

Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren im Ultraviolett und der Konstitution organischer Verbindungen

Von Dr. KARL DIMROTH, Allgemeines chemisches Universitätslaboratorium, Göttingen

Eingep. 25. Mai 1939

A. Einleitung.

Die Farbe eines Stoffes ist in hervorragender Weise zu seiner Charakterisierung geeignet. Man weiß aus dem Studium der organischen Farbstoffe, daß die Farbe sehr stark von der Konstitution abhängig ist und daß bestimmte Gruppen bei geeigneter Einführung in das Molekül eine gewisse Verschiebung der Absorptionsbanden zur Folge haben. Da es sich aber bei den organischen Farbstoffen meist um sehr komplizierte Verbindungen handelt, ist es schwer, hier genau allgemeingültige Gesetze für die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe aufzustellen.

Erst die Ausdehnung der Absorptionsmessung über den sichtbaren Bereich hinaus in das ultraviolette Gebiet ermöglicht ein genaues Studium dieser Probleme; sie gestattet außerdem auch die große Zahl der Verbindungen zu erfassen, die dem Auge farblos erscheinen. Man hat früher als physikalisches Hilfsmittel zur Charakterisierung farbloser Verbindungen fast ausschließlich die Brechungsexponenten bzw. die Molrefraktionen verwendet, die mit der Absorption in einem komplizierten Zusammenhang stehen. Die außerordentlich einfache Methodik zur Messung der U. V.-Spektren, die seit einer Reihe von Jahren besonders durch *Henri* (1) so weit ausgebaut ist, daß sie in jedem Laboratorium durchgeführt werden kann, erlaubt jetzt auch die U. V.-Absorptionen von organischen Verbindungen leicht aufzunehmen und sie z. B. für analytische Zwecke oder für Konstitutionsbestimmungen zu verwenden. Dadurch gewinnt die Ultraviolettspektroskopie für den Organiker steigende Bedeutung. In diesem Aufsatz soll auf Gesetzmäßigkeiten hingewiesen werden, die sich durch Untersuchung einer großen Zahl einfacher organischer Verbindungen auf rein empirischem Wege ergeben haben. Auf die vielseitige Anwendbarkeit im Laboratorium soll aufmerksam gemacht werden.

B. Theoretisches und Meßmethodik.

Die Absorptionsmessungen im Ultraviolett werden der Natur der organischen Verbindungen entsprechend praktisch ausschließlich in Lösung durchgeführt. Die Lösungsspektren sind aber einer theoretischen Deutung besonders schwer zugänglich, da sich hier die Elektronensprünge, Schwingungen und Rotationen meist in unübersichtlicher Weise überlagern. Zudem treten durch Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen oft neue Effekte auf. Die Spektren gelöster Moleküle sind im Vergleich zu denen, die sich im Gaszustand befinden, stark verändert. Andererseits aber sind die Absorptionskurven von Lösungen fast stets durch große Einfachheit ausgezeichnet, die Einzellinien verschmelzen zu großen breiten Banden; dadurch wird die Beschreibung und die Messung wesentlich erleichtert. So können die U. V.-Spektren auch sehr komplizierter Moleküle oft rasch ausgewertet werden und zur Beantwortung konstitutioneller oder analytischer Fragen dienen. Sie zeigen sich in dieser Beziehung den viel schwerer zu deutenden *Raman*-Spektren überlegen.

Inhalt: A. Einleitung. — B. Theoretisches und Meßmethodik. — C. Spezieller Teil. I. Die C=C-Doppelbindung in aliphatischen Verbindungen. II. Aromatische Verbindungen. III. Die C=O-Gruppe. 1. Ketone. 2. Aldehyde. IV. Die Carboxylgruppe. — D. Besondere Anwendung auf Naturstoffe. 1. Polyene. 2. Sterine und Steroide. — E. Allgemeine Anwendungsmöglichkeiten.

Auf die Methodik der Messung soll hier im einzelnen nicht eingegangen werden; darüber wird in Spezialwerken ausführlich berichtet (2). Neben der photographischen hat sich die lichtelektrische Arbeitsweise bewährt; eine ausgezeichnete Apparatur dieser Art ist z. B. von *Pohl* (3) beschrieben. Man muß hierbei allerdings berücksichtigen, daß durch Messung nur einzelner Punkte die genaue Lage des Maximums graphisch ermittelt wird, so daß die maximale Absorption nicht immer genau angegeben werden kann, bzw. kleine Nebenmaxima oder Feinstrukturen übersehen werden können. Die Genauigkeit der Extinktionskoeffizienten bei der photographischen Methode ist gering.

Das Spektrum ist außer durch die Form der Absorptionsbanden durch die Lage der Maxima und deren Absorptionskoeffizienten charakterisiert. Es empfiehlt sich zum Vergleich mit anderen organischen Verbindungen stets die molaren Absorptionskoeffizienten bzw. bei größeren Unterschieden in der Extinktion deren Logarithmen anzugeben, die nach folgender Formel berechnet werden: $\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J}$, wobei die Konzentration c in Mol/l, die Schichtdicke d in cm angegeben wird und J_0 die auf die Cuvette auffallende, J die durchgelassene Intensität bedeuten. Jedenfalls soll bei allen spektralen Angaben zur Vermeidung von Irrtümern die Formel, nach der die Absorptionskoeffizienten berechnet sind, erwähnt werden. Wichtig ist schließlich das Lösungsmittel. Da verschiedene Lösungsmittel eine Verschiebung des Maximums bewirken können (4), ist deren Angabe unbedingt erforderlich; eine sehr große Zahl von Ultraviolettspektren aus der Literatur ist praktisch nicht verwertbar, weil die einzelnen Daten ungenau oder unvollständig sind.

C. Spezieller Teil.

Im kurzwelligen Ultraviolett zeigen sämtliche organischen Stoffe starke Absorptionen, die aber wegen der schweren Zugänglichkeit dieses Gebietes im einzelnen noch wenig untersucht sind und daher für die praktische Anwendung von untergeordneter Bedeutung sind. Gesättigte Verbindungen besitzen über 185 μ keine selektive Absorption. Sie können daher auch als Lösungsmittel für spektrale Aufnahmen verwendet werden. Erst wenn eine oder mehrere Doppelbindungen, Carbonyl-, Carboxyl-, Nitroso-, Nitrogruppen oder andere ungesättigte Reste eingeführt werden, treten charakteristische Banden auf.

I. Die C=C-Doppelbindung in aliphatischen Verbindungen.

Eine einfache Doppelbindung ruft eine Absorption hervor, deren Maximum unter 185 μ liegt (5), der Extinktionskoeffizient besitzt die Größenordnung von etwa 10000. (Eine zweite, sehr schwache Absorption zwischen 210 und 230 μ soll hier nicht berücksichtigt werden.) Werden die H-Atome des Äthylens durch gesättigte Alkylreste ersetzt, so ändert sich das Spektrum nur wenig. Die Angaben der Literatur sind zu ungenügend, um genauere Angaben machen

Tabelle 1. Isolierte C=C-Bindungen.

Nr.	Strukturformel	Lösungsmittel	Lage des Maximums		
			in m μ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	
1.	$\text{OH}_2=\text{CH}_2$	(5)	—	um 180	etwa 10
2.	$\text{OH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{(OH)}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$	(5)	—	unter 184	etwa 10
3.	$\text{OH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{(CH}_2)_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$	(5)	—	unter 184	etwa 10
4.	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH}_2\text{OH} \end{matrix}$	(6)	Hexan	189	7,6
5.	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	(5)	—	unter 184	etwa 10
6.	$\text{CH}_3-\text{OH}-\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	(8)	—	unter 184	etwa 10
7.		(9)	Hexan	200 ¹⁾	30
8.		(9)	Hexan Alkohol	215 ²⁾ 215	8,7 9,1
9.		(5)	—	193—204	—
10.		(10)	Äther	unter 220	—
11.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	(7)	Alkohol	unter 185	etwa 20

¹⁾ Das hohe Maximum bei 200 m μ dürfte Überlagerungen mit den kurzwelligeren Absorptionsbanden des Benzols anzuschreiben sein. ²⁾ Überlagerung mit dem Puranring.

zu können, da in fast allen Fällen die Messungen nicht weit genug ins kurzwellige Ultraviolett durchgeführt sind und nur die aufsteigenden Kurvenäste und nicht die Maxima selbst aufgenommen wurden. Immerhin ist zu erkennen, daß die Substitution der H-Atome des Äthylens eine Verschiebung der Hauptabsorption um einige m μ ins langwellige Gebiet bewirkt. Tritt die Doppelbindung in einen Ring ein, so wird das Maximum um einen größeren Betrag nach längeren Wellen hin verschoben, wie die Messung des Bornylens zeigt. Wir werden später an komplizierteren Verbindungen sehen, daß die Regel allgemeine Gültigkeit besitzt, daß Substitutionen oder Ringbildung eine Verschiebung ins Langwellige verursachen.

Wie das Äthylen und dessen Homologe absorbieren auch die ungesättigten Alkohole und Amine. Der Ersatz eines Alkylrestes durch die CH₂OH-Gruppe ändert also den Charakter des Spektrums nicht (6). Wir finden hier die allgemeine Gesetzmäßig-

keit, daß die Substitution eines Wasserstoffatoms, welches mindestens durch ein Kohlenstoffatom von dem ungesättigten System entfernt ist, durch einen gesättigten Rest ohne größeren Einfluß auf die Ultraviolettabsorption ist.

Kommen mehrere isolierte Doppelbindungen in einem Molekül vor, so bleibt die Lage der Hauptabsorption ebenfalls erhalten; der Extinktionskoeffizient wird aber wesentlich erhöht, er verhält sich in erster Näherung additiv. Bei bekannter Molekülgröße sollte es möglich sein, aus der Höhe des allerdings sehr kurzwelligen und schwer zu messenden Maximums die Zahl der Doppelbindungen zu bestimmen (Tabelle 1).

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn Doppelbindungen in Konjugation zueinander treten. Hierüber sind von Radulescu, Kuhn, Hausser, Smakula, Karrer, Winterstein und anderen Forschern systematische Untersuchungen ausgeführt worden. Das Ergebnis dieser Arbeiten ist folgendes: Jede neu hinzukommende konjugierte Doppelbindung verschiebt das Absorptionsmaximum um einen gewissen Betrag nach längeren Wellen, bei den ersten Gliedern um etwa 30—50 m μ , bei den höheren Gliedern wird der Wert kleiner. Gleichzeitig tritt hier meist eine Aufspaltung in Teilbanden ein. Die Extinktionskoeffizienten werden mit zunehmender Zahl konjugierter Doppelbindungen vergrößert (11).

