

Über den Einfluß von Substituenten auf die Ultraviolettaborption des einfachen und des mit Doppelbindungen konjugierten Benzolchromophors

Von

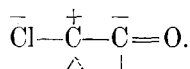
M. PESTEMER, T. LANGER und F. MANCHEN

(Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz)

Mit 15 Textfiguren

(Eingegangen am 30. 6. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 2. 7. 1936)

Die Änderung, wie sie die Lichtabsorption durch Moleküle mit einem einfachen Chromophor, wie z. B. der C=O-Gruppe, durch selbst nicht absorbierende Substituenten erfährt, ist eingehend studiert worden. Aus den Arbeiten von HEROLD und WOLF¹ geht hervor, daß weitgehend der im Dipolmoment der Bindung des betreffenden Substituenten an den Chromophor zum Ausdruck kommende elektrostatische Ladungsunterschied, unter Berücksichtigung etwaiger sterischer Hinderungen, zur Erklärung der beobachteten Bandenverschiebungen des C=O-Chromophors ausreicht. Sitzt der Substituent nicht an der C=O-Gruppe selbst, sondern ist er von ihr durch eine kürzere oder längere Kohlenstoffkette getrennt, so läßt sich seine elektrostatische Wirkung auf den Chromophor unter Heranziehung der von VORLÄNDER, LAPWORTH und ROBINSON² entwickelten Vorstellung der alternierenden Polaritäten beschreiben, nach der immer das benachbarte Atom vom Substituenten mit entgegengesetzter Ladung induziert wird, etwa nach dem Schema:



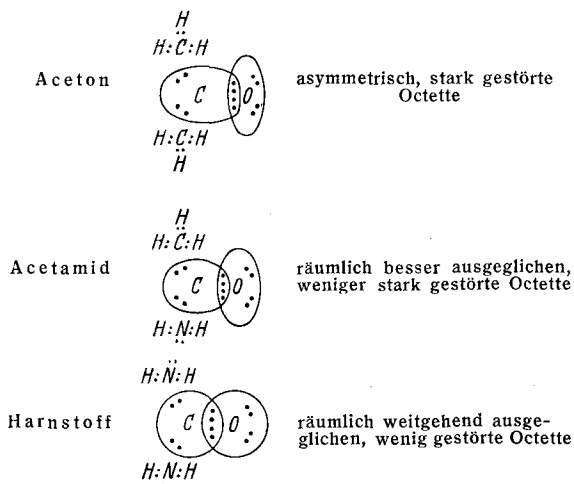
Zieht man nach den Ausführungen von PESTEMER³ die LEWISsche Octett-Theorie zur Erklärung des Auftretens von Chromo-

¹ W. HEROLD, Z. physik. Chem. 18 (1932) 265.

² VORLÄNDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 37 (1904) 1646; 52 (1919), 263; 58 (1925) 1893. — LAPWORTH, J. chem. Soc. London 121 (1922) 416. — KERMACK u. ROBINSON, J. chem. Soc. London 121 (1922) 427.

³ M. PESTEMER u. P. BERNSTEIN, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 121; Kap. X in R. KREMANN, Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften u. chemischer Konstitution, Dresden 1936 (i. Druck).

phoren im Quarzultraviolett und Sichtbaren, d. h. des Vorhandenseins entsprechend gelockerter Elektronen im Molekül heran, so läßt sich dieses auf die konstitutiv bedingte Störung der Edelgaskonfiguration in den Elektronenoktetten zurückführen. Beim $C=O$ -Chromophor ist nun die geschilderte Symmetriestörung des C- und des O-Okettes außer durch die Doppelbindung noch durch den polaren Charakter der Gruppe bedingt, da das stärker elektronenverwandte Sauerstoffatom diese mehr an sich ziehen wird. Der elektrostatische Einfluß eines negativen Substituenten, wie $-Cl$ oder $-NH_2$ (wir wissen aus Dipolmomentsmessungen, daß $-Cl$ bzw. das Stickstoffatom der NH_2 -Gruppe gegenüber Kohlenstoff relativ negativ geladen sind⁴ oder mit anderen Worten, daß durch negative Gruppen das benachbarte C-Atom positiviert wird), auf diese chromophore Gruppe ist nach dem bestehenden Schema nun etwa so zu verstehen, daß durch die Einführung von ebenfalls elektronenaffinen negativen Substituenten die Beanspruchung der Elektronen des C-Okettes räumlich



ausgeglicherer wird. Dadurch wird die „Lockerung“ der Elektronen verringert und die Absorption hypsochrom, nach höheren Frequenzen, verschoben (bei $\log \varepsilon = 1$: Aceton $\nu' = 3370$, Acetamid $\nu' = 4170$, Harnstoff $\nu' = 4660 \text{ mm}^{-1}$). Elektropositive Substituenten, wie etwa CH_3 oder stärker noch CCl_3 , bewirken dann hier den entgegengesetzten Effekt, weitere Störung der Octettsymmetrie,

⁴ Vgl. auch O. FUCHS u. K. L. WOLF, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, VI, 1. Abschn., 2. T., S. 365.

Verschiebung der Bande nach niedrigeren Wellenzahlen (Bathochromie).

Bei Chromophoren, die nun in bezug auf die elektrostatische Ladungsverteilung symmetrisch sind, also kein Dipolmoment haben und deren chromophore Wirkung verknüpft ist mit der unvollkommenen Spinabsättigung von Elektronen der Doppelbindung⁵, die nach dieser Art der Darstellung wiederum eine Störung der Edelgassymmetrie der betreffenden Octette beinhaltet, wirken die verschiedenen Substituenten nicht mehr teils verfestigend, teils lockernd, je nachdem sie negativen oder positiven Charakters sind, sondern durch ihren elektrostatischen Einfluß durchwegs lockernd. Denn sie fügen jedenfalls zu der Störung der edelgasähnlichen Octettanordnung der Elektronen durch die mehrfache Bindung noch die durch die Induktion elektrostatischer Ladungsverschiebungen bedingte hinzu. Die Äthylengruppe z. B. zeigt im Äthylen selbst bei etwa $\nu = 5000 \text{ cm}^{-1}$ beginnende flache Absorptionsbanden. Sowohl durch Substitution von Alkylgruppen⁶, als auch durch Halogene⁷ wird ihre Absorptionsbande bathochrom verschoben. Nach O. SCHMIDT⁵ sind im Benzol sechs sogenannte B-Elektronen vorhanden, die im Innern des Kernes symmetrisch ihre Spins absättigen, die man wohl, nachdem die anderen Elektronen der Kohlenstoffatome als Träger aliphatischer Bindung anzusehen sind, als die Ursache für die chromophore Wirkung dieses Moleküls anzusehen hat. Auch in diesem dipolmomentfreien Chromophor wirken sowohl negative Substituenten, wie etwa $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$, wie auch positive, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ lockernd, also bathochrom verschiebend, wie aus den Arbeiten von WOLF mit HEROLD und STRASSER⁸ hervorgeht (vgl. auch Fig. 1, 5 und 6).

Im besonderen konnte HEROLD¹ nachweisen, daß das C-Atom der Methylgruppe bei steigendem Ersatz der H-Atome durch relativ negativere Cl-Atome im Sinne alternierender Polaritäten positiver wird, da sie bei Substitution am CO-Chromophor dessen Bande stetig stärker bathochrom verschiebt (bei $\log \epsilon = 1$: Aceton

⁵ Vgl. O. SCHMIDT, Z. Elektrochem. **40** (1934) 215.

⁶ J. STARK, W. STEUBING, C. J. ENKLAAR u. P. LIPP, Jb. d. Radioakt. u. El. **10** (1913) 139.

⁷ J. ERREERA, J. d. phys. (6) **VII** (1926) 215.

⁸ K. L. WOLF u. W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 201. — K. L. WOLF u. O. STRASSER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 389.

$\nu = 3370$, Chloraceton $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ $\nu = 3100$, asymm. Dichloraceton $\text{Cl}_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ $\nu = 3024 \text{ cm}^{-1}$). Aus unseren Messungen an Benzylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, Benzalchlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$ und Benzotrichlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$, die in Fig. 1 wiedergegeben sind, geht hervor, daß chloriertes Methyl als Substituent in gleicher Weise auch auf den Benzolchromophor bathochrom verschiebend wirkt, und zwar bei steigender Zahl der Chloratome im Methyl in steigendem Maße¹⁰.

