Vorläufig soll nur beispielsweise die Kurve von α -Brom-propionsäure in Alkohol mitgeteilt werden. Sie findet sich in Fig. 3, zusammen mit der Absorption desselben Stoffes aufgetragen.

Der Absorptionskoeffizient ist bestimmt aus $\epsilon = 1/cd \log J_0/J$, wo d die Schichtdicke in cm, c Mol/Liter bedeutet. Die theoretischen Schlüsse, die aus diesem Drehungsverlauf gezogen werden können, sollen zusammen mit der Diskussion von Drehungskurven weiterer Stoffe, die in Gemeinschaft mit Dr. E. Braun aufgenommen wurden, demnächst besprochen werden.¹⁰

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Beschaffung von Apparatur zu Dank verpflichtet.

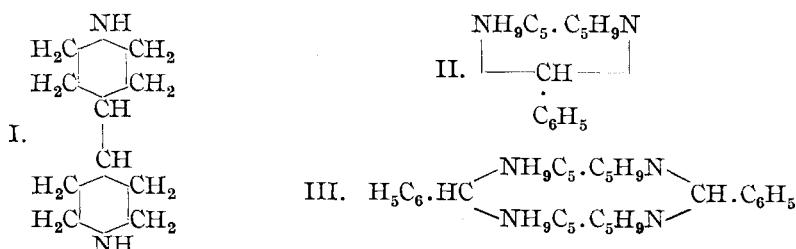
Hrn. Prof. K. Freudenberg möchte ich an dieser Stelle danken für die sonstigen Mittel, die er für die Untersuchung zur Verfügung gestellt hat. Es geht auch auf ihn der Vorschlag zurück, das Problem der optischen Aktivität von der chemischen und von der physikalischen Seite her in gemeinsamer Arbeit zu behandeln.

272. B. Emmert und Fr. Meixner: Über ein vielgliedriges Ringsystem.

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

(Eingegangen am 2. Mai 1929.)

Durch Kondensation von γ, γ' -Dipiperidyl (I) mit Benzaldehyd erhielten wir ein Produkt, das nach der Analyse auf einen Dipiperidylrest eine Benzalgruppe enthält. Man könnte zunächst annehmen, daß ein Benzal-dipiperidyl von der Formel II entstanden sei; doch ergaben Mol.-Gew.-Bestimmungen in gefrierendem Benzol, Naphthalin, Campher und siedendem Chloroform das Zweifache des erwarteten Wertes. Wir sehen uns daher veranlaßt, der Substanz die Formel III zu geben und bezeichnen sie als Di-[benzal-dipiperidyl].



Der Aufbau dieses Moleküls ist insofern interessant, als es einen vielgliedrigen Ring enthält, der selbst wieder aus Ringen (Piperidin) zusammen-