

Als Folge dieser Arbeit wird ein eingehenderes Studium der hier beschriebenen Reaktionen und auch einer andren Umwandlung des Acenaphthylens beabsichtigt. Es soll nämlich demnächst gezeigt werden, daß außer den bisher beschriebenen Polymerisationsvorgängen, die, sei es unter Einwirkung von Licht, sei es in der Wärme, so mannigfaltig verlaufen, noch eine eigenartige Umwandlung des Acenaphthylens unter der katalytischen Wirkung von Mineralsäuren erfolgen kann, die wieder mit der Bildung von ganz anderen Reaktionsprodukten verbunden ist.

Krakau, II. Universitätslaboratorium für organische Chemie.

246. Jan Bielecki und Victor Henri: Quantitative Untersuchungen über die gegenseitige Beeinflussung zweier Chromophore bei der Absorption ultravioletter Strahlen. Vorausberechnung der Absorptionskurve. V.

(Eingegangen am 20. April 1914.)

I. Allgemeiner Teil.

Die Frage, wie sich zwei oder mehrere Chromophore beeinflussen, wenn sie gleichzeitig in einer Molekel vorhanden sind, ist schon von sehr vielen Forschern untersucht worden. Die große Mehrzahl der Arbeiten ist mit Rücksicht auf die Aufgaben und Zwecke der Farbstoffchemie ausgeführt und bezieht sich auf das sichtbare Spektrum; in theoretischer Beziehung hat dies sehr wenig Interesse, denn durch diese künstliche Beschränkung auf ein ganz kleines Gebiet des Spektrums kann man gerade die allgemeinen Gesetze der Absorption gar nicht erforschen. Es genügt ja nur zu bemerken, daß das praktisch leicht erhaltbare und meßbare Spektrum zwischen $\lambda = 100000$ und $\lambda = 2000$ Ångström sich erstreckt, und daß das sichtbare Gebiet nur zwischen $\lambda = 7600$ und 4000 liegt. In Bezug auf die Erforschung des Mechanismus und die Auffindung der Gesetze der Absorption stellt das sichtbare Spektrum gerade den ungünstigsten Teil dar, denn man ist jetzt zu der Vorstellung gelangt, daß die Absorption der ultraroten Strahlen durch die Resonanz der Schwingungen der Atome und Molekeln und diejenige der ultravioletten Strahlen durch die Frequenz der Elektronenschwingungen bewirkt wird; das sichtbare Spektrum ist folglich als Übergangsbereich zu betrachten. Man muß also quantitative Messungen der Absorption einerseits im ultraroten und andererseits im

ultravioletten Spektrum ausführen, nur dann wird man die Wirkung einfacher Atomgruppen genau bestimmen und die Gesetze der gegenseitigen Beeinflussung verschiedener Gruppen finden können.

Wir haben in einer Reihe früherer Abhandlungen¹⁾ die Absorption ultravioletter Strahlen durch aliphatische Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde, Ketone, sowohl gesättigte als auch ungesättigte, untersucht und die Absorptionskonstanten in verschiedenen Gebieten des ultravioletten Spektrums angegeben. Dabei haben wir gezeigt, daß die Carboxyl-, die Carbonylgruppe, die Äthylen- und Acetylenbindungen, als starke Chromophore im Ultraviolett wirken. Dem Carbonyl entspricht eine selektive Absorption bei $\lambda = 2700$, den anderen drei oben genannten Chromophoren eine immer steigende Absorption des äußersten Ultravioletts, so daß das Absorptionsmaximum irgendwo bei $\lambda < 2144$ liegt. Die Hydroxylgruppe und die Alkyle bewirken eine viel geringere Steigerung der Absorption im äußersten Ultraviolett.

Die Wirkung der Alkyle kann, wie wir es in einer früheren Abhandlung gezeigt haben, als eine Verschiebung der Absorption gegen Rot und eine gewisse Erhöhung derselben aufgefaßt werden. Bei den Körpern von der allgemeinen Formel $R \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{OR}'$ (wo R und R'

gleich H oder $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ sind) bewirkt die Gruppe $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$ eine

starke Absorption im äußeren Ultraviolett, während die Gruppen R und R' (hauptsächlich R) eine parallele Verschiebung der Absorptionskurve und ihre gleichzeitige geringe Steigerung verursachen; eine CH_2 -Gruppe bewirkt dabei eine Verminderung der Frequenz (ν) ungefähr um $15 \cdot 10^{12}$ Schwingungen pro Sekunde.

Bei der Untersuchung der ungesättigten Säuren haben wir gezeigt, daß die Äthylenbindung eine um so stärkere Exaltation der Absorption bewirkt, je näher sie dem Carboxyl liegt. Daraus haben wir geschlossen, daß die Absorptionskonstante einem Produkte einzelner Absorptionsfaktoren der Chromophore und gewisser Exaltationsfaktoren, welche der Entfernung dieser Chromophore entsprechen, gleich ist.

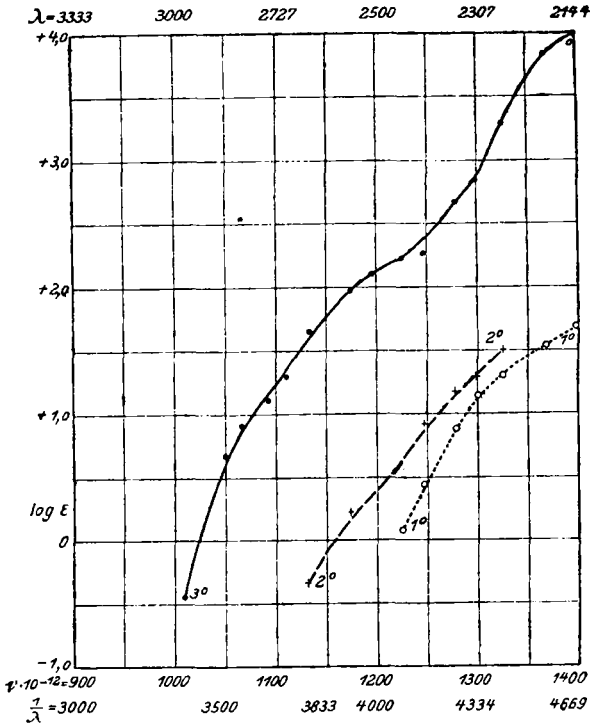
Man kommt zu dieser Auffassung, wenn man die Absorption verschiedener Körper für dieselben Wellenlängen vergleicht, wie man es ja auch in der Refraktometrie und bei der Bestimmung des Drehungs-

¹⁾ B. 45, 2819 [1912]; 46, 1304, 2596, 3627 [1913].

vermögens tut. Aber eine solche Auffassung besitzt etwas ganz Willkürliches. Ein Beispiel wird es uns am deutlichsten erläutern.

Wir wollen z. B. Buttersäure und α -Crotonsäure in Bezug auf die Absorption und Refraktion vergleichen. In der Fig. I sind die Absorptionskurven der Essigsäure, der Allyl-essigsäure und der

Tafel I.



