

2,7-Di-methyl-benzo-dipyridin-3,6-di-carbonsäure-diäthylester (XIX).

0,5 g 4,6-Diamino-isophthalaldehyd werden in 5 cm³ Acetessigester und 40 cm³ Alkohol gelöst und mit 2 bis 3 cm³ 10-proz. alkoholischer Natronlauge versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur filtriert man von einer geringen Menge eines gelblichen Pulvers (Natriumverbindung) ab und verdünnt mit viel Wasser, worauf 0,75—0,8 g Kondensationsprodukt in gelben Flocken ausfallen.

Durch Umkristallisieren aus Aceton oder Alkohol wird der Ester in feinen, nahezu farblosen Krystallen erhalten; in letzterem Falle enthalten sie Krystallalkohol, der im Vakuum oder durch Erwärmen auf dem Wasserbad vertrieben wird, wobei die Krystalle verwittern. Besser eignet sich Aceton. Smp. 166—167°. Gut löslich in warmem Alkohol, Äther, Aceton, Benzol Petroläther und Chloroform.

4,920 mg Subst. gaben 12,330 mg CO₂ und 2,530 mg H₂O

4,004 mg Subst. gaben 0,286 cm³ N₂ (18°, 747 mm)

C₂₀H₂₀O₄N₂ Ber. C 68,18 H 5,68 N 7,95%

Gef. „ 68,35 „ 5,75 „ 8,12%

Dipikrat. Darstellung wie beim vorher genannten Körper. Gelbe Nadelchen, die mit Alkohol gewaschen werden.

C₃₂H₂₂O₁₈N₄ Ber. N 13,82 Gef. N 13,50%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

36. Absorptionsspektrphotometrie von Lösungen im kurzweligen Ultraviolett

von H. Mohler.

(15. II. 37.)

Wir beabsichtigen, einige Arbeiten mitzuteilen, die sich mit der Absorptionsspektrphotometrie von Lösungen im kurzweligsten Ultraviolett befassen. Es ist daher zweckmäßig, die Aufnahmetechnik vorweg zu beschreiben, damit in den folgenden Arbeiten darauf verwiesen werden kann.

Der Vakuumflußspatspektrograph wurde im wesentlichen nach den Angaben von G. Cario und H. D. Schmidt-Ott¹⁾ konstruiert. Kollimator- und Kameralinse haben einen Durchmesser von 8 mm und eine Brennweite von 100 mm. Das Prisma zeigt einen Winkel von 60°, eine Höhe von 10 mm und Kantenlängen von 12 mm. Der ganze Spektrograph ist auf eine Grundplatte aus Messing montiert

¹⁾ Z. Physik **69**, 719 (1931). Unser Modell wurde von Herrn Ing. Schiltknecht, Zürich, gebaut. Der gleiche Apparat ist von G. Scheibe, F. Pörenz und C. F. Linström, Z. physikal. Ch. [B] **20**, 283 (1933) beschrieben worden.

und wird für die photographischen Aufnahmen in ein zylindrisches Gehäuse hineingeschoben, das auf der einen Seite mit einer Messingscheibe verschlossen ist, die in einem Rohrstutzen ein Flußspatfenster trägt. Die andere Seite wird durch eine aufgeschliffene Messingscheibe abgeschlossen, die mit einem Gummiring abgedichtet wird. Spalt und Plattenkassette sind ebenfalls auf die Grundplatte montiert. Die photographische Platte wird von aussen mit einer magnetischen Einrichtung verschoben. Zur Evakuierung ist auf dem Gehäuse ein weites Messingrohr mit einem Dreiweghahn eingesetzt. Der Hahn führt zur Ölpumpe und dient zur Druckentlastung. Das Manometer ist durch eine Abzweigung des Rohres ebenfalls mit dem Spektrographen verbunden. Der Winkel der Platten zum Strahlengang kann verändert werden. Die einzelnen Einstellungen lassen sich durch eine auf der Grundplatte angebrachte Skala markieren¹⁾.

Die ganze Einrichtung ist aus Fig. 1 zu ersehen.

