

152. Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo. III¹⁾

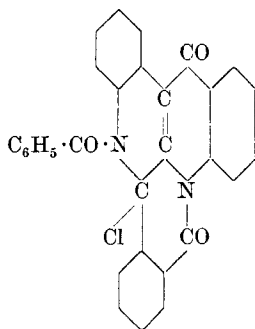
par Henri de Diesbach et Théodore Dobbelman.

(9 X. 36)

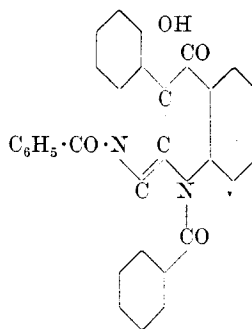
Si l'on fait agir le chlorure de benzoyle bouillant sur l'indigo, on obtient des cristaux blanchâtres de formule $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$ que l'on appelle « *corps Dessoulavy* » (p. de f. 243⁰)²⁾.

Un autre produit de condensation du chlorure de benzoyle avec l'indigo est un colorant que l'on appelle « *jaune Höchst R* » de formule $C_{30}H_{18}O_4N_2$ (p. de f. 354⁰). On le prépare en dissolvant le corps *Dessoulavy* dans l'acide sulfurique concentré³⁾ ou en chauffant l'indigo, soit avec de l'anhydride benzoïque⁴⁾, soit avec du chlorure de benzoyle⁵⁾ en présence de chlorure de zinc.

Ce dérivé, chauffé dans de l'acide sulfurique concentré à 100⁰ se transforme, par élimination d'une molécule d'acide benzoïque en un nouveau colorant appelé « *jaune Höchst U* » de formule $C_{23}H_{12}O_2N_2$ (p. de f. 287⁰)⁶⁾. Si, par contre, on fait réagir le chlorure de benzoyle sur l'indigo à 160⁰ en solution nitrobenzénique en présence de poudre de cuivre on obtient le *jaune d'indigo 3 G Ciba* que nous appellerons « *jaune Ciba* » de formule $C_{23}H_{12}O_2N_2$ (p. de f. 275⁰, peut être porté à 281⁰)⁷⁾. L'un de nous a, avec la collaboration de *E. de Bie* et *F. Rubli*, au vu des résultats obtenus dans la dégradation alcaline, admis pour ces dérivés les formules de constitution suivantes:



Corps *Dessoulavy*



Jaune *Höchst R*

¹⁾ Helv. **17**, 113 (1934).

²⁾ *Dessoulavy*, Thèse Neuchâtel 1909.

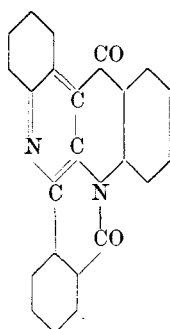
³⁾ *Posner*, *Zimmermann* et *Kautz*, B. **62**, 2158 (1929).

⁴⁾ D.R.P. 270943; C. **1914**, I. 1043.

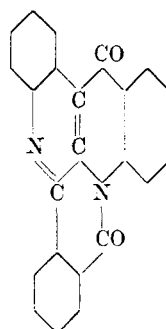
⁵⁾ D.R.P. 279196; C. **1914**, II. 1136.

⁶⁾ D.R.P. 247154; C. **1912**, II. 76.

⁷⁾ D.R.P. 259145; C. **1913**, I. 1743.



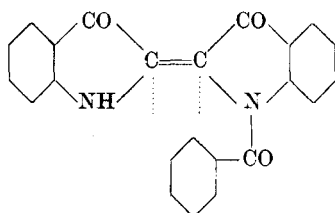
Jaune Höchst U



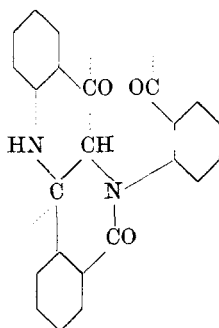
Jaune Ciba

Pour expliquer ces formules, il faut admettre une série de transformations successives, qui peuvent être différentes suivant les conditions de l'expérience :

Le chlorure de benzoyle donnerait tout d'abord par son action sur l'indigo du monobenzoyl-indigo.



