

und ließ die Mischung einige Tage stehen. Die Aufarbeitung war verschieden. Beispielsweise verdampfte man bei einem Versuch der zweiten Art, der mit 4 g Oxyd angestellt wurde, zunächst den größten Teil des Alkohols, gab zum Rückstand 3 g salzaures Hydroxylamin, erhitzte 3 Stdn. auf dem Wasserbade und leitete dann Wasserdampf durch. Beim Ansäuern der im Kolben verbliebenen Flüssigkeit fielen 2.7 g Benzophenon-Oxim aus. Das Destillat zog man mit Äther aus und rektifizierte dann das ölige Produkt. Bei der zweiten Destillation siedete etwa die Hälfte bei 151—153°/10 mm; der Rest ging bis 170° über. Um noch vorhandenes Benzophenon zu entfernen, erwärmte man das gesamte Öl in wäßrig-alkohol. Lösung mit salzaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin einige Stunden auf dem Wasserbade, behandelte erneut mit Wasserdampf und zog wiederum das Destillat mit Äther aus. Unter 11 mm Druck ging nunmehr bei 147—150° eine geringe Menge eines sauerstoff-haltigen Öles über, das kein Benzophenon mehr enthielt. Auf die weitere Untersuchung dieses Körpers mußte vorläufig verzichtet werden.

Marburg, Chemisches Institut.

### 103. H. Ley und H. Wingchen: Gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 5. Februar 1934.)

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag liefern zu der Frage der gegenseitigen Beeinflussung chromophorer Gruppen durch Messung der Absorptionsspektren entsprechender Verbindungen, wobei auch nach Möglichkeit das Ultraviolett unterhalb 200 m $\mu$  berücksichtigt ist. Es wurden in erster Linie der optische Einfluß der Carbonyl- und Phenylgruppe in Verbindung mit konjugierten und nicht-konjugierten Systemen untersucht, ferner der Einfluß der Äthylen- und Carboxylgruppe in ein- und zweibasischen ungesättigten und stereoisomeren Säuren. Anhangsweise wurde die Änderung der Absorptionsspektren bei Verbindungen mit zwei Chromophoren, der Phenyl- und Carboxylgruppe, gemessen, falls diese durch eine steigende Zahl indifferenter CH<sub>2</sub>-Gruppen getrennt sind.

Im Anschluß an Versuche, die einzelnen Banden bestimmten chromophoren Atomgruppen im Molekül der Ketone zuzuordnen, wurde auch der optische Effekt der Oximierung bei einigen einfach gebauten Carbonylverbindungen gemessen. In diesem Zusammenhange wurde auch das Absorptionspektrum des Knallnatriums untersucht.

#### 1. Absorptionsmessungen an einigen aromatischen und gemischten Ketonen.

Zur Untersuchung des gegenseitigen Einflusses zweier Chromophore, der Carbonyl- und Phenylgruppe, wurden folgende fünf Ketone bezüglich

<sup>1)</sup> Diese Arbeit bildet den wesentlichen Inhalt der bei der Philosophischen Fakultät in Münster am 24. Februar 1933 eingereichten Dissertation von H. Wingchen.

der Absorption verglichen, die z. T. schon durch frühere Untersuchungen bekannt war: 1) Phenyl-aceton,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , 2) Dibenzylketon,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , 3) Acetophenon,  $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , 4) Desoxy-benzoin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , 5) Benzophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

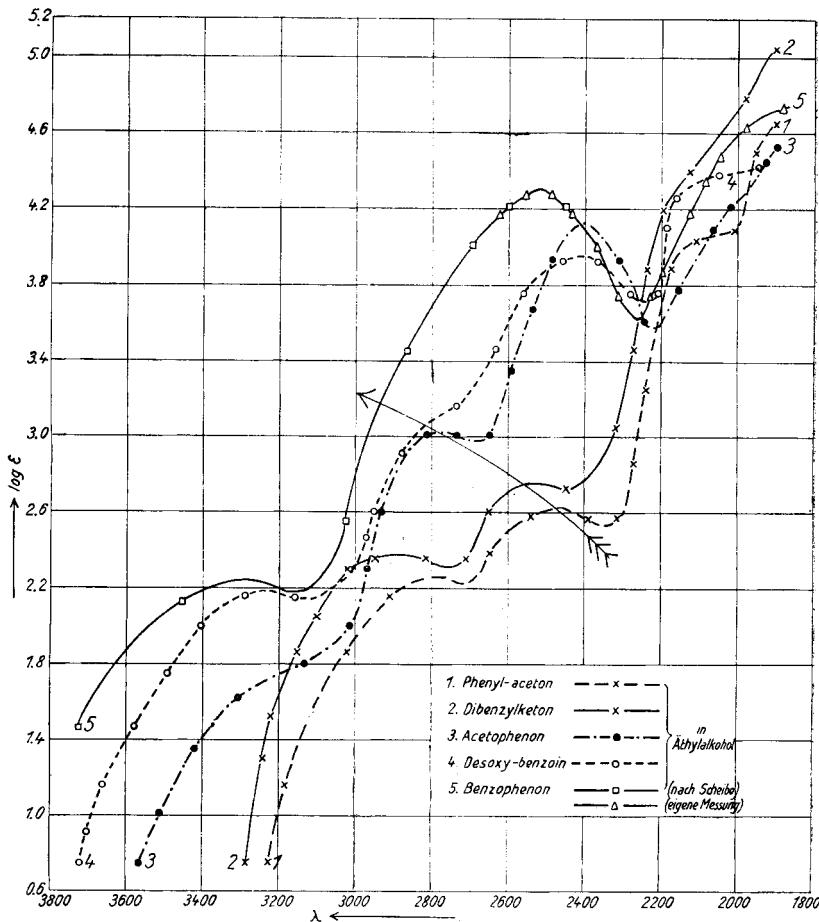


Fig. 1.

Jedes dieser Ketone zeigt 4 Stellen selektiver Absorption (s. Fig. 1), wobei betont werden muß, daß die kurzwelligen, in der Nähe von 1900–1800 Å.-E. liegenden Banden, nur andeutungsweise gefaßt werden konnten. In der Tabelle I sind die den einzelnen Banden zukommenden maximalen Wellenlängen  $\lambda_{\max}$ , sowie die zugehörigen Logarithmen der Molarextinktion  $\epsilon$  (entsprechend der bekannten Beziehung  $\log I_0/I = 10^{-\epsilon c d}$ ) verzeichnet.

Die Verbindungen 1, 2 und 4 wurden neu gemessen. Bei dem Dibenzylketon ergab sich im Gebiet von  $\lambda = 2600$  bis  $\lambda = 1800$  Å.-E. eine gewisse Unsicherheit, die sich durch die leicht eintretende photolytische Zersetzung erklärt (Näheres s. experimentellen Teil.)

Tabelle I.

Ketone	Band I $\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	Band II $\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	Band III $\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	Band IV $\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$
1. Phenyl-aceton .....	2.26	— 2800	2.62	— 2470	4.07	— 2100	4.7	— 1900 ca.
2. Dibenzylketon .....	2.38	— 2900	2.76	— 2530	ca. 4.35	— 2130	5.1	— 1880 ca.
3. Acetophenon .....	1.70	— 3200	3.02	— 2780	4.12	— 2400	4.3	— 1990 ca.
4. Desoxy-benzoin .....	2.19	— 3230	3.08	— 2800	3.95	— 2410	4.4	— 2050 ca.
5. Benzophenon .....	2.25	— 3300	verschmolzen		4.30	— 2520	4.7	— 1900 ca.

Lösungsmittel Äthylalkohol.

Die Messung des Acetophenons ergab eine befriedigende Übereinstimmung mit der Untersuchung von Scheibe<sup>2)</sup>; in Hexan-Lösung konnte Scheibe beim Acetophenon eine Auflösung der längerwelligen Benzol-Bande (d. h. Band II) in Teilbanden beobachten.

Benzophenon hat Scheibe<sup>2)</sup> im Gebiet von  $\lambda = 3800$  bis  $\lambda = 2300$  Å.-E. gemessen. Die eigenen Messungen begannen bei  $\lambda = 2800$  Å.-E. und erstreckten sich bis zu  $\lambda = 1880$  Å.-E. Während  $\log \epsilon_{\max}$  von Band III eine gute Übereinstimmung zeigt, weist der langwellige ansteigende Verlauf des Bandes eine geringe Verschiebung nach Ultraviolet auf. Das Band II ist bei Scheibe in Äthylalkohol mit Band III fast ganz verschmolzen, während es in Hexan-Lösung deutlich zu erkennen ist. Das Spektrum des Benzophenons zeigt von allen fünf genannten Ketonen den größten Absorptionsbereich und die stärkste Verschiebung der längerwelligen Banden nach Rot. Seine Absorptionskurve umschließt die Kurven der anderen Ketone fast vollkommen, was mit der direkten Verknüpfung der beiden Benzolkerne und der Carbonylgruppe zusammenhängt. Tritt irgend eine Änderung dieses im Ultraviolet stark chromophoren Systems auf, sei es durch Fortnahme eines Benzolkerns, sei es durch Einbau einer Methylengruppe, so erfolgen auffällige Veränderungen des absorptiometrischen Verhaltens.