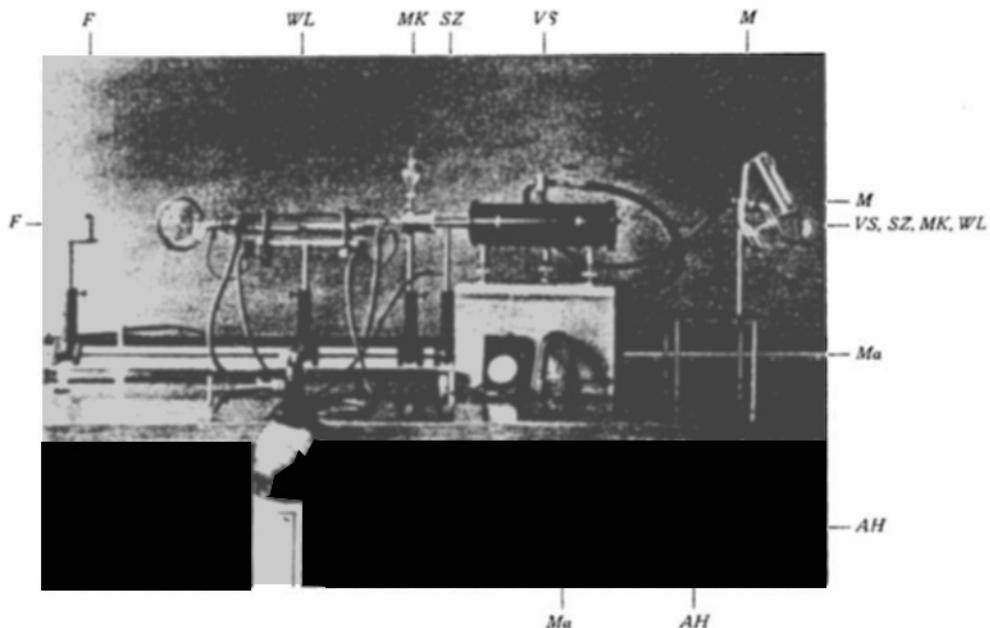


Fig. 1.

M—M	Manometer
VS—VS	Vakuumspektrograph
SZ—SZ	Stickstoffzuführung
MK—MK	Mikroküvette
WL—WL	Wasserstofflampe
AH—AH	Anschluss an die Hochvakumpumpe
Ma—Ma	Magnet
F—F	Funkens für Vergleichsspektrum

¹⁾ Die Skala wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. M. Wehrli, Basel, angebracht.

Den Apparat werden wir durch einige kleinere Abänderungen unsern Zwecken noch dienlicher gestalten.

Die Dispersion des Spektrographen reicht bis mindestens 1600 Å, sie ist aber für Lösungsspektren höchstens bis 1850 Å nutzbar. In diesem Gebiet beträgt die Dispersion ~ 20 Å je mm, ist also wesentlich kleiner als bei unserem *Hilger-E₂*-Quarzspektrographen, der im Gebiet von 2100—2200 Å eine Dispersion von 5 Å je mm zeigt. Entsprechend der geringeren Dispersion ist auch die Genauigkeit der Aufnahmen kleiner als beim *E₂*.

Da selbst die stark durchlässigen gesättigten Kohlenwasserstoffe von ~ 2000 Å an merklich absorbieren, ist man gezwungen, durch Arbeiten in kleinen Schichtdicken (< 1 mm) das Lösungsmittel weitgehend auszuschalten. Wir verwenden Mikroküvetten aus V2A-Stahl mit Quarzfenstern. Die Schichten werden mit einer in 0,01 mm eingeteilten Trommelskala eingestellt. Die Schicht von 0,01—0,02 mm ist nur auf etwa 30 % genau zu erhalten, bei 0,1 mm ist der Fehler nur noch etwa 5 %, bei grösseren noch weniger.

Um die Absorption der Luft möglichst auszuschalten, wird der Apparat nach vorheriger Spülung mit Stickstoff¹⁾ auf etwa 0,2 mm evakuiert. Aus dem gleichen Grunde ist zwischen den Spektrographen und die Mikroküvette ein ausziehbares Rohr eingeschaltet, durch welches während der Aufnahme Stickstoff geleitet wird.

Als Lichtquelle dient die Wasserstofflampe nach *Z. Bay* und *W. Steiner*²⁾, deren Ansatzrohr bis zum Quarzfenster in die Mikroküvette hineingeschoben wird. Als weitere Lichtquellen verwenden wir den Aluminium- und Wolfram-Funken. Der Eisenfunken ist < 2000 Å nicht brauchbar, weil er zu linienarm wird. Die Linien des Aluminiums dienen gleichzeitig als Bezugsspektrum³⁾.