Une cyclisation a alors lieu entre le noyau benzénique du groupement benzoylique et le carbone médian de l'indigo, ceci par suite des affinités de reste de la double liaison. (Proposition 1.) La benzoylation du second groupement iminogène de l'indigo peut précéder ou suivre ce phénomène. La molécule d'indigo se transforme par ouverture des noyaux pentagonaux, il se forme un état intermédiaire exprimé par la formule suivante :



Le chlorure de benzoyle provoque alors la fermeture des nouveaux noyaux. (Proposition 2.)

Dans le cas du jaune Ciba, le groupement iminogène qui n'a pas pris part à la cyclisation doit subir une modification, soit que son hydrogène soit oxydé, soit qu'il effectue une migration suivie d'oxydation.

La formation de jaune Ciba est un phénomène d'oxydation. (Proposition 3.) Vérifions d'abord la proposition 2 qui est la plus facile à élucider. Dans toutes les préparations précitées, on remarque qu'il faut se servir d'un grand excès de chlorure de benzoyle. Si l'on se sert d'anhydride benzoïque l'emploi d'un déshydratant est nécessaire. On sait d'autre part que le chlorure de benzoyle peut servir d'agent de condensation pour préparer l'antraquinone en partant de l'acide benzoyl-benzoïque¹⁾.

On chauffe dans un ballon 10 gr. d'indigo (1 mol.) avec 60 gr. de chlorure de benzoyle (env. 11 mol.) au réfrigérant ascendant (formation de corps *Dessoulavy*), puis on distille dans le vide (14 mm.). On récupère de 80—85° 30 gr. de chlorure (5,5 mol.), un peu d'acide benzoïque, puis de 230—235°, 8 gr. d'anhydride benzoïque (1 mol.), il reste dans le ballon du corps *Dessoulavy* partiellement décomposé. Cet essai montre que 4—5 mol. de chlorure sont nécessaires. Deux servent à la benzoylation, une au moins à la cyclisation, tandis qu'une quatrième forme avec celle qui s'est transformée en acide benzoïque, l'anhydride correspondant. Nous reviendrons plus tard sur cette proposition.

Pour vérifier les autres propositions, nous nous sommes servis comme produits originels de l'indigo, du N,N-dibenzoyl-indigo et du tétra-benzoyl-indigo.

On prépare le N,N-dibenzoyl-indigo d'après *Posner*²⁾ par l'action du chlorure de benzoyle sur l'indigo en solution pyridinique à l'ébullition pendant 20 minutes.

Le même auteur a constaté que si l'on prolonge la cuisson pendant 4 heures, il se forme, par une réaction encore inexpliquée, du tétrabenzoyl-indigo. Cette méthode est peu sûre et nous l'avons modifiée de la façon suivante:

Préparation du tétrabenzoyl-indigo. On chauffe 10 gr. d'indigo dans un mélange de 100 cm³ de pyridine et de 60 gr. de chlorure de benzoyle pendant 20 minutes à l'ébullition. La coloration violette indique qu'il y a formation de N,N-dibenzoyl-indigo. A ce moment, on ajoute 6 gr. de poudre de zinc (ou de poudre de cuivre). La réaction est très violente et la coloration de la solution vire immédiatement au jaune orangé. On verse la masse de réaction dans 500 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, on décante le liquide et on lave avec de l'eau le précipité brun-clair qui s'est formé. On le

¹⁾ D.R.P. 590 579; C. 1934, II. 3846.

²⁾ B. 59, 1815 (1926).

reprend par 1 litre d'alcool que l'on fait bouillir quelques minutes. Le tétrabenzoyl-indigo reste insoluble sous forme d'une poudre blanche fondant à 237—241°. On peut le cristalliser dans le xylène ou l'acide acétique glacial (p. de f. 242—243°). Le rendement est de 20 gr. soit de 75% de la théorie.

Action du chlorure de benzoyle.