Der Verlauf der Absorptionskurve des Desoxy-benzoins zeigt von allen untersuchten Ketonen die größte Analogie mit dem Benzophenon, von dem es sich nur durch eine einzige indifferente Methylengruppe unterscheidet.

Der genaue Vergleich der Kurven der 5 Ketone ergibt nun folgendes: Die Kurven des Phenyl-acetons und Dibenzylketons zeigen eine nähere Zusammengehörigkeit, was auch konstitutions-chemisch begründet ist, da in diesen Ketonen, im Gegensatz zu den drei anderen, keine Konjugation vorliegt, während in den Verbindungen 3—5 das konjugierte System  vorhanden ist.

Die optische Zusammengehörigkeit der Verbindungen 3—5 zeigt sich vor allem in der größeren Extinktion der Banden II und ihrer starken Rotverschiebung gegenüber dem Phenyl-aceton und Dibenzylketon. Die zunehmende Rotverschiebung und Extinktions-Erhöhung der Banden II wird in der Figur I durch den Pfeil angedeutet.

Band II und III des Acetophenons und Benzophenons sind nach Scheibe als Benzol-Bänder, entsprechend den Bandengruppen des Benzols bei 250 und 200 m $\mu$ , anzusehen, da diese Banden in fast allen bisher untersuchten

<sup>2)</sup> G. Scheibe, B. 59, 2617 [1926].

Benzol-Derivaten wiederkehren und beim Übergang von Hexan zu Äthylalkohol als Lösungsmittel nach Rot rücken.

Eine starke Stütze für diese Ansicht wird von ihm noch darin gefunden, daß das Band II beim Acetophenon in Hexan-Lösung, wie beim reinen Benzol, aufgelöst erscheint.

In diesem Zusammenhange ist aber zu erwähnen, daß von anderer Seite<sup>3)</sup> eine von der vorhergehenden abweichende Zuordnung der Banden des Aceto- und Benzophenons vorgenommen und Band III dieser Ketone als sog. K-Band einem konjugierten System zugeschrieben wird, und zwar insbesondere auf Grund des Lösungsmittel-Einflusses: Band III wird im Gegensatz zu Band I (sog. R-Band) durch Lösungsmittel mit steigender Polarität nach kurzen Wellen verschoben. Nun ist aber zu beachten, daß Bandenmaxima durch Lösungsmittel mit steigendem Dipol-Charakter nicht nur einsinnig verschoben werden. So ist bei der *trans*-Zimtsäure die maximale Wellenlänge des Bandes ( $279 \mu\mu$ ) in Äther zwar kleiner als in Hexan, beim Übergang zu Alkohol und Wasser verschiebt es sich aber wieder zu größeren Wellen<sup>4)</sup>. Auch das Carbonyl-Band der Essigsäure wird durch Lösungsmittel anscheinend nicht in dem nach dem Dipol-Charakter der Medien zu erwartenden Sinne verschoben<sup>5)</sup>. Es dürften somit manche der auf Grund von Lösungsmittel-Einflüssen erschlossenen Banden-Zuordnung mit gewissen Unsicherheiten behaftet sein.

Man könnte sich der obigen Zuordnung des Bandes III vom Acetophenon und Benzophenon zu konjugierten Systemen anschließen, falls sich ergeben sollte, daß die entsprechende Bande in einem nicht-konjugierten System, z. B. Dibenzylketon, einen dem Acetophenon entgegengesetzten Lösungsmittel-Einfluß aufweisen würde. Dahingehende Versuche ergaben aber infolge der nicht sehr deutlichen Ausbildung der Banden III kein eindeutiges Resultat<sup>6)</sup>.

Im Phenyl-aceton und Dibenzylketon ist das Band III gegenüber dem Band III der Ketone 3—5 stark nach kurzen Wellen verschoben ( $\lambda_{\text{max}} = 2100$  und  $2180 \text{ \AA.-E.}$ ), was mit der isolierten (nicht-konjugierten) Lage der Phenyl- und Carbonylgruppen zusammenhängt. Es scheint wichtig, darauf hinzuweisen, daß in den konjugierten Systemen nicht etwa neue Banden bzw. Bandengruppen auftauchen.

Beim Dibenzylketon tritt das Band IV besonders deutlich in Hexan-Lösung ( $\lambda_{\text{max}} 1890 \text{ \AA.-E. } \log \epsilon = 5.08$ ) auf. Bemerkenswert sind die hohen Extinktionswerte dieser wahrscheinlich dem Benzol-Kern zuzuordnenden Bänder; für Dibenzylketon in Hexan ist  $\epsilon > 100000$  (s. Fig. 3).

Eine besondere Diskussion ist bei den Banden I nötig, die man als Vorbanden bezeichnen könnte. Die Ketone 1 und 2 (s. Fig. 1) nehmen wieder eine gewisse Ausnahme-Stellung ein, da bei ihnen dieses Band am weitesten nach kurzen Wellen verschoben ist. Bei den Ketonen 4 und 5 haben wir etwa gleiche Extinktionen ( $\log \epsilon = 2.19$  und  $2.25$ ), entsprechend der Tatsache, daß beide Ketone 2 Phenylgruppen enthalten. Beim Acetophenon (Keton 3), mit nur einem Phenylkern, ist die Extinktion geringer

<sup>3)</sup> A. Burawoy, B. **63**, 3155 [1930].

<sup>4)</sup> A. Smakula u. A. Wassermann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **155**, 361 [1931].

<sup>5)</sup> H. Ley u. F. Hünecke, B. **59**, 514 [1926].

<sup>6)</sup> Die Versuche werden unter anderen Bedingungen fortgesetzt.

( $\log \epsilon$  etwa 1.7) und nicht wesentlich größer als die des Acetons ( $\log \epsilon = 1.2$ ). Für das Acetophenon wird dieses längstwellige Band bei 3200 Å.-E. von Scheibe<sup>7)</sup> dem Carbonyl zuerteilt, was zunächst auffällig ist, wenn man berücksichtigt, daß das langwellige Maximum des Acetons bei etwa  $\lambda = 2700$  Å.-E. liegt. Diese Zuordnung der langwelligen Bande des Acetons geschieht auf Grund der Lösungsmittel-Einflüsse. Scheibe hat insbesondere am Aceton<sup>7)</sup>, Mesityloxyd<sup>8)</sup> und Phoron<sup>8)</sup> beobachtet, daß die langwellige Bande in Lösungsmitteln mit steigendem Dipol-Charakter, z. B. in der Reihe Hexan, Äthylalkohol, Methylalkohol und Wasser, nach kurzen Wellen verschoben wurde. Die gleichen Einflüsse ergaben sich auch beim Acetophenon und Benzophenon, deren längstwelliges Band infolgedessen auch der Carbonylgruppe zugeschrieben würde. Die gleiche Zuordnung in bezug auf die Vorbanden der Ketone ergibt sich aus dem optischen Effekt der Oximierung, der im nächsten Abschnitt untersucht wird.

## 2. Messungen an Oximen.

Die optische Messung der Oxime sollte insbesondere dazu dienen, die genaue Charakterisierung des Carbonyl-Bandes der Ketone durchzuführen. Daß bei diesen das längstwellige Band zweifellos der Carbonylgruppe zuzuordnen ist, folgt auch deutlich aus dem absorptiometrischen Verhalten der Oxime.

Die ersten, die auf den großen Unterschied zwischen der Absorption der Carbonylverbindungen und ihrer Oxime hingewiesen haben, sind Baly und Stewart<sup>9)</sup>: das die sichtbare Absorption bewirkende Band des Diacetyl<sub>2</sub>,  $\text{CH}_3.\text{CO.CO.CH}_3$ , bei  $\lambda = 417 \text{ m}\mu$  ist im Dioxim,  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{:N.OH}).\text{C}(\text{:N.OH}).\text{CH}_3$ , völlig verschwunden. Letzteres absorbiert, den allerdings qualitativen Messungen nach der Grenzabsorptions-Methode zu folge, im Gebiet 330 bis 240  $\text{m}\mu$  kontinuierlich. Einfache Oxime sind von Gelbke<sup>10)</sup> gemessen, der diese Versuche auf Veranlassung von Stark angestellt hat; er wies nach, daß die bei 270  $\text{m}\mu$  in alkohol. Aceton-Lösung auftretende Selektiv-absorption im Oxim nicht mehr vorhanden ist.