Die einfachsten Verbindungen, von denen Messungen vorliegen, sind die ungesättigten Alkohole (12). Nach den obigen Ausführungen kann die Alkoholgruppe selbst nur sehr wenig Einfluß auf das Spektrum ausüben. Von den einfachen Polyenen sind nur die Werte der Verbindungen mit 4 und 6 Doppelbindungen angegeben. Genaue Untersuchungen liegen bei den Diphenylpolyenen vor, die besonders bei den höheren Gliedern eine starke Aufspaltung in Teilbanden aufweisen. Der Einfluß des Lösungsmittels

Tabelle 2. Verschiebung der Absorptionsmaxima mit steigender Zahl konjugierte Doppelbindungen.

Nr.	Strukturformel	Lösungsmittel	Lage des Maximums		
			in m μ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	
1.	$\text{OH}_2-\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$	(8)	Hexan	unter 195	—
2.	$\text{CH}_2-(\text{OH}=\text{CH})_2-\text{CH}_2\text{OH}$	(12)	Alkohol	unter 232	—
3.	$\text{OH}_2-(\text{OH}=\text{CH})_2-\text{CH}_2\text{OH}$	(12)	Alkohol	268	58,1
4.	$\text{OH}_2-(\text{OH}=\text{CH})_3-\text{CH}_2\text{OH}$	(12)	Alkohol	310	44,7
5.		(9)	Hexan	200	30 ¹⁾
6.		(9)	Hexan	235	26 ¹⁾
7.		(9)	Hexan	270	30
8.	$\text{OH}_2-(\text{OH}=\text{CH})_4-\text{OH}_2$	(13)	Hexan	272 284 296 320	4,2 8,4 12 12
9.	$\text{OH}_2-(\text{OH}=\text{CH})_4-\text{OH}_2$	(13)	Chloroform	330 340 360 372	5,8 10,6 16 11,4
10.		(14)	Alkohol	248	18,5
11.		(9)	Benzol Alkohol	(294) (300) (310) — 297 (314)	(23,5) (24,3) (21,8) — 27 (21,8)
12.		(9)	Benzol Alkohol	(316) 334 (352) — 328 354	(32) 40 (26) (36,5) 41 26
13.		(9)	Benzol Alkohol	343 358 377 335 349 370	54,4 74,8 52,2 53,8 65,4 55,0
14.		(9)	Benzol Alkohol	363 384 404 353 375 396	57,4 86 77 54,3 80,8 71,3
15.		(9)	Benzol	387 408 424	60,8 94 89
16.		(9)	Benzol	400 420 445	70,5 117 109
17.		(9)	Benzol	418 435 465	87 135 123

¹⁾ Die große Höhe dieser Banden ist durch Überlagerungen mit Benzolbanden bedingt.

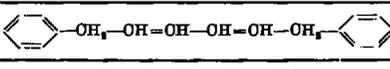
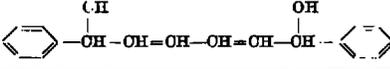
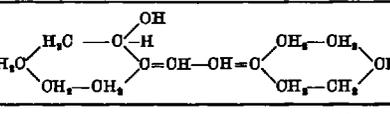
ist bemerkenswert, bei den Diphenylpolyenen liegen die Maxima in Benzol durchweg langwelliger als in Alkohol. Eine Übersicht gibt Tabelle 2.

Wir wollen nun an einer größeren Zahl von Beispielen zu erkennen suchen, welchen Einfluß Substitutionen auf die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten auszuüben vermögen, die in Tabelle 2 niedergelegt sind. Dazu sollen die Verbindungen mit nur zwei konjugierten Doppelbindungen betrachtet werden. Der einfachste Stoff dieser Art, das Butadien, absorbiert in Hexan bei 217 m μ . Wie Tabelle 3 zeigt, liegen die Maxima sämtlicher Derivate bei längeren Wellen. Der Ersatz irgend eines Wasserstoffatoms durch einen Rest ruft also eine Verschiebung gegen das sichtbare Gebiet hervor. Leider fehlen systematische Untersuchungen an Methyl-substituierten Butadienen. Doch zeigen die angeführten Beispiele deutlich, daß es nicht gleichgültig ist, welche Wasserstoffatome des Butadiens ersetzt werden. Es scheint sicher, daß der bathochrome Effekt wesentlich größer ist, wenn die Enden des konjugierten Systems substituiert werden. Besonders stark aber ist die Verschiebung ins Langwellige, wenn beide Wasserstoffatome an einem oder an beiden endständigen Kohlenstoffatomen durch Reste ersetzt sind; so absorbiert ein Butadienderivat, das an den Enden je einen gesättigten 6-Ring trägt, also ein Stoff mit zwei konjugierten semicyclischen Doppelbindungen (Stoff 10, Tab. 3), etwa 30 m μ langwelliger als das Butadien (15). Auch Größe und Art der Reste beeinflussen das Spektrum, die Maxima liegen bei größeren und besonders bei verzweigten Substituenten stets langwelliger als bei einfachen Methylgruppen. Die Verschiebung beträgt aber meist nur wenige m μ . Die Werte der Extinktionskoeffizienten werden i. allg. nicht wesentlich durch Substitution verändert.

Liegen zwei konjugierte Doppelbindungen in einem Ring, so rückt die Absorption besonders stark gegen das Sichtbare hin (16). Cyclopentadien besitzt ein Maximum bei 239 m μ , Dihydrobenzol sogar bei 260 m μ . Die Hauptbande dieser Verbindung mit zwei konjugierten Doppelbindungen im 6-Ring liegt in derselben Gegend wie die eines Stoffes mit drei konjugierten Doppelbindungen in offener Kette. Der farbvertiefende Einfluß entspricht also ungefähr dem einer neu hinzutretenden konjugierten Doppelbindung. Besonders bemerkenswert ist dabei, daß die Extinktionskoeffizienten durch den Ringschluß fast um eine Zehnerpotenz erniedrigt werden, sie unterscheiden sich also wesentlich von den Verbindungen mit einfacher Konjugation (Tabelle 3).

Verbindungen mit drei konjugierten Doppelbindungen in offener Kette absorbieren ungefähr zwischen 260 und 270 m μ . Ein einfacher Stoff, in dem in ähnlicher Art wie

Tabelle 3. Einfluß der Substitution auf die Absorption zweier konjugierter Doppelbindungen.

		Lösungsmittel	Lage des Maximums in m μ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
1.	$\text{OH}_1=\text{CH}-\text{CH}=\text{OH}_2$	(9) Hexan	217	21
2.	$\begin{array}{c} \text{OH}_1=\text{C}-\text{CH}=\text{OH}_2 \\ \\ \text{OH}_3 \end{array}$	(7) Hexan	220	24
3.	$\begin{array}{c} \text{OH}_1=\text{C}-\text{CH}=\text{OH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH}_3-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH}_4 \\ \searrow \text{CH}_5 \end{array} \end{array}$	(10) Äther	226	25
4.	$\begin{array}{c} \text{OH}_1=\text{C}-\text{C}=\text{OH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH}_3 \quad \text{OH}_4 \end{array}$	(7) Hexan	225	20
5.	$\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$	(12) Alkohol	unter 232	—
6.	$\text{OH}_1-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{OH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	(9) Hexan Alkohol	228 226	24 29
7.		(9) Hexan	226	26
8.		(9) Hexan	235	26
9.		(9) Alkohol	240	33
10.		(15) Äther	240 248 258	29,5 34,9 23,7
11.	$\begin{array}{c} \text{OH}_1=\text{C}-\text{CH}=\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{OH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH}_3 \\ \searrow \text{OH}_4 \end{array} \end{array}$	(17) Alkohol	245	—
12.	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{OH} \\ \\ \text{OH}_1 \end{array}$	(16) Hexan	239	3,4
13.	$\begin{array}{c} \text{OH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	(16) Äther	260	4,55
14.	$\begin{array}{c} \text{OH}_1 \\ \\ \text{OH}=\text{C}-\text{CH}=\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{OH}_2 \quad \quad \text{OH} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH}_3 \\ \searrow \text{CH}_4 \end{array} \end{array}$	(10) Äther	265	4,4
15.	$\begin{array}{c} \text{OH}_1 \quad \text{OH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{OH} \quad \text{CH} \end{array}$	(10) Äther	255	2,2

beim Cyclopentadien oder beim 1,3-Cyclohexadien ein Ring vorliegt, also ein 7- oder 8-Ring mit drei konjugierten Doppelbindungen, ist spektral nicht untersucht. Es ist zu erwarten, daß ein solches Molekül ebenfalls langwelliger als eines mit offener Kette absorbiert. Befinden sich die drei konjugierten Doppelbindungen in einem 6-Ring, so erhält man die aromatischen Verbindungen, die sich in ihren chemischen Eigenschaften scharf von den ungesättigten aliphatischen Stoffen unterscheiden. Das Spektrum, das sich ja als besonders empfindlich erweist gegenüber allen Änderungen am ungesättigten System, besitzt neue Eigenschaften und unterscheidet sich so ebenfalls ganz von dem einer aliphatischen Verbindung mit drei konjugierten Doppelbindungen.

II. Aromatische Verbindungen.

Die bisher abgeleiteten Regelmäßigkeiten sind auf das Benzol nicht übertragbar. Daher ist es zweckmäßig, die aromatischen Verbindungen für sich zu behandeln und das Benzol als ein besonderes chromophores System zu betrachten. Das gleiche gilt auch für die komplizierten aromatischen Ringsysteme (18) Naphthalin, Anthracen, Phenanthren usw. Man wird z. B. bei der spektralen Untersuchung von Derivaten des Phenanthrens hier eine besondere Reihe aufstellen müssen, um die Ultraviolettaborption für chemische Fragen benutzen zu können. Die vorhandenen Messungen sind hier meist sehr unvollständig.

Es soll nur ganz kurz am Benzol und dessen Derivaten gezeigt werden, in welcher Weise das Spektrum von Substitutionen beeinflusst wird. Vergleicht man zunächst das Benzol mit einem aliphatischen Stoff mit dreifacher Konjugation, z. B. dem Oktatrienol (Maximum in Alkohol bei 268 μ , $\epsilon = 52100$), so fällt dreierlei auf:

1. Der Ringschluß bewirkt hier nicht wie in den oben genannten Fällen eine Verschiebung der Absorption ins Langwellige, die Hauptmaxima des Benzols liegen ungefähr im gleichen Bereich, zwischen 250 und 270 μ .

2. Die Extinktionskoeffizienten sind wesentlich erniedrigt, die höchste Bande des Benzols besitzt in Heptan bei 255 μ ein ϵ von etwa 220.