On sait que par cuisson de l'indigo avec le chlorure de benzoyle on obtient le corps *Dessoulavy*. Dans les mêmes conditions le N,N-dibenzoyl-indigo donne également du corps *Dessoulavy*. Le tétrabenzoyl-indigo, par contre, reste inchangé. Ce fait prouve la justesse de la proposition 1: il ne peut y avoir de cyclisation puisque la double liaison caractéristique de l'indigo a disparu.

On dissout 1,5 gr. de tétrabenzoyl-indigo dans 5 cm³ de chlorure de benzoyle et l'on maintient à l'ébullition pendant 5 heures. On dilue ensuite avec 50 cm³ d'alcool, le produit originel précipite quantitativement.

Il est à remarquer que le tétrabenzoyl-indigo reste également inchangé par cuisson prolongée dans le nitrobenzène seul ou dans le nitrobenzène avec adjonction de poudre de cuivre.

Action de chlorure de benzoyle et de la poudre de cuivre en présence de nitrobenzène.

On chauffe une suspension de 3 gr. de N,N-dibenzoyl-indigo et de 0,25 gr. de poudre de cuivre dans 25 gr. de nitrobenzène et 10 gr. de chlorure de benzoyle en agitant pendant 5 heures à 160°. On dilue la solution brune avec 250 cm³ d'alcool. Il se dépose immédiatement de petits cristaux jaunes (2 gr.) qui ont été identifiés comme étant du jaune Höchst R. La présence de jaune Ciba n'a pas été constatée. Dans des conditions analogues l'indigo donne du jaune Ciba, le tétrabenzoyl-indigo donne par contre des résultats différents des précédents:

On chauffe pendant 8 heures 10 gr. de tétrabenzoyl-indigo (correspondant à environ 3,8 gr. d'indigo), 0,4 gr. de poudre de cuivre, 40 cm³ de nitrobenzène et 16 gr. de chlorure de benzoyle à la température de 160°. Comme le tétrabenzoyl-indigo est soluble, il suffit d'agiter au commencement de la réaction. On verse la masse dans 400 cm³ d'alcool. Après 24 heures de repos on sépare par filtration la solution du précipité brun qui s'est formé et on lave ce dernier avec de l'alcool et de l'éther. On obtient ainsi 3,2 gr. de produit brut. On le purifie en le reprenant par 50 cm³ de pyridine chaude et en essorant à froid. Il reste des cristaux jaune-clair (2,5 gr.) fondant à 384° et ne donnant pas de cuve dans l'hydro-sulfite alcalin. Ce nouveau dérivé peut être cristallisé dans le xylène ou la pyridine, mais il est extrêmement peu soluble dans ces solvants.

Modifications à la préparation précédente. a) La température joue un rôle dans la réaction: à 120° même après 8 heures, le tétra-benzoyl-indigo reste inchangé.

b) si l'on remplace le nitrobenzène par le *trichlorobenzène*, il n'y a également aucune réaction.

c) Si l'on remplace le nitrobenzène par le *dinitrobenzène* on obtient le nouveau dérivé avec le même rendement.

d) le chlorure de benzoyle que l'on ajoute n'entre pas dans la constitution du produit réactionnel. En effet, si on remplace le chlorure de benzoyle par un autre chlorure de point d'ébullition élevé comme du *chlorure de p-chlorobenzoyle* ou du *chlorure de caproyle*, le produit réactionnel reste le même.

Etude du produit de p. de f. 384°.

Les analyses effectuées ont donné les résultats suivants:

4,630 mg. subst. ont donné 12,915 mg. CO₂ et 1,770 mg. H₂O

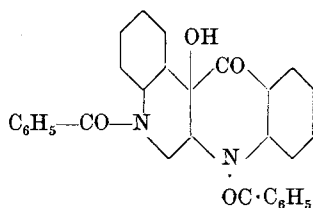
3,117 mg. subst. ont donné 0,170 cm³ N₂ (23°, 750 mm.)