Zu dem gleichen Resultat sind neuerdings Meisenheimer und Dorner<sup>11)</sup> gekommen, die für konstitutions-chemische Zwecke den optischen Effekt der Oximierung bei einer großen Zahl von Carbonylverbindungen photometrisch untersuchten. Wir hätten keine Veranlassung genommen, die Messungen an Oximen, die schon beim Erscheinen der Meisenheimerschen Arbeit völlig abgeschlossen vorlagen, zu publizieren, wenn nicht durch Ausdehnung der Messungen auf das kurzwellige Ultraviolett Beziehungen zwischen den freien Ketonen und ihren Oximen aufgefunden worden wären, die den früheren Beobachtungen entgangen sind<sup>12)</sup>.

Die einfachsten Verhältnisse weisen die Oxime des Acetons und Acetaldehyds auf, deren Absorptionskurven unter sich große Ähnlichkeit zeigen

<sup>7)</sup> G. Scheibe, B. **58**, 586 [1925].

<sup>8)</sup> G. Scheibe, Fritz May u. Helmuth Fischer, B. **57**, 1334 [1924].

<sup>9)</sup> E. C. C. Baly u. A. W. Stewart, Astrophysical Journ. **24**, 133 [1906].

<sup>10)</sup> M. Gelbke, Jahrb. Radioakt. **10**, 18 [1913].

<sup>11)</sup> J. Meisenheimer u. O. Dorner, A. **502**, 158 [1933].

<sup>12)</sup> Weitere Literatur über Spektren der Oxime s. in der Arbeit von Meisenheimer u. Dorner.

(s. Fig. 2). Acetoxim,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{:NOH})\text{CH}_3$ , besitzt ein Band bei etwa  $190 \mu\mu$  und  $\log \epsilon_{\text{max}} 3.70$ . Es ist möglich, daß das Maximum bei noch etwas kürzeren Wellen liegt, da die letzten Meßpunkte mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind.

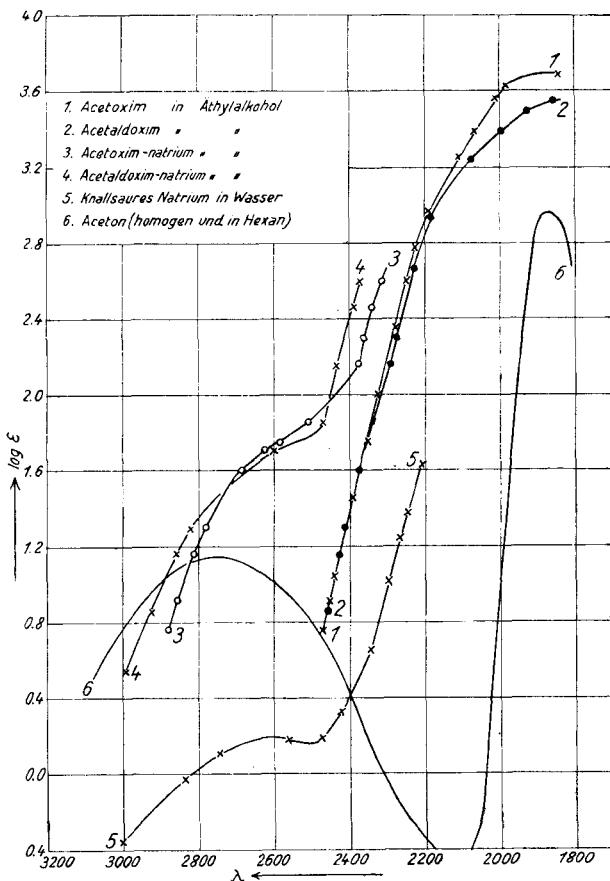


Fig. 2.

Nach neueren Messungen<sup>13)</sup> hat Aceton außer der seit langem bekannten langwelligeren Selektiv-absorption noch eine kurzwellige Bande, die in Hexan bei  $187 \mu\mu$  liegt und die sich in alkohol. Lösung schätzungsweise bei  $184 \mu\mu$  befinden wird ( $\log \epsilon$  etwa 3.0). Es ist sehr wahrscheinlich, daß die dem Acetoxim zukommende, von früheren Beobachtern nicht gefundene Bande dem kurzwelligeren Aceton-Band entspricht, obwohl dieses bei geringeren Extinktionswerten erscheint. Die Frage, ob man berechtigt ist, das kurzwellige Aceton-Band etwa Elektronen des Kohlenstoffs in der Gruppierung C:O zuzuordnen, soll an anderer Stelle erörtert werden.

<sup>13)</sup> H. Ley u. B. Arends, Ztschr. physikal. Chem. (B) **12**, 132 [1931].

Ähnliche Verhältnisse weist Acetaldoxim,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(:\text{N}.\text{OH})\cdot\text{H}$ , auf (s. Fig. 2). Auch hier ist wie beim Acetoxim keine Andeutung für die Existenz eines langwelligeren Bandes vorhanden.

Weiter wurde Mesityloxyd,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(:\text{O})\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , mit seinem  $\beta$ -Oxim,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(:\text{N}.\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , verglichen, wobei sich im wesentlichen ähnliche Effekte zeigten. Scheibes<sup>8)</sup> und Henri's<sup>14)</sup> Messungen am Mesityloxyd wurden unterhalb 2200 Å.-E. fortgesetzt; es konnte hier noch ein Minimum bei  $\lambda = 2000$  Å.-E. und  $\log \epsilon = 3.36$  (s. Fig. 3), sowie ein wiederanstiegender Ast der Kurve erhalten werden. Im  $\beta$ -Oxim des Mesityl oxyds ist das kurzwellige Band wenig geändert — die Messungen sind nicht streng vergleichbar, da das Oxim in Wasser, das Keton in Alkohol untersucht wurde —, während im langwelligeren Teil der Kurve wieder eine erhebliche Differenz gegenüber der freien Carbonylverbindung vorhanden ist: das Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 3150$  Å.-E. ist wieder verschwunden; ob

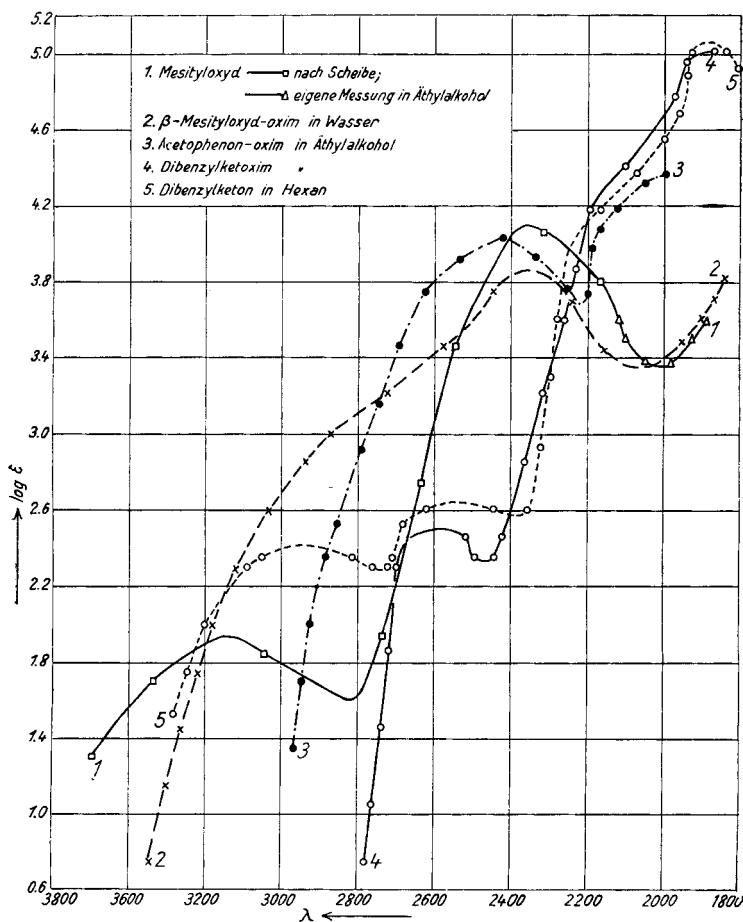


Fig. 3.

<sup>14)</sup> V. Henri, Photochimie, S. 149.

die Ausbuchtung der Kurve zwischen 3100 und 2600 Å.-E. als eine Band-Andeutung anzusehen ist, etwa durch die Nähewirkung der C:C-Gruppe verursacht, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden.

Die Überführung des  $\beta$ -Mesityloxyd-Oxims in das Chlorhydrat ruft keine wesentliche Änderung des Charakters der Kurve hervor. Der langwellige Teil ist nach Ultraviolett verschoben und absorbiert schwächer im Vergleich zur Kurve des Oxims. Die Kurven überschneiden sich; auf ihre Wiedergabe möge hier verzichtet werden.