3. Das breite strukturlose Band wird in 8 eng beieinanderliegende scharfe Teilbanden aufgelöst. Im kurzwelligen Teil zwischen 198 und 207 μ erscheint eine neue, höhere Absorption mit Feinstruktur, die aber hier nicht besprochen werden soll, da sie der Messung schwer zugänglich ist. Der steile Anstieg im Kurzwelligen ist für die aromatischen Verbindungen sehr charakteristisch.

Die Absorptionsverhältnisse von Benzol und dessen Derivaten sind von einer sehr großen Zahl von Forschern teils aus theoretischen, teils aus rein praktischen Gründen bearbeitet worden (19), (20). Wir wollen hier, dem Zweck dieses Aufsatzes entsprechend, ganz auf die wichtigen theoretischen Grundlagen und Schlußfolgerungen dieser Arbeiten verzichten und nur einige Ergebnisse erwähnen, die auf die praktische, rein empirische Verwendung hinweisen.

Bei der Substitution des Benzolkerns durch gesättigte Reste tritt stets eine Verschiebung der Maxima ins Langwellige ein. Die Feinstruktur der Banden wird dabei je nach der Natur des Restes mehr oder weniger zerstört, das Anilin z. B. besitzt nur noch ein einheitliches Band. Nach Wolf u. Herold (20) nimmt die Schärfe der Teilbanden in der Reihenfolge $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{NH}_2$ ab. Die Extinktionen der Derivate liegen meist höher als beim Benzol (siehe Tabelle 5, 2-5). Als Beispiel möge hier das Phenol dienen. Vergleicht man die Absorptionskurve mit Benzol, so stellt man eine Verminderung der Teilbanden von 8 auf 5 fest, die Maxima liegen etwa 16 μ langwelliger, und die Extinktion ist auf den zehnfachen Wert gestiegen. Verätherung der Hydroxylgruppe ändert das Bild kaum.

Besonders charakteristisch für die Phenole ist aber, daß die Veresterung der Hydroxylgruppe die Absorption sehr verändert, das Maximum des Esters liegt wesentlich kurzwelliger als das des Phenols, die Extinktion ist etwa auf den zehnten Teil gesunken. Diese Eigentümlichkeit, die auch für substituierte Phenole gilt, hat z. B. John (21) dazu veranlaßt, die E-Vitamine als Phenole aufzufassen, ein Schluß, der durch die chemischen Untersuchungen später voll gerechtfertigt wurde.

Tabelle 4. (20, 23)

	Lösungsmittel	Maxima	ϵ
Benzol	Heptan	230 234 239 243 249 255 261 269	22 29 53 120 174 220 114 11
		Phenol	259 265 271 277 284
Phenol	Methanol	273	2400
	Anisole	Heptan	258 265 272 278
Methanol		267 271 281	1510 2240 1860
Phenylacetat	Hexan	261 278	229 45,6

Die Di-Substitutionsprodukte mit gesättigten Resten zeigen Unterschiede im Spektrum, je nachdem ob die Substituenten in o-, m- oder p-Stellung stehen. Die Aufstellung allgemeiner Regeln besitzt wegen der oft sehr verschiedenen Ausprägung der Teilbanden und der Schwierigkeit, ein übereinstimmendes Maximum zum Vergleich zu wählen, eine gewisse Willkür. Die p-Verbindungen weisen die stärkste Verschiebung gegen das Sichtbare auf. Cowrath-Billroth (22) hat eine Rechenregel aufgestellt, bei der durch vektorielle Addition von Einzelwerten bei einigen einfachen Substitutionsprodukten die Lage der Maxima ungefähr berechnet werden kann. Eine zunehmende Zahl von Substituenten ruft eine weitere Verschiebung gegen das Sichtbare hervor, deren Wert mit steigender Zahl geringer wird.

Die Derivate des Benzols, welche ungesättigte Gruppen direkt am Kern tragen, so daß fortlaufende Konjugationen entstehen, zeigen nicht mehr die typischen Benzolabsorptionen. Die Form der Banden ist stark verändert, die Extinktionen sind sehr stark erhöht. Wir haben es hier mit Übergängen zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen zu tun. Um den Zusammenhang mit den im vorigen Kapitel besprochenen Stoffen mit C=C-Doppelbindungen herzustellen, sind in Tabelle 5 auch die Absorptionen einiger einfacher Benzolderivate mit Äthylenseitenketten zusammengestellt. Sie sind größtenteils Arbeiten von Hilmer u. Schorning (23) entnommen.

Tabelle 5.

	Lösungsmittel	Lage der Maxima	ϵ
1. Benzol	(20) Heptan	249 255 261	174 210 144
2. Phenol	(20) Heptan	255 263 270	183 234 229
3. 1,2,4,5-Tetra-methylbenzol	(24) Hexan	296	234
4. Propylbenzol	(23) Hexan	260,8 268,7	214 209
5. Propylphenol	(23) Hexan	259 269	229 182
6. Propylphenol	(23) Hexan	(mit Feinstruktur) 255,5 260,5 269	209 219 182
7. Propylphenol	(23) Hexan	247	2050
8. Propylphenol	(23) (10) Hexan Alkohol Äther	245 245 248	15200 14200 12200
9. Propylphenol	(23) (18) Hexan	260,5 (?) 246	2100 (?) 10000
10. Propylphenol	(23) Hexan Äther	249 254	17000 16500
11. Propylphenol	(9) Hexan Alkohol	280 280	24400 23900
12. Inden	(18) Hexan	246	10000
13. Hydrinden	(18) Hexan	260 267 273,6	1000 1450 1780
14. Tetralin	(18) Hexan	267 274	740 815

Man sieht aus der Tabelle, daß bei den Derivaten mit den ungesättigten Seitenketten, die keine Konjugationen zum Benzolring besitzen, die normalen Gesetzmäßigkeiten für Substitutionsprodukte mit gesättigten Resten — geringe Verschiebung der Maxima zum Sichtbaren und schwache

Erhöhung der Extinktion — gelten. Wird eine Konjugation zum Benzolring (z. B. Styrol, Zimtalkohol) gebildet, so wird die Absorption völlig verändert. Man bekommt breite Banden ohne Feinstruktur. Das höchste Band liegt in den einfachsten Fällen kurzwelliger als beim Benzol, die Extinktionen sind sehr stark erhöht. Liegen mehrere Doppelbindungen in Konjugation zum Benzolring, so gelten die alten Gesetze, die für aliphatische Verbindungen abgeleitet wurden; dabei bewirkt der Benzolring eine Verschiebung zum Sichtbaren, welche etwa 1,5 Doppelbindungen entspricht. Die kondensierten Ringsysteme Inden, Hydrinden und Tetralin ordnen sich hier gut ein (Tab. 5, Stoff 12, 13, 14).

An den Stilbenen und Zimtsäuren sind von Ley u. Mitarb. (25) neue Regelmäßigkeiten erkannt worden: Der Ersatz eines H-Atoms durch einen gesättigten Rest an einem zum Benzolring in α -Stellung befindlichen C-Atom der ungesättigten Seitenkette verschiebt die Hauptabsorption überraschenderweise nach kürzeren Wellen (siehe Tabelle 6). Diese Regel gilt wahrscheinlich auch für ähnliche Derivate einiger in Tabelle 5 aufgeführter Stoffe. Wird im Kern substituiert, so tritt wie gewöhnlich eine geringe Verschiebung nach längeren Wellen ein.

Tabelle 6.

	Lösungs- mittel	Lage des Maximums	
	cis	Alkohol	278
	trans	Alkohol	294
	trans	Alkohol	272
			18200
	trans	Alkohol	241
			11700
	cis	Methanol	262
	trans	Methanol	274

Von großem Interesse ist schließlich die Untersuchung von cis-trans-isomeren Äthylenderivaten, die von Smakula u. Wassermann (26) und von Ley (27) an den Stilbenen und Zimtsäuren durchgeführt wurde. Danach absorbieren die trans-Verbindungen in dem untersuchten Bereich durchweg bei längeren Wellen. Die Extinktionskoeffizienten sind größer (Tabelle 6). Gleiche Ergebnisse wurden an Maleinsäure und Fumarsäure und an einer Reihe anderer Stoffe erhalten (26). (Auch die Azobenzole fügen sich hier ein (28). Die Ultraviolettabsorption eignet sich also zur Bestimmung der geometrischen Isomerie.

III. Die C=O-Gruppe.

1. Ketone. Ein gesättigtes Keton besitzt zwischen 180 und 300 $m\mu$ zwei Maxima. Das langwellige Maximum mit sehr kleiner Extinktion, z. B. des Acetons, liegt in Hexan bei 279 $m\mu$ mit $\epsilon = 14,8$, das kurzwellige etwa

bei 187 $m\mu$ mit $\epsilon = 920$ (mit einer Vorbande bei 195 $m\mu$, $\epsilon = 400$) (29), (30). Wir wollen uns hier zunächst nur mit dem ersten, langwelligen Maximum beschäftigen, da es leichter zu messen ist und hierüber viele Untersuchungen vorliegen. Die Substitutionsregelmäßigkeiten sind besonders gut an den Ketonen studiert worden, vor allem von Henri (19), Rice (31) und K. L. Wolf (32). Wir finden dieselben Gesetze, die für die einfachen Äthylene gelten, die C=O-Gruppe verhält sich also ganz ähnlich wie der Äthylenchromophor. Eine Übersicht bietet Tabelle 7. Man sieht daraus, daß jede Substitution des Acetons das Maximum nach längeren Wellen verschiebt und ϵ erhöht. Besonders groß wird der Effekt, wenn neben der C=O-Gruppe die Kette verzweigt ist. Ähnlich wirksam wie eine Verzweigung dürfte auch ein gesättigter Ring sein. Substitutionen am β -C-Atom haben nur noch einen schwachen Einfluß. Verlängerung der Seitenkette und Änderungen in großer Entfernung machen sich kaum mehr im Spektrum bemerkbar.

Liegt die Ketogruppe in einem Ring, so ist die Absorption besonders weit nach Rot verschoben (33). Auffallend ist das langwellige Maximum des Cyclopentanons. Man kann mit diesen cyclischen Ketonen formal die alicyclischen Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung vergleichen, wenn man anstatt der C=O-Gruppe die C=CH₂-Gruppe einführt. Es ist allerdings fraglich, ob man auch hier eine bedeutende Verschiebung der Äthylenbande nach längeren Wellen erwarten darf, wenn die C=CH₂-Gruppe nicht substituiert ist. Die Prüfung dieser Frage ist an einfachen Stoffen wie Methylen-cyclohexan nicht möglich, da keine Messungen vorliegen. Die Absorptionen komplizierterer Stoffe, bei denen die beiden H-Atome der C=CH₂-Gruppe substituiert sind, z. B. des Stoffes (10) der Tabelle 3, deuten darauf hin, daß sich der Äthylenchromophor tatsächlich sehr ähnlich wie der C=O-Chromophor verhält (Tabelle 7).