C₃₀H₁₈O₄N₂ Calculé C 76,57 H 3,86 N 5,96%

C₃₀H₂₀O₄N₂ " " 76,24 " 4,27 " 5,92%

 Trouvé " 76,08 " 4,28 " 6,20%

On peut se demander si l'on est en présence d'un isomère du jaune Höchst R ou d'un dérivé contenant deux atomes d'hydrogène de plus. L'analyse de produits similaires, toujours difficilement comburables, n'est pas absolument probante. Nous penchons pour la formule C₃₀H₂₀O₄N₂ principalement en raison des résultats donnés par la dégradation acide et alcaline et nous proposons la formule de constitution:



Preuve de constitution. Si l'on soumet le jaune Höchst R à la dégradation alcaline, on obtient une mol. d'acide benzoïque, une mol. d'acide anthranilique et un dérivé carboxylé de la 2-phényl-quinoléine. Cette constatation a été faite par *H. de Diesbach*, *E. de Bie* et *F. Rubli* d'une part¹⁾ et par *Hope*, *Kersey* et *Richter*²⁾ d'autre part. Tous ces auteurs ont admis à la suite de ce résultat la cyclisation qui fait l'objet de la proposition 1.

La cyclisation n'ayant pas eu lieu dans le cas qui nous occupe, il ne se forme pas dans la dégradation alcaline de dérivé semblable, on obtient par contre 2 mol. d'acide benzoïque.

¹⁾ Helv. 17, 121 (1934).

²⁾ Soc. 1933, 1000.

Dégradation alcaline aqueuse. On introduit 4,5 gr. du nouveau produit dans 25 gr. de soude caustique fondue à 200° et on élève rapidement la température à 300°. On reprend la masse de réaction par de l'eau et on filtre d'un peu de produit noirâtre resté insoluble. On ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique en excès et on agite avec de l'éther. La solution étherée abandonne 2 gr. d'acide benzoïque, mais aucune trace d'acide phtalique, ce qui est toujours le cas dans la dégradation des jaunes Höchst R et U. La solution acide traitée par le nitrite de sodium et copulée avec le 2-naphtol donne 3,65 gr. de colorant correspondant à 1,65 gr. d'acide anthranilique. On obtient ainsi 1 mol. d'acide anthranilique et 2 mol. environ d'acide benzoïque pour une molécule de produit originel. Il n'y a aucune trace de dérivés phényl-quinoléiniques.

Dégradation alcaline alcoolique. La dégradation des jaunes Höchst ne donne pas, dans ces conditions, de produits caractéristiques, il semble y avoir des tautomérisations de la molécule. Dans le cas qui nous occupe les résultats sont un peu différents:

On introduit 1 gr. de produit dans une solution de 3 gr. de potasse caustique dans 20 cm³ d'alcool et on chauffe à l'ébullition. Il se forme une solution vert émeraude. Après quelques minutes, on la dilue avec 200 cm³ d'eau, on filtre de quelques impuretés et on acidule, après refroidissement, avec de l'acide chlorhydrique en excès. On obtient un précipité rouge que l'on sépare de la solution. Celle-ci ne contient pas d'acide benzoïque, mais 0,1 gr. d'acide anthranilique. Le produit rouge est trituré dans une solution de bicarbonate de sodium, par acidulation cette solution fournit 0,3 gr. d'un acide qui, après cristallisation dans le benzène, fond à 177° et a été identifié comme acide benzoyl-anthranilique.

5,089 mg. subst. ont donné 12,965 mg. CO₂ et 2,160 mg. H₂O

3,013 mg. subst. ont donné 0,157 cm³ N₂ (25°, 750 mm.)

C₁₄H₁₁O₃N Calculé C 69,75 H 4,56 N 5,80%

Trouvé „ 69,48 „ 4,74 „ 5,90%

La partie insoluble dans le bicarbonate (0,5 gr.) forme après cristallisation dans le benzène, un produit rouge, fondant à 190° qui a donné à l'analyse les résultats suivants:

5,173 mg. subst. ont donné 14,380 mg. CO₂ et 1,960 mg. H₂O

7,903 mg. subst. ont donné 0,155 cm³ N₂ (25°, 755 mm.)