Von den fünf oben genannten Ketonen wurden Acetophenon und Dibenzylketon in Form der Oxime optisch untersucht. Das Band III des Acetophenons<sup>11)</sup> bei  $\lambda = 2400$  Å.-E. und  $\log \epsilon = 4.1$  (s. Fig. 1) ist erhalten geblieben, es erscheint bei etwa  $\log \epsilon = 4.04$  und der gleichen Wellenlänge wieder. Wie die Figur 3 zeigt, ist aber eine starke Verbreiterung eingetreten, so daß wohl anzunehmen ist, daß das Benzol-Band des Acetophenons bei der Wellenlänge 2780 Å.-E. in dem breiten Bande des Oxims aufgegangen ist. Im kurzweligen Gebiet ist noch eine Band-Andeutung bei  $\lambda = 2000$  Å.-E. und großen Extinktionen vorhanden. Wichtig ist aber, daß die Bande des Acetophenons bei  $\lambda = 3200$  Å.-E., die der Carbonylgruppe zugeschrieben wurde, im Oxim, wie schon von Meisenheimer und Dorner<sup>11)</sup> gefunden wurde, völlig verschwunden ist.

Noch deutlicher sind die einzelnen Bänder (mit Ausnahme des langwelligen) beim Dibenzylketoxim zu erkennen (s. Fig. 3). Das kurzwellige Band des Ketons bei  $\log \epsilon = 4.35$  ist im Oxim deutlicher ausgebildet als beim freien Keton; es wurde bei  $\lambda = 2100$  Å.-E. und  $\log \epsilon = 4.4$  festgelegt. Das Band II des Ketons (s. Tab. I) bei  $\lambda = 2530$  Å.-E. und  $\log \epsilon = 2.76$  ist etwas nach langen Wellen verlagert ( $\lambda = 2570$  Å.-E.,  $\log \epsilon = 2.5$ ) aber unverkennbar, während das langwellige Keton-Band bei 2900 Å.-E. auch in diesem Oxim völlig verschwunden ist.

Im Acetophenon-Oxim und Dibenzylketoxim liegen wieder Repräsentanten zweier verschiedener Verbindungen vor; im ersteren ist ein konjugiertes, im letzteren ein nicht-konjugiertes System vorhanden. Da in Bezug auf das Verschwinden des langweligen Keton-Bandes kein Unterschied vorhanden ist, wird Analogen auch bei den Oximen anderer Ketone zutreffen.

Die grundlegende Änderung der Absorptionsspektren beim Übergang von den Ketonen und Aldehyden zu den Oximen wird wohl maßgeblich bestimmt durch die verschiedene Bindung des Sauerstoff-Atoms in den Gruppen C:O und C:N.OH.

Von Meisenheimer und Dorner ist auf den auffälligen Gegensatz zwischen den Absorptionskurven der Oxime und Imide, z. B. Benzophenon-oxim,  $(C_6H_5)_2C:N.OH$ , und Benzophenon-imid,  $(C_6H_5)_2C:NH$ , hingewiesen, von denen letzteres im Gegensatz zum Oxim das langwellige Carbonyl-Band deutlich erkennen läßt. Diese Beziehungen sind nicht weiter verwunderlich und werden wenigstens nach der rein formalen Seite hin durch folgende Betrachtung erklärt: Die Ähnlichkeit der Atomgruppierungen C:O und C:NH ist darin begründet, daß :O und :NH im Sinne des Grimmschen Hydrid-Verschiebungsgesetzes<sup>15)</sup> „ähnliche“ Atome bzw. Pseudoatome mit gleicher Anzahl der Außen-elektronen sind; damit ist aber auch ein ähnliches absorptiometrisches Verhalten der Gruppen C:O und C:NH

<sup>15)</sup> H. G. Grimm, Ztschr. Elektrochem. 31, 474 [1925].

im langwelligen Ultraviolet naheliegend. Im kurzweligen Gebiete wird noch die Eigen-absorption der NH-Gruppe zu berücksichtigen sein. Der Übergang :C:NH → C:N.OH bedeutet den Ersatz von Wasserstoff durch das Pseudohalogen OH. Durch die veränderte Zahl der Außen-elektronen im C:O und C:N.OH erscheint auch die Verschiedenheit der Absorption der Ketone und neutralen Oxime bis zu einem gewissen Grade verständlich.

### 3. Absorptions-Messungen an Oxim-Natriumsalzen.

Der optische Effekt der Salzbildung der Oxime<sup>16)</sup> wurde zunächst an den einfachsten Objekten, an Acetoxim und Acetaldoxim, studiert. Die Salzbildung ist von einer erheblichen Änderung der Absorption begleitet; es zeigte sich nämlich eine Annäherung an die Kurve des Ketons bzw. Aldehyds insofern, als sowohl bei niederen Extinktionen eine starke Rotverschiebung auftritt und auch das langwellige Carbonyl-Band wieder andeutungsweise zum Vorschein kommt (s. Fig. 2). Allerdings ist dieses beim Acetoxim-Natrium um etwa 100 Å.-E. nach Ultraviolet verschoben. Beide Kurven der untersuchten Natriumsalze,  $\text{CH}_3\text{C}(:\text{N}.\text{ONa})\cdot\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{C}(:\text{N}.\text{ONa}).\text{H}$  zeigen dieses flache Carbonyl-Band, dessen Lage aus der weiter unten folgenden Tabelle 2 zu ersehen ist.

Meisenheimer und Dorner haben in der schon erwähnten Arbeit Messungen an Kaliumsalzen von Oximen in 10-proz. Kalilauge vorgenommen, u. a. von Acetoxim. Da aus ihrer graphischen Wiedergabe des Acetoxim-Kaliums das Carbonyl-Band nicht zu ersehen ist, wurde unter den gleichen Versuchs-Bedingungen die Absorptionskurve bis zu  $\lambda = 2400 \text{ Å.-E.}$  und  $\log \epsilon = 2.7$  festgelegt. Es konnte auch hier, jedoch bei höherer Extinktion als bei den Natriumsalzen,  $\log \epsilon = 2.1$  und  $\lambda = 2600 \text{ Å.-E.}$  die Band-Andeutung erhalten werden.

Das überraschende Wieder-erscheinen der langwelligen Bande hängt wohl ohne Zweifel mit der Verstärkung der Polarität beim Übergang der schwachpolaren C:N.OH-Gruppe in die polare C:N.O'-Gruppe zusammen. Das Ion C:N.O' ist elektro-atomistisch möglicherweise der Gruppierung C:O vergleichbar, was im einzelnen allerdings noch nicht näher erklärt werden kann.

Absorption des Knallnatriums: Im Anschluß an die bisherigen Oxime und ihre Natriumsalze wurde auch das Natriumsalz der Knallsäure (C:N.OH) untersucht, die gewissermaßen als Anfangsglied in der Reihe der Oxime aufgefaßt werden kann. Die Untersuchung der freien Säure verbot sich aus naheliegenden Gründen.

Das Knallnatrium wurde durch Umsetzen mit Natrium-amalgam aus Knallquecksilber hergestellt. Da zur Konzentrations-Bestimmung die zur Umsetzung abgewogene Menge des Knallquecksilbers als Grundlage diente, kommt der Absorptionskurve kein vollständig quantitativer Charakter zu. Vom Knallnatrium wurden mehrere Lösungen in Wasser untersucht. Die einzelnen Ergebnisse wichen in der Lage des Bandes bezüglich der Wellenlänge nicht voneinander ab, jedoch konnten in der Extinktionshöhe Verschiedenheiten beobachtet werden. Zur Wiedergabe der Absorption wurde die Kurve gewählt, die experimentell dem Höchstma Genauigkeit entsprach (s. Fig. 2).

<sup>16)</sup> Näheres s. im experimentellen Teil.

Es ist nun wichtig, daß im Knallnatrium ebenfalls das langwellige Band bei geringen Extinktionswerten ermittelt wurde, ein Resultat, das als ein weiterer Beweis für die Oxim-Konstitution der Knallsäure im Sinne von Nef<sup>17)</sup> angesehen werden kann.

Wie die folgende Tabe le erkennen läßt, findet eine erhebliche Steigerung der Extinktionswerte vom Knallnatrium zum Acetaldoxim-Natrium statt, während die Wellenlänge des flachen Bandes sich nur sehr wenig ändert.

Tabelle 2.

