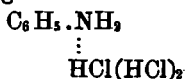


Was die Erklärung der Formel derartiger Verbindungen wie  $C_6H_5 \cdot NH_2$ , 3 HCl anbelangt, so könnte man der Theorie der Nebenvalenzen zufolge sie etwa folgendermaßen deuten:



wobei Chlorwasserstoff polymer vorliegen würde, oder direkt annehmen, daß bei diesen Reaktionsbedingungen der Stickstoff auch in anderer Wertigkeit auftritt. Letztere Frage ist noch aktueller in Bezug auf die Hydrochloride der  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -aminopropionsäure<sup>1)</sup>, des Skatosins, sowie des Dimethylanilins<sup>2)</sup>, welche bei gewöhnlicher Temperatur (bei der ersten Verbindung sogar bei 100°) beständig sind und drei resp. zwei Moleküle Chlorwasserstoff enthalten.

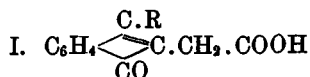
### 683. Hans Stobbe:

#### Die Farbe der Indon-essigsäuren und ihrer Semicarbazone.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1908.)

Von den Indonessigsäuren der allgemeinen Formel I:



sind bisher beschrieben worden das Anfangsglied<sup>3)</sup> der Reihe (R=H), ferner die Methylindonessigsäure<sup>4)</sup> (R=CH<sub>3</sub>) und die Phenylindonessigsäure<sup>5)</sup> (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Sowohl die Säuren selbst, als auch ihre leicht darstellbaren Semicarbazone (Formel II) bilden Krystalle in folgenden Farben:

	Säure	Semicarbazon
1. Indonessigsäure . . . . .	citronengelb	helleitronengelb
2. Methylindonessigsäure . . . . .	citronengelb	helleitronengelb
3. Phenylindonessigsäure . . . . .	orange	citronengelb

Zur genaueren Ermittlung der teilweise wenig ausgeprägten Farbunterschiede habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Otto Horn zunächst

<sup>1)</sup> Posner, diese Berichte **33**, 2319 und 2719 [1905].

<sup>2)</sup> Scholl und Escales, diese Berichte **30**, 3134 [1897].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 3983 [1908]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 1619 [1904].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **35**, 1727 [1902].

die Absorptionsspektren aller sechs Verbindungen in  $n_{100}$ -Eisessiglösung durch photographische Aufnahme mit dem kleinen Vogelschen Spektrographen bestimmt<sup>1)</sup>. Die Schichtdicke war immer 1 cm. Als Lichtquelle diente das Auersche Gasglühlicht. Belichtungsdauer 3 Minuten. Die Platte war eine orthochromatische Isolarplatte der Akt.-Gesellsch. für Anilinfarbenfabrikat. in Berlin. Zur Orientierung diente das gleichzeitig aufgenommene Heliumspektrum. Alle sechs Verbindungen gaben bei dieser Konzentration ein vom Ultraviolett ausgehendes kontinuierliches Absorptionsband, dessen Grenzen folgende sind:

	Säure $\lambda$	Semicarbazon $\lambda$
Indonessigsäure . . . . .	451	446
Methylindonessigsäure . . . . .	451	447
Phenylindonessigsäure . . . . .	485	470

Da nun die Absorptionsgrenzen der Indon- und Methylindonessigsäure, sowie ihrer Semicarbazone gleich befunden waren, haben wir für diese vier Substanzen noch die Farbintensitäten durch Bestimmung der Extinktionskoeffizienten im Königschen Spektralphotometer (Neukonstruktion Martens-Grünbaum), sowohl für die blaue, als auch für die violette Quecksilberlinie einer Schottischen Uviollampe ermittelt. Die senkrecht durchstrahlte Schicht der  $n_{100}$ -Eisessiglösung  $d = 0.1$  cm. Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  ist der reciproke Wert der Schichtdicke, welche die Lichtintensität auf den zehnten Teil schwächt.

Für Quecksilber blau  $\lambda = 436$ .

	Säure	Semicarbazon
Indonessigsäure . . . . .	$\epsilon = 2.94$	$\epsilon = 3.76$
Methylindonessigsäure . . . . .	$\epsilon = 2.46$	$\epsilon = 3.44$

Für Quecksilber violett  $\lambda = 404$ .

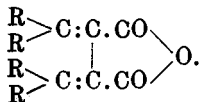
	Säure	Semicarbazon
Indonessigsäure . . . . .	$\epsilon = 4.54$	$\epsilon = 10.44$
Methylindonessigsäure . . . . .	$\epsilon = 4.09$	$\epsilon = 10.65$

<sup>1)</sup> H. Vogel, Handbuch der Photographie II, 215.

Aus allen diesen Messungen folgt:

1. Die Indonessigsäure und ihr Methylderivat sind gleichfarbig; ebenso ihre Semicarbazone. Die Substitution von Wasserstoff durch Methyl hat keinen Einfluß auf die Farbe dieser Verbindungen.