Somit kann die besonders deutliche bathochrome Verschiebung der Benzolbande durch diese positiven Substituenten als ein weiterer Beweis dafür angesehen werden, daß bei Chromophoren, die in bezug auf den elektrostatischen Ladungsausgleich symmetrisch sind, positive und negative Substituenten im gleichen Sinne, nämlich bathochrom verschiebend auf die Absorptionsbande wirken.

In vorliegender Arbeit ist weiters untersucht worden, wie die Absorption durch Moleküle, in denen der Benzol- mit einem Doppelbindungschromophor konjugiert ist, durch verschiedene Substituenten in o-, m- und p-Stellung beeinflusst wird. Die Problemstellung beansprucht erweitertes Interesse; erstens, weil bei den Molekülen der organischen Farbstoffe in den allermeisten Fällen konjugierte Chromophore vorliegen und die „Auxochromwirkung“ von Substituenten mit oft ausschlaggebender Bedeutung einmal an einfachen Beispielen zweier konjugierter Chromophore studiert werden sollte und weiters, weil aus dem Vergleich der Abhängigkeit des Substituenteneinflusses von der (o-, m-, p-) Stellung desselben bei unseren Systemen mit zum Benzolkern

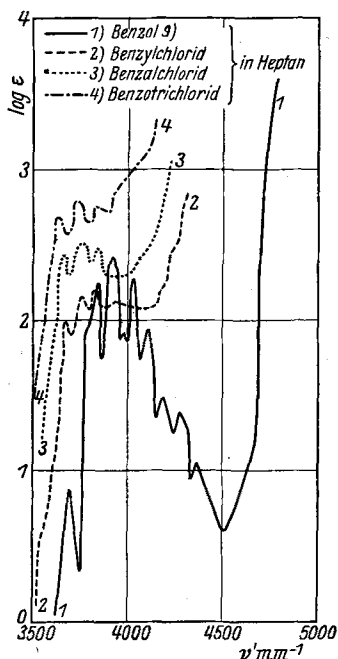


Fig. 1.

konjugierten Doppelbindungen $\text{p} \begin{array}{c} \text{m} \quad \text{o} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{X} \end{array}$ und bei einfachen

⁹ A. HILLMERS u. E. PAERSCH, Z. physik. Chem. (A), **160** (1932) 46.

¹⁰ Nebenbei bemerkt, geht hier ebenso wie bei den chlorierten Acetonen Hand in Hand mit der bathochromen Verschiebung eine Extinktionserhöhung der Banden.

Toluolderivaten $p\text{-}\overset{\text{m o}}{\text{C}_6\text{H}_4}\text{-CH}_3$ Schlüsse auf den Sitz der chromophoren Wirkung zu erhoffen sind.

Als Grundkörper wurde das Acetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(=O)CH}_3$, in dem eine C=O-Doppelbindung, und das Styrol $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$,

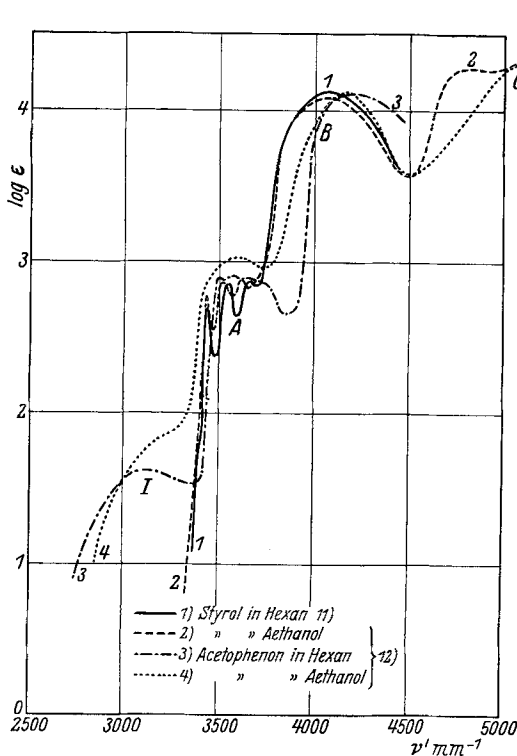


Fig. 2.

die keine Carbonylgruppe enthalten und verhält sich nach SCHEIBE¹² in bezug auf die Beeinflussung durch Lösungsmittel gleich wie nicht konjugierte C=O-Chromophore, etwa in Aceton und ähnlichen Substanzen und entgegengesetzt wie die

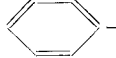
in dem eine C=C-Doppelbindung mit dem Benzolkern konjugiert ist, gewählt.

Die Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden dieser Substanzen, die in Fig. 2 wiedergegeben sind, läßt sich nach den Arbeiten von LEY mit DIRKING und WINGCHEN¹² mit großer Wahrscheinlichkeit treffen. Die langwelligste, niedrigste, in Fig. 2 mit I bezeichnete Bande des Acetophenons ist sicher dem C=O-Chromophor zuzuordnen. Sie verschwindet bei allen ähnlich gebauten Substanzen,

¹¹ M. PESTEMER u. L. WILIGUT, S.-B. Akad. Wiss. Wien IIb **144** (1935) 254 bzw. Mh. Chem. **66** (1935) 122.

¹² H. LEY u. H. WINGCHEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 501. — H. LEY u. H. DIRKING, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1331. — Für Acetophenon vgl. auch G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2621.

mit A, B und C bezeichneten intensiveren und bei höheren Wellenzahlen liegenden Banden. Die Bande A ist beim Acetophenon, wie auch beim Styrol dem Benzolkern zuzuordnen, sie liegt sowohl in bezug auf Wellenzahl wie auf Extinktion durchaus in dem Absorptionsgebiet der substituierten Benzole⁸ (vgl. Fig. 1, 5 und 6) und zeigt in Hexan als Lösungsmittel auch eine der Benzolbande entsprechende Feinstruktur. Schwieriger ist die Zuordnung der Banden B und C. Diese wären nach BURAWOY¹³ dem

konjugierten System  bzw.  zu-

zuordnen, nach SCHEIBE¹² dem Benzolkern. Nach Messungen im Schumann-ultraviolett von SCHEIBE, POVENZ und LINDSTRÖM¹⁴ zeigt nun das Benzol selbst einen ganz analogen Aufbau in drei Banden-Systemen: A ($\nu \sim 3850$ bis 4340 mm^{-1} , $\log \epsilon_{\text{max.}} = 2.39$), B ($\nu \sim 4900$ bis 5300 mm^{-1} , $\log \epsilon_{\text{max.}} = 3.95$) und C ($\nu \sim 5586 \text{ mm}^{-1}$, $\log \epsilon_{\text{max.}} = 4.29$), die nach LEY und WINGCHEN bzw. LEY und DIRKING¹² deutlich auch in den Substanzen Phenylaceton, Dibenzylketon sowie im Dibenzyläthylen auftreten, wo die Doppelbindung nicht mit dem Benzolkern konjugiert ist. Da die gleiche Struktur des Absorptionsspektrums auch im Dibenzyl vorliegt, das überhaupt keine Doppelbindungsgruppe zeigt, ist die Zuordnung zum Benzolkern, und zwar mutmaßlich zu höheren Anregungsstufen der inneren sechs sogenannten „B-Elektronen“ äußerst wahrscheinlich. Der Einfluß der Konjugation, auf die BURAWOY¹³ diese Banden an sich zurückführt, beschränkt sich also darauf, daß durch sie die im Schumanngebiet liegenden hohen Absorptionsbanden B und C des Benzolkernes bathochrom verschoben und dadurch, zumindestens die Bande B, der Messung im Quarzgebiet zugänglich werden. Die Eigenabsorption der Doppelbindungsgruppen scheint bis auf die, den anderen Banden vorgelagerte Bande I der C=O-Gruppe, vollständig in der außerordentlich intensiven Absorption der Benzolbanden B und C unterzugehen.

Betrachtet man nun den Einfluß der Substitution einer Aminogruppe in o-, m- und p-Stellung zur konjugierten Doppelbindung im o-, m- und p-Amino-Styrol, Fig. 3, und o-, m- und p-Amino-Acetophenon, Fig. 4 nach unseren Messungen und vergleicht ihn mit dem Einfluß der Substitution derselben Gruppe auf die Absorption durch den nicht konjugierten Benzolchromophor in Toluol, also mit o-, m- und p-Toluidin, die in Fig. 5

¹³ A. BURAWOY, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 3155.