Salze	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$
Knallsaures Natrium .....	0.19	2620
Acetoxim-Natrium + 10 % Natrium-		
äthylat .....	+1.76	2580
Acetaldoxim-Natrium .....	+1.69	2600

Aus den Absorptions-Verhältnissen des Salzes der Knallsäure dürften sich — wenn auch vorläufig mit gewisser Reserve — noch folgende Schlüsse ziehen lassen: Der Tatsache, daß dem Acetoxim-Natrium mit dem Absorptions-Maximum bei etwa 2600 Å.-E. (in Wasser) eine Carbonylverbindung  $(CH_3)_2CO$  mit einem Maximum bei 2645 Å.-E. in Wasser<sup>18)</sup> zu Grunde liegt, könnte man die Annahme in Parallele stellen, daß dem Knallnatrium eine Carbonylverbindung mit einem ebenfalls in der Nähe von 2600 Å.-E. liegenden Absorptionsband entsprechen müßte. Nun ist bekannt, daß Kohlenoxyd, die Carbonylverbindung der Knallsäure, erst bei sehr kurzen Wellen selektiv absorbiert<sup>19)</sup>, wahrscheinlich erst unterhalb 1500 Å.-E. Diese Diskrepanz weist vielleicht auf eine Elektronen-Isomerie beim Kohlenoxyd hin. Wegen der spektralen Ähnlichkeit zwischen CO und  $N_2$ <sup>20)</sup>, sowie auf Grund der Übereinstimmung in vielen physikalischen Eigenschaften<sup>21)</sup> hat man beiden Molekülen die gleiche Elektronen-Anordnung zugeschrieben. Das bedingt aber für Kohlenoxyd einen polaren Bau im Sinne folgender Oktett-Formel:  $\bar{C}^+ \ddot{O}^-$ , mit 3-wertigem Kohlenstoff und Sauerstoff. Nimmt man für das freie Kohlenoxyd diese symmetrische Formel an, so könnte sich die Knallsäure etwa von einer Form des Kohlenoxyds mit 2-wertigem Kohlenstoff ableiten. Eine Diskussion spezieller, hier möglicher Formeln soll an anderer Stelle erfolgen.

#### 4. Absorptions-Messungen an einigen ungesättigten, sowie stereoisomeren Säuren.

Bei den hier zu besprechenden Säuren handelt es sich um die gegenseitige optische Beeinflussung der Äthylen- und Carboxylgruppe.

Die Absorption der Äthylengruppe ist u. a. von Stark und Mitarbeitern<sup>22)</sup> qualitativ und von Lüthy<sup>23)</sup> quantitativ am Trimethyl-äthylen,  $(CH_3)_2C:CH.CH_3$ , untersucht; für dessen Dampf findet Stark eine Bande bei etwa

<sup>17)</sup> J. U. Nef, A. **280**, 303.

<sup>18)</sup> K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 69 [1929].

<sup>19)</sup> S. Leifson, Astrophysical Journ. **63**, 82 [1926].

<sup>20)</sup> R. T. Birge u. H. Sponer, Physical Rev. **28**, 259 [1926].

<sup>21)</sup> J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1543 [1919].

<sup>22)</sup> J. Stark, W. Steubing, C. J. Enklaar, P. Lipp, Jahrb. Radioakt. **10**, 139 [1913].      <sup>23)</sup> A. Lüthy, Ztschr. physikal. Chem. **107**, 285 [1923].

230–210 m $\mu$  und eine zweite, intensivere bei etwa 180 m $\mu$ . Lüthy hat in Hexan-Lösung eine breite Absorptionsbande bei niederen Extinktionen erhalten ( $\lambda_{\text{max}} = 234.5 \text{ m}\mu^{24}$ ),  $\log \epsilon = -1.2$ ; die kurzwellige Bande ist im gleichen Lösungsmittel von Arends<sup>25)</sup> im hiesigen Institut festgelegt worden ( $\lambda_{\text{max}} = 1890 \text{ \AA-E.}$ ,  $\log \epsilon = 3.88$ ). In Fig. 4 ist diese Messung zugleich mit der von Lüthy dargestellt<sup>26)</sup>. Die Messungen von Lüthy ergaben eine etwas größere Durchlässigkeit. Bei anderen einfachen Äthylen-Kohlenwasserstoffen, und damit bei dem Äthylen-Chromophor, wird auch eine ähnliche Lage der Banden anzunehmen sein.

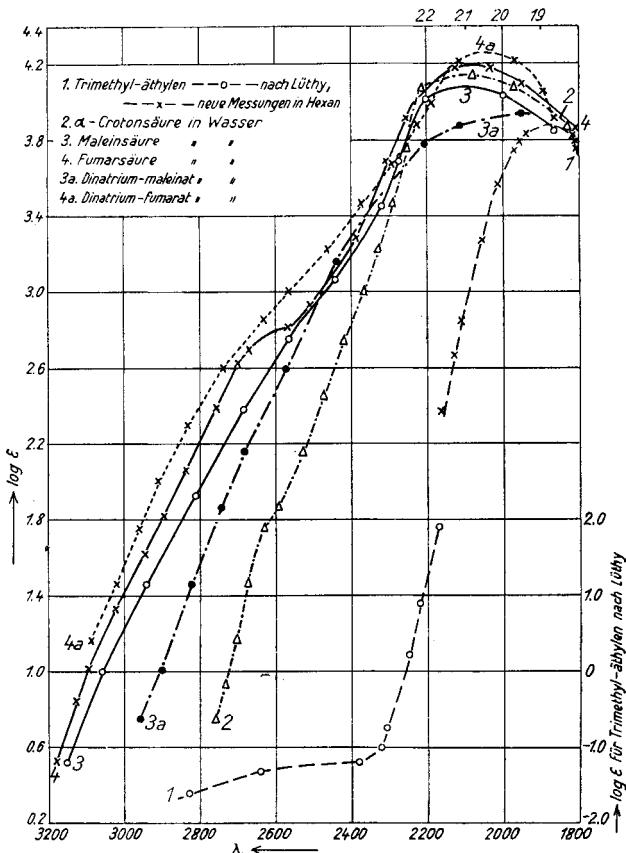


Fig. 4.

Ungesättigte Mono-carbonsäuren sind früher von Henri<sup>14)</sup> und Lüthy<sup>23)</sup> gemessen. Letzterer hat an der Acrylsäure,  $\text{CH}_2:\text{CH.COOH}$ , in Hexan einen ganz analogen Kurvenverlauf erhalten, wie ihn Henri für die  $\alpha$ -Croton-

<sup>24)</sup> Die Schätzung ist wegen des flachen Verlaufs der Bande ziemlich unsicher.

<sup>25)</sup> Bisher unveröffentlicht.

<sup>26)</sup> In Fig. 4 (Kurve 1) beziehen sich die rechtsstehenden Ordinaten ( $\log \epsilon$ ) auf die Messungen von Lüthy (○○○), die linksstehenden auf unsere Messungen (XXX) von Trimethyl-äthylen in Hexan.

säure,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ , in alkohol. Lösung gefunden hat. Die  $\alpha$ -Croton-säure wurde von uns in Wasser untersucht. Es konnten, wie schon durch Henri für die äthylalkohol. Lösung, auch zwei Banden festgestellt werden (s. Fig. 4). Durch die enge Verbindung der beiden verschiedenen Chromophore hat die langwellige Bande, verglichen mit der Trimethyl-äthylen-Kurve, eine sehr erhebliche Extinktionserhöhung und Verschiebung nach Rot erfahren ( $\log \epsilon_{\max} = 1.9$  und  $\lambda_{\max} = 2575 \text{ Å.-E.}$ ). Nicht ganz so stark ist die Rotverschiebung des Maximums der kurzwelligen Bande ( $\lambda_{\max} = 2080 \text{ Å.-E.}$ ), deren Extinktion auch erhöht ist ( $\log \epsilon_{\max} = 4.15$ ); zudem tritt eine wesentliche Verbreiterung um mehr als das Doppelte ein. In der Extinktionskurve, die Henri durch Messung der alkohol. Lösung der  $\alpha$ -Croton-säure erhalten hat, ist das langwellige Band gegen die eigene nach Ultraviolett, das kurzwellige etwas nach Rot verschoben.

Die Extinktionskurve des Natriumsalzes, das auch in Wasser-Lösung aufgenommen wurde, schneidet die Kurve der Säure. Der Kurvenverlauf ist dem der  $\alpha$ -Crotonsäure durchaus analog. Im langwelligen Teil erleidet die Kurve jedoch eine geringe Verlagerung nach Rot, im kurzwelligen eine größere nach Ultraviolett. Die Lage des langwelligen Banden-Maximums ist nur wenig, die des kurzwelligen mehr verändert ( $\lambda_{\max} = 2575 \text{ Å.-E.}$  und  $\log \epsilon = 1.97$ ;  $\lambda_{\max} = 1985 \text{ Å.-E.}$  und  $\log \epsilon_{\max} = 4.13$ ).

Die kurzwellige Bande der  $\alpha$ -Crotonsäure dürfte der C:C-Bindung zuzuordnen sein, ihre Ausweitung gegenüber der reinen Äthylen-Bande im Trimethyl-äthylen, durch Konjugation mit der Carboxylgruppe mitverursacht werden.

Malein- und Fumarsäure: Die ultravioletten Absorptionskurven der beiden Stereoisomeren sind neuerdings sehr eingehend von Wassermann und Smakula<sup>27)</sup> festgelegt worden. In ihren Kurven, die nur die stärkste Absorption wiedergeben, treten Feinheiten im langwelligen Gebiet nicht hervor. Es hängt das mit der von ihnen gewählten graphischen Darstellung zusammen, in der der von Warburg<sup>28)</sup> definierte molare Absorptionskoeffizient:

$$\beta = \frac{1}{c \cdot d} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{2.3}{c \cdot d} \cdot \log \frac{I_0}{I} (\text{cm}^2/\text{Mol})$$

in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt wird. Wie schon Bielecki und Henri<sup>29)</sup> hervorgehoben haben, ist eine derartige Darstellung wenig geeignet zur Wiedergabe der Absorptions-Verhältnisse innerhalb eines großen Konzentrations-Bereiches.