1. Essigsäure. 2. Allyl-essigsäure. 3. α -Crotonsäure.

α -Crotonsäure aufgezeichnet (anstatt der Buttersäure nehmen wir die von ihr sehr wenig verschiedene Essigsäure, weil unsere Absorptionsmessungen mit einer Buttersäure von nicht genügender Reinheit ausgeführt worden sind).

Wir können nun für dieselben Frequenzen die Werte der molekularen Absorptionskonstanten (ϵ) vergleichen. Wir erhalten folgende Zahlen:

	λ	2144	2195	2265	2307	2348	2405	2446	2500
	$\nu \cdot 10^{-12}$	1399	1367	1325	1300	1278	1247	1226	1195
Essigsäure, $\text{CH}_3\text{.COOH}$ ϵ		48.4	35	20	14	7.8	2.8	1.2	—
Allyl-essigsäure, $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COOH}$		—	—	32	19.8	14.9	8.1	3.9	1.8
α -Crotonsäure, $\text{CH}_3\text{.CH:CH.COOH}$		9700	7000	1940	700	468	188	166	127
	λ	2555	2652	2703	2749	2813	2858	2970	
	$\nu \cdot 10^{-12}$	1174	1131	1110	1091	1066	1050	1010	
Essigsäure ϵ		—	—	—	—	—	—	—	—
Allyl-essigsäure		1.7	0.47	—	—	—	—	—	—
α -Crotonsäure		96	45.3	20.2	12.8	8.2	4.8	0.37	

Die Absorption der α -Crotonsäure ist bedeutend größer als diejenige der Allyl-essigsäure, und die Absorption der letzteren ist etwas stärker als die der Essigsäure. Wir schließen daraus, daß die Äthylenbindung eine um so stärkere Exaltation der Absorption hervorruft, je näher sie dem Carboxyl sich befindet. Genau dasselbe Resultat erhält man auch bei der Messung des Refraktionsvermögens.

Wir können aber auch anders verfahren, nämlich die der gleichen Absorption entsprechenden Frequenzen aufsuchen; dann erhalten wir die folgenden Zahlen:

Absorptionskonstanten ϵ	48.4	20	8	2.8	
Essigsäure $\nu_1 \cdot 10^{-12}$	1399	1325	1278	1247	
» λ_1	2144	2264	2347	2405	
α -Crotonsäure $\nu_2 \cdot 10^{-12}$	1135	1110	1066	1030	
» λ_2	2643	2703	2814	2913	
	$\nu_1 - \nu_2$	264	215	212	217
	$\lambda_2 - \lambda_1$	499	439	467	508

Die Absorption verhält sich also, als ob die ganze Kurve der Essigsäure nach dem langwelligen Ende des Spektrums um etwa 450 Angström-Einheiten verschoben wäre.

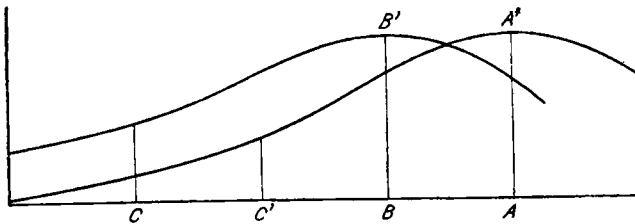
Nach den gegenwärtigen Vorstellungen über den Mechanismus der Absorption könnte man also sagen, daß die Absorption des Carboxyls durch die Resonanz von gewissen Elektronen der Frequenz ν bewirkt wird. Wenn eine Äthylenbindung in konjugierter Stellung zum Carboxyl eingeführt wird, so verursacht sie eine Verlangsamung der Frequenz der Elektronen des Carboxyls um etwa $200 \cdot 10^{12}$ Schwingungen pro Sekunde; läßt man nun einen Strahl von einer gewissen Wellenlänge einerseits auf die Essigsäure und andererseits auf die α -Crotonsäure

fallen, so wird er, falls diese Wellenlänge viel näher der Frequenz der Elektronen im Carboxyl der Crotonsäure als in dem der Essigsäure liegt, auch viel stärker von der α -Crotonsäure als von der Essigsäure absorbiert.

Es ist selbstverständlich, daß man genau dieselbe Auffassung auch in Bezug auf die Elektronen der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome anwenden kann.

Diese Vorstellung erlaubt auch, die refraktometrischen Messungen von einem neuen Standpunkte aufzufassen. Es ist bekannt, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit der Refraktion von der Wellenlänge ausdrückt, Maxima in der Gegend der Absorptionsbänder aufweist, und daß überhaupt eine enge Beziehung zwischen der Absorptions- und der Dispersionskurve besteht.

Tafel II.



Wollen wir z. B. die Refraktion zweier Körper A und B , deren Absorptionskurven gleich, aber gegen einander verschoben sind (Fig. II), irgendwo für die Wellenlänge C vergleichen, so ist die Lage der Strahlen C für den Körper A gar nicht dieselbe, wie für den Körper B . Man müßte vielmehr die Refraktion des Körpers B bei C und des Körpers A bei C' miteinander vergleichen, wobei die Entfernung CC' gleich der Frequenzdifferenz AB sein muß.

Durch eine solche Analyse kann man die Hoffnung hegen, daß man die genauen Gesetze der Refraktometrie und besonders der gegenseitigen Beeinflussung verschiedener Gruppen aufzufinden und zu erklären imstande sein wird.

Das Material zu einer solchen Bearbeitung der Refraktometrie ist noch zu mangelhaft, denn es fehlen noch genaue Angaben über die Lagen der Absorptionsbänder und deren Verschiebung durch verschiedene Atomgruppen. Es gewinnen also die Absorptionsmessungen ein ganz besonderes Interesse, denn von ihnen wird die weitere Bearbeitung der Refraktometrie ausgehen müssen.

Wenn zwei Chromophore in einer Molekel vorhanden sind, so kann die gegenseitige Wirkung derselben zweierlei Art sein. Erstens

kann eine chromophore Gruppe eine Veränderung der Lage des Absorptionsbandes hervorrufen, nämlich nach dem langwelligen Ende des Spektrums, wenn es sich um sog. hypsochrome Wirkung handelt, oder nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums, die eine bathochrome Wirkung genannt wird. Zweitens aber, statt der Veränderung der Lage des Absorptionsbandes, kann entweder eine Verstärkung der Absorption — hyperchrome Wirkung — oder eine Verminderung derselben — hypochrome Wirkung — stattfinden. Diese zwei letzten Bezeichnungen sind von Urbain vorgeschlagen worden¹⁾.

Um zu untersuchen, wie die Absorption einer chromophoren Gruppe durch eine andre beeinflusst wird, muß man solche Fälle wählen, in denen die Absorptionskurve des Chromophors vollständig im meßbaren Bereiche des Spektrums sich befindet. Eine solche Gruppe, die ein Band im Ultraviolett besitzt, das man vollständig messen kann, ist die Carbonylgruppe. Wir wollen jetzt ganz systematisch die Absorption der Körper verfolgen, die neben einem Carbonyl noch andre Chromophore besitzen und gleichzeitig möglichst einfacher Konstitution sind, also hauptsächlich aliphatische Verbindungen.