¹⁴ G. SCHEIBE, F. POVENZ u. C. F. LINDSTRÖM, Z. physik. Chem. **B. 20** (1933) 300.

nach WOLF und HEROLD⁸ dargestellt sind, so zeigt sich, daß die Bande A in beiden Fällen nach niedrigeren Wellenzahlen und höheren Extinktionen verschoben wird, die Reihenfolge der Stellungen der Substituenten nach ihrem Wirkungsgrad jedoch gerade eine umgekehrte ist. Bei den Toluidinen liegt das p-Derivat bei den niedrigsten Wellenzahlen, dann folgen m- und o-Derivat,

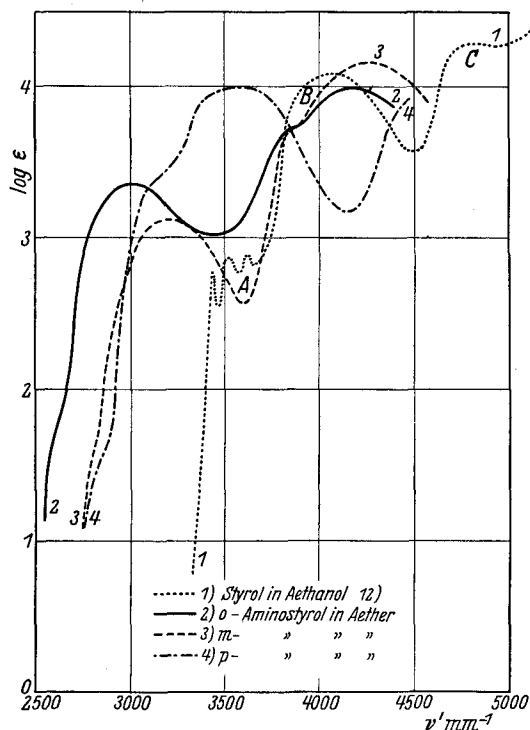


Fig. 3.

Verschiebung aufweisen, die sich offenbar so stark über die Bande A überlagert, daß diese beim p-Amino-Styrol nur schwach, beim p-Amino-Acetophenon, wo die Bande B noch höher ist, überhaupt nicht mehr als eigene Bande zu erkennen ist. Hier tritt also stark jene besondere Tieffarbigkeit der p-Derivate hervor, die schon KAUFFMANN¹⁵ in seinem Verteilungssatz der Auxochrome zum Ausdruck gebracht hat.

und zwar sowohl in bezug auf die Bande A, wie auf den deutlich erkennbaren ansteigenden Ast der Bande B, bei den Amino-Styrolen und Amino-Acetophenonen liegen in bezug auf die Bande A die p-Derivate bei den höchsten Wellenzahlen. Umgekehrt ist wiederum der Einfluß auf die Bande B. Diese liegt bei o- und m-Amino-Styrol bzw. o- und m-Amino-Acetophenon nur wenig verschoben gegenüber den nicht substituierten Substanzen, während die p-Derivate eine sehr starke bathochrome

¹⁵ H. KAUFFMANN u. FRANCK, Ber. dtsh. chem. Ges. **39** (1906) 2722. — H. KAUFFMANN u. KUGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **44** (1911) 753, 2386. — H. KAUFFMANN u. WEISSEL, Liebigs Ann. Chem. **393** (1912) 1.

Nach den Arbeiten von WOLF mit HEROLD und STRASSER⁸ wirkt in gleicher Weise wie die NH_2 -Gruppe auch die CH_3 -, OH - und Cl -Gruppe solcher Art verschiebend auf die Absorption von Toluol, das das p-Derivat am stärksten nach niedrigeren Wellenzahlen verschiebt. Dieselbe Regelmäßigkeit wird noch bei einer Reihe von disubstituierten Benzolen mit verschiedener

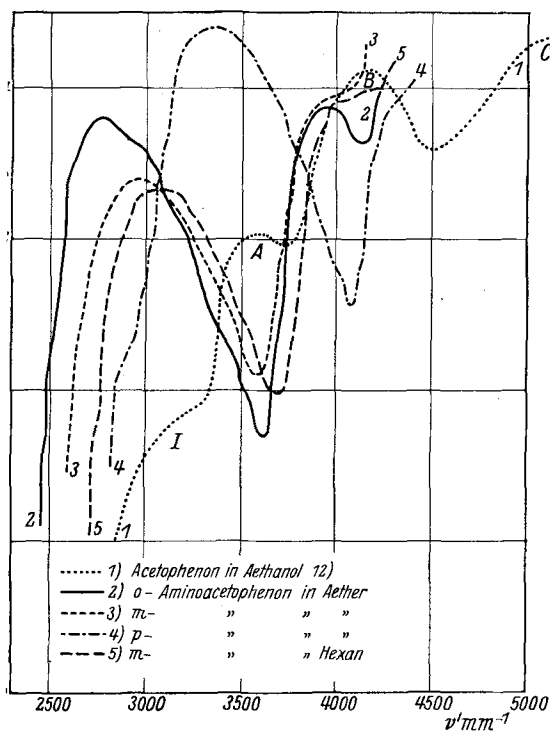


Fig. 4.

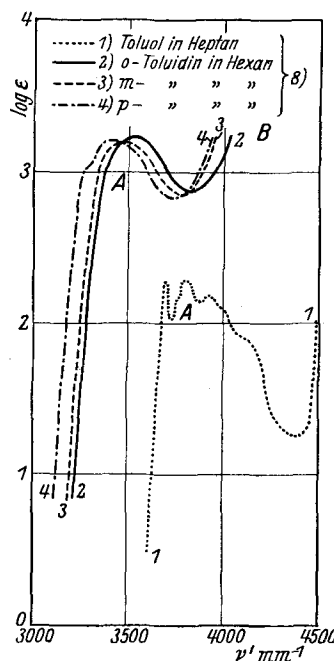


Fig. 5.

Kombination dieser Substituenten festgestellt. Eine Ausnahme bilden die Nitril- und die Isonitrilgruppe. In Fig. 6 ist nach WOLF und STRASSER⁸ die Absorption von o-, m- und p-Tolunitril dargestellt. Es zeigt sich, daß das p-Derivat die geringste, das o- und m-Derivat bedeutend höhere bathochrome Verschiebungen der Bande A bewirken, während bei der Bande B die p-Stellung am stärksten bathochrom verschiebt. Die Gegenüberstellung unserer Messungen an m- und p-Cyan-Acetophenon, Fig. 7, zeigt, daß für die Bande A bei Ersatz der CH_3 -Gruppe durch die konjugierte $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung der Einfluß der Stellung des Substituenten sich wieder umkehrt, nicht aber für die Bande B. Für

beide absorbiert hier das p-Derivat bei niedrigeren Wellenzahlen als das m-Derivat. Die Feinstruktur der Bande A stimmt bis in Einzelheiten mit denen der Bande A bei den Tolunitrilen überein, so daß dadurch die Richtigkeit der Zuordnung weiterhin gesichert wird. Die Umkehrung des Einflusses der Stellung der Cyan-Gruppe auf die Bande A kommt auch in bezug auf die Bandenhöhe zur Geltung. Bei Tolunitril ist sie beim p-Derivat niedriger als beim m- und o-Derivat, beim p-Cyan-Acetophenon

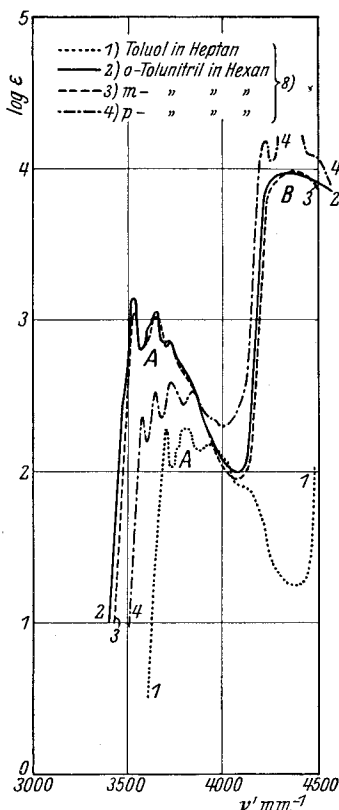


Fig. 6.