Die beiden Isomeren besitzen ebenfalls zwei Absorptions-Gebiete, von denen das langwellige nur bei der Fumarsäure deutlich entwickelt ist. Die Säuren wurden, wie auch ihre Dinatriumsalze, in wäßriger Lösung gemessen. Im langwelligen Gebiet ist der Absorptions-Unterschied zwischen den beiden Säuren (s. Fig. 4) beträchtlich, und zwar ist die *trans*-Form im Gegensatz zur isomeren nach langen Wellen verschoben, worauf schon bei früheren Messungen hingewiesen worden ist. Die Band-Andeutung in der Kurve der Fumarsäure bei  $2600 \text{ Å.-E.}$  ist bei der Maleinsäure nicht deutlich zu

<sup>27)</sup> A. Wassermann u. A. Smakula, Ztschr. physikal. Chem. (A) **155**, 366 [1931]; daselbst weitere Literatur über die Konstitution der Maleinsäure.

<sup>28)</sup> O. Warburg, Biochem. Ztschr. **202**, 202 [1928].

<sup>29)</sup> J. Bielecki u. V. Henri, B. **46**, 3627 [1913].

erkennen, was wohl auf die stereochemischen Unterschiede zurückzuführen ist. Im kurzweligen Gebiet ergab sich in Übereinstimmung mit Wassermann und Smakula bei der Maleinsäure sowohl als auch bei der Fumarsäure ein ausgeprägtes Band, dessen Lage in den beiden Säuren nur wenig differiert. In der Tabelle 3 sind die umgerechneten  $\epsilon$ -Werte der Säuren und der Salze von Wassermann und Smakula, sowie die aus eigenen Messungen erhaltenen zum besseren Vergleich zusammengestellt.

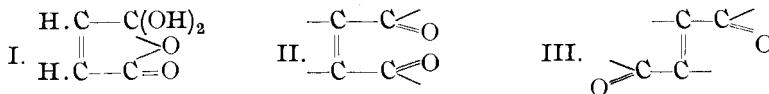
Tabelle 3.

	Wassermann u. Smakula		Eigene Messungen	
	Band		Band I	Band II
	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$
Maleinsäure .....	4.14	— 2100	— —	4.08 — 2090
Fumarsäure .....	4.14	— 2070	2.78 — 2580	4.18 — 2080
Di-Na-Maleinat .....	3.84	— 1920	— —	3.94 — 1950
Di-Na-Fumarat .....	4.13	— 2040	— —	4.13 — 2050

Die Extinktionskurven der beiden Dinatriumsalze der Malein- und Fumarsäure zeigen untereinander größere Verschiedenheiten. Eine erhebliche Differenz in der Absorption ist, wie es auch Wassermann und Smakula schon gefunden haben, bei der kurzweligen Bande festzustellen. Diese Differenz wirkt sich allerdings bei ihrer graphischen Darstellungsmethode viel stärker aus. Während das kurzwellige Band des Dinatriumfumarats einwandfrei erhalten werden konnte, war es beim Dinatriummaleinat nicht ganz deutlich zu fassen. Das Band des letzteren zeigt ohne Zweifel eine viel kleinere Extinktion, sowie einen flacheren Verlauf.

Auch im langwelligen Gebiet war ein Unterschied zwischen den beiden Dinatriumsalzen deutlich zu erkennen. Die Absorptionskurve des Dinatriumfumarats wird gegenüber der freien Säure um 30–50 Å.-E. nach Rot, die Kurve des Dinatriummaleinats dagegen um einen noch größeren Betrag nach Ultraviolett gegenüber der Kurve der Maleinsäure verschoben. Diese Unterschiede sind sicherlich auf sterische Gründe zurückzuführen.

Wassermann und Smakula diskutieren, zufolge der beträchtlichen unterschiedlichen Lösungsmittel-Abhängigkeit der kurzweligen Banden der beiden Säuren und der größeren optischen Differenz der Dinatriumsalze, die von R. Anschütz<sup>30)</sup> für die *cis*-Säure aufgestellte cyclische Konstitutionsformel und nehmen für Malein- und Fumarsäure Struktur-Isomerie an. Diese Annahme ist aber auch aus optischen Gründen nicht wahrscheinlich, denn einerseits zeigen die Absorptionskurven der beiden Säuren, z. B. in Wasser, hinsichtlich der Lage der kurzweligen Bande keine wesentliche Differenz, andererseits weisen die Dinatriumsalze der Malein- und Fumarsäure, bei denen man mit ziemlicher Sicherheit keine Struktur-Verschiedenheit annehmen kann, beträchtliche Unterschiede in den Absorptionsspektren auf. Was aber vor allem gegen die cyclische Formel I von Anschütz spricht,



<sup>30)</sup> R. Anschütz, A. 259, 137 [1890]; vergl. A. 461, 155 [1928].

ist die Tatsache, daß sie den Charakter der starken Säure, als die die Maleinsäure anzusprechen ist, in keiner Weise zum Ausdruck bringt. Verbindungen mit der Atomgruppierung  $C(OH)_2$  besitzen, wie es aus der Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Chloral-Hydrats,  $Cl_3C \cdot CH(OH)_2$ <sup>31)</sup>, hervorgeht, ganz schwachen Säure-Charakter:

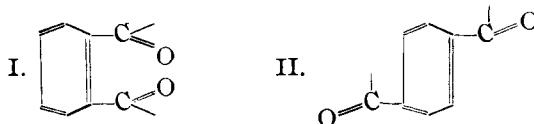
(Dissoziationskonstanten: Maleinsäure (1. Stufe) bei  $18^\circ$   $1 \cdot 10^{-2}$   
Chloral-Hydrat bei  $18^\circ$  ca.  $1 \cdot 10^{-11}$ ).

Die Unterschiede in den optischen Kurven für Malein- und Fumarsäure können, — wenn auch vorläufig noch unvollkommen — dadurch gedeutet werden, daß entsprechend den obigen Formeln II und III die stark polaren Carbonyl-Chromophore bei der ersten Säure mehr benachbart sind als bei der letzten; demzufolge muß sich eine erhebliche Änderung der Gesamt-polarität, die sich über die ganze Kette des konjuguierten Systems auswirkt, in der Licht-Absorption bemerkbar machen.

Die Zuordnung der Banden soll im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen erörtert werden. Die Annahme von Wassermann und Smakula<sup>27)</sup>, die die Banden der Malein- und Fumarsäure ähnlich wie die längstwelligen Banden des Stilbens und der Zimtsäure<sup>4)</sup> der Äthylen-Gruppe zuweisen, wird nicht für genügend begründet gehalten.

Eine ähnliche Gruppierung wie bei der Malein- und Fumarsäure finden wir in der

Ortho- (I) und Terephthalsäure (II).



Von diesem Gesichtspunkte aus erfolgte eine Messung der Ultravioletta-Bsorption der beiden Säuren. Da die Terephthalsäure in Wasser nahezu unlöslich, die Phthalsäure schwer löslich ist, wurde die Licht-Absorption der Natriumsalze gemessen (s. Fig. 5). Qualitative Absorptions-Messungen an *o*-Phthal- und Terephthalsäure liegen von Hartley und Hedley<sup>32)</sup> vor. In den Spektren der Dinatriumsalze sind drei deutliche Gebiete selektiver Absorption vorhanden, deren Wellenlängen und  $\epsilon$ -Werte in folgender Tabelle niedergelegt sind:

Tabelle 4.

Salze	Band I $\log \epsilon$	Band II $\lambda_{\max}$	Band III $\log \epsilon$	Band III $\lambda_{\max}$
Dinatriumsalz der <i>o</i> -Phthalsäure .....	2.94 — 2720	3.86 — 2270	4.57 — 1925	
Dinatriumsalz der Terephthalsäure ..	3.10 — 2800	4.12 — 2365	4.60 — 1930	
Mononatriumsalz der <i>o</i> -Phthalsäure...	3.10 — 2810	3.95 — 2250	(nicht untersucht)	

<sup>31)</sup> H. Euler, B. 39, 344 [1906].

<sup>32)</sup> W. N. Hartley u. E. P. Hedley, Journ. chem. Soc. London 91, 318 [1907].