I. Gegenseitige Beeinflussung zweier Carbonyle.

Es kommen hier in Betracht das Diacetyl, $\text{CH}_3\text{.}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{.}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{.CH}_3$, das acetyl-glyoxalsaure Äthyl, $\text{CH}_3\text{.}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{.}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{.OC}_2\text{H}_5$, und das Acetonyl-aceton, $\text{CH}_3\text{.}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{.CH}_2\text{.}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{.CH}_3$. Das Acetylaceton wird

wegen seiner Tautomerie in der nächsten Abhandlung untersucht.

In der Fig. III sind die logarithmischen Absorptionskurven des Acetons und der drei oben genannten Körper angegeben.

Wie man aus der Fig. III und der folgenden Tabelle sieht, besitzen alle diese Körper ein Absorptionsband.

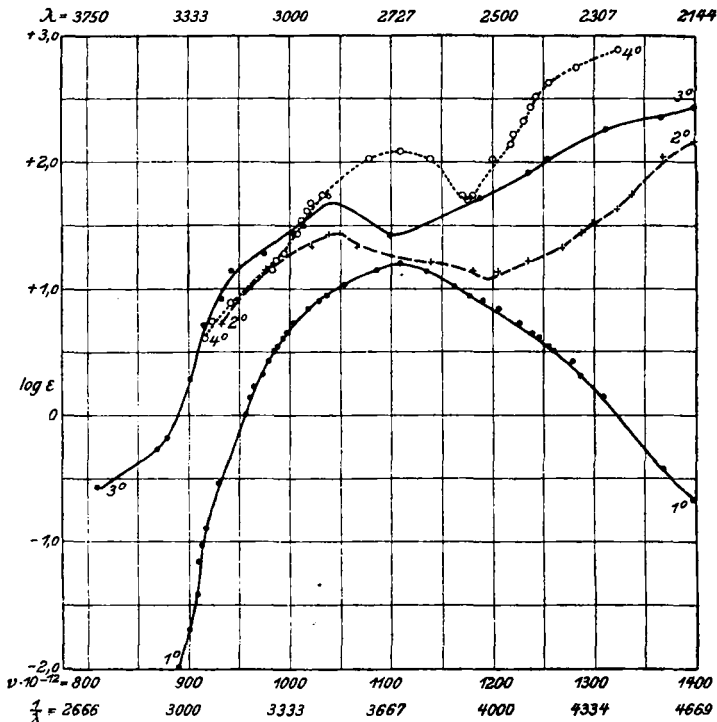
	Lage des Maximums		Höhe der Absorption im Maximum (ϵ_{max})
	λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	
Aceton	2706	1109	15.8
Diacetyl	2862	1048	28
Acetyl-glyoxalsaures Äthyl	2895	1036	54.2
Acetonyl-aceton	2708	1108	124

Beim Diacetyl ist das Absorptionsband des Carbonyls um 156 Angström-Einheiten nach Rot verschoben, und die Höhe des Bandes ist fast doppelt so groß, wie diejenige des Acetons. Beim

¹⁾ C. r., November 1913.

acetyl-glyoxalsauren Äthyl ist die Verschiebung nach Rot größer, sie beträgt 189 Angström, und die Höhe des Bandes ist $3\frac{1}{2}$ -mal größer als diejenige des Acetons; es wirkt hier neben den beiden Carbonylen noch die Carboxylgruppe.

Tafel III.



1. Aceton. 2. Diacetyl. 3. Acetyl-glyoxalsaures Äthyl. 4. Acetonyl-aceton.

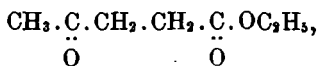
Beim Acetonyl-aceton dagegen findet keine Verschiebung, sondern eine Verstärkung der Absorption statt.

Wir sehen also, daß zwei Carbonyle in α -Stellung eine hypsochrome Wirkung um etwa 160 Angström bewirken und in γ -Stellung nur eine hyperchrome Wirkung ausüben.

II. Beeinflussung eines Carbonyls durch ein Carboxyl.

Für diesen Fall haben wir die Brenztraubensäure, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$,

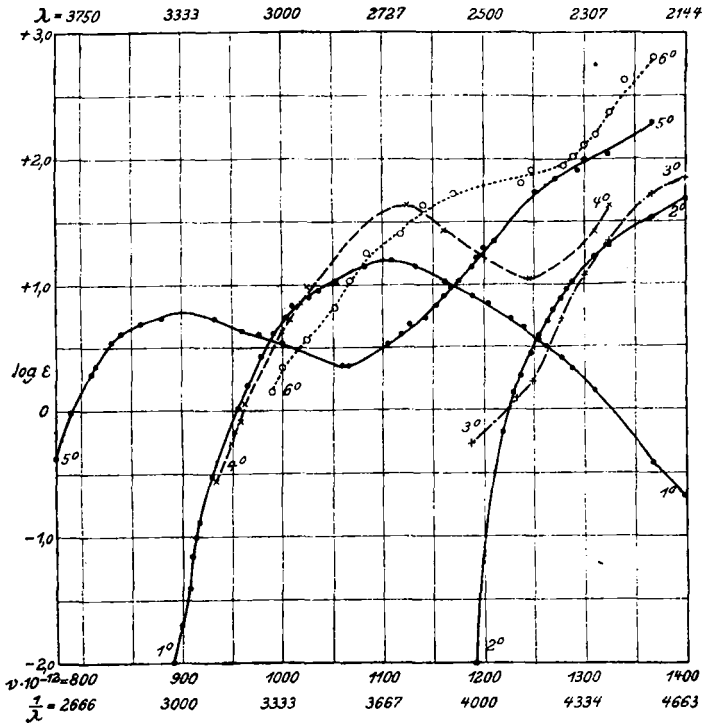
deren Äthylester und das lävulinsäure Äthyl,



untersucht. Das acetessigsäure Methyl und Äthyl und deren Homo-

loge, sowie das oxallessigsäure Äthyl werden wegen der Tautomerie in einer andren Abhandlung besprochen.

Tafel IV.



1. Aceton. 2. Essigsäure. 3. Bernsteinsäure. 4. Lävulinsäures Äthyl.
5. Brenztraubensäure. 6. Oxalsäure.

Die Fig. IV enthält die logarithmischen Absorptionskurven des Acetons, der Essigsäure, der Brenztraubensäure, des lävulinsäuren Äthyls, sowie der Bernsteinsäure und der Oxalsäure.