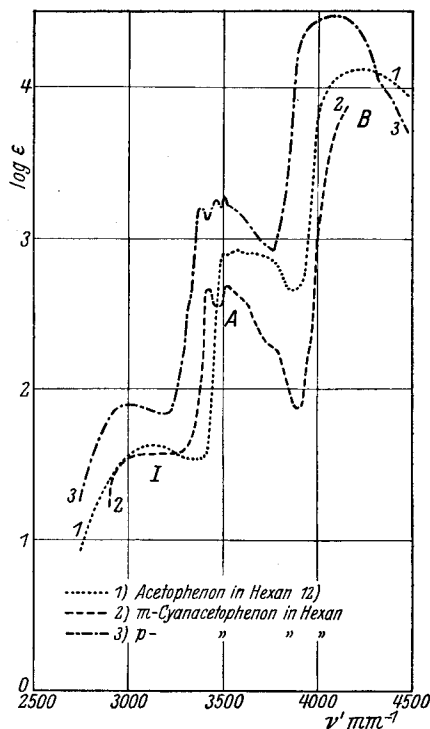


Fig. 7.

höher als beim entsprechenden m-Substitutionsprodukt. Im allgemeinen ist auch hier eine Verschiebung des gesamten Absorptionsspektrums nach niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu den nicht konjugierten Systemen festzustellen.

Bei den Nitroderivaten des Styrols, Acetophenons und Benzaldehyds, deren Absorption nach unseren Messungen in Fig. 8, 9 und 10 dargestellt ist, läßt sich der Einfluß der Stellung des Substituenten auf die Bande A nicht mehr deutlich erkennen,

da diese besonders bei den carbonylhaltigen Verbindungen durch die Überlagerung der Absorptionsbanden der vielen Chromophoren (es kommt hier noch die Eigenabsorption der Nitrogruppe dazu) stark in dem unklar gegliederten Gesamtverlauf des Absorptionsspektrums untergeht. Deutlich erkennbar ist nur die Beeinflussung der stärksten Bande B. Diese ist hier die gleiche wie bei den Aminen, das p-Derivat zeigt wieder eine stark bathochrome Verschiebung gegenüber den beiden anderen. Diese Sonderstellung der p-Derivate gibt sich auch bei dem von uns untersuchten Lösungsmittleinfluß zu erkennen. Vergleicht man die Absorptionskurven der genannten Nitrokörper in Methanol als Lösungsmittel gegenüber Hexan an Hand der Fig. 11, 12 und 13, so zeigt sich, daß die Bande B bei den o- und m-Derivaten durch das polare Lösungsmittel Methanol im allgemeinen eine wesentlich geringere Wellenzahlverschiebung erleidet, als bei den p-Derivaten.

Zusammenfassend soll hervorgehoben werden, daß die Wirkung aller drei untersuchten Substituenten: $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$ und NO_2 , auf die Bande B in beiden konjugierten Systemen

 $-\text{C}=\text{C}$ und  $-\text{C}=\text{O}$ aber auch beim Toluol die gleiche ist: die Verschiebung der Bande B erfolgt in der Reihe $o < m < p$ nach niedrigeren Wellenzahlen, wobei die p-Derivate im Sinne des KAUFFMANNschen Verteilungssatzes¹⁵ besonders starke Verschiebungen bewirken.

Diese Substituenten sind aber in bezug auf die relative elektrostatische Ladungsverteilung ungleichwertig; ist beim $-\text{NH}_2$ das Stickstoffatom relativ negativ, so ist es bei $-\text{NO}_2$ positiv ebenso wie das C-Atom der $-\text{CN}$ -Gruppe¹⁰. Auch WIZINGER¹⁷, der die Substituenten nach ihrer Wirkung auf positive und negative Ionenchromophore unterteilt, ordnet $-\text{NH}_2$ den „positivierenden“ (entsprechend unseren „negativen“), $-\text{NO}_2$ und $-\text{CN}$ den „negativierenden“ („positiven“) Auxochromen zu. Daß diese verschiedenartigen Chromophore in ihrer Wirkung auf die Bande B sich so in gleicher Weise verhalten, spricht dafür, daß die Beeinflussung an einem symmetrischen Chromophor erfolgt. Bei den Acetophenon- und Benzaldehyd-Derivaten kann dies nur der Benzolchromophor sein, was ein weiterer Grund dafür ist, diesem die Bande B zuzuordnen, welche Zuordnung aus Analogiegründen dann wohl auch für die substituierten Styrole gilt.

¹⁷ R. WIZINGER, „Organische Farbstoffe“, Berlin und Bonn 1933, S. 24 bzw. 27.

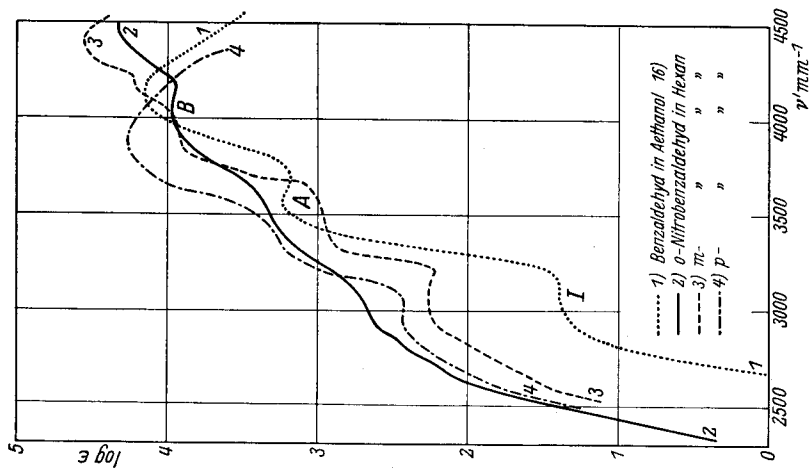


Fig. 10.

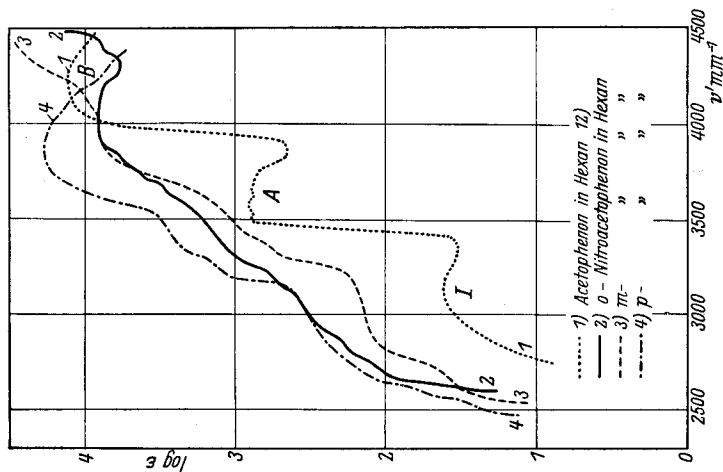


Fig. 9.

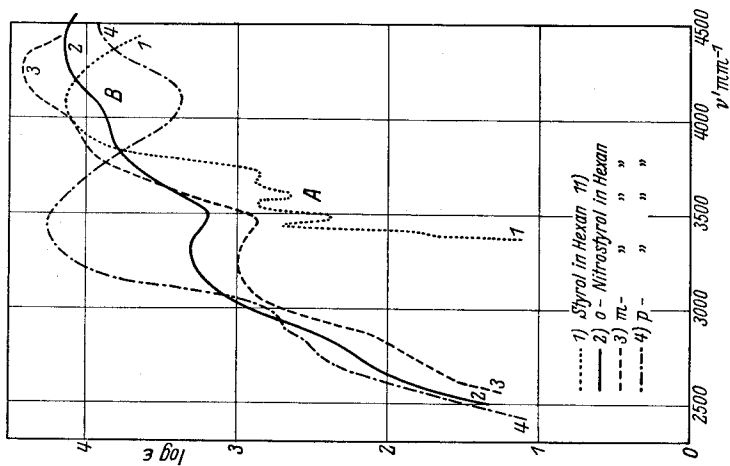


Fig. 8.