2. Die Phenylindonessigsäure ist von tieferer Farbe als die beiden anderen Säuren; die Absorptionsgrenze der phenylierten Säure ist um 34 Wellenlängen nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Ebenso ist das Semicarbazon der Phenylindonessigsäure tieferfarbig als die beiden anderen Semicarbazone; die Differenz der Absorptionsgrenzen beträgt 23 Wellenlängen. Hieraus folgt, daß bei den Indonessigsäuren der Eintritt von Phenyl an Stelle von Wasserstoff oder Methyl eine stark bathochrome Wirkung ausübt, gerade so wie bei analog konstituierten Verbindungen mit gleicher Folge der Chromophore, z. B. bei den ungesättigten Ketonen  $R.CH:CH.CO.R$ ,  $R.CH:CH.CO.CH:CH.R^1$ ) und bei den Fulgiden  $^2)$ :

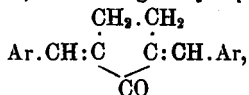


(R = Wasserstoff, Methyl oder Phenyl).

3. Alle drei Semicarbazone sind heller farbig als die zugehörigen Säuren. Die Differenzen der Absorptionsgrenzen sind für die Wasserstoff- und Methylverbindungen 4—5 Wellenlängen, für die Phenylderivate 15 Wellenlängen. Hieraus folgt, daß der Ersatz des Ketonsauerstoffs durch das Semicarbazidradikal hypsochrom wirkt, gerade so wie bei einigen früher  $^3)$  von mir erwähnten ähnlichen Fällen, u. a. auch bei den von J. Schmidt und Söll  $^4)$  studierten Übergängen des Phenanthrenchinons in die Dioxime, Dioxim-Salze, -Äther und -Ester.

Wenn nun aber die beiden letztgenannten Forscher in ihrer jüngsten Publikation  $^5)$  erwähnen, ich hätte auf Grund dieser Tat-

$^1)$  Eine sehr umfangreiche, gemeinsam mit Richard Härtel ausgeführte spektroskopische Untersuchung über die Farbe der Diarylketopentadiene  $Ar.CH:CH.CO.CH:CH.Ar$ , der analogen Cyclopentanonderivate



sowie der farbigen Salze dieser Verbindungen mit den verschiedensten Säuren wird demnächst publiziert werden.

$^2)$  Ann. d. Chem. **319**, 364 [1906].

$^3)$  Diese Berichte **40**, 3384 [1907].

$^4)$  Diese Berichte **40**, 2454 [1907].

$^5)$  Diese Berichte **41**, 3682 [1908].

sachen eine »Regel« abgeleitet, nach welcher mit der Umwandlung von  $>C=O$  in  $>C=NH$  oder  $>C=N$ .Alk immer Farbaufhellung (Hypsochromie) verbunden sei, so ist das eine irrtümliche Auslegung meiner Schlußfolgerungen. Ich habe gerade im Gegenteil wörtlich Folgendes gesagt: »Ob hier eine allgemeine Gesetzmäßigkeit besteht, die für alle cyclischen und acyclischen Ketone zutrifft, habe ich zurzeit noch nicht geprüft. Ich beabsichtige aber, diese Verhältnisse an einer großen Reihe von Mono- und Polyketonen, an ihren Oximen, Hydrazonen und Semicarbazonen auf spektroskopischem Wege zu studieren.« Aus diesen beiden Sätzen geht doch deutlich hervor, daß ich erstens nicht voreilig aus den wenigen bisher von mir zitierten Tatsachen eine »Regel« abgeleitet habe, und daß ich mich zweitens zur Erforschung etwaiger Gesetzmäßigkeiten weiter mit diesem Gegenstande beschäftigen werde. Das ist nun inzwischen unter Mitwirkung der HHrn. Siegfried Seidel und Robert Nowack geschehen. Unsere gemeinsamen Arbeiten haben zunächst ergeben, daß die bereits vorhandene Literatur mehr als siebenzig Fälle aufweist, aus denen man durch einen bloßen Vergleich der Körperfarben eine Farbverschiedenheit zwischen Ketonen bzw. Chinonen und ihren Oximen usw. konstatieren kann. In drei Vierteln der Fälle sind die Ketone bzw. Chinone von tieferer, in einem Viertel der Fälle von hellerer Farbnuance. Ferner haben wir aber auch bei unseren experimentellen Untersuchungen, d. h. bei den bisher nicht bekannteren Umwandlungen mehrerer Diketone der Benzilreihe und mehrerer cyclischer Ketocarbonsäuren in ihre Oxime, Hydrazone und Semicarbazone, nicht nur durch einen bloßen Vergleich ihrer Körperfarben, sondern vielmehr durch genaue optische Messungen teils Hypsochromien, teils Bathochromien beobachtet. Sobald diese Arbeiten abgeschlossen sein werden, will ich ausführlich über sie berichten, möchte aber schon heute hinzufügen, daß diese Farbenvariationen nicht immer nur durch einen bloßen Übergang der Gruppe  $>C=O$  in  $>C=N$ ., sondern vielmehr durch ausdehnende molekulare Umlagerungen zu erklären sind.