Die Absorptionsbänder der Ketosäuren haben folgende Lage und Höhe des Maximums:

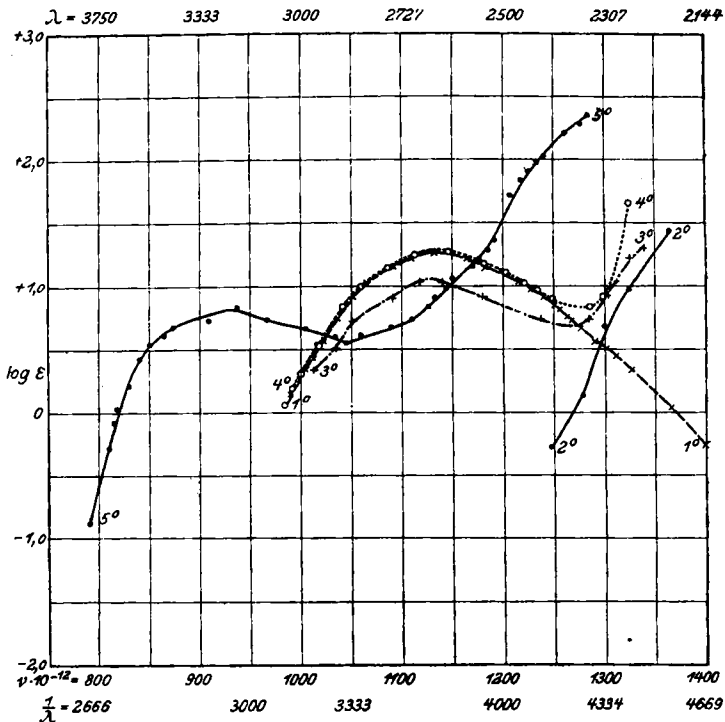
	Lage des Maximums		Höhe d. Absorptionsbandes ϵ_{\max}
	λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	
Aceton	2706	1109	15.8
Brenztraubensäure.	3306	907	7
Brenztraubensäures Äthyl	3287	913	5.4
Lävulinsäures Äthyl.	2668	1124	43.0

Wie wir sehen, findet bei der konjugierten Stellung des Carboxyls zum Carbonyl eine Verschiebung des Absorptionsbandes um 600 Ang-

ström nach Rot statt, und die Höhe des Bandes ist vermindert; es ist eine hypsochrome Wirkung. Bei der γ -Stellung des Carboxyls in Bezug auf das Carbonyl beobachtet man eine hyperchrome Wirkung, die Höhe des Bandes ist etwa $2\frac{1}{2}$ -mal größer, als diejenige des Acetons.

Es ist interessant, die Wirkung eines Carbonyls und eines Carboxyls zu vergleichen, einerseits, wenn sie in derselben Lösung ein Gemisch bilden, und andererseits, wenn sie in einer Molekel eng gebunden sind. Zu diesem Zwecke haben wir die wäßrigen Lösungen der Brenztraubensäure und des äquimolekularen Gemisches der Essigsäure und des Acetons in Bezug auf die Absorption untersucht. In der Fig. V sind die Absorptionskurven der einzelnen Bestandteile des Gemisches, der Brenztraubensäure und des äquimolekularen Gemisches aufgezeichnet.

Tafel V.



1. Aceton. 2. Essigsäure. 3. Gemisch des Acetons und der Essigsäure (beobachtete Kurve). 4. Gemisch: Aceton + Essigsäure (berechnete Kurve). 5. Brenztraubensäure.

In der folgenden Tabelle sind die molekularen Absorptionskonstanten (ϵ) dieser Körper zusammengestellt.

Molekulare Absorptionskonstanten der Brenztraubensäure und des äquimolekularen Gemisches des Acetons und der Essigsäure in wäßriger Lösung.

λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	Aceton		Essigsäure		Äquimol. Gemisch d. Acetons u. d. Essigsäure		Brenztrauben- säure	
		ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$
2940	1020	3.4	0.53	—	—	2.56	0.41	4.45	0.65
2875	1043	6.8	0.83	—	—	3.6	0.55	—	—
2813	1066	10.9	1.04	—	—	6.5	0.81	4.27	0.63
2749	1091	13.8	1.14	—	—	8.28	0.92	4.88	0.69
2705	1109	16.2	1.21	—	—	10.0	1.00	5.4	0.73
2652	1131	17.7	1.25	—	—	>10.8	>1.03	7.86	0.89
2549	1177	14.6	1.16	—	—	8.16	0.91	16.7	1.22
2405	1247	7.3	0.86	0.54	-0.27	<5.42	<0.73	122.8	2.09
2340	1282	4.1	0.61	2.67	0.43	<5.42	<0.73	220	2.34
2307	1300	3.2	0.51	4.8	0.68	8.12	0.91	—	—
2265	1324	2.16	0.33	9.3	0.97	16.3	1.21	—	—
2240	1339	>1.62	>0.21	15.6	1.19	19.42	1.29	—	—

Lage des Maximums:

$\lambda = 2648$	—	$\lambda = 2654$	$\lambda = 3200$
$\nu \cdot 10^{-12} = 1133$	—	$\nu \cdot 10^{-12} = 1130$	$\nu \cdot 10^{-12} = 937$
$\epsilon_{\max} = 17.8$	—	$\epsilon_{\max} > 10.84$	$\epsilon_{\max} < 7.0$
$\log \epsilon_{\max} = 1.26$	—	$\log \epsilon_{\max} > 1.03$	$\log \epsilon_{\max} < 0.84$

Wie man sieht, unterscheidet sich die Absorptionskurve der Brenztraubensäure vollständig von derjenigen des Gemisches: Aceton + Essigsäure; einen ähnlichen Unterschied findet man ebenfalls beim Vergleich der Absorption desselben Gemisches mit derjenigen des lävulin-sauren Äthyls. Diese Beispiele erläutern also in sehr deutlicher Weise die gegenseitige Wirkung zweier Chromophore, wenn sie in ein und derselben Molekel verbunden sind.

Wenn man die Absorption des Gemisches mit der Summe der Absorptionen der Essigsäure und des Acetons vergleicht, so sieht man, daß ziemlich große Unterschiede vorhanden sind. Wir werden darauf noch näher bei der Besprechung der Tautomerie eingehen.

III. Gegenseitige Beeinflussung zweier Carboxyle.

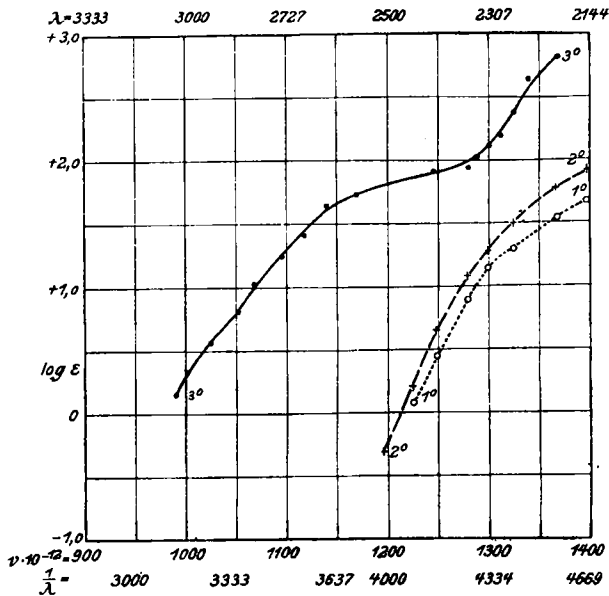
Betrachtet man die Absorptionskurven der Essigsäure, der Oxalsäure und der Bernsteinsäure, die in der Fig. VI aufgezeichnet sind, so kann man leicht für die Essigsäure und die Oxalsäure die Wellen-

längen und die Frequenzen aufsuchen, die der gleichen Absorption entsprechen. Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Differenzen der Wellenlängen und der Frequenzen der Essigsäure und der Oxalsäure bei gleichen Absorptionskonstanten (ϵ).
In Wasser.