Legt man für einen Vergleich die Lage der ersten Bänder der Phthalate zu Grunde, so tritt die Beziehung zu den entsprechenden Salzen der Malein-

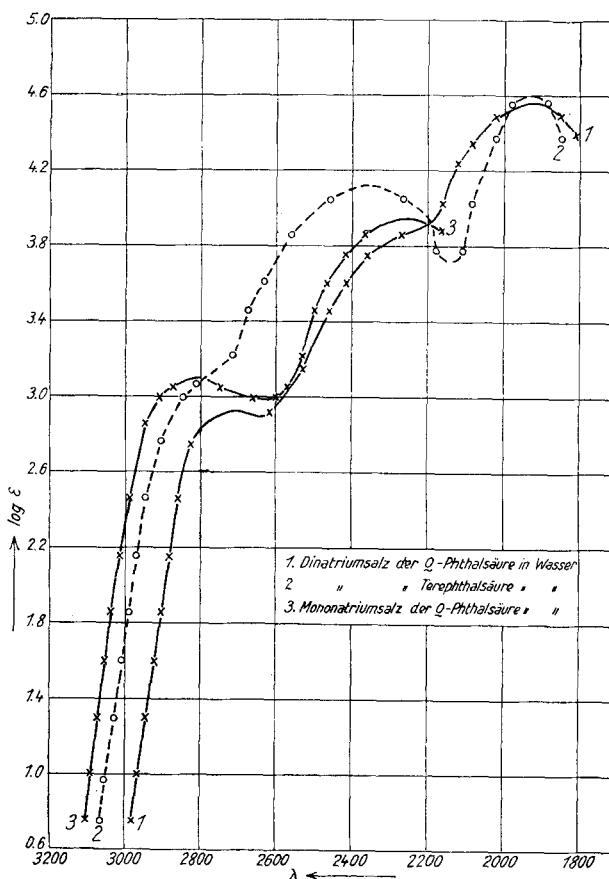


Fig. 5.

und Fumarsäure deutlich hervor, wie die folgende Zusammenstellung (Tab. 5) zeigt:

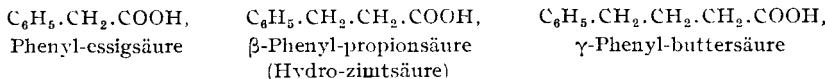
Tabelle 5.

	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon_{\max}$
Dinatriumsalz der <i>o</i> -Phthalsäure.....	2720	2.94
Dinatriumsalz der Terephthalsäure .....	2800	3.10
Dinatriumsalz der Maleinsäure .....	1950	3.94
Dinatriumsalz der Fumarsäure .....	2050	4.13

In beiden Fällen ist die Absorption der fumaroiden Formen stärker und weiter nach dem roten Ende verschoben. Zu dem gleichen Resultat kommt man, wenn die zweite Bande der Phthalate berücksichtigt wird. Auf die Diskussion der Zuordnung der einzelnen Banden soll vorläufig nicht eingegangen werden.

## 5. Absorptions-Messungen an Phenyl-essigsäure und Homologen.

Um einen Beitrag zu liefern zur Frage der Änderung der Absorptionspektren von Verbindungen mit zwei Chromophoren, der Phenyl- und Carboxylgruppe, falls diese durch eine steigende Anzahl indifferenter Gruppen getrennt sind, wurden die drei Säuren:



gemessen. Die erste dieser Verbindungen wurde schon früher von Ley und Hünecke<sup>5)</sup> und der Ester von Scheibe<sup>2)</sup> untersucht.

Die Phenyl-essigsäure besitzt in Wasser drei Banden: nach den erstgenannten Untersuchungen ein ausgeprägtes längerwelliges Ultraviolettband; es konnte noch ein flaches und ein deutliches drittes Band im kürzerwälligen Ultravioletten festgelegt werden (s. Tab. 6).

Von Arends<sup>33)</sup> wurde eine Messung der Hydro-zimtsäure in Äthanol durchgeführt. Der Verlauf der Absorptionskurve ist mit der unsrigen in wäßriger Lösung ziemlich identisch. Die Absorption der Hydro-zimtsäure ist mit ihren 3 Banden der Phenyl-essigsäure durchaus ähnlich.

Da die  $\gamma$ -Phenyl-buttersäure in Wasser sehr schwer löslich ist, wurde das Natriumsalz zur Messung benutzt. Auch hier konnte allgemeine Übereinstimmung in der Absorption mit den vorhergehenden Säuren beobachtet werden. Im kürzerwälligen Ultravioletten wurde nur das flache Band gefaßt.

In der Tabelle 6 sind die Meßresultate für die Banden der Säuren und Salze zusammengestellt. Alle Werte gelten für Wasser als Lösungsmittel.

Tabelle 6.

Säuren	Band I		Band II		Band III	
	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$
Phenyl-essigsäure <sup>5)</sup> .....	2.20	— 2558	3.94	— 2050	4.5	— 1880
Phenyl-essigsäures Natrium <sup>5)</sup> .....	2.30	— 2581	3.84	— 2150	4.25	— 1900
Hydro-zimtsäure .....	2.27	— 2570	3.92	— 2070	4.70	— 1875
Hydro-zimtsäures Natrium .....	2.32	— 2575	3.93	— 2060	4.72	— 1885
$\gamma$ -Phenyl-buttersäures Natrium .....	2.30	— 2580	3.85	— 2080	—	—

Ein Vergleich der Absorptionskurven läßt den geringen optischen Einfluß einer steigenden Anzahl zwischen den Benzolkern und der Carboxylgruppe eingeschobener Methylengruppen erkennen. Der charakteristische Verlauf der Kurve der Phenyl-essigsäure bleibt vollkommen erhalten. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen von Ramart-Lucas und Hoch<sup>34)</sup>; sie haben das kürzerwällige Gebiet nicht gemessen.

Die langwellige Bande der Phenyl-essigsäure bei  $255 \text{ m}\mu$  ist von Ley und Hünecke<sup>5)</sup> dem Benzolkern zugeordnet worden. Scheibe<sup>2)</sup> hatte aus der vermutlichen Extinktionshöhe ( $\log \epsilon_{\max}$  wurde zu 4.1 geschätzt), sowie der Ultravioletten-Verschieblichkeit der kurzwälligsten Bande schon den Schluß gezogen, daß das in diesem Bereich zu erwartende, aber nicht

<sup>33)</sup> B. Arends, B. **64**, 1936 [1931].

<sup>34)</sup> Mme. Ramart-Lucas u. M. J. Hoch, Compt. rend. Acad. Sciences **191**, 100 {1930}.

beobachtete, Band der Phenyl-essigsäure der Bandengruppe des Benzols bei etwa  $200 \text{ m}\mu$  entspräche. Das Ergebnis unserer Messungen an der Phenyl-essigsäure in Wasser läßt die Richtigkeit dieser Angaben sehr wahrscheinlich werden; entsprechend der erheblichen Intensität ( $\log \epsilon = 4.5$ ) dürfte dieses Band der Phenylgruppe zuzuordnen sein, wobei sich möglicherweise auch ein Einfluß des kurzweligen Bandes der Carboxylgruppe geltend machen kann. Die längerwellige Bande des Carboxyl-Chromophors ( $\lambda = 204 \text{ m}\mu$ ) dürfte in den Benzol-Banden aufgegangen sein<sup>35)</sup>. Wegen des völlig gleichartigen Verlaufs der Kurve ist die Zuordnung der Bänder bei der Hydrozimtsäure und  $\gamma$ -Phenyl-buttersäure die gleiche.

Die Extinktionskurve des phenyl-essigsauren Natriums in Wasser hat einen analogen Verlauf wie bei der freien Säure. Band I und III haben eine geringe, Band II hat eine stärkere Verschiebung nach Rot erfahren.

#### 6. Anhang.

Im kürzerwelligen Ultraviolettt zwischen  $2300$  und  $1800 \text{ \AA-E}$ . wurde, im Zusammenhang mit anderen, hier nicht zu erörternden Fragen, die Absorption des Methanols, Natriummethylats und des Hydroxylamin-Chlorhydrats untersucht. Quantitative Messungen an aliphatischen Alkoholen wurden von Bielecki und Henri<sup>36)</sup> vorgenommen, die in den Absorptionskurven des Methylalkohols und seiner Homologen eine schwache Krümmung zwischen  $\lambda = 2200 - 2300 \text{ \AA-E}$ . auffanden. Henri<sup>14)</sup> ließ die Möglichkeit, diese als Andeutung einer Absorptionsbande auszulegen, offen. Aus der eigenen Untersuchung an der homogenen Substanz des Methanols ergab sich eine gleichmäßig ansteigende Absorptionskurve, sowie eine größere Durchlässigkeit als bei Henri, ohne Andeutung irgend einer selektiven Absorption. Die eigentlichen Absorptionsbanden des homogenen Methanols sind wohl im Schumann-Gebiet zu suchen<sup>37)</sup>. Wir begnügen uns in Tabelle 7 mit der Angabe einiger Meßpunkte.

Tabelle 7.

Methylalkohol, homogen.

$c = 24.76\text{-mol.}$

$d = 4.9$  bis  $0.005 \text{ cm}$

$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$
—2.34	2296	—0.66	1955
—2.04	2217	+0.52	1870
—1.99	2205	0.66	1862
—1.46	2100	0.90	1850
—1.32	2053	0.98	1845
—1.10	2003	1.31	1831
—0.86	1984	1.56	1821

Tabelle 8.