Für die Aufnahmen verwenden wir Ilford Zenith extra sensitive Platten, die mit Vaselin sensibilisiert werden⁴⁾. Maschinenöl und Salicylsäure erwiesen sich bei unseren Versuchen als weniger wirksame Sensibilisatoren.

Die Expositionszeiten variieren zwischen 40 Sekunden und mehreren Minuten.

Bis fast 1850 Å reicht auch der kleine *Hilger-E₃₁*-Quarzspektrograph unseres Laboratoriums, wenn die Entfernung von Lichtquelle

¹⁾ *E. P. Carr* und *H. Stücklen*, Z. physikal. Ch. [B] **25**, 57 (1934).

²⁾ Z. Physik **59**, 48 (1929).

³⁾ Die Al-Linien im kurzweligen Ultraviolet und im *Schumann*-Gebiet wurden durch die freundliche Vermittlung von Herrn Prof. Dr. *G. Scheibe*, München, von Herrn Dr. *A. Henrici*, München, entziffert, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

⁴⁾ *G. Scheibe*, Z. physikal. Ch. [B] **5**, 355 (1929).

bis Spalt möglichst klein gewählt, mit Schichtdicken $< 1,0$ mm und in stark durchlässigen Lösungsmitteln (wie Hexan) gearbeitet wird. Auch hier müssen die Platten sensibilisiert werden. Die Dispersion dieses Apparates ist grösser als beim Vakuumspektrographen; sie beträgt zwischen 1850 und 2000 Å etwa 11 Å je mm.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

37. Lichtabsorption von Acetonlösung im kurzwelligen Ultraviolett
von H. Mohler.

(15. II. 37.)

Aceton zeigt nach *H. Ley* und *B. Arends*¹⁾ neben dem bekannten Carbonylband bei ~ 275 m μ eine zweite Bande bei 187 m μ ($\log \varepsilon \sim 2,95$)²⁾. Die erste Bande ist auch im dampfförmigen Aceton, selbst bei geringen Drucken, strukturlos. Bei Absorbtionen im Gebiet von ~ 275 m μ wird nach *G. Scheibe*³⁾ die Molekel durch den Elektronensprung nicht in einen stabilen höheren Zustand übergeführt, sondern erlangt eine Energie, die zur Dissoziation der Molekel ausreicht. In diesem oberen Zustand herrscht keine Quantelung, denn der Übergang ist durch verschiedene Energien möglich, weshalb durch die Absorption ein kontinuierliches Band ohne Feinstruktur auftritt. Das Band entsteht möglicherweise durch „verbotene Übergänge“⁴⁾.

Das kurzwellige Band bei 187 m μ lässt sich nach *G. Scheibe* und *C. F. Linström*⁵⁾ im dampfförmigen Aceton in drei diskrete Banden zerlegen, die bei 195 m μ (51300 cm $^{-1}$), 191 m μ (52300 cm $^{-1}$) und 187 m μ (53400 cm $^{-1}$) liegen. Die erste Bande ist schärfer als die zweite, während die dritte Verwaschung erkennen lässt. *Scheibe*⁶⁾ diskutiert die Möglichkeit der Zuordnung dieser Banden zur CH₃- bzw. CH₂-Gruppe, wobei die Nachbarschaft weiterer Atomgruppen, wie >C=O (oder >C=C<, auch —J) erforderlich scheint, während *Ley* und *Arends*⁷⁾ von der Absorption des Carbonylchromophors sprechen.

¹⁾ Z. physikal. Ch. [B] 12, 132 (1931).

²⁾ Die Kurve ist in Helv. 19, 1222 (1936) wiedergegeben.

³⁾ *G. Scheibe* und *W. Frömel*, Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten, Hand- und Jahrb. der chem. Physik, Bd. 9, Abschn. IV, Leipzig (1936).

⁴⁾ *G. Scheibe* und *W. Frömel* loc. cit.

⁵⁾ Z. physikal. Ch. [B] 12, 387 (1931).

⁶⁾ *G. Scheibe* und *C. F. Linström*, loc. cit.; *G. Scheibe* und *H. Grieneisen*, Z. physik. Ch. [B] 25, 52 (1934); *G. Scheibe* und *W. Frömel*, loc. cit.

⁷⁾ loc. cit.