ϵ	27	23	20	16	12	9	5	2.4
Essigsäure								
λ_1	2195	2211	2223	2238	2255	2264	2305	2344
ν_1	1367	1357	1349	1340	1330	1325	1301	1280
Oxalsäure								
λ_2	2688	2706	2726	2755	2799	2831	2895	2970
ν_2	1116	1109	1100	1089	1072	1060	1036	1010
Verschiebung								
$\lambda_2 - \lambda_1$	493	495	503	517	544	567	590	626
$\nu_1 - \nu_2$	251	248	249	251	258	265	265	270

Tafel VI.



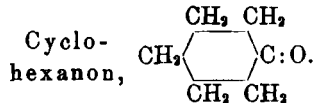
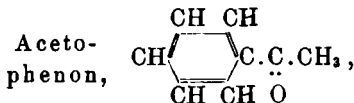
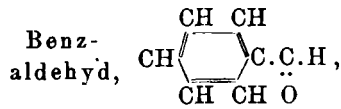
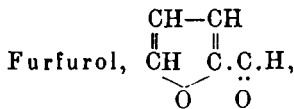
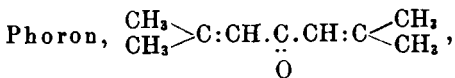
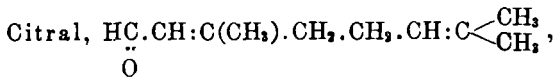
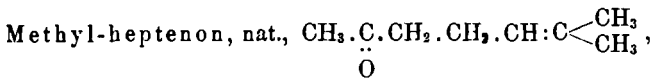
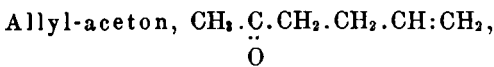
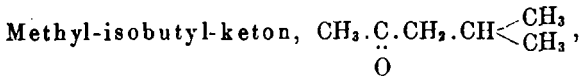
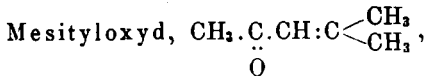
1. Essigsäure. 2. Bernsteinsäure. 3. Oxalsäure.

Es erscheint, als ob die Absorptionskurve der Oxalsäure um etwa 500 Angström nach Rot im Verhältnis zur Essigsäure verschoben wäre. Es ist dies eine starke hypsochrome Wirkung.

Bei der Bernsteinsäure ist die Verschiebung sehr gering und man könnte hier eine hyperchrome Wirkung annehmen.

IV. Beeinflussung eines Carbonyls durch eine oder mehrere Äthylenbindungen.

Wir haben für diesen Fall, der ein ganz besonderes Interesse wegen der Behandlung der Tautomeriefrage besitzt, folgende Körper untersucht:



Die erhaltenen Resultate sind in den Figuren VII, VIII und IX aufgezeichnet:

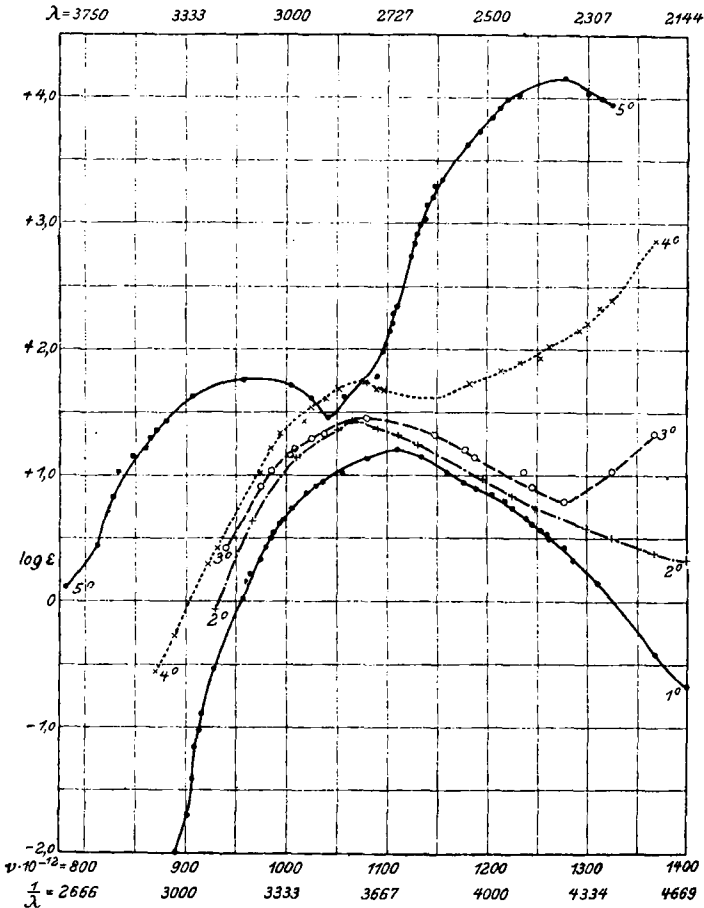
In der Fig. VII sind außer den drei von uns untersuchten Körpern, in denen ein Carbonyl und eine Äthylenbindung vorhanden sind, zum Vergleich auch die Absorptionskurven des Acetons und des Methyl-isobutyl-ketons angegeben.

Die Fig. VIII enthält die Absorptionskurven der Körper, in denen ein Carbonyl mit zwei Äthylenbindungen vorhanden sind; zum Vergleich dienen auch hier das Aceton und das Mesityloxyd.

In der Fig. X sind die Absorptionskurven der cyclischen Körper mit einer Carbonylgruppe aufgezeichnet.

Bei der Betrachtung der Fig. VII sehen wir, daß das Allyl-aceton und das Methyl-heptenon ein Absorptionsband fast in derselben Lage wie das Aceton besitzen, die Höhe des Bandes ist aber viel größer als beim Aceton; im äußeren Ultraviolett steigen die Kurven immer mehr und mehr bis zu $\lambda = 2144$.

Tafel VII.



