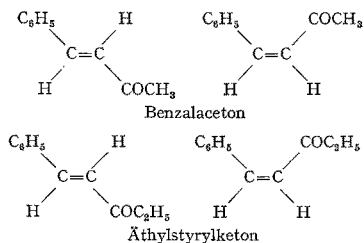


Experimenteller Nachweis der cis-trans-Isomerie bei Benzalacetone und Äthylstyrylketone.



Bei der Darstellung beider Substanzen aus Benzaldehyd und dem entsprechenden Keton in alkalischer Lösung erhält man zunächst keine reinen farblosen Produkte mit scharfem Schmelzpunkt, sondern gelbe, klebrige Kristalle¹⁾. Bei der fraktionierten Destillation erhält man außer der noch schwach gelben Hauptfraktion einen stark gelb ge-

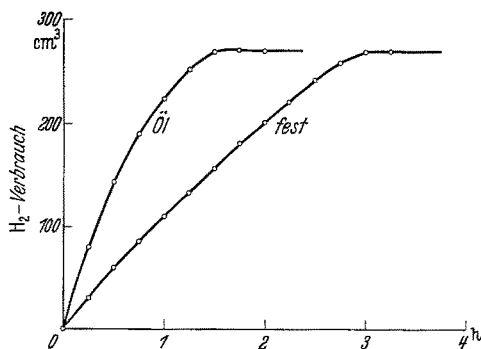


Fig. 1.

färbten, nur teilweise kristallisierbaren Vorlauf, der um etwa 5° tiefer übergeht. (Fp. der reinen Substanzen: Benzalacetone 41°, Äthylstyrylketone 38,5°.) Vermutlich erhält man also bei der Darstellung ein Gemisch beider Isomeren. Ältere Präparate zeigen außerdem, wohl unter Einwirkung des Lichtes, Gelbfärbung unter teilweiser Verflüssigung. Auch konnte GERMAN nach Belichtung eine Änderung des Brechungsindex feststellen²⁾.

Bei unseren Versuchen gingen wir von schmelzpunktreinem, farblosem Benzalacetone bzw. Äthylstyrylketone aus. Bei Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe zeigte sich schon nach kurzer Zeit Gelbfärbung. Die Bestrahlung wurde bis 150 Stunden ausgedehnt. Bei fraktionierter Destillation erhält man außer dem als Hauptfraktion übergehenden unveränderten Ausgangsprodukt als Vorlauf ein gelbes Öl. Während beim Benzalacetone nach einiger Zeit wieder Kristalle des Ausgangsproduktes auftreten, erhielten wir beim Äthylstyrylketone ein zeitlich unveränderliches Produkt, mit dem die folgenden Untersuchungen durchgeführt wurden.

Elementaranalyse und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol) gaben die für Äthylstyrylketone zu erwartenden Werte.

Molekulargewicht: ber. 160 Elementaranalyse³⁾ ber. C 82,5%
 gefunden Öl 160 H 7,5
 fest 159 gefunden Öl C 82,4
 H 7,64
 fest C 82,4
 H 7,57

Die Molrefraktion ergab für das Öl 51,73 ccm gegenüber 53,04 ccm für das feste Äthylstyrylketone (für die Na-D-Linie).

Die Hydrierungsgeschwindigkeit mit Pd auf BaSO₄ als Katalysator in Äthanol als Lösungsmittel war für das Öl rund doppelt so groß wie für das feste Äthylstyrylketone, wobei beide Präparate schließlich genau gleiche Mengen Wasserstoff aufnahmen (vgl. die Fig.).

Das gewonnene Öl dürfte demnach ein Gemisch der cis-trans-Isomeren darstellen.

Wien, I. Chemisches Institut der Universität, im August 1941. E. BARONI, H. SEIFERT.