An den Ketonen ist von Rice, Scheibe und K. L. Wolf der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Absorption unter-

Tabelle 7. Langwellige Absorptionen von gesättigten Ketonen in Hexan (Heptan) (32), (34).

	λ_{max}	ϵ		λ_{max}	ϵ
1.	278,9	14,4	6.	284,5	—
2.	279,7	17,0	7.	286,8	13,6
3.	281,4	17,7	8.	206,2	19,5
4.	281,4	19,9	9.	283,5	—
5.	280	17,7			
10.	(33) 289	14,8	13.	(34) 295	19,5
11.	(33) 295	16,4	14.	(33) 295	22,5
12.	(33) 293	19,9			

sucht worden. Wir haben schon gesehen, daß das Spektrum auch bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen sich in verschiedenen Lösungsmitteln in Gestalt, Lage des Maximums und Extinktion verändern kann. Es ist aber dort schwer, allgemeingültige Regelmäßigkeiten festzustellen, die Wirkung ist meist sehr klein und nicht immer ganz gleichartig. Ganz anders verhalten sich die Ketone. Hier wird die langwellige Bande durch Lösungsmittel mit zunehmendem Dipolcharakter stets nach Ultraviolett verschoben. Diese Tatsache ist dazu geeignet, die C=O-Gruppe zu erkennen und von einer anderen Absorptionsbande zu unterscheiden.

Tabelle 7a. Einfluß von Lösungsmitteln auf das langwellige Absorptionsband von Aceton (35).

Lösungsmittel	Hexan	Chloroform	Alkohol	Methanol	Wasser
Lage des Maximums in m μ	279	277	272	270	264,5
Extinktionskoeffizient ϵ	14,8	17	15,2	15,5	17,4

Wenn in ein Keton noch andere ungesättigte Gruppen eingebaut werden, so wird das Spektrum verändert. Es gelten hier die allgemeinen Gesetze, von denen schon bei der Besprechung der Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen wiederholt die Rede war:

1. Liegen die Chromophore so weit voneinander entfernt, daß keine direkte Beeinflussung stattfindet und keine Konjugation eintreten kann, so wird der Charakter des Spektrums und die Lage des Maximums wenig verändert; die Extinktionen addieren sich. Handelt es sich um verschiedene Chromophore mit verschiedenen Spektren, so ist die resultierende Absorption nahezu durch Addition der Einzelabsorptionen darstellbar. Verbindungen mit Doppelbindungen, die mindestens durch eine CH₂-Gruppe voneinander getrennt sind, gehorchen diesem Gesetz. Das gleiche gilt für die C=O- und C=C-Gruppe, wenn eine CH₂-Gruppe dazwischensteht. Bei zwei C=O-Gruppen oder einer CO- und einer COOH-Gruppe müssen mindestens 2 CH₂-Gruppen dazwischenliegen, da hier Enolisierung eintreten kann.

2. Konjugierte Systeme besitzen neue, besondere Absorptionsspektren. Die Maxima sind gegenüber der ersten Gruppe ins Langwellige verschoben, die Extinktionen können stark erhöht sein. Jede neu hinzutretende Konjugation verschiebt das Maximum um einen gewissen Betrag und erhöht die Extinktion gesetzmäßig. Bei vielfacher Konjugation tritt Aufspaltung in Teilbande ein.

In Tabelle 8 sind einige Beispiele für die Kombination mehrerer C=O-Gruppen gegeben. (Das Lösungsmittel ist bei den einer Arbeit von Henri entnommenen Verbindungen nicht angeführt.) Aus den Absorptionen enolisierbarer 1,3-Diketone kann der Enolgehalt annähernd bestimmt werden (36).

Tabelle 8.

		Lage des Maximums	Extinktion
OH ₂ -CO-OH ₂	(19)	270,6	15,8
OH ₂ -CO-CH ₂ -CH ₂ -CO-OH ₂	(19)	270,8	—
OH ₂ -CO-CO-OH ₂	(19)	266,2	28
OH ₂ -CO-OH ₂ -CO-OH ₂ (in Hexan)	(36)	268,8	12100
OH ₂ -CO-CH ₂ -CO-OH ₂ (in Wasser)	(36)	277	1900

Am besten untersucht sind die Verhältnisse bei ungesättigten Ketonen. Liegt die Doppelbindung in β,γ -Stellung oder noch weiter von der Carbonylgruppe entfernt, so absorbiert die Verbindung ähnlich wie ein gesättigtes Keton. Rückt aber die Äthylengruppe nach α,β , so werden die Absorptionsbanden zum Sichtbaren ver-

schoben: Wir finden jetzt ein neues Band zwischen 220 und 250 m μ von hoher Extinktion; das langwellige niedere Maximum liegt weit nach Rot gerückt. Die Zuordnung dieser Absorptionen zu den einzelnen Farbträgern hat Scheibe versucht (35), indem er den Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf das Spektrum untersucht hat. Wir haben oben gesehen, daß Lösungsmittel mit steigendem Dipolcharakter im Aceton das langwellige Maximum in immer größerem Maße zum Kurzwelligen verschieben. Dasselbe beobachtet man bei dem langwelligen niedrigen Maximum eines α,β -ungesättigten Ketons z. B. des Mesityloxyds. Das hohe kurzwellige Band wird aber durch die gleichen Lösungsmittel nach längeren Wellen verschoben. Es verhält sich ähnlich wie bei Derivaten des Äthylens. Scheibe nimmt deshalb an, daß das niedere Band des Mesityloxyds bei 327 m μ der Ketogruppe, das hohe kurzwellige bei 229,5 m μ der Äthylengruppe zuzuordnen sei. Ley vertritt die Ansicht, daß die Zuordnung schwierig sei und man für die hohe Absorption den ganzen Chromophor verantwortlich machen müsse.

Tabelle 9. Einfluß von Lösungsmitteln auf die Absorptionsbanden von Mesityloxyd (35).

Lösungsmittel	Hexan	Äther	Alkohol	Methanol	Wasser
Langwelliges Band (Ketonband)	327	326	318	315	312
Extinktionskoeffizient	39,9	39,9	87	55	98
Kurzwelliges Band (Äthylenband)	229,5	230	237	238	244,5
Extinktionskoeffizient	12600	12600	12600	10700	10000

In der Literatur, in der von Messungen an α,β -ungesättigten Ketonen berichtet wird, sind vielfach nicht die beiden Absorptionsbänder angegeben. Tatsächlich genügt es auch, zur Charakterisierung solcher Stoffe meist nur ein einziges Band, am besten das kurzwellige zu messen; man kann dann sofort an der außerordentlich hohen Absorption zwischen 220 und 250 m μ erkennen, ob das vorliegende Keton α,β -ungesättigt ist oder nicht. Zur weiteren Kennzeichnung kann man noch den Einfluß eines Lösungsmittels untersuchen. Oder man bereitet sich ein Semicarbazon; diese absorbieren erfahrungsgemäß etwa 20–30 m μ langwelliger als die zugrunde liegenden α,β -ungesättigten Ketone. Wenn die Absorption des Semicarbazons an derselben Stelle wie beim Keton liegt, kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß nicht die Anordnung C=C—C=O für das Spektrum verantwortlich ist.

Für eine Anzahl von ungesättigten Ketonen sind die Absorptionen in Tabelle 10 angegeben. Wir können daran in gleicher Weise wie früher bei den Äthylenchromophoren den Einfluß der Konstitution auf das Spektrum untersuchen.

Aus Tabelle 10 kann man erkennen, daß auch bei den α,β -ungesättigten Ketonen ähnliche Gesetzmäßigkeiten bei Substitutionen gelten, wie sie bei den Verbindungen mit Doppelbindungen oder den gesättigten Ketonen vorliegen. So verschiebt eine Verzweigung der Kette am Ende des konjugierten Systems das Maximum nach langen Wellen (Stoff 4 und 5). Ersatz von zwei Methylgruppen an der Verzweigungsstelle durch einen gesättigten Ring ruft noch einen weiteren Effekt im gleichen Sinne hervor (5 und 6). Besonders auffallend ist, daß eine symmetrische Anordnung der Doppelbindungen keine so große Verschiebung ins Langwellige verursacht wie eine unsymmetrische: Das Phoron (Stoff 11) absorbiert kurzwelliger als Stoff 8, obwohl man durch die beiderseitige Verzweigung am Ende der Kette beim Phoron eine zusätzliche Verschiebung nach Rot erwarten sollte. Weitere Beispiele hierüber fehlen für einfache Substanzen. Die ungesättigten Ketone, die die Carbonylgruppe im Ring tragen, absorbieren erwartungs-

gemäß langwelliger. Am weitesten gegen das Sichtbare liegen die Maxima der Stoffe mit der C=O-Gruppe im Ring und mit semicyclischen Doppelbindungen (16—19).

Wie schon erwähnt, absorbieren die Semicarbazone α,β -ungesättigter Ketone langwelliger. Die Verschiebung beträgt meist 10—30 μ , die Extinktionen sind etwas erhöht.

2. Aldehyde.

Das Spektrum der Aldehydgruppe ist dem der Keto-Gruppe sehr ähnlich, die selektive Absorption liegt zwischen 270 und 300 μ ; daneben liegt ein kurzwelliges höheres Maximum zwischen 210 und 230 μ . Es sieht so aus, als ob die Banden der Keto-Gruppe beim Übergang zur Aldehydgruppe etwas gegen Rot verschoben sind (Tabelle 12). K. L. Wolf (39) hat gefunden, daß sich in alkoholischen Lösungen die Spektren durch Acetalbildung merklich ändern und die Extinktionen absinken. Man kann so die Acetalbildung verfolgen.

Die ungesättigten Aldehyde verhalten sich genau wie die ungesättigten Ketone; auch hier kann ein α,β -ungesättigter Aldehyd sofort am Spektrum erkannt werden. Die Maxima liegen etwas langwelliger. (Tabelle 11, s. Seite 552).