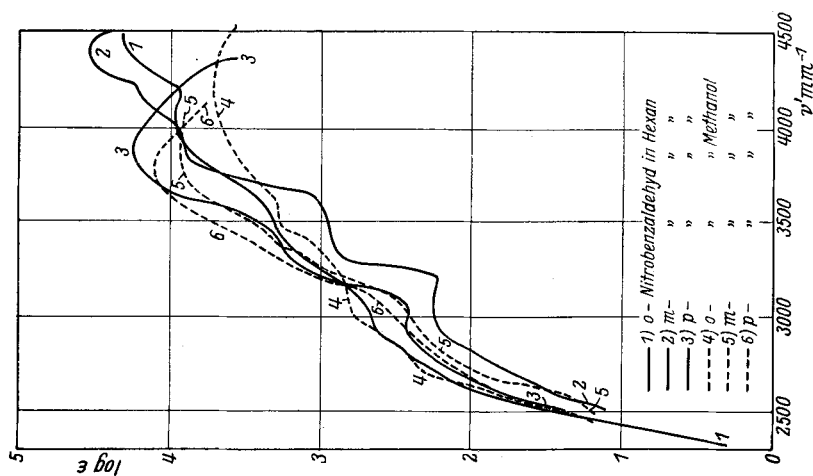


Fig. 13.

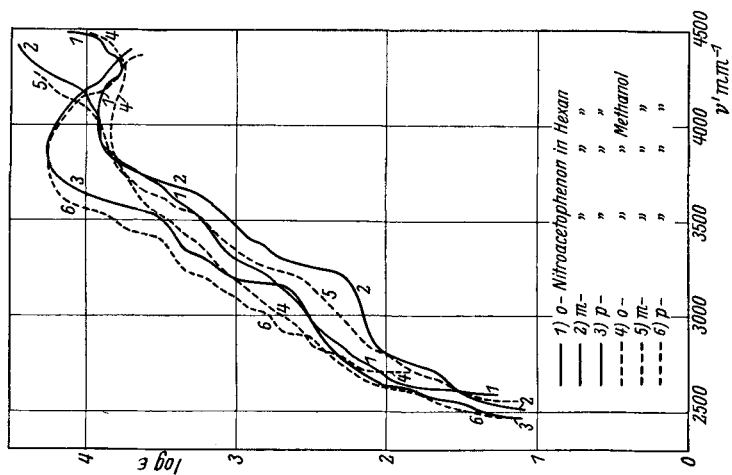


Fig. 12.

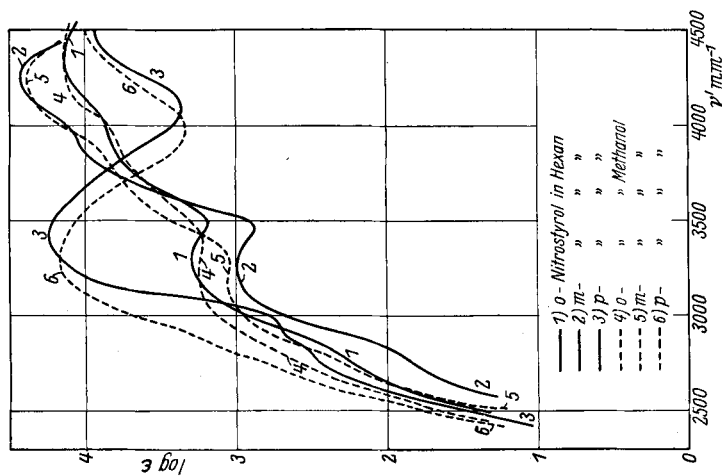


Fig. 11.

Für die Bande A ist, soweit sie deutlich hervortritt, die Zuordnung zur A-Bande des reinen Benzols nach Lage und Struktur von vornherein sicherer als bei der Bande B. Offenbar wird hier aber durch die Konjugation des Benzolkernes mit

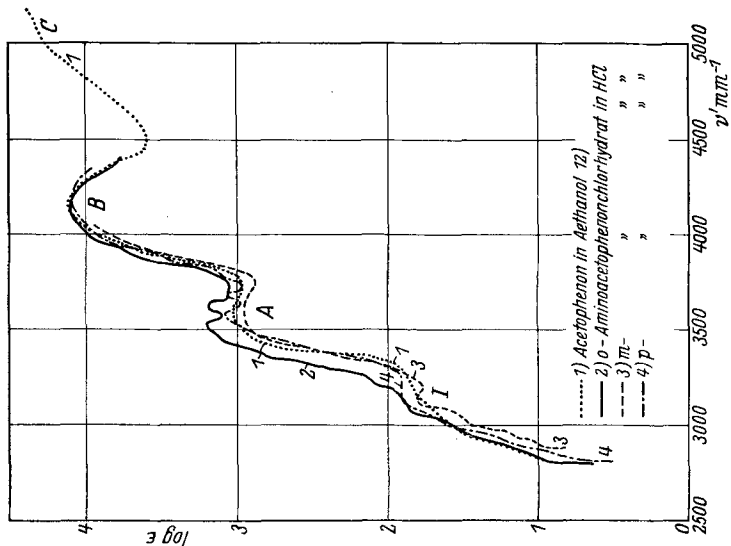


Fig. 15.

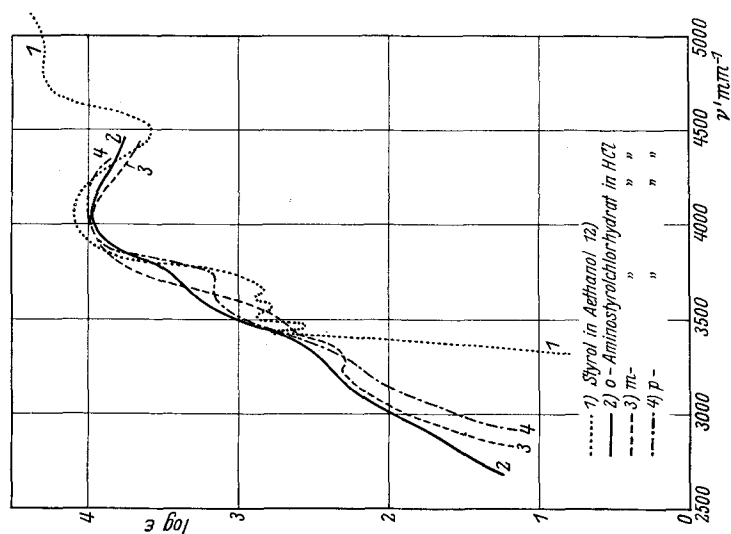


Fig. 14

Doppelbindungen bewirkt, daß die Reihenfolge des Substituenteneinflusses, je nach dessen Stellung, bei den untersuchten konjugierten Systemen jeweils gerade umgekehrt ist als bei den substituierten Toluolen. Eine Deutung dieses eigenartigen Ver-

haltens, die vor allem noch weiteren Vergleichsmateriales bedürfen wird, steht noch aus.

Im Anschluß an diese Untersuchungen war es von Interesse, die von WIZINGER¹⁷ auf Grund qualitativer Betrachtungen gefundene Wirkung der Ammoniumsalzbildung von aminosubstituierten Farbstoffen an den gemessenen Aminokörpern quantitativ nachzuprüfen. Nach WIZINGER verliert nämlich durch Anlagerung von Säure die $-\text{NH}_2$ -Gruppe ihre Auxochromwirkung, so daß die Ammoniumsalze in ihrer Absorption den nicht substituierten Körpern gleichen müßten. In großen Zügen erscheint diese Annahme durch das Experiment weitgehend erfüllt. Die Absorption der Amino-Styrole und Amino-Acetophenone weicht nämlich, in Salzsäure als Lösungsmittel aufgenommen, vollkommen von der Absorption derselben Substanzen in Äther (Fig. 3 und 4) ab und hat nur in Einzelheiten von dem Verlauf der Absorptionskurve der nicht substituierten Substanzen verschiedenen Charakter, wie aus den Fig. 14 und 15 ersichtlich ist.

Experimenteller Teil.