1. Aceton. 2. Methyl-isobutyl-keton. 3. Allyl-aceton.
4. Methyl-heptenon. 5. Mesityloxyd.

Die Kurve des Mesityloxyds zeigt dagegen ein andres Verhalten: erstens weist sie ein Band bei $\lambda = 3135$ auf, das zweimal höher ist als dasjenige des Methyl-isobutyl-ketons; zweitens erscheint im äußeren

Ultraviolett, bei $\lambda = 2348$ noch ein viel höheres Band, dessen ϵ_{\max} hier gleich 14000 ist, also 900-mal höher als beim Aceton. Die folgende Tabelle gibt die Lage des Maximums und die Höhe der Absorptionsbänder:

	Lage der Maxima				Absorptionskonstanten in den Maxima	
	1. Maximum		2. Maximum		$\epsilon_{1\max}$	$\epsilon_{2\max}$
	λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	λ	$\nu \cdot 10^{-12}$		
Aceton	2706	1109	—	—	15.8	—
Allylaceton	2778	1080	—	—	28	—
Methyl-heptanon . .	2785	1077	—	—	56.4	—
Mesityloxyd	3135	957	2348	1278	58.5	14000
Methyl-isobutyl-keton	2813	1166	—	—	27	—

Beim Mesityloxyd kann man annehmen, daß das erste Absorptionsband bei $\lambda = 3135$ dem Carbonyl gehört; die Lage des Bandes ist um 322 Ångström nach Rot verschoben und die Frequenz um $109 \cdot 10^{12}$ verringert, da die Äthylenbindung in konjugierter Stellung zum Carbonyl vorhanden ist. Bei dieser Verschiebung erscheint ein zweites Band bei $\lambda = 2348$; es ist dies höchstwahrscheinlich das Band der Äthylenbindung, welches normalerweise etwa bei $\lambda = 1900$ liegt, also in einem Gebiete, das wir bis jetzt noch nicht leicht erreichen können. Als Beweis dafür kann die Tatsache dienen, daß bei der Sättigung der Äthylenbindung, also beim Methyl-isobutyl-keton, das zweite Band verschwindet und das Carbonylband wieder in der normalen Lage erscheint.

Beim Allylaceton und Methyl-heptanon ist die Äthylenbindung in der γ -Stellung in Bezug auf das Carbonyl; es wird dadurch eine hyperchrome Wirkung hervorgerufen und nur sehr wenig das Band des Carbonyls verschoben.

Es hat also die Äthylenbindung in der konjugierten Stellung zum Carbonyl eine stark ausgesprochene hypsochrome Wirkung und bei einer größeren Entfernung eine starke hyperchrome Wirkung.

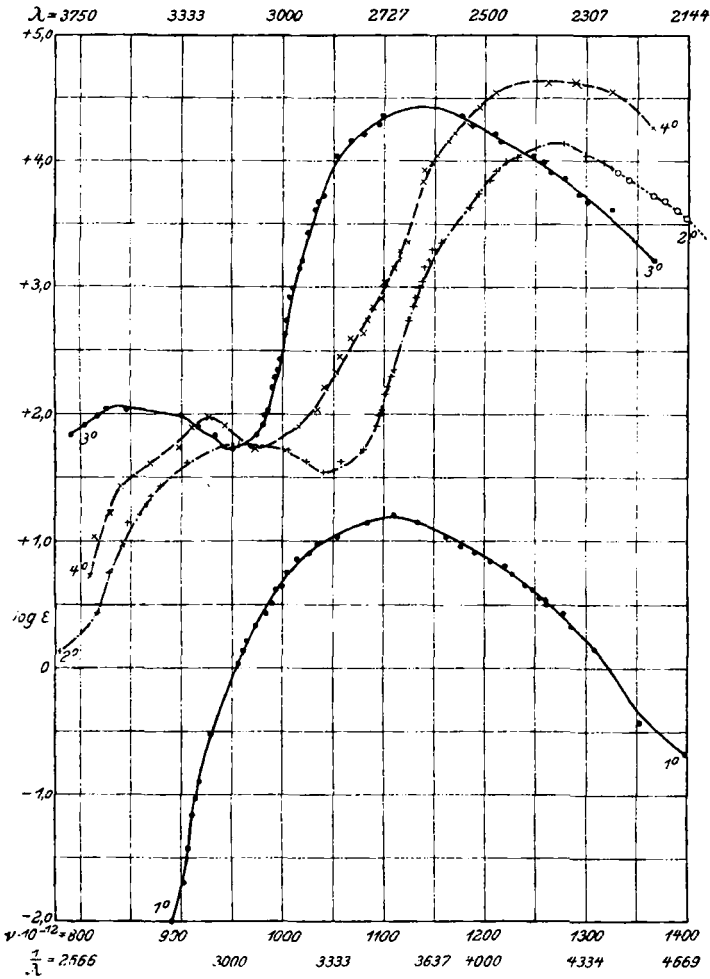
Wenn wir die Atomgruppierung $\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\text{.CH}:\overset{\cdot}{\text{C}}\text{<}$ wieder dem Ein-

O

flusse einer neuen Äthylenbindung unterwerfen, so müssen wir erwarten, daß bei der konjugierten Stellung dieser neuen Äthylenbindung eine Verschiebung der Bänder um etwa 400 Å verursacht wird; wenn aber die neue Äthylenbindung weit von der obigen Atom-

gruppierung entfernt sein wird, werden wir hauptsächlich eine hyperchrome Wirkung beobachten. Die Experimente bestätigen vollständig diese Voraussage, wie wir es beim Phoron und Citral im Vergleich mit Mesityloxyd sehen können (Fig. VIII).

Tafel VIII.



1. Aceton. 2. Mesityloxyd. 3. Phoron. 4. Citral.

Die folgende Tabelle gibt die Lagen und Höhen der betreffenden Absorptionsbänder:

	1. Maximum		2. Maximum		ϵ_1	ϵ_2
	λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	im 1. Max.	im 2. Max.
Aceton . . .	2706	1109	—	—	15.8	—
Mesityloxyd .	3135	957	2348	1278	58.5	14000
Citral . . .	3220	932	2352	1275	< 97	40650
Phoron . . .	3592	835	2641	1136	> 108	22600

Wir sehen in der Tat beim Citral in Bezug auf Mesityloxyd das erste Band sehr wenig und das zweite gar nicht verschoben, dagegen eine bedeutende hyperchrome Wirkung. Beim Phoron ist das Carbonylband um 457 Å und das Äthylenband um 293 Å im Vergleich mit Mesityloxyd verschoben; es erscheint, als ob die Verschiebung des Carbonylbandes größer wäre als diejenige des Äthylenbandes. Rechnet man aber nicht in Wellenlängen, sondern in Frequenzen, dann sieht man, daß für das Carbonylband die Verminderung der Frequenz $122 \cdot 10^{12}$ und für das Äthylenband $142 \cdot 10^{12}$ Schwingungen in der Sekunde gleich ist. Beim Mesityloxyd finden wir im Vergleich mit Aceton eine Änderung der Frequenz um $152 \cdot 10^{12}$ und im Vergleich mit Methyl-isobutyl-keton um $109 \cdot 10^{12}$ Schwingungen pro Sekunde. Wir sehen also, daß die Äthylenbindung in konjugierter Stellung zum Carbonyl oder zur Atomgruppe $\text{C} \cdot \text{CH} : \text{C} <$ eine