IV. Die Carboxylgruppe.

Der Ersatz eines Alkylrestes oder eines Wasserstoffatoms an der Carbonylgruppe durch den Hydroxylrest ändert das Spektrum wesentlich. Die langwellige Absorption der Ketone und Aldehyde zwischen 270 und 280 μ verschwindet, eine gesättigte Carbonsäure absorbiert erst zwischen 200 und 210 μ . Nach Ley (41) ist die Absorption der Carboxylgruppe der der Carbonylgruppe nahe verwandt, nur ist sie bei der Carboxylgruppe stark ins Kurzwellige verschoben. Demnach ist im kurzwelligen Ultraviolett (Schumann-Gebiet) hier noch eine zweite

hohe Absorptionsbande zu erwarten, welche der kurzwelligen hohen Absorption der Aldehyde und Ketone um 180—190 μ entspricht. Sie ist aber wegen der Eigenabsorption der Lösungsmittel nicht ausmeßbar und kommt

Tabelle 10. Ungesättigte Ketone.

			Lösungsmittel	Kurzwelliges Band	ϵ	Langwelliges Band	ϵ
1.	<chem>OH2-CO-OH2</chem>	(29) (35) (19)	Hexan Methanol —	187 — —	920 — —	279 270 270,6	14,8 15,5 15,8
2.	<chem>OH2-CO-OH2-OH2-OH=CH2</chem>	(19)	—	—	—	277,8	28
3.	<chem>CH2-CO-CH2-CH2-CH=C(CH3)2</chem>	(19)	—	—	—	278,5	56,4
4.	<chem>OH2-CO-OH=OH-OH2</chem>	(9)	Hexan Alkohol	215 220	10000 10400	— —	— —
5.	<chem>OH2-CO-CH=C(OH)2</chem>	(35)	Hexan Alkohol	229,5 237	12600 12600	— 813,5	— 72,5
6.	<chem>OH2-CO-OH=C(OH)2</chem>	(37)	Äther Alkohol	236 242	12000 10700	— —	— —
7.	<chem>OH2-CO-O=C(OH)2</chem>	(37)	Alkohol	234	81300	—	—
8.	<chem>OH2-CO-CH=OH-CH=OH-OH2</chem>	(9)	Hexan Alkohol	264 271	20900 22600	— —	— —
9.	<chem>OH2-CO-CH=OH-CH=O</chem> Pseudojonon	(9)	Hexan	282	21700	—	—
10.	<chem>OH2-CO-CH=OH-C(OH)2</chem> β -Jonon	(38)	—	295	—	—	—
11.	<chem>OH2-CO-CH=OH-C(OH)2</chem> Pseudojonon	(35)	Hexan Alkohol —	259 265,5 —	23500 22900 —	374,7 364,8 259,2	81 120 117
12.	<chem>O=C1CCCCC1</chem>	(33)	Hexan	—	—	289	14,8
13.	<chem>O=C1C=CC(C)CC1</chem> Crypton	(34)	Hexan Alkohol	220,1 226,3	16600 12600	321,6 314,0	23 36,3
14.	<chem>O=C1C=CC(C)CC1</chem> Piper-ton	(34)	Hexan Alkohol	225,3 235,3	17800 15850	393 319	34,6 54,6
15.	<chem>O=C1C=CC(C)CC1</chem> Carvon	(34)	Hexan Alkohol	229,5 235,3	19000 18600	331,8 317,5	86,3 41,7
16.	<chem>O=C1C=CC(C)CC1</chem> Pulegon	(34)	Alkohol	245	5140	324	40
17.	<chem>O=C1C=CC(C)CC1</chem>	(15)	Äther Alkohol	297 306	25300 24500	— —	— —
18.	<chem>O=C1C=CC(C)CC1</chem>	(15)	Äther	300	27300	—	—
19.	<chem>O=C1C=CC(C)CC1</chem>	(15)	Äther	236 u. 342	83600 90800	— —	— —

für praktische Zwecke kaum in Frage. Eine größere Zahl homologer Säuren ist nicht untersucht. Die Kurven von Essigsäure, Buttersäure und Palmitinsäure sind sehr ähnlich, wir dürfen bei den Substitutionen dieselben Gesetz-

Tabelle 11. Ungesättigte Aldehyde.

		Lösungs- mittel	Maxima in m μ	Extinktions- koeffizienten
1.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	(6) Hexan	unter 208 335	über 13000 11,6
2.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	(9) Hexan Alkohol	205 329 218 320	16100 18,4 15600 19,5
3.		(9) Hexan	232	11300
4.		(34) Alkohol	228,5 312,5	18000 41,6
5.		(40) —	245	19050
6.		(15) Äther	232	17400
7.		(15) Äther	234	17100
8.		(15) Äther	235	15000
9.	$\text{CH}_2=\text{OH}-\text{CH}=\text{OH}-\text{CH}=\text{CHO}$	(9) Hexan Alkohol	262 270	27400 26500
10.		(40) —	300	20950
11.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	(9) Hexan Alkohol	306 314	36500 37000

mäßigkeiten erwarten, die für alle bisher behandelten Derivate mit einfachen Chromophoren gelten. Die kurzwelligen Absorptionen erschweren die Messungen, geringe Verunreinigungen können die Ergebnisse verfälschen. Der Lösungsmiteleinfluß auf die Lage des Maximums ist umgekehrt wie bei den gesättigten Ketonen, d. h. die Absorption in Hexan, die man allgemein als die normale ansehen kann, liegt hier bei kürzeren Wellen. Lösungsmittel mit steigendem Dipolcharakter verschieben nach Rot.

Gerade umgekehrt wie die Säuren, also gleichsinnig wie die Ketone, verhalten sich die Carbonsäureester

Tabelle 12. Gesättigte Aldehyde, Säuren und Derivate.

		Lösungs- mittel	Maximum in m μ	Extinktions- koeffizient
1.	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	(32) (19) Hexan —	278,9 270,6	14,4 15,8
2.	CH_3-CHO	(19) —	277,5	6,2
3.	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$	(41) (19) Heptan —	290 282,5	17,8 13
4.		(34) Hexan Alkohol	250,5 287,5 256,5 287,5	66 22 72,5 20
5.	HCOOH	(41) Wasser	206,5	52,5
6.	CH_3COOH	(41) Hexan Alkohol	198 204	63 44,5
7.	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	(41) Wasser	206,5	74
8.	$\text{OH}_2-(\text{OH})_{14}-\text{COOH}$	(41) Alkohol	210	46
9.		(41) Wasser	204	60
10.		(41) Hexan	235	53
11.		(41) (homogen)	217	56

gegen Lösungsmittel, die sonst im Spektrum den Säuren sehr ähnlich sind.

Die Absorptionen der Salze sind infolge Ionisation stark verändert. Die Maxima liegen sehr weit im Ultraviolett, die Spektren von Homologen sind ähnlich (Tabelle 12).

Das spektrale Verhalten der ungesättigten Säuren ist grundsätzlich dem der ungesättigten Ketone und Aldehyde ähnlich. Auch hier wieder zeigen nur die α,β -ungesättigten Säuren neue charakteristische Banden, sie können sofort von den Säuren, die keine Konjugation besitzen, unterschieden werden. Sehr wichtig und interessant ist der Einfluß von Lösungsmitteln. Bei den ungesättigten Ketonen haben wir gesehen, daß Lösungsmittel mit steigendem Dipolcharakter das langwellige Band nach Ultraviolett und das kurzwellige Band nach Rot verschieben. Bei den ungesättigten Säuren ist dies gerade umgekehrt. Wie

schon erwähnt, wird bei den gesättigten Säuren das „langwellige“, bei 200—210 m μ liegende Maximum nach Rot verschoben. Das „kurzwellige“ Band liegt im Schumann-Gebiet und kann dort nicht untersucht werden. Aber bei den α,β -ungesättigten Säuren ist das ganze Spektrum weiter gegen das Sichtbare gerückt. Die scharfe Trennung in zwei Bänder, wie bei den Carbonylverbindungen, ist allerdings nicht so klar, doch können wir mit Sicherheit die hohe Absorption über 205 m μ jetzt mit der hohen kurzwelligen Absorption der Ketone vergleichen; hier liegt also das „kurzwellige“ Maximum, es wird beim Übergang von Hexan zu Alkohol als Lösungsmittel nach kurzen Wellen verschoben. Die Anwendung dieser Regeln kann für die Unterscheidung von chromophoren Systemen von Wichtigkeit sein. (Tabelle 13)

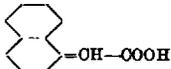
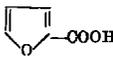
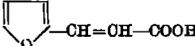
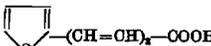
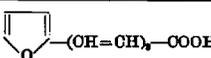
Die ungesättigten Dicarbonsäuren verhalten sich ähnlich wie die ungesättigten Carbonsäuren. Die zweite Carboxylgruppe ruft aber nur eine wesentlich geringere Verschiebung nach Rot hervor als eine konjugierte Doppelbindung, die Extinktion ist kaum erhöht. Man vergleiche die Muconsäure (Tabelle 14, 7) mit Stoff 4 und 5 der Tabelle 13.

Sehr viel schwieriger wird die Deutung der Spektren, wenn außer Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff noch andere Atome im Molekül vorkommen. Die Absorptionen stickstoffhaltiger Verbindungen sind meist außerordentlich

Tabelle 14. Dicarbonsäuren.

		Lösungs- mittel	Maximum in m μ	Extinktions- koeffizient
1.	$\text{OH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(9) Hexan	208	12 200
2.	$\text{OOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	(41) Wasser	207	104
3.	$\text{OOH}-\text{COOH}$	(41) Wasser	250	50
4.	$\text{OOH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(9) Alkohol	204	13 500
5.	$\text{OOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(9) Alkohol	205	13 900
6.	$\text{OOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(9) Alkohol	210	13 000
7.	$\text{OOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(9) Alkohol	265	25 200

Tabelle 13. Ungesättigte Carbonsäuren.

			Lösungs- mittel	Maximum in μ	Extinktions- koeffizient
1.	$\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(9)	Hexan Alkohol	206 204	12200 11500
2.		(15)	Äther	unter 225	12500 (bei 225 μ)
3.	$\text{OH}_2-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(9)	Hexan	248	22200
4.	$\text{OH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(9)	Hexan Alkohol	261 254	25200 24800
5.	$\text{OH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(9)	Hexan	260	26500
6.	$\text{OH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{OH}_2)-\text{COOH}$	(9)	Hexan Alkohol	266 259	23000 20000
7.	$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(9)	Hexan Alkohol	302 296	36500 36500
8.	$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{OH}_2)-\text{COOH}$	(9)	Hexan	296	32200
9.	$\text{OH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(9)	Hexan Alkohol	330 328	40200 48600
10.		(9)	Hexan	254	11700
11.		(9)	Hexan	306	21700
12.		(9)	Hexan	337	31300
13.		(9)	Hexan	357 u. 377	38200 38200

kompliziert. Man muß sehr vorsichtig sein, wenn man die Spektren zur Lösung von Fragen über die Konstitution verwenden will. Immerhin soll erwähnt sein, daß in vielen Fällen bei systematischer Untersuchung einzelner Systeme die Spektren von großem Nutzen sein können (42). So haben bei der Aufklärung fast aller Vitamine die Ultraviolettspektren sehr wertvolle Dienste geleistet. Den spektralen Unterschied zwischen Chroman und Cumarinringssystemen konnte z. B. *John* verwerten (43), um die Chromanstruktur des Vitamins E zu stützen. Auf die zahlreichen Arbeiten über diese Heteroatome enthaltenden Verbindungen kann hier nicht eingegangen werden.