Natriummethylat in Methylalkohol

$c = 0.187$ - bis  $0.049\text{-mol.}$

$d = 0.1$  bis  $0.0016 \text{ cm}$

$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$
1.207	2210	2.589	1995
1.407	2173	2.690	1978
1.684	2135	2.944	1926
1.866	2115	3.185	1884
1.944	2103	3.385	1835
2.342	2044	—	—
—	—	—	—

Wesentlich stärker ist die Absorption des Natriummethylats, das durch Auflösen abgewogener Mengen von Metall in reinem Methylalkohol dargestellt und in etwa  $0.19$ — $0.05\text{-mol.}$  Lösung gemessen wurde (s. Tabelle 8).

<sup>35)</sup> Das Band bei  $2050$  ist wahrscheinlich auch dem Benzol zuzuordnen.

<sup>36)</sup> J. Bielecki u. V. Henri, B. 45, 2819 [1912].

<sup>37)</sup> s. hierzu die Messungen an Methanol-Dampf von G. Herzberg u. G. Scheibe, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 390 [1930].

Die Lösungen des Natriummethylats enthalten das Ion  $\text{CH}_3\cdot\text{O}'$ , das somit eine gegenüber dem Methylalkohol verstärkte Absorption aufweist. Den Vorgängen:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}'^{38})$  und  $\text{HO}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\cdot\text{O}'$  kommt also scheinbar ein ähnlicher optischer Effekt zu. Die Wellenlänge der Eigenschwingung des  $\text{CH}_3\cdot\text{O}$ -Ions konnte nicht gefaßt werden.

Die Messung des Hydroxylamin-Chlorhydrats,  $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$ , ergab weitgehende Durchlässigkeit. Seine Extinktionskurve zeigt steilen Verlauf ohne Andeutung eines Bandes und ist im kurzweligen Ultraviolett weitgehend mit der des Ammoniumchlorids <sup>39)</sup> identisch:

Tabelle 9.

Salzaures Hydroxylamin in Wasser ( $c = 2.0$ - bis $0.004$ -mol. $d = 10$ - $0.1$ cm.)									
$\log \epsilon$	-1.25	-0.22	+0.08	0.48	0.96	1.64	2.24	2.76	3.37
$\lambda$	2265	2113	2072	2040	2033	1978	1948	1925	1880

Dem direkt am Stickstoff gebundenen Hydroxyl kommt somit nur ein geringer optischer Effekt zu. Die Wellenlänge der Eigenschwingung des Stickstoffs konnte, wie auch bei Chlorammonium, nicht erreicht werden.

### 7. Methodisches u. a.

1) Wegen der Ausführung der Absorptions-Messungen im Gebiet der Wellenlängen bis  $220$  m $\mu$  mittels Quarz-Spektrographen sei auf frühere Arbeiten verwiesen <sup>40)</sup>; die Messungen im Gebiete von  $200$ - $177$  m $\mu$  geschahen mit Hilfe einer Fluorit-Vakuumapparatur <sup>41)</sup>.

Die Reinigung des als Lösungsmittel meist verwendeten Äthylalkohols wurde nach der von Lüthy <sup>23)</sup> beschriebenen Methode vorgenommen. Methylalkohol wurde zunächst nach der zweiten Methode von Castille und Henri <sup>42)</sup> mit Zinkstaub und Jod gereinigt, ferner mit reinster Merck-scher Tierkohle behandelt, destilliert und diese Behandlung wiederholt. Durch die nachträgliche Behandlung mit Tierkohle wurde die Durchlässigkeit des Alkohols merklich erhöht.

Da für Messungen im anfänglichen Schumann-Gebiet an die Reinheit der verwendeten Stoffe große Anforderungen zu stellen sind, wurde auf die Reinigung der Präparate besonderer Wert gelegt. Die  $\gamma$ -Phenyl-buttersäure wurde nach der Methode von Rupe <sup>43)</sup> dargestellt. Phenyl-aceton und Dibenzylketon wurden durch Destillation der Calciumsalze der entsprechenden Carbonsäuren erhalten <sup>44)</sup>. Vom Phenyl-aceton wurde nach 4-maliger Destillation eine bei  $98^0/16$  mm siedende Vakuum-Fraktion zur Messung benutzt. Das Rohprodukt des Dibenzylkets wurde 2-mal destilliert und 3-mal aus Hexan umkristallisiert. Sdp.  $36$ - $37^0$ .

Die Natriumsalze des Acetoxims und Acetaldoxims wurden durch Zusetzen der Oxime zu Natriumäthylat-Lösung erhalten; die Acetoxim-Natrium-Lösung enthielt einen Überschuß von etwa 10% an Natrium-

<sup>38)</sup> H. Ley u. B. Arends, Ztschr. physikal. Chem. (B) **6**, 240 [1929].

<sup>39)</sup> H. Ley u. B. Arends, Ztschr. physikal. Chem. (B) **17**, 201 [1932].

<sup>40)</sup> H. Ley u. F. Volbert, Ztschr. physikal. Chem. (A) **130**, 308 [1927].

<sup>41)</sup> s. 39); daselbst weitere Literatur.

<sup>42)</sup> A. Castille u. V. Henri, Bull. Soc. Chim. biol. **6**, 299 [1924].

<sup>43)</sup> H. Rupe u. J. Bürgin, B. **43**, 172 [1910]; H. Rupe u. H. Proske, B. **43**, 1231 [1910].      <sup>44)</sup> H. Apitzsch, B. **38**, 2897 [1905], **37**, 1429 [1904].

äthylat. Die Lösungen des Knallnatriums wurden aus Knallquecksilber durch Umsetzen mit 8-proz. Natrium-amalgam hergestellt, nachdem das Knallquecksilber durch mehrfaches Auflösen in konz. Cyankalium-Lösung und Wiederausfällen mit verd. Schwefelsäure<sup>45)</sup> in feinpulveriger, schneeweißer Form gewonnen war. Die Lösungen enthielten einen Überschuß von etwa 17% Natriumhydroxyd.

### Photolytische Effekte.

Manche Stoffe sind gegenüber Behandlung mit kurzwelligem Licht — wie es die Absorptions-Messungen unterhalb 200 m $\mu$  erforderten — äußerst empfindlich<sup>39)</sup>. Diese Empfindlichkeit war besonders an verd. Lösungen und geringen Schichtdicken zu beobachten und äußerte sich zumeist in einer plötzlich auftretenden Erhöhung der Durchlässigkeit. Diese Feststellungen konnten an Hydro-zimtsäure in Wasser ( $c = 0.0004\text{-mol.}$ ,  $d = 0.1\text{ cm}$ ), ebenso an  $\gamma$ -phenyl-buttersaurem Natrium in Wasser unter gleichen Bedingungen gemacht werden.

Bei Acetophenon in Äthylalkohol trat die Photolyse schon bei 30 Sek. langer Belichtungszeit in 200  $\mu$  Zeiß-Cuvetten und  $c = 0.01\text{-mol.}$  auf; auch die alkohol. Lösung von Dibenzylketon ist kurzwelliger Strahlung gegenüber sehr zersetzblich. Wie früher<sup>39)</sup>, wurden durch sehr häufige Erneuerung der Lösungen die durch photolytische Zersetzung bedingten Fehler auf ein geringes Maß herabgedrückt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die Gewährung von Mitteln.

### 104. Otto Littmann und Kurt Hess: Synthesen in der Reihe der Tosyl-zucker.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 21. Februar 1934.)

Zur Konstitutions-Ermittelung der in den vorangehenden Mitteilungen<sup>1)</sup> über Tosyl-stärke<sup>1a)</sup> erhaltenen, partiell tosylierten Zucker-Derivate interessiert der Vergleich mit 2.3.6-Titosyl-methylglucosid. Im folgenden wird über einige Versuche berichtet, die im Interesse der Darstellung dieses Tosyl-zuckers an den bekannten Methylglucosiden der 4.6-Benzyliden-glucose durchgeführt worden sind.

Bei der Tosylierung von 4.6-Benzyliden- $\beta$ -methylglucosid mit Tosylchlorid-Pyridin beobachteten wir, neben der bereits von Heinz Ohle<sup>2)</sup> beschriebenen Modifikation des 2.3-Ditosyl-4.6-benzyliden- $\beta$ -methylglucosides (Schmp. 157—158<sup>0</sup>) eine zweite, bisher unbeobachtet gebliebene, höherschmelzende Modifikation (Schmp. 182—183<sup>0</sup>). Durch Impfen der Schmelze geht die Ohlesche Modifikation (labil) in die neue Modifikation (stabil) über.

<sup>45)</sup> R. Scholl, B. 32, 3492 [1899].

<sup>1)</sup> K. Hess u. R. Pfleger, A. 507, 48 [1933]; K. Hess, O. Littmann u. R. Pfleger, A. 507, 55 [1933]. <sup>1a)</sup> Tosyl = *p*-Toluol-sulfonyl.

<sup>2)</sup> H. Ohle u. K. Spenger, B. 61, 2392 [1928].