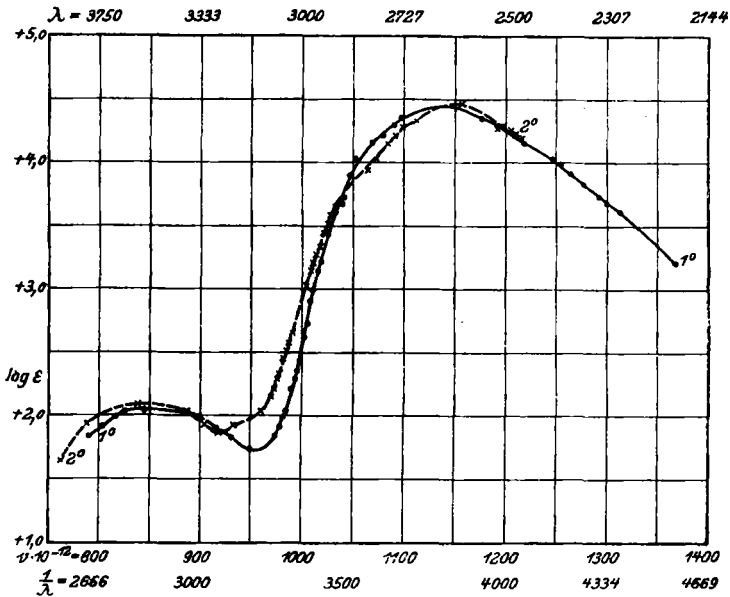
gleiche Verschiebung des gesamten Absorptionsspektrums nach Rot hervorruft; die Frequenz der korrespondierenden Stellen des Absorptionsspektrums wird im Mittel um $120 \cdot 10^{12}$ Schwingungen pro Sekunde vermindert.

V. Vorausberechnung des Absorptionsspektrums.

Man kann aus dem Absorptionsspektrum des Mesityloxyds dasjenige des Phorons vorausberechnen; man braucht dazu das Spektrum des Mesityloxyds genau in demselben Verhältnis und mit gleicher Frequenzverminderung zu verändern, wie beim Übergang vom Methyl-isobutyl-keton zum Mesityloxyd. In diesem letzten Falle beobachten wir eine Verminderung der Frequenz um etwa $120 \cdot 10^{12}$ Schwingungen pro Sekunde und eine Verdoppelung der Höhe der Absorption. Beim Übergange vom Mesityloxyd zum Phoron müssen wir folglich in der Tabelle der Absorption des Mesityloxyds von den angegebenen Frequenzen $120 \cdot 10^{12}$ abziehen und die Werte von ϵ verdoppeln. Wenn z. B. beim Mesityloxyd bei $\nu = 1324 \cdot 10^{12}$ die molekulare Absorptionskonstante ϵ gleich 8910 ist, wird beim Phoron für $\nu_1 = 1324 \cdot 10^{12} - 120 \cdot 10^{12} = 1204 \cdot 10^{12}$ die molekulare Absorptionskonstante $\epsilon_1 = 2 \cdot 8910 = 17820$.

Die Fig. IX gibt die beobachtete und die berechnete Absorptionskurve des Phorons an. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der beiden Kurven sehr befriedigend.

Tafel IX.



1. Phoron (beobachtete Kurve). 2. Phoron (berechnete Kurve).

Man kann ebenso aus den Absorptionsmessungen beim Phoron die Absorptionskonstanten des Mesityloxyds berechnen; dies erlaubt die Kurve des Mesityloxyds bis zu $\nu = 1487 \cdot 10^{12}$, also $\lambda = 2017$ Ångström zu verlängern, d. h. in ein Gebiet des Spektrums, wo wir bis jetzt noch keine Messungen ausführen konnten. Wir finden so unterhalb $\lambda = 2265$ folgende Werte für die molekularen Absorptionskonstanten des Mesityloxyds:

Molekulare Absorptionkonstanten des Mesityloxyds in Alkohol.

λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	ϵ ber.	$\log \epsilon$	λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	ϵ ber.	$\log \epsilon$
2255	1330	8150	3.91	2146	1398	3500	3.54
2240	1339	7000	3.84	2125	1412	2710	3.43
2195	1367	5400	3.73	2113	1420	2425	3.38
2180	1376	4855	3.69	2078	1444	2030	3.31
2166	1385	4065	3.61	2017	1487	815	2.91

Die so berechneten Werte sind in der Fig. VIII bis zu $\lambda = 2146$ als runde Punkte \odot eingetragen.

Es ist dies wohl das erste Mal, daß man eine vollständige Absorptionskurve eines Körpers vorausberechnen kann. Wie man sieht, gestaltet sich die Berechnung bei der Absorption anders als bei der Refraktion, da man zwei Faktoren für eine chromophore Gruppe kennen muß: erstens ihre Wirkung auf die Frequenz, d. h. Verschiebung des Spektrums, und zweitens ihre Wirkung auf die Stärke der Absorption. Wir sagen z. B., daß eine Äthylenbindung in konjugierter Stellung zu einem Chromophore eine Vergrößerung der Frequenz um $120 \cdot 10^{12}$ Schwingungen pro Sekunde und eine Verdoppelung der Absorptionskonstante bewirkt. Eine solche Vorausberechnung der Absorptionskurve kann nur unter der Bedingung ausgeführt werden, daß man die Absorption quantitativ bestimmt. Die weitere Bearbeitung der Absorption muß also zum Ziele haben das Aufsuchen der Verschiebungskoeffizienten und der Exaltationskoeffizienten für jede chromophore Gruppe.

Dieses Resultat fordert aber auch eine Revision der Refraktometrie. Man muß z. B. beim Vergleich der Refraktion des Methyl-isobutyl-ketons, des Mesityloxyds und des Phorons nicht bei derselben Wellenlänge die Refraktion messen, sondern für Frequenzen, welche um $120 \cdot 10^{12}$ bei jeder Äthylenbindung vergrößert werden. Wenn man z. B. die Refraktion des Phorons für $H\alpha$ ($\lambda = 6563$) also $\nu = 457 \cdot 10^{12}$ bestimmt, so muß die Refraktion des Mesityloxyds bei $\nu = 557 \cdot 10^{12}$ ($\lambda = 5199$) und des Methyl-isobutyl-ketons bei $\nu = 697 \cdot 10^{12}$ ($\lambda = 4304$) gemessen werden. Mit einem Worte, man muß für verschiedene Körper nicht dieselbe Frequenz, sondern korrespondierende Frequenzen wählen, dann wird man die verschiedenen Exaltations- und Hemmungswirkungen begreifen und auch vorausberechnen können.