D. Besondere Anwendungen auf Naturstoffe.

Für die Aufnahme von Ultraviolettspektren benötigt man nur außerordentlich kleine Mengen (unter 1 mg), die zudem nach der Messung vollständig wieder gewonnen werden können. Deshalb spielt diese Methode gerade bei den oft sehr schwer zugänglichen und biologisch wichtigen Naturstoffen eine ganz außerordentlich große Rolle. Hier sollen zwei Gebiete besonders erwähnt werden, bei denen die Ultraviolettspektroskopie zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel geworden ist.

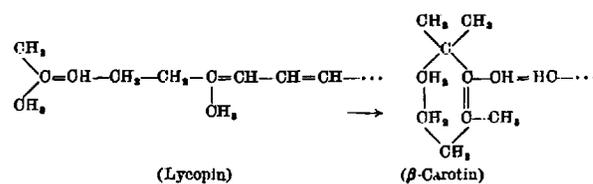
1. Polyene.

Die Polyenfarbstoffe zeigen sämtlich charakteristische Banden im Ultraviolett, die bei genügend großer Zahl von konjugierten Doppelbindungen in den sichtbaren Bereich verschoben sind. Durch die hervorragenden Arbeiten von *Kuhn* und *Karrer* ist hier besonders deutlich der Zusammenhang zwischen Konstitution und Absorption klargestellt. Es kann hier im einzelnen nicht darauf eingegangen werden. Die Absorptionen sind ausgezeichnet dazu geeignet, um die Zahl der konjugierten Doppelbindungen zu bestimmen und um die Polyene zu charakterisieren.

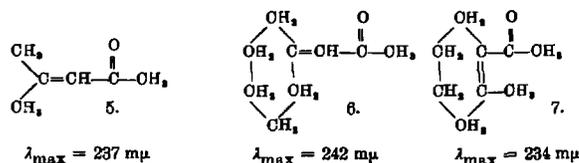
Das Gesetz, daß neu hinzukommende Doppelbindungen die Maxima nur dann nach Rot verschieben, wenn sie konjugiert sind, ist überall bestätigt. Für symmetrische Polyene hat *Kuhn* ferner folgende Farbgelbregeln aufgestellt (44):

1. Eine in Konjugation stehende Carboxyl-, Carbomethoxy- oder Carboäthoxygruppe ist äquivalent einer in Konjugation hinzukommenden Äthylenbindung. Eine konjugierte Carbonylgruppe (CHO oder $\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$) entspricht $\frac{4}{5}$ -Doppelbindung. Die Oxime absorbieren kurzwelliger, die Semicarbazone langwelliger als die Carbonylverbindungen.
2. Eine konjugierte Phenylgruppe entspricht $1\frac{1}{2}$ Doppelbindungen.
3. Eine an der Polyenkette haftende Methylgruppe ist $\frac{1}{4}$ Doppelbindungen äquivalent.
4. Für eine ringständige Doppelbindung ist nur $\frac{1}{2}$ aliphatische Doppelbindung in Rechnung zu ziehen.

Diese Gesetzmäßigkeiten stehen mit den bisherigen Ableitungen gut in Einklang. Überraschend ist nur, daß hier nach 4 die Ringbildung ins Kurzwellige verschiebt; so absorbiert z. B. Lycopin etwa 20 μ langwelliger als das β -Carotin, welches bei gleicher Zahl konjugierter Doppelbindungen zwei ringständige Äthylenbindungen besitzt. Dies muß mit dem besonderen Bau der Carotine zusammenhängen. Der Übergang an den beiden Enden ist jeweils folgendermaßen zu formulieren:



An einfachen Äthylenderivaten sind ähnliche Übergänge spektral nicht untersucht. Doch fällt bei einem Vergleich der Stoffe 5, 6 und 7 der Tabelle 10, die das System $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ enthalten, eine ähnliche Verschiebung auf.



Hier absorbiert ebenfalls Stoff 7, obwohl er eine ringständige Doppelbindung hat, kurzwelliger als Stoff 5, während das Maximum von Stoff 6 erwartungsgemäß wieder weiter nach Rot liegt.

Interessante Feststellungen hat *Karrer* (45) beim stufenweisen Abbau von Bixin gemacht. Er erhielt hier ausgehend vom labilen und stabilen Bixin in den ersten Stufen jeweils zwei isomere ungesättigte Aldehyde mit

der gleichen Zahl konjugierter Doppelbindungen, von denen der eine labil, der andere stabil ist. Die labile Verbindung kann in die stabile übergeführt werden. Karrer glaubt, daß cis-trans-Isomerie vorliegt und daß der stabilen Form die trans-Form zukommt. Nun absorbieren die stabilen Verbindungen stets 3—4 m μ langwelliger; dies steht ganz mit den Ableitungen über die Absorptionen cis-trans-isomerer Stoffe in Einklang, wonach die trans-Verbindungen bei längeren Wellen absorbieren.

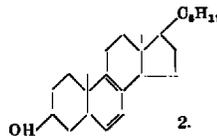
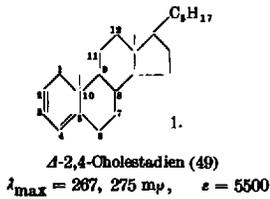
2. Sterine und Steroide.

Die Untersuchung von Absorptionsspektren auf diesem Gebiet wurde angeregt durch die Auffindung des Ergosterins als Provitamin und dessen photochemische Umwandlung durch ultraviolettes Licht zum antirachitischen Vitamin D₂, welche mit interessanten spektralen Änderungen verknüpft ist (46), (47). Seitdem ist eine große Zahl von Spektren aller möglichen Steroide gemessen worden (48). Hier soll nur auf einige besondere Typen eingegangen werden.

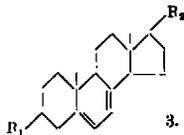
Charakteristische Absorptionen über 220 m μ treten erst auf, wenn konjugierte Doppelbindungen vorhanden sind. Cholesterin mit einer einfachen Äthylenbindung besitzt keine Bande über 220 m μ . Wenn zwei konjugierte Doppelbindungen im Sterinskelett vorkommen, so ist die Absorption sehr verschieden, je nachdem ob beide in einem Ring liegen oder auf zwei Ringe verteilt sind. Im ersten Fall liegen die Maxima wesentlich langwelliger zwischen 260 und 280 m μ , im zweiten Fall zwischen 235 und 250 m μ . Einige Beispiele (48) sind im folgenden gegeben (Tab. 15; man vergleiche damit Tab. 3, S. 547):

270 und 280 m μ . Die Hauptabsorption ist also 30—40 m μ langwelliger als bei einem einfachen aliphatischen Stoff mit zwei konjugierten Doppelbindungen in offener Kette; sie liegt ähnlich wie beim Cyclohexadien. Die Extinktion ist aber mehr als doppelt so hoch wie dort. Veränderungen in der Seitenkette oder im sterischen Bau beeinflussen ihren Wert etwas. Man muß hierbei allerdings berücksichtigen, daß die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten sehr von der Reinheit der Substanzen abhängig ist und daher die angegebenen Zahlen nicht immer ganz zuverlässig sind. Die wichtigsten Vertreter, die zu dieser Gruppe ungesättigter Sterine gehören, sind die Provitamine Ergosterin, 7-Dehydrocholesterin und einige andere; diese werden alle durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht über die Zwischenprodukte Lumisterin und Tachysterin in die D-Vitamine umgewandelt. Bei diesem Vorgang wird das Spektrum in eigenartiger Weise verändert. Hier interessiert vor allem das erste Bestrahlungsprodukt, das Lumisterin, weil es noch dieselbe Anordnung der konjugierten Doppelbindungen wie das Ergosterin hat und sich sterisch von ihm nur durch eine Konfigurationsänderung an dem dem chromophoren System benachbarten Kohlenstoffatom 10 unterscheidet (58). Das Lumisterin absorbiert ganz ähnlich wie Ergosterin, die Extinktionskoeffizienten sind aber zweifellos etwas niedriger. Wenn wir andere Umformungen am Ergosterin vornehmen, die OH-Gruppe durch die Acetylgruppe ersetzen oder ganz entfernen, die Seitenkette hydrieren oder teilweise bzw. vollständig abbauen, so bleibt die Hauptabsorption doch stets bei der gleichen Wellenlänge. Die Lage der Maxima wird also durch Änderungen, die das chromophore System selbst nicht angreifen, nicht verändert. Die Extinktionen werden aber sicher etwas beeinflußt. Durch ultraviolettes Licht werden alle diese Stoffe in gleicher Weise wie Ergosterin umgewandelt. Interessant ist, daß auch die Pyrovitamine, welche ebenso wie Ergosterin gebaut sind und sich nur sterisch an den Kohlenstoffatomen 9 und 10 von ihm unterscheiden, die gleiche Absorption besitzen. Sie werden aber durch ultraviolettes Licht in ganz anderer Weise als Ergosterin und die bisher behandelten Stoffe verändert: Ähnliche Produkte wie Tachysterin und Vitamin D werden nicht gebildet, das Spektrum wird sofort abgebaut, die konjugierten Doppelbindungen müssen also verschwinden. Man kann dies am einfachsten dadurch feststellen, daß man jeweils nach bestimmten Bestrahlungszeiten das Spektrum der Substanz aufnimmt. Die ergosterinähnliche Lichtabsorption allein liefert also noch keinen Hinweis auf den Verlauf des photochemischen Prozesses und die

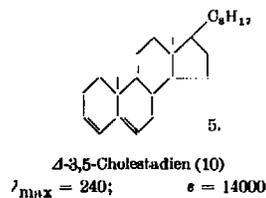
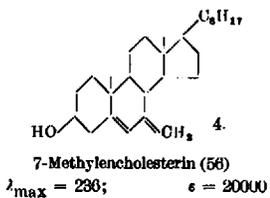
Tabelle 15.