Benzylchlorid (Schering-Kahlbaum, reinst), Benzalchlorid (Fraenkel-Landau, reinst) und Benzotrichlorid (Schering-Kahlbaum, reinst) wurden fraktioniert und zeigten folgende Siedepunkte: Benzylchlorid: $87^\circ/33\text{ mm}$, Benzalchlorid: $89^\circ 5'/14\text{ mm}$, Benzotrichlorid: $121^\circ 5'/39\text{ mm}$.

o-Nitro-Styrol. Beim Nitrieren von Zimtsäure entsteht ein Gemenge von p- und o-Nitro-Zimtsäure, in dem die p-Säure als überwiegender Anteil vorhanden ist¹⁸. Nach BEILSTEIN und KUEHLBERG¹⁹ lassen sich die Äthylester dieser Säuren durch ihre verschiedene Löslichkeit in Äthanol trennen. Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation und nachheriges Verseifen konnte eine hinreichende Menge o-Nitro-Zimtsäure (Schmp.: 247°) gewonnen werden. Der p-Nitro-Zimtsäure-Äthylester (Schmp.: $138^\circ 5'$) wurde direkt weiterverarbeitet (vgl. p-Nitro-Styrol). o-Nitro-Zimtsäure wurde dann mit Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt war, in Röhren eingeschlossen und im Wasserbade erwärmt. Die so gewonnene und noch gereinigte o-Nitrophenyl- β -Brompropionsäure wurde durch Eintragen in heiße Sodalösung in o-Nitro-Styrol umgewandelt, das sofort mit Wasserdämpfen destilliert und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Zur Reinigung wurde mehrmals mit Wasserdampf destilliert und mit optisch reinem Äther (vgl. „Reinigung der Lösungsmittel“) wieder aufgenommen. Zur Aufnahme fand eine vollkommen frisch destillierte Fraktion Verwendung, die mit Äther aufgenommen und über CaCl_2 getrocknet wurde. Der Äther wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum verdampft.

¹⁸ S. GABRIEL u. R. MAYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **14** (1881) 830. — S. L. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **212** (1882) 124.

¹⁹ F. BEILSTEIN u. A. KUEHLBERG, Liebigs Ann. Chem. **163** (1872) 128.

Tab. 1, Lage der Banden-

S u b s t a n z	Konzentra- tionen in Milli-Molen je Liter	Lösungs- mittel	C=O- Bande I	Benzol-		
				A		
				A ₁	A ₂	A ₃
Benzol	—	Heptan	—	3731 (1'01)	3831 (2'16)	3922 (2'34)
		Dampf.	—	—	—	—
Toluol	—	Heptan	—	—	3716 (2'36)	3822 (2'37)
Benzylchlorid	44'92	Heptan	—	—	3672 (1'96)	3752 (2'14)
	45'313	Methanol	—	—	3676 (2'00)	3752 (2'15)
Benzalchlorid	44'56	Heptan	—	—	3672 (2'42)	3758 (2'50)
	45'70	Methanol	—	—	3670 (2'45)	3755 (2'50)
Benzotrichlorid	44'81	Heptan	—	—	3636 (2'67)	3732 (2'79)
	45'02	Methanol	—	—	3638 (2'87)	3730 (2'89)
Styrol	24'2, 0'188	Hexan	—	—	3440 (2'72)	3548 (2'85)
	—	Äthanol	—	—	3436 (2'7)	3534 (—)
Acetophenon	—	Hexan	3118 (1'65)	—	3190 (2'90)	3620 (2'9)
	—	Äthanol	3125 (1'7)	—	—	—
Benzaldehyd	—	Äthanol	3100 (1'4)	—	—	—
o-Amino-Styrol	3'128	Äther	—	—	—	—
m-Amino-Styrol	2'971	Äther	—	—	—	—
p-Amino-Styrol	3'255	Äther	—	—	—	—
o-Amino-Acetophenon	2'446	Äther	—	—	—	—
m-Amino-Acetophenon	2'348	Äther	—	—	—	—
	2'81	Hexan	—	—	—	—

Maxima $\sqrt{mm^{-1}}$
(log ε)

banden											gemessen von	Zitat
A					B					C		
A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	C		
4020 (2'24)	4110 (2'01)	4179 (1'72)	4271 (1'46)	4330 (1'34)	—	—	—	—	—	—	Hillmer und Paersch	9)
—	—	—	—	—	4910 (3'8)	5000 (3'95)	5090 (3'93)	5175 (3'84)	5261 (—)	5586 (4'29)	Scheibe, Po- venz, Lindström	14)
3939 (2'26)	4025 (2'09)	—	4115 (1'90)	—	—	—	—	—	—	—	Wolff u. Herold	8)
3836 (2'20)	3932 (2'13)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Diese Arbeit	
3845 (2'21)	3932 (2'16)	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
3840 (2'47)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
3840 (2'48)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
3830 (2'74)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
3832 (2'83)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
3660 (2'87)	—	—	—	—	—	—	4070 (4'12)	—	—	—	Pestemer u. Wilgut	11)
3636 (—)	—	—	—	—	—	—	4098 (4'03)	—	—	4808 (4'30)	Ley und Dirking	12)
—	—	—	—	—	—	—	4201 (4'1)	—	—	—	Scheibe	12)
3597 (3'02)	—	—	—	—	—	—	4167 (4'12)	—	—	5025 (4'30)	Ley und Wingchen	12)
3540 (3'2)	—	—	—	—	—	—	4130 (4'2)	—	—	—	Henri	16)
3010 (3'35)	—	—	—	—	—	—	4195 (4'00)	—	—	—	Diese Arbeit	
3118 (3'13)	—	—	—	—	—	—	4180 (4'16)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	3560 (4'00)	—	—	—		
2764 (3'80)	—	—	—	—	—	—	3965 (3'87)	—	—	—		
2965 (3'40)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
3074 (3'36)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

S u b s t a n z	Konzentra- tionen in Milli-Molen je Liter	Lösungs- mittel	C=O- Bande I	Benzol-		
				A		
				A ₁	A ₂	A ₃
p-Amino-Acetophenon	2'371	Äther	—	—	—	—
m-Cyan-Acetophenon	0'728, 4'715	Hexan	—	—	3420 (2'66)	—
p-Cyan-Acetophenon	2'389	Hexan	—	—	3382 (3'19)	3472 (3'28)
o-Nitro-Styrol	1'876	Hexan	—	—	—	—
	2'309	Methanol	—	—	—	—
m-Nitro-Styrol	0'1227, 3'067	Hexan	—	—	—	—
	0'1374, 3'436	Methanol	—	—	—	—
p-Nitro-Styrol	3'61	Hexan	—	—	—	—
	3'20	Methanol	—	—	—	—
o-Nitro-Acetophenon	2'475	Hexan	—	—	—	—
	5'13	Methanol	—	—	—	—
m-Nitro-Acetophenon	0'0612, 3'06	Hexan	—	—	—	—
	3'15	Methanol	—	—	—	—
p-Nitro-Acetophenon	3'079	Hexan	—	—	—	—
	2'921	Methanol	—	—	—	—
o-Nitro-Benzaldehyd	0'3603, 3'963, 30'16	Hexan	4040 (3'95)	—	—	—
	3'2185	Methanol	— —	—	—	—
m-Nitro-Benzaldehyd	0'07004, 3'502	Hexan	3080 (2'27)	—	—	—
	2'94	Methanol	— —	—	—	—
p-Nitro-Benzaldehyd	2'97	Hexan	2960 (2'44)	—	—	—
	2'955, 3'164	Methanol	— —	—	—	—

nden											gemessen von	Zitat
A					B					C		
A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	C		
—	—	—	—	—	—	—	3356 (4'40)	—	—	—	Diese Arbeit	
3518 (3'70)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
3504 (3'28)	—	—	—	—	—	—	4078 (4'47)	—	—	—		
3304 (3'29)	—	—	—	—	—	—	4396 (4'13)	—	—	—		
3220 (3'26)	—	—	—	—	—	—	4385 (4'13)	—	—	—		
3250 (3'01)	—	—	—	—	—	—	4270 (4'43)	—	—	—		
3170 (3'06)	—	—	—	—	—	—	4240 (4'36)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	3440 (4'25)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	3303 (4'16)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	4025 (3'92)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	3945 (3'84)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	3959 (3'91)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	3842 (4'27)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	3798 (4'25)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	4460 (4'30)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	4220 (3'73)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	4415 (4'55)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	3880 (3'93)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	3880 (4'26)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	3780 (4'11)	—	—	—		