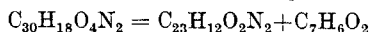
C₃₀H₂₀O₄N₂ Calculé C 76,24 H 4,27 N 5,93%

Trouvé „ 75,86 „ 4,28 „ 6,50%

On semble être en présence d'un tautomère encore impur du produit de départ, il n'a pas été étudié.

Dégradation acide. On chauffe le produit de p. de f. 384° en tube scellé à 200° avec de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient une quantité d'acide benzoïque correspondant à 2 molécules et un produit très soluble dans l'alcool qui n'a pas été étudié.

Transformation du dérivé en jaune Höchst U. Il est connu que le jaune Höchst R peut être facilement transformé en jaune Höchst U par perte d'une molécule d'acide benzoïque.



Le jaune Höchst U teint la fibre en jaune, sa cuve est violette. Cette transformation s'effectue en chauffant le jaune Höchst R au-dessus de son point de fusion, ou en chauffant sa solution dans l'acide sulfurique concentré aux environs de 100°, ou bien encore, comme nous l'avons constaté, en le chauffant à 170° dans un mélange de chlorure d'aluminium et de chlorure de sodium. Le nouveau dérivé fond sans changement, il faut chauffer sa solution sulfurique au-dessus de 200° pour obtenir un produit sulfoné donnant une cuve violette, l'action de déshydratants reste sans effet. Si, par contre, on chauffe à 170° 1 gr. de dérivé pendant une heure dans un mélange de 10 gr. de chlorure d'aluminium et de 5 gr. de chlorure de sodium, il se forme quantitativement du jaune Höchst U. Il faut admettre qu'il y a eu fermeture du noyau benzoylique avec le noyau quinoléinique par déshydrogénation. (Méthode de *Scholl*).

De cette série d'essais on peut tirer les conclusions suivantes: Le tétrabenzoyl-indigo n'entre en réaction qu'en présence de nitrobenzène (ou de dinitrobenzène), de poudre de cuivre et de chlorure d'acide. La température doit être d'environ 160°. Il est curieux d'observer que ces conditions sont exactement celles demandées pour la préparation du jaune Ciba. On peut donc être tenté d'attribuer à ce mélange un pouvoir oxydant qui permettrait au tétrabenzoyl-indigo de subir des transformations nucléaires, mais il faut remarquer que ce pouvoir oxydant ne transforme pas le tétrabenzoyl-indigo en dibenzoyl-indigo, car à aucun moment on ne voit apparaître pendant l'opération une coloration violacée. La proposition 3: La formation de jaune Ciba est un phénomène d'oxydation, semble plausible et nous l'avons vérifiée par les essais suivants:

Etude de la préparation du jaune Ciba. .

D'après le brevet D.R.P. 259145, le jaune Ciba se prépare ainsi: On chauffe 10 parties d'indigo avec 100 parties de nitrobenzène, 40 parties de chlorure de benzoyle et 1 partie de poudre de cuivre pendant 6—8 heures à 150—160° en agitant fortement. On dilue la masse par quatre fois son poids d'alcool. Le colorant se dépose après un long repos et peut être purifié par cristallisation dans le nitrobenzène ou en le faisant digérer dans de la pyridine. Dans ces conditions nous avons obtenu un rendement d'environ 20% de la théorie.

1. *Action du chlorure de benzoyle.* Nous avons vu plus haut que pour la cyclisation des noyaux formés par l'action du chlorure

de benzoyle sur l'indigo 4 molécules au moins de chlorure sont nécessaires (proposition 2). Cette proposition garde sa valeur dans la préparation du jaune Ciba comme le prouve la série d'essais suivants:

Nous avons varié les quantités de chlorure de benzoyle de 1 à 8 molécules et pour avoir les mêmes conditions nous avons opéré comme suit: l'appareil consistait en un petit ballon à trois tubulures muni d'un agitateur faisant 800 tours à la minute, le ballon se trouvait dans un bain d'huile chauffé électriquement à la température exacte de 160°. On introduisait dans le ballon 2,50 gr. d'indigo, 0,5 gr. de poudre de cuivre, 25 cm³ de nitrobenzène et la quantité variable de chlorure de benzoyle indiquée dans le tableau ci-dessous. La température du bain était atteinte en 10 minutes, la durée de la réaction était de trois heures. Après refroidissement, on séparait les produits insolubles par essorage, on les lavait avec un peu de nitrobenzène, puis avec de l'éther. On précipitait ensuite par de l'éther les produits de réaction restés dissous dans le nitrobenzène.