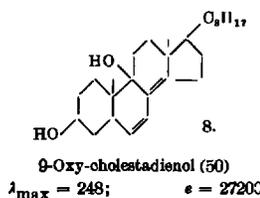
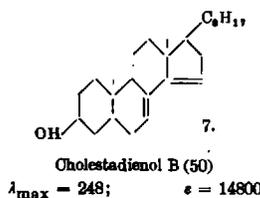
	$\lambda_{max} \text{ (m}\mu\text{)}$	ϵ
4,6,8-Cholestadienol (50)	270; 280	5 350
4,6,8-Koprostadienol	270; 280	4 700
R ₁ =OH R ₂ =C ₈ H ₁₇ , 7-Dehydrocholesterin (51)	270; 280	11 900
R ₁ =OH R ₂ =C ₈ H ₁₇ , Ergosterin (52)	270; 280	12 300
R ₁ =OH R ₂ =OH 4-5,7-Androstadiendiol(3,17) (53)	270; 280	9 950
R ₁ =OH R ₂ =C ₈ H ₁₇ , Lumisterin (54)	270; 280	10 000
R ₁ =OH R ₂ =C ₈ H ₁₇ , Pyrocalleiferol (47)	270; 280	11 100
R ₁ =H R ₂ =C ₈ H ₁₇ , Ergostatrien (55)	270; 280	10 000



R₁=OH R₂=C₈H₁₇, 7-Dehydrocholesterin (51)
 R₁=OH R₂=C₈H₁₇, Ergosterin (52)
 R₁=OH R₂=OH 4-5,7-Androstadiendiol(3,17) (53)
 R₁=OH R₂=C₈H₁₇, Lumisterin (54)
 R₁=OH R₂=C₈H₁₇, Pyrocalleiferol (47)
 R₁=H R₂=C₈H₁₇, Ergostatrien (55)



R = OH : 4,4,6-Cholestadienol (57)
 $\lambda_{max} = 238 \epsilon = 8300$
 R = H : 4-4,6-Cholestadien
 $\lambda_{max} = 238; \epsilon = 24000$



Die interessantesten Stoffe dieser Gruppe sind die, welche im Ring B die beiden konjugierten Doppelbindungen in der in der Figur 3 gezeigten Anordnung haben. Sie besitzen alle eine breite Absorptionsbande mit zwei Maxima bei

Möglichkeit zur Bildung antirachitisch wirksamer Stoffe. Werden die konjugierten Doppelbindungen im Ring B um eine Stelle verschoben, so erhalten wir die Verbindungen vom Typ 2. Auch diese absorbieren bei der gleichen

Wellenlänge wie Ergosterin, die Extinktion ist aber auf den halben Wert gesunken, sie besitzt wieder dieselbe Größenordnung wie beim Cyclohexadien. Die besonders hohen Extinktionskoeffizienten der Derivate des Typs 3 müssen mit der Anordnung der Doppelbindungen in Zusammenhang stehen. Verbindung 1, welche im Ring A zwei konjugierte Doppelbindungen hat, absorbiert ebenfalls ziemlich langwellig, bei 260 m μ .

Viel kurzwelliger liegen die Maxima der Stoffe, welche die zwei konjugierten Doppelbindungen in zwei verschiedenen Ringen haben; sie können sofort von den zuerst behandelten Verbindungen durch das Spektrum unterschieden werden. Stoff 4, der eine Methylengruppe am Kohlenstoffatom 7 trägt, absorbiert ebenfalls kurzwelliger als die oben behandelten Stoffe. Man sieht, daß eine semicyclische Doppelbindung, die an den Enden keine Substituenten trägt,

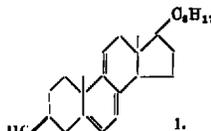
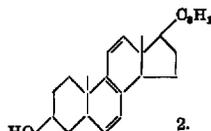
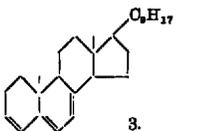
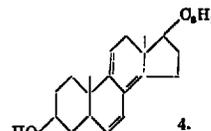
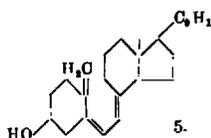
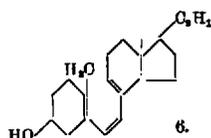
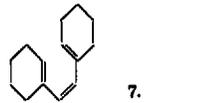
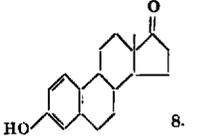
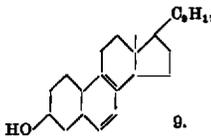
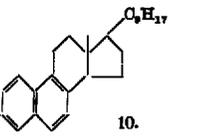
Doppelbindungen wie das Tachysterin hat, der aber an dem einen Ende des konjugierten Systems keine Methylengruppe trägt und dort daher nur einfach substituiert ist, absorbiert erwartungsgemäß etwas kurzwelliger, bei 269 m μ .

Liegen die drei konjugierten Doppelbindungen in einem Ring, so daß Aromatisierung eintritt, dann ist das Spektrum der Verbindungen ähnlich wie bei Benzolderivaten. Besonders auffallend ist dabei die Erniedrigung der Extinktionskoeffizienten.

Von den ungesättigten Ketonen ist eine große Zahl untersucht worden. Die Absorptionen einiger Stoffe sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Die α - β -ungesättigten Ketone absorbieren alle zwischen 230 und 250 m μ . Die Lage der Maxima und die Extinktionskoeffizienten sind von dem Bau der Verbindungen stark abhängig. Interessant ist der Vergleich von Stoff 5 der

Tabelle 16.

 1. 4-5,7,9-Cholestatrienol (59) $\lambda_{\max} = 320$; $\epsilon = 11000$	 2. 4-6,8,11-Cholestatrienol (60) $\lambda_{\max} = 325$	 3. Ergostatrien (61) $\lambda_{\max} = 316$; $\epsilon = 19000$	 4. Cholestatrien (6,8,9)ol (50) $\lambda_{\max} = 265$; $\epsilon = 6650$
 5. Vitamin D ₂ (46) $\lambda_{\max} = 265$; $\epsilon = 18200$	 6. Tachysterin ₂ (46) $\lambda_{\max} = 280$; $\epsilon = 25000$	 7. $\lambda_{\max} = 269$; $\epsilon = 22900$ (62)	
 8. Oestrone (10) $\lambda_{\max} = 382$; $\epsilon = 2300$	 9. Neo-ergosterin (10)* $\lambda_{\max} = 270$; $\epsilon = 500$ Epi-ergosterin (61) $\lambda_{\max} = 270$; $\epsilon = 500$	 10. Tetrahydro-ergosterin (63) $\lambda_{\max} = 248, 290$; $\epsilon = 6800, 5500$	

* Die in der Literatur angegebenen Werte sind meist zu hoch, da die Präparate fast immer durch Ergosterin verunreinigt sind, welches ein viel höheres ϵ besitzt.

keine Verschiebung nach Rot hervorruft; sie verhält sich also wie eine aliphatische Doppelbindung.

In Tabelle 16 sind die Absorptionen einiger Steroide mit dreifacher Konjugation wiedergegeben.

Vergleicht man diese Spektren mit der Absorption einer einfachen aliphatischen Verbindung mit drei konjugierten Doppelbindungen, z. B. dem Oktatrienol $\text{CH}_2=(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{CH}_2\text{OH}$ mit $\lambda_{\max} = 268 \text{ m}\mu$ und $\epsilon = 52100$, so fällt die langwellige Absorption der ringförmigen Steroide auf. Da jedesmal zwei Doppelbindungen in einem Ring liegen, haben wir es auch hier mit Derivaten des Cyclohexadiens zu tun, deren Maxima gegen Rot verschoben sind. Besonders interessant sind die Absorptionen der Bestrahlungsprodukte des Ergosterins, des Tachysterins und des Vitamins D. Bei diesen Verbindungen sind nicht mehr zwei konjugierte Doppelbindungen in einem Ring, daher liegen die Maxima auch wieder viel kurzwelliger. Das Vitamin, das an einem Ende des dreifach konjugierten Systems eine nicht substituierte semicyclische Methylengruppe trägt, absorbiert in derselben Gegend wie das Oktatrienol, bei 265 m μ , das Tachysterin etwas langwelliger, bei 280 m μ . Ein synthetischer Stoff 7, der dieselbe Anordnung der

Tabelle 17 mit Stoff 4 der Tabelle 15. Der Ersatz der CO-Gruppe durch die $\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppe ändert die Lage des Maximums nur wenig, die Extinktion wird aber stark erhöht.

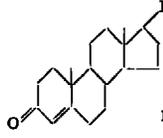
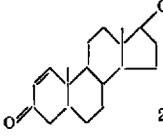
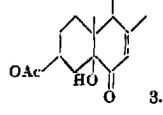
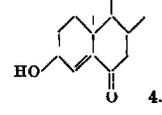
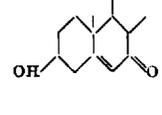
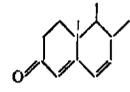
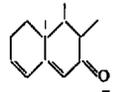
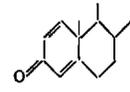
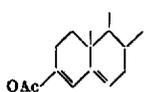
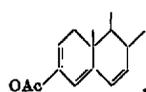
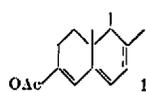
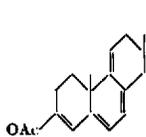
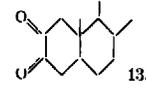
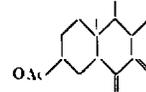
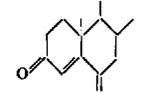
Die Enoläther ungesättigter Ketone absorbieren bei einer ähnlichen Wellenlänge wie die entsprechend gebauten ungesättigten Sterine. Man kann aus dem Spektrum Rückschlüsse über die Lage der Doppelbindungen bei den Enoläthern ziehen. Man vergleiche z. B. Stoff 9 der Tabelle 17 mit Stoff 5 der Tabelle 15, ferner Stoff 11 der Tabelle 17 mit Stoff 3 der Tabelle 16.

Die Extinktionen der α -Diketone sind im Vergleich zu aliphatischen Diketonen (Tabelle 8) außerordentlich hoch.

Wichtig zur Erkennung ungesättigter Ketone mit einfacher oder mehrfacher Konjugation zur Carbonylgruppe ist die Tatsache, daß deren Semicarbazone stets etwa 10–30 m μ langwelliger und mit etwas höherer Extinktion absorbieren.

Eine größere Zahl von bromierten Ketonen ist ebenfalls gemessen. Die Maxima werden durch die Einführung eines Bromatoms in der Nähe der Doppelbindung ein wenig nach Rot verschoben (77).

Tabelle 17.