¹⁾ H. ALGEYER, Diss. I. chem. Inst. d. Univ. Wien 1939.
 — E. SCHMITZ, Diplomarbeit I. chem. Inst. d. Univ. Wien 1940.

²⁾ F. H. GETMAN, J. amer. chem. Soc. 45, 539.

³⁾ Ausführung: Mikrolabor Dr. K. Horeyschy, Wien IX, Währinger Str. 42.

Reindarstellung des Isotops ⁸⁶Kr im Trennrohr.

Vor einigen Monaten teilten wir mit, daß wir uns mit der Abspaltung reiner Kryptonisotope aus dem natürlichen Elementgemisch befassen¹⁾. Dabei konnten wir zunächst 800 ccm eines Gemisches von 78% ⁸⁶Kr, 22% ⁸⁴Kr und etwa 0,2% ⁸³Kr gewinnen (s. Fig. 1, Aufnahme 2). Dieses Gasgemisch wurde auf 1200 ccm vermehrt und in der 27 m langen Trennrohranlage des Instituts weiter verarbeitet. Es wurden insgesamt 500 ccm eines Gases abgetrennt, das nach dem Massenspektrogramm aus ⁸⁶Kr mit einer Reinheit von 99,5% besteht (Aufnahme 3). An dem leichten Ende erhielten wir eine Gasprobe von etwa 150 ccm, in der vorzüglich das Isotop ⁸⁴Kr angereichert ist (s. Aufnahme 4).

Wie man auf der Originalplatte erkennt, enthält dieses Gas noch merkliche Mengen (~2%) ⁸³Kr, die wegen des geringen Massenunterschiedes gegenüber ⁸⁴Kr nur schwierig abzutrennen sind. Prinzipiell muß sich aber auch dieses Isotop auf folgendem Wege rein darstellen lassen:

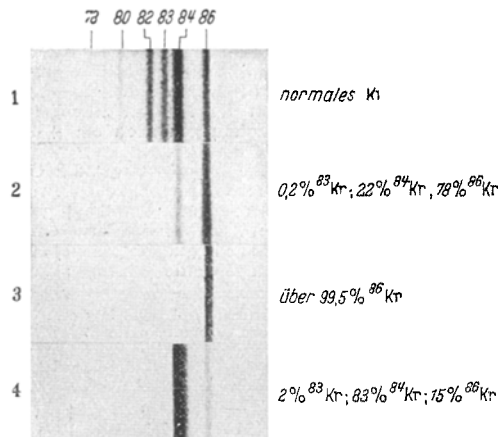


Fig. 1. Massenspektrogramme verschiedener Kryptonproben; aufgenommen von R. HERZOG und A. BÖNISCH.

1. Man spaltet aus gewöhnlichem Krypton am leichten Ende möglichst die Isotope ⁷⁸Kr, ⁸⁰Kr, ⁸²Kr und die Hauptmenge von ⁸³Kr ab.

2. Aus dem verbleibenden Rest gewinnt man auf der schweren Seite ein Gemisch von ⁸⁴Kr und ⁸⁶Kr, das kein ⁸³Kr mehr enthält.

3. Dieses rein binäre Gemisch wird dazu verwendet, um nun wieder auf der leichten Seite in einem Trennrohr reines ⁸⁴Kr abzutrennen.

Die Kontrolle der bisherigen Trennversuche geschah mit der Gaswaage; die Bestätigung der Reindarstellung des ⁸⁶Kr verdanken wir aber ausschließlich Herrn Dozenten Dr. R. HERZOG und seinem Mitarbeiter Dr. A. BÖNISCH in Wien. Beiden Herren sind wir für die Erlaubnis der Wiedergabe ihrer Aufnahmen und für ihre monatelange, uneigennützte Mitarbeit zu größtem Dank verpflichtet.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, den 16. Juli 1941. K. CLUSIUS, G. DICKEL.

¹⁾ K. CLUSIUS u. G. DICKEL, Naturwiss. 28, 711 (1940).