Les produits insolubles dans le nitrobenzène sont, pour autant que l'on emploie moins de 4 molécules de chlorure de benzoyle, de l'indigo et du chlorure cuivreux, à partir de 4 molécules de chlorure il n'y a plus d'indigo, mais un peu de jaune Ciba mélangé à des sels de cuivre, ceux-ci disparaissent à partir de 6 molécules. A aucun moment on ne constate la présence de dibenzoyl-indigo.

Chlorure de benzoyle en mol. . .	1	2	3	4	5	6	8
„ „ „ en gr. . .	1,3	2,7	4	5,3	6,7	8	10,7
Indigo en gr.	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Insoluble dans le nitrobenzène .	2,4	2	1	0,8	0,8	0,35	0,25
Indigo	1,7	1,4	0,5	—	—	—	—
Jaune Ciba	—	—	—	0,2	0,25	0,35	0,25
Sel de cuivre	0,8	0,4	0,6	0,7	0,5	—	—
Prod. second. précip. per éther .	0,3	0,6	1,7	1,8	2,9*	2,1*	1,7*

*) Contient du jaune Ciba.

Influence de la poudre de cuivre. Cet ingrédient est nécessaire dans la préparation du jaune Ciba. Si l'on chauffe de l'indigo et du chlorure de benzoyle dans du nitrobenzène, mais sans poudre de cuivre, on obtient un mélange de jaune Höchst R et de corps *Dessoulavy*.

Influence du nitrobenzène. Posner¹⁾ en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur l'indigo en présence de poudre de cuivre, mais en

¹⁾ B. 62, 2161 (1929).

solution xylénique, a obtenu un dérivé qui s'appelle « Xylokörper » et qui est une combinaison moléculaire de jaune Höchst R et d'acide benzoïque. Il ne se forme pas de jaune Ciba. On peut se demander si cet insuccès est dû à l'absence de nitrobenzène ou à la température moins élevée puisque le xylène bout à 133°. Pour éliminer cette seconde cause nous avons procédé comme suit :

On chauffe 10 gr. d'indigo, 100 gr. de trichloro-benzène, 40 gr. de chlorure de benzoyle et 1 gr. de poudre de cuivre pendant 3 heures à 160° en agitant fortement. La solution brune est versée dans 4 fois son poids d'alcool. Après 24 heures de repos, il s'est formé 8,3 gr. d'un précipité brun qui ne contient que des traces de jaune Ciba. On le digère avec de la pyridine chaude, on essore à froid. On obtient ainsi du jaune Höchst R.

Au vu de ces résultats nous avons préparé le « Xylokörper » d'après *Posner*, mais en faisant passer pendant l'opération des vapeurs nitreuses dans la solution xylénique. Nous avons alors constaté la présence d'un peu de jaune Ciba. Nous avons alors fait l'essai suivant :

On chauffe un mélange de 5 gr. d'indigo, 0,5 gr. de poudre de cuivre, 20 gr. de chlorure de benzoyle, 50 gr. de trichloro-benzène à 160°. On ajoute par petites portions, en agitant fortement 3 gr. de nitrite de sodium sec. Il se dégage des vapeurs nitreuses et la solution devient brune après une heure. On opère comme il a été dit plus haut. Le produit de réaction n'est plus du jaune Höchst R, mais il consiste en 1,3 gr. de jaune Ciba (21 % de la théorie). Les vapeurs nitreuses semblent avoir remplacé l'action du nitrobenzène. Nous avons alors repris les essais en solution nitrobenzénique, mais en ajoutant du nitrite sec pendant l'opération, la réaction est beaucoup plus rapide, mais les rendements varient considérablement à chaque essai, la méthode est peu sûre.