		
1.	2.	
λ in m μ ϵ	λ in m μ ϵ	
R = C ₇ H ₁₅ Cholestenon (64) 240 15800 (in Chloroform)	Koprostenon (68) unter 230 5800 (in Äther)	
R = C ₉ H ₁₇ O Pregnen-in-on-ol (65) (in Äther) 240 17000	Δ -1-Androsten-ol-on (8) (67) (in Chloroform) 240 5200	
		
3.	4.	5.
3-Acetoxy-ergosta-7,10-dien-ol-(5) (68) (in Alkohol) $\lambda_{\max} = 252$ m μ ; $\epsilon = 13450$	6-Keto- Δ -4-Cholestan-ol (69) (in Alkohol) $\lambda_{\max} = 239$ m μ ; $\epsilon = 6300$	7-Keto- Δ -5-3-oxo-cholan-säure (70) $\lambda_{\max} = 235$; $\epsilon = 8900$
		
6.	7.	8.
Cholestadienon (71) (in Chloroform) $\lambda_{\max} = 282$; $\epsilon = 40000$	Androstadien-ol-on (72) (in Chloroform) $\lambda_{\max} = 280$; $\epsilon = 14900$	Cholestadien-(1,4)-on- (8) (66) (in Äther) $\lambda_{\max} = 294$; $\epsilon = 11300$
		
9.	10.	
Testosteron-diacetat (73) (in Chloroform) $\lambda_{\max} = 240$; $\epsilon = 7500$	Isocergosteron-enolacetat (74) (in Alkohol) $\lambda_{\max} = 304$; $\epsilon = 16600$	
Cholestenon-enolacetat (in Chloroform) $\lambda_{\max} = 240$; $\epsilon = 15000$		
		
11.	12.	
Irgostatrienon-enolacetat (74) (in Alkohol) $\lambda_{\max} = 310$; $\epsilon = 22400$	Dehydroergosteron-enolacetat (74) (in Alkohol) $\lambda_{\max} = 356$; $\epsilon = 26500$	
		
13.	14.	15.
Cholestan-2-3-dion (75) $\lambda_{\max} = 272$; $\epsilon = 5000$ (in Alkohol) $\lambda_{\max} = 268$; $\epsilon = 10400$ (in Äther)	Cholestanol-acetat-5-6-dion (69) $\lambda_{\max} = 274$; $\epsilon = 10700$ (in Alkohol)	Cholestan-(4)-dion(3-6)(76) $\lambda_{\max} = 252$; $\epsilon = 14400$

E. Allgemeine Anwendungsmöglichkeiten.

Die Ultraviolett-spektroskopie besitzt als Hilfsmittel für Konstitutionsermittlungen große Bedeutung. Daneben kann sie für analytische Zwecke, wie Auffindung bestimmter Substanzen, Feststellung des Reinheitsgrades, Nachweis von Verunreinigungen und anderem benutzt werden. Auf die besondere Bedeutung für die biologische Chemie wurde schon hingewiesen. Da die Meßmethodik nicht in den Reaktionsablauf eingreift, ist sie besonders geeignet zum Studium der Tautomerie oder reaktionskinetischer Versuche. Die Lösungsspektren können Aufschluß geben über den Zustand in Lösungen und Wechselwirkungen zwischen Molekülen.

Bei unreinen Substanzgemischen ist große Vorsicht bei der Deutung der Spektren geboten, da die Regel der Additivität der Absorptionen der einzelnen Komponenten durchaus nicht immer gilt. Das gleiche trifft für Analogieschlüsse zu bei Substanzen, die Stickstoff, Phosphor, Schwefel

oder andere Atome enthalten oder die andersartige Atomgruppierungen oder Ringsysteme besitzen.

Schrifttum.

(1) V. Henri, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2819 [1912], 46, 1804 [1913]. — (2) F. Weigert: Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927; G. Scheibe: Photographische Absorptionsspektrophotometrie, Abderhalden-Handbuch, Wien 1929; Chemische Spektralanalyse, Leipzig 1933. — (3) R. Pohl, Naturwiss. 15, 433 [1927]. — (4) G. Scheibe, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 586 [1925]; Z. physik. Chem., Abt. B 6, 247 [1929]. — (5) J. Stark, Jahrb. Radioaktivität 10, 139 [1913]. — (6) A. Lüthy, Z. physik. Chem. 107, 285 [1923]. — (7) G. Scheibe u. Pummerer, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2164 [1927]. — (8) H. Ley u. Dirking, ebenda 67, 1331 [1934]. — (9) A. Smakula, diese Ztschr. 47, 657 [1934], 48, 152 [1935]. — (10) H. Palluz, Diss. Göttingen, 1935. — (11) K. W. Hausser, Kuhn u. Mitarb., Z. physik. Chem. Abt. B 29, 363 [1935] u. f. — (12) v. Euler, Karrer u. Mitarb., Helv. chim. Acta 15, 502 [1932]. — (13) R. Kuhn, J. chem. Soc. London 1938, 607; Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 447 [1938]. — (14) Pestemer u. Willigut, Monatsch. Chem. 66, 119 [1935]. — (15) K. Dimroth u. Jonsson, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2658 [1938], 71, 1333 [1938]. — (16) G. Scheibe, ebenda 59, 1321 [1926]. — (17) Hantzsch, ebenda 45, 533 [1912]. — (18) Morton u. Mitarb., J. chem. Soc. London 1934, 911, 916; Conrad-Billroth, Z. physik. Chem. Abt. B 38, 133, 311 [1935]. — (19) V. Henri: Etudes de Photochimie, Paris 1919. — (20) K. L. Wolf u. Herold, Z. physik. Chem. Abt. B 18, 201 [1931], 21, 389 [1933]; Conrad-Billroth, ebenda 25, 139 [1933]. — (21) W. John, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 250, 11 [1937]. — (22) H. Conrad-Billroth, Z. physik. Chem. [B] 20, 227 [1933]. — (23) Hilmer u. Schorning, Z. physik. Chem. Abt. A 167, 407 [1933] 168, 82 [1934]. — (24) G. Scheibe, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2617 [1926]. — (25) H. Ley u. Dirking, ebenda 67, 1331 [1934]; Ley u. Rinke, ebenda 66, 771 [1933]. — (26) Smakula u. Wassermann, Z. physik. Chem. Abt. A 155, 353 [1931]. — (27) B. Arends, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1936 [1931]. — (28) Le Fèvre u. Vine, J. chem. Soc. London 1938, 431. — (29) H. Ley u. Arends, Z. physik. Chem. Abt. B 12, 132 [1931]. — (30) H. Mohler, Helv. chim. Acta 20, 289 [1937]. — (31) F. O. Rice, J. Amer. chem. Soc. 42, 727 [1920]. — (32) K. L. Wolf, Z. physik. Chem. Abt. B 2, 70 [1928]. — (33) H. Donie u. Volkert, Z. physik. Chem. Abt. B 8, 67 [1930]; Scheibe u. Grieneisen, ebenda 25, 52 [1934]. — (34) Cooke u. Macbeth, J. chem. Soc. London 1938, 1408. — (35) G. Scheibe, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 587 [1925]. — (36) P. Großmann, Z. physik. Chem. 109, 336 [1924]. — (37) K. Dimroth, unveröffentlicht. — (38) v. Euler u. Klufmann, Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B 10, Nr. 20, 1 [1932]; Chem. Ztrbl. 1932, I, 2970. — (39) W. Herold u. K. L. Wolf, Z. physik. Chem. Abt. B 12, 165 [1931]. — (40) R. Kuhn u. Winterstein, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 352 [1934]. — (41) H. Ley u. Arends, Z. physik. Chem. Abt. B 17, 177 [1932]. — (42) A. Smakula, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280, 231 [1934]. — (43) W. John, Naturwiss. 26, 449 [1938]. — (44) R. Kuhn u. Winterstein, Helv. chim. Acta 12, 899 [1929]; R. Kuhn u. Grundmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1323 [1937]. — (45) P. Karrer u. Solmassen, Helv. chim. Acta 20, 1396 [1937]. — (46) Lettré-Inhoffen: Über Sterine, Gallensäuren u. verwandte Naturstoffe, Stuttgart 1936. — (47) K. Dimroth, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1631 [1937]. — (48) Z. B. Windaus, Vortrag Paris 1938. — (49) W. Bergmann u. Mitarb., J. Org. Chem. 1, 576 [1936], 3, 166 [1938]. — (50) A. Windaus, Linsert u. Eckhardt, Liebigs Ann. Chem. 584, 23 [1938]; A. Windaus u. Zühlsdorff, ebenda 586, 204 [1938]. — (51) A. Windaus, Lettré u. Schenck, ebenda 520, 98 [1935]. — (52) A. Windaus u. Pohl, Naturwiss. 15, 433 [1927] u. a. — (53) K. Dimroth u. Paland, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 188 [1939]. — (54) A. Windaus, Dithmar u. Fernholz, Liebigs Ann. Chem. 498, 259 [1933]; K. Dimroth, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1631 [1937]. — (55) K. Dimroth u. Trautmann, ebenda 69, 669 [1936]. — (56) Bann, Heilbron u. Spring, J. chem. Soc. London 1932, 1274. — (57) E. Dane, Wang u. Schulte, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 245, 80 [1937]. — (58) A. Windaus u. K. Dimroth, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 376 [1937]. — (59) A. Windaus, Deppe u. Roosen-Runge, Liebigs Ann. Chem. 587, 1 [1939]. — (60) Zühlsdorff, Diss. Göttingen, 1939. — (61) A. Windaus u. Deppe, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 76 [1937]. — (62) N. Burkhardt u. Hindley, J. chem. Soc. London 1938, 987. — (63) Honigmann, Liebigs Ann. Chem. 511, 92 [1934]. — (64) W. Menschick, Page u. Bossert, ebenda 495, 225 [1932]. — (65) H. Inhoffen, Logemann, Hohlweg u. Serini, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1028 [1938]. — (66) H. Inhoffen u. Huang-Minlon, ebenda 71, 1723 [1938]. — (67) Butenandt u. Dannenberg, ebenda 71, 1682 [1938]. — (68) A. Burawoy, J. chem. Soc. London 1937, 408. — (69) Heilbron, Jones u. Spring, ebenda 1937, 802. — (70) Haslewood, ebenda 1938, 226. — (71) Siehe (57) u. F. Wetter u. K. Dimroth, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1665 [1937]. — (72) A. Butenandt, Hausmann u. Paland, ebenda 71, 1318 [1938]. — (73) U. Westphal, ebenda 70, 2128 [1937]. — (74) Heilbron u. Mitarb., J. chem. Soc. London 1938, 870. — (75) Stiller u. Rosenheim, ebenda 1938, 355; H. Inhoffen, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1695 [1937]. — (76) A. Butenandt u. Riegel, ebenda 69, 1163 [1936]. — (77) Z. B. Ružicka u. Mitarb., Helv. chim. Acta 19, 1147 [1936]. [A. 51.]