S u b s t a n z	Konzentra- tionen in Milli-Molen je Liter	Lösungs- mittel	C=O- Bande I	Benzol-		
				A		
				A ₁	A ₂	A ₃
o-Amino-Styrol-Chlorhydrat .	3'155	Wasser	—	—	—	—
m-Amino-Styrol-Chlorhydrat .	3'086	Wasser	—	—	—	—
p-Amino-Styrol-Chlorhydrat .	3'24	Wasser	—	—	—	—
o-Amino-Acetophenon-Chlor- hydrat	2'112, 10'56	Salzsäure (2 molar)	—	—	—	—
m-Amino-Acetophenon-Chlor- hydrat	0'412, 2'06, 6'39	Salzsäure (2 molar)	3150 (1'79)	—	—	—
p-Amino-Acetophenon-Chlor- hydrat	0'4258, 0'644	Salzsäure (2 molar)	—	—	—	—

o-Amino-styrol wurde nach Komppa²⁰ aus o-Nitro-styrol durch Reduktion mit Salzsäure und Stannochlorid gewonnen. Das sich abscheidende Zinndoppelsalz wurde mehrmals umkristallisiert. Um aus diesem das Chlorhydrat zu gewinnen, wurde das Salz in Wasser gelöst, die Lösung unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln mit Natronlauge versetzt, bis das anfänglich ausfallende Zinnhydrat sich wieder löste und die freie Base mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit CaCl₂ wurde vollkommen trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, wodurch das salzsaure Salz ausfiel, das nach dem Abdunsten des Äthers aus wenig Wasser und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur mehrmals umkristallisiert wurde (Schmp.: 144—145°). Ein Umkristallisieren aus heißem Wasser muß vermieden werden, da man sonst ein dem polymerisierten Amino-Styrol entsprechendes salzsaures Salz erhält.

Versucht man, aus der ätherischen Lösung des freien o-Amino-Styrols, die man nach der oben beschriebenen Methode erhalten kann, die freie Base dadurch zu gewinnen, daß man den Äther abdunstet, so erhält man auch beim Arbeiten im Vakuum bei 0° immer ein Produkt, das durch geringe Mengen polymerisierter Beimengungen verunreinigt ist. Infolge dieses großen Polymerisationsvermögens des o-Amino-Styrols versuchten wir eine Lösung bekannter Konzentration dadurch zu erhalten, daß eine genau eingewogene Menge des reinen salzsauren Salzes in Wasser gelöst und mit einem kleinen Überschuß von NaOH versetzt wurde. Die so in Freiheit gesetzte Base wurde sofort mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach Trocknen über CaCl₂ und sorgfältigem Filtrieren in einem Meßkolben aufgefüllt. Der verwendete Äther war optisch rein. Bei ge-

²⁰ G. Komppa, Diss. Helsingfors 1893.

banden											gemessen von	Zitat
A					B					C		
A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	C		
—	—	—	—	—	—	—	4075 (3'98)	—	—	—	Diese Arbeit	
—	—	—	—	—	—	—	4020 (3'96)	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	4100 (4'00)	—	—	—		
3530 (3'21)	3610 (3'20)	—	—	—	—	—	4140 (4'12)	—	—	—		
—	3600 (2'95)	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
3585 (3'08)	3681 (3'06)	—	—	—	—	—	4178 (4'11)	—	—	—		

naum und vorsichtigem Arbeiten sowie genügend häufigem Ausschütteln mit Äther (4–5mal) ist es möglich, eine ätherische Lösung herzustellen, deren Konzentration der aus der Einwaage des salzsauren Salzes theoretisch berechneten entspricht. Zur Kontrolle wurde eine Anilinlösung in Äther auf dieselbe Weise aus dem salzsauren Salz hergestellt und die Absorptionskurve aufgenommen. Ihr Verlauf fiel praktisch vollkommen mit der Kurve zusammen, die man erhält, wenn man reines Anilin entsprechender Konzentration in Äther aufnimmt. Versucht man hingegen die Konzentration dadurch zu bestimmen, daß man eine genau abgemessene Menge der Lösung in einem vorher gewogenen Kolben im Vakuum verdunsten läßt und hierauf durch Wägung die zurückgebliebene Substanzmenge bestimmt, so zeigt sich, daß Anilin mit Ätherdämpfen flüchtig ist. Das zur Aufnahme verwendete Anilin wurde vorher in Wasserstoffatmosphäre zweimal einer Zinkstaubdestillation unterworfen und zweimal vakuumdestilliert. Zur Messung wurde eine frisch destillierte Fraktion (Sdp.: 86°/24 mm) herangezogen. Das Anilin-Chlorhydrat wurde durch Zutropfen reiner konzentrierter Salzsäure zu Anilin hergestellt und mehrmals aus wenig Wasser und konzentrierter Salzsäure umkristallisiert (F. P.: 192°).

m-Nitro-styrol wurde analog der Darstellung des entsprechenden o-Derivates durch Anlagerung von HBr an m-Nitro-Zimtsäure²¹ und Eintragen der so erhaltenen m-Nitrophenyl-β-brompropionsäure²² in heiße Sodalösung gewonnen. Die m-Nitro-zimtsäure wurde über nitrierten Benzaldehyd²³ (siehe unten) durch

²¹ G. FRAUSNITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **17** (1884) 595.

²² R. SCHIFF, F. TIEMANN u. I. OPPERMAN, Ber. dtsch. chem. Ges. **13** (1880) 2060.

²³ P. FRIEDLÄNDER u. R. HENRIQUES, Ber. dtsch. chem. Ges. **14** (1881) 2802.

eine PERKINSche Synthese gewonnen. Sie zeigte nach mehrmaliger Kristallisation aus Alkohol einen Schmp. von 197°. Die Reinigung des m-Nitro-Styrols wurde wie beim o-Derivat vorgenommen.

m-Amino-styrol wurde in gleicher Weise, wie beim o-Amino-Styrol beschrieben, aus m-Nitro-Styrol erhalten und aufgenommen.

p-Nitro-styrol wurde in analoger Weise wie das o-Derivat, jedoch direkt, aus dem Äthylester der p-Nitro-Zimtsäure gewonnen²⁴. Durch Wasserdampfdestillation wurde ein ganz reines Produkt erhalten (Schmp.: 29°) und mehrmals aus Ligroin umkristallisiert.

p-Amino-styrol wurde in gleicher Weise wie das o- und m-Produkt hergestellt und aufgenommen.

Der Versuch, über die Diazoverbindungen der Amino-Styrole die Oxyverbindungen bzw. Nitrile herzustellen, mißlang vollkommen beim p-Derivat, das sich nicht diazotieren ließ, sondern sofort polymerisierte. Beim o-Derivat konnte wohl das Oxyprodukt hergestellt werden, doch war dasselbe so unrein, daß es sich für optische Zwecke als unbrauchbar erwies. Von der Darstellung der entsprechenden m-Derivate wurde daraufhin Abstand genommen.

o-Nitro-benzaldehyd wurde nach EINHORN²⁵ aus o-Nitro-Zimtsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung hergestellt und viermal aus Ligroin umkristallisiert (Schmp.: 46°).

m-Nitro-benzaldehyd²³ wurde durch langsames Eintragen von Benzaldehyd in eine Lösung von Kaliumnitrat in konzentrierter Schwefelsäure bei 5° gewonnen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin zeigte er einen konstanten Schmp. von 58°.

p-Nitro-benzaldehyd wurde nach BASLER²⁶ aus p-Nitro-zimtsäure-Äthylester durch Behandeln mit H₂SO₄ und Kaliumnitrat erhalten und aus Wasser mehrere Male umkristallisiert (Schmp.: 106°).

Von dem o-Nitro-Benzoylchlorid²⁷ ausgehend wurde mittels einer Acetessigestersynthese der o-Nitro-Benzoyl-Acetessigester²⁸ und aus diesem durch Verseifen das o-Nitro-acetophenon gewonnen²⁹. Zur Reinigung wurde dieses in sein Oxim übergeführt³⁰, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen konstanten Schmp. von 112° zeigte. Die Spaltung erfolgte durch 1½stündiges Kochen mit der 20fachen Menge 17–18%iger Salzsäure. Das ölige o-Nitro-acetophenon wurde mit optisch reinem absoluten Äther extrahiert, der beim Verdunsten das reine o-Nitro-acetophenon als schwach gelb gefärbtes Öl zurückließ.