Action de l'oxygène. On introduit dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur, 25 gr. d'indigo, 2,5 gr. de poudre de cuivre, 100 gr. de chlorure de benzoyle et 250 gr. de nitrobenzène. On porte la température à 160° en faisant passer dans la masse un courant très lent d'oxygène sec. Au bout d'une heure environ la solution passe au brun-jaunâtre. On continue l'opération pendant 2—3 heures, on verse la solution sur 1,5 litre d'alcool, après 24 heures de repos on isole le précipité et on le digère dans la pyridine. On obtient ainsi 10 gr. de colorant, mais il n'est pas homogène, c'est un mélange de jaune Ciba et de jaune Höchst R. On les sépare par cuisson avec une solution d'alcali caustique de 15 % dans laquelle le premier se dissout à l'état d'hydrate et on le précipite de cette solution par de l'acide chlorhydrique à l'ébullition. Le rendement est de 9 gr. de jaune Ciba = 27 % de la théorie et 1 gr. de jaune Höchst R = 2 % de la théorie.

Dans un second essai effectué en faisant passer un très fort courant d'oxygène, la coloration brune de la solution a été obtenue après un quart d'heure. Le rendement était de 12 gr. de jaune Ciba = 36 % de la théorie et 3 gr. de jaune Höchst R = 6 % de la théorie. Dans un troisième essai, où l'oxygène était remplacé par l'air et la température maintenue à 140° on a obtenu 7 gr. de jaune Ciba = 21 % de la théorie et 11 gr. de jaune Höchst R = 24 % de la théorie. La présence de jaune Höchst R dans les essais ci-dessus s'explique de la façon suivante: Si l'on prépare le corps *Dessoulavy* par cuisson de l'indigo dans du chlorure de benzoyle, mais en faisant passer un fort courant d'oxygène, il se forme à côté du produit réactionnel, une certaine quantité de jaune Höchst R. Si l'on effectue l'opération en présence de poudre de cuivre, le corps *Dessoulavy* disparaît complètement et il se forme uniquement du jaune Höchst R. C'est probablement cette réaction qui accompagne la formation de jaune Ciba en présence d'oxygène. En résumé cette série d'essais semble justifier la proposition 3.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

153. Chemische Kampfstoffe II.

Lichtabsorption in Beziehung zur chemischen Konstitution¹⁾

von H. Mohler und J. Pólya.

(7. X. 36.)

In Fortsetzung der früheren Versuche²⁾ wurden die Substanzen möglichst weitgehend gereinigt und sämtliche Spektren noch einmal aufgenommen. Die Kurven sind in den Figuren 1—10 wiedergegeben³⁾. Als Ordinaten wurden die $\log \epsilon$ -Werte

$$(\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \times \log \frac{I_0}{I}, \quad c = \text{Mol/Liter}),$$

als Abszissen die Wellenlängen in $m\mu$ aufgetragen. Die neuen Kurven zeigen gegenüber den zuerst gemessenen nur kleine Unterschiede, die im wesentlichen in durch die weitergehende Reinigung der Substanzen bedingte Vertikalverschiebungen zum Ausdruck kommen. Einzelne Banden liessen sich besser auflösen. Der Spektralbereich wurde in einigen Fällen erweitert.

Im Nachstehenden wird versucht, eine chemische und zum Teil physikalische Diskussion der Kurven in Beziehung zur chemischen Konstitution zu geben.

¹⁾ Die Arbeit findet auch in der Monographie von H. Mohler über Lösungsspektren (Verlag G. Fischer, Jena) Berücksichtigung; s. a. Diss. Pólya, Zürich (1936).

²⁾ Vorläufige Mitteilung Helv. **19**, 283 (1936).

³⁾ Die Feinzeichnung der Kurven verdanken wir Herrn stud. chem. J. Sorge.