²⁴ A. BASLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **16** (1883) 3001. — Vgl. auch KOMPFA, l. c.

²⁵ A. EINHORN, Ber. dtsch. chem. Ges. **17** (1884) 121.

²⁶ A. BASLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **16** (1883) 2714.

²⁷ K. AUWERS u. M. DÜESBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 1207.

²⁸ H. GEVEKOTH, Liebigs Ann. Chem. **221** (1883) 323.

²⁹ W. O. KERMAK u. J. E. SMITH, J. chem. Soc. London **1929**, 814; vgl. Chem. Zbl. **1926**, 2, 296.

³⁰ K. AUWERS, M. LECHNER u. H. BUNDESMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 50.

Beim Behandeln des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure wurde das mit Wasserdampf flüchtige o-Amino-acetophenon erhalten³¹.

Es wurde über das salzsaure Salz gereinigt³², das aus verdünnter Salzsäure so oft umkristallisiert wurde, bis die feinen, fast farblosen Nadeln einen konstanten Zersetzungspunkt von 165° zeigten. Aus diesen wurde wie beim o-Amino-styrol eine ätherische Lösung von o-Amino-acetophenon bestimmter Konzentration für die Messung des Absorptionsspektrums hergestellt.

m-Nitro-acetophenon wurde durch direkte Nitrierung des Acetophenons gewonnen³³. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle zeigte es konstanten Schmp. von 78·2°.

Die Reduktion zum Amin verläuft ähnlich wie beim o-Derivat, nur nicht so heftig. Sie wurde nach den Angaben von BUCHKA, RUPE und Mitarb.³³ sowie HUNNIUS und ENGLER³⁴ durchgeführt. Zur Reinigung wurde das m-Amino-acetophenon achtmal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert (Schmp.: 97°). Das salzsaure Salz wurde durch Behandeln der Base mit der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure unter guter Kühlung erhalten. Das Amin löste sich unter Dunkelfärben und Erwärmen auf, die Lösung wurde am Wasserbad soweit eingengt, bis sich das Salz an der Oberfläche in Nadeln abzuscheiden begann. Das licht- und luftempfindliche m-Amino-acetophenon-chlorhydrat wurde nach dem Absaugen aus wenig wässrigem Alkohol mehrmals umkristallisiert, bis es sich in schönen langen Nadeln abschied und im Dunklen im Exsikkator getrocknet.

Das m-Cyan-acetophenon wurde nach SANDMEYER aus dem Amin gewonnen³⁵. Das Reaktionsprodukt wurde unter Zusatz von Tierkohle viermal aus Alkohol umkristallisiert (Schmp.: 98°).

p-Nitro-acetophenon wurde wie das o-Derivat aus der zugehörigen Nitro-benzoesäure über das Säurechlorid dargestellt und zum Amin und Nitril weiterverarbeitet. Das reine, aus trockenem Ligroin umkristallisierte p-Nitro-benzoylchlorid schmolz konstant bei 74°. Die Acetessigestersynthese wurde wie beim o-Derivat durchgeführt. Das gebildete NaCl wurde abgesaugt und der Äther abdestilliert; der Rückstand ist nach GEVEKOTH³⁶ und DREWSSEN³⁷ ein dunkelrotes, esterartig riechendes Öl. Beim Stehenlassen schieden sich jedoch Kristalle ab, die von uns zuerst für nachträglich ausgefallenes NaCl gehalten wurden. Um den Ester zu reinigen, wurde versucht, sein Kalisalz herzustellen. Ein Teil des Esters wurde in verdünnter wässriger KOH gelöst und feste KOH im Überschuß zugegeben. Es schied sich jedoch nur eine braune, schmierige Masse ab, die nicht umzukristallisieren war. Nun wurde statt wässriger KOH Kaliumäthylat

³¹ H. GEVEKOTH, Liebigs Ann. Chem. 221 (1883) 326. — A. BAEYER u. F. BLOEM, Ber. dtsh. chem. Ges. 15 (1882) 2153.

³² J. KLINGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 18 (1885) 2690.

³³ K. BUCHKA, Ber. dtsh. chem. Ges. 10 (1877) 1714. — H. RUPE, A. BRAUN u. K. v. ZEMBRUSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 34 (1901) 3522.

³⁴ H. HUNNIUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 10 (1877) 2009. — C. ENGLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 11 (1878) 932.

³⁵ F. AHRENS, Ber. dtsh. chem. Ges. 20 (1887) 2955. — H. RUPE u. K. v. MAJEWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 33 (1900) 3407.

³⁶ H. GEVEKOTH, Liebigs Ann. Chem. 221 (1883) 334.

³⁷ V. B. DREWSSEN, Liebigs Ann. Chem. 212 (1882) 159.

(Kalium: Äthanol = 1:10) verwendet. Der Ester löste sich darin mit braunroter Farbe unter Erwärmen auf; nach dem Auskühlen wurde absoluter Äther bis zum Ausfallen des Kaliumsalzes zugefügt, dieses abgesaugt und mit einer Mischung von 2 Teilen Alkohol und einem Teil Äther gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und schließlich aus Alkohol umkristallisiert. Um den freien Ester wieder zu gewinnen, wurde das Kalisalz in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt; der p-Nitro-Benzoyl-Acetessigester schied sich dabei aber nicht, wie GEVEKOTH angibt, ölig, sondern kristallin ab. Er wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Die zart gelben, säulenförmigen Kristalle zeigten einen Schmp. von $56^{\circ}8'$, der beim weiteren Umkristallisieren konstant blieb. Die Elementaranalyse ergab³⁸: C ber.: $55^{\circ}91'$, gef.: $56^{\circ}10'$; H ber.: $4^{\circ}65'$, gef.: $4^{\circ}77'$. Da die Verseifung des Esters mit 30%iger Schwefelsäure oder mit Wasser nach der Vorschrift von GEVEKOTH³⁸ mißlang, wurde der Ester in alkoholischer Lösung, wie beim o-Derivat beschrieben, verseift. Das abgeschiedene p-Nitro-acetophenon wurde mit Äther extrahiert, mit 5%iger NaOH gewaschen und der Äther verdunsten gelassen. Die zurückbleibenden Kristalle wurden sechsmal aus Alkohol umkristallisiert (Schmp.: $79^{\circ}5'$).

Durch Reduktion wurde daraus das p-Amino-acetophenon gewonnen³⁷ (Schmp.: 105°). Das p-Amino-acetophenon-chlorhydrat zeigte nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Wasser einen konstanten Zersetzungspunkt von 98° .

Das p-Cyan-acetophenon wurde aus dem Amin durch SANDMEYERSche Reaktion dargestellt³⁵. Beim Versuche, das rohe Nitril aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren, schied sich immer wieder eine harzige, braune Masse ab. Daher wurde das p-Cyan-acetophenon zweimal bei 130° Badtemperatur sublimiert und so ein reines Präparat in glänzenden, langen, farblosen Nadeln erhalten (Schmp.: $56^{\circ}8'$).

Zur Reinigung der Lösungsmittel wurde Äther mit ungefähr der gleichen Menge einer 10%igen wässrigen Natronlauge durch 12 Stunden geschüttelt, abgetrennt und über CaCl_2 getrocknet. Dann mehrere Tage über metallischem Natrium stehen gelassen und durch 12 Stunden darüber gekocht. Nach mehrmaliger fraktionierter Destillation über Natrium wurde die konstant bei $34^{\circ}6'$ (korr.) übergehende Fraktion zur Aufnahme verwendet, die vollkommene Durchlässigkeit bis $v' = 4400 \text{ mm}^{-1}$ zeigte. Das Hexan (Kahlbaum, aus Petroleum) wurde über Kolonnen rektifiziert ($65-67^{\circ}$). Das Methanol (Kahlbaum, acetonefrei) wurde durch 24 Stunden mit Jod am Rückflußkühler gekocht, abdestilliert und nochmals über Zinkstaub destilliert.

Herrn Priv.-Doz. Dr. A. PONGRATZ danken wir herzlich für Anregungen und Hilfe, besonders im organisch präparativen Teil der Arbeit.

³⁸ Durchgeführt von Dr. K. SCHOLTIS am Pharm. Chem. Inst. d. Univ. Graz.