VI. Absorption cyclischer Verbindungen.

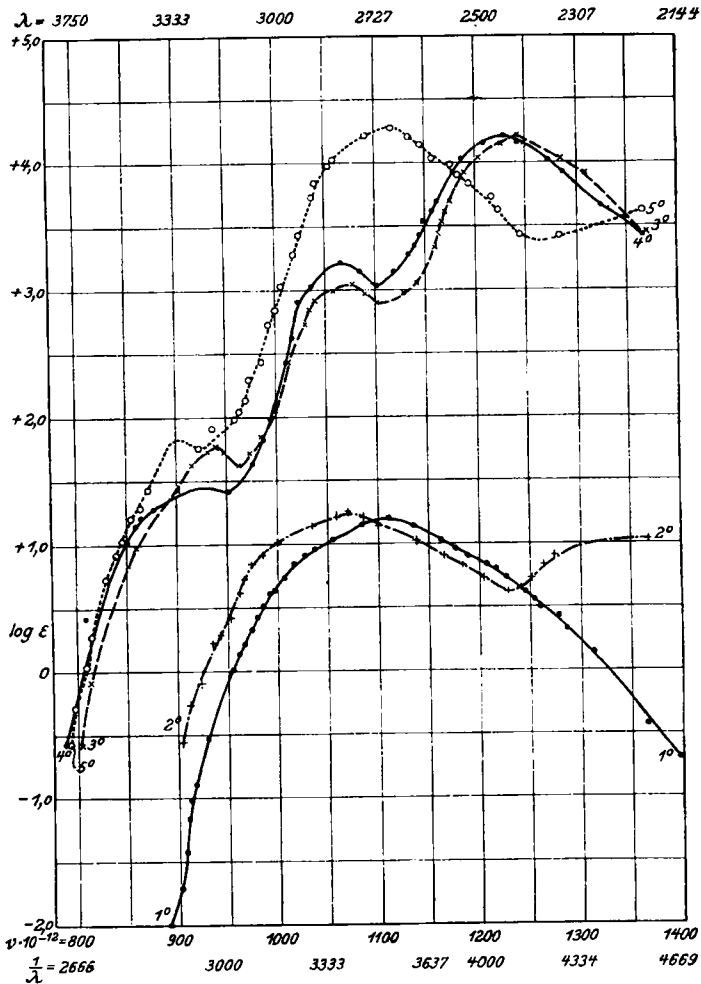
Wir müssen noch einige Worte über die Resultate bei unseren Messungen der Absorption der cyclischen Verbindungen sagen. Die Verhältnisse sind hier viel komplizierter als bei aliphatischen Verbindungen. Es besitzt ja schon das Benzol sechs Absorptionsbänder, und bei Einführung verschiedener Atomgruppen vereinigen sich einige dieser Bänder, und es entstehen auch neue Bänder. Es muß daher ganz systematisch vorgegangen werden, wenn man aus der Untersuchung der cyclischen Verbindung sichere Schlüsse ziehen will.

Aus den in der Fig. X aufgezeichneten Kurven sehen wir, daß Benzaldehyd und Acetophenon drei Bänder besitzen und nicht zwei, wie es Waliaschko¹⁾ gefunden hat. Dieser Autor findet beim Benz-

¹⁾ Ж. 42, 751 [1910], nach Ley zitiert S. 97.

aldehyd in alkoholischer Lösung zwei Bänder, bei $\frac{1}{\lambda} = 3500$ und $\frac{1}{\lambda} = 4100$, also $\nu = 1050$, $\lambda = 2857$ und $\nu = 1230$, $\lambda = 2439$.

Tafel X.



1. Aceton. 2. Cyclohexanon. 3. Acetophenon. 4. Benzaldehyd. 5. Furfurol.

Die Lagen der Absorptionsbänder und die Höhe der Absorption in den Maxima der von uns untersuchten cyclischen Körper sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	1. Absorptionsband		2. Absorptionsband		3. Absorptionsband		1. Maximum	2. Maximum	3. Maximum
	λ_1	$\nu_1 \cdot 10^{-12}$	λ_2	$\nu_2 \cdot 10^{-12}$	λ_3	$\nu_3 \cdot 10^{-12}$	$\epsilon_{1\max}$	$\epsilon_{2\max}$	$\epsilon_{3\max}$
Benzaldehyd	3280	915	2805	1069	2440	1229	>20	1630	>16260
Acetophenon	3186	942	2785	1077	2415	1242	54.2	1129	16260
Furfurol	3345	897	2680	1119	—	—	>27<54	19400	—
Cyclohexanon	2804	1070	—	—	—	—	19.4	—	—

Es fragt sich nun, welchen chromophoren Gruppen diese verschiedenen Bänder gehören. Für das Furfurol ist die Beantwortung

ziemlich einfach. Es ist nämlich im Furfurol, $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH} \quad \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$, eine

Äthylenbindung in konjugierter Stellung zum Carbonyl und die andre etwas weiter, aber cyclisch gebunden.

Es entsteht also eine Verschiebung des Absorptionsbandes des Carbonyls nach Rot, und die Äthylenbänder rücken in das gemessene Spektrum hinein. Wir glauben darum, daß das Absorptionsband $\lambda = 3345$ ($\nu \cdot 10^{-12} = 897$) dem Carbonyl und das Band $\lambda = 2680$ ($\nu \cdot 10^{-12} = 1119$) den Äthylenbindungen angehört. — Die Höhe des Carbonylbandes ($\epsilon_{\max} > 27 < 54$) ist nur etwas größer als diejenige des Acetonbandes ($\epsilon_{\max} = 15.8$); die Höhe der Äthylenbänder (19400) ist größer als beim Mesityloxyd und etwas geringer als beim Phoron; die Lage des zweiten Bandes ist nur etwas verschieden von derjenigen des Phorons. Die sehr große Ähnlichkeit zwischen dem Spektrum des Phorons und des Furfurols steht in vollem Einklange mit den bei den aliphatischen Körpern von uns beobachteten Resultaten.

Was den Benzaldehyd und das Acetophenon betrifft, so können wir nichts Sicheres sagen. Es erscheint, als ob das erste Absorptionsband bei $\lambda = 3280$ resp. $\lambda = 3186$ dem Carbonyl angehört und die andern Bänder den Äthylenbindungen, denn die Lage des ersten Bandes entspricht einer Verschiebung um 500 Ångström nach Rot und die Höhe (54) ist im Einklange mit unsern Befunden bei andern Ketokörpern. Die Höhe des dritten Bandes (16260) und deren Lage ($\lambda = 2415$) entsprechen sehr gut dem Äthylenbande des Mesityloxyds; welcher chromophoren Gruppe das zweite Band angehört, wissen wir nicht, und darüber werden nur weitere Versuche entscheiden können.

II. Experimenteller Teil.

Die von uns untersuchten Körper wurden meistens von Kahlbaum (Berlin) und Poulenc (Paris) bezogen; einige Präparate wurden uns von den HHrn. Darzens und André Meyer gegeben, wofür wir ihnen unsern besten Dank aussprechen. Alle Körper wurden durch mehrmalige Destillation, meistens im Vakuum, gereinigt. Wir geben die Siedepunkte der von uns angewandten Fraktionen an; in Klammern stehen die in der Literatur gefundenen Daten. Die Spektren wurden sofort nach der Bereitung der Lösungen aufgenommen. Folgende Körper sind zur Untersuchung gelangt:

Aceton 56.3° (56.3°, 56.53°),

Diacetyl, $\text{CH}_3\text{CO.CO.CH}_3$, 87.5—88.5° (87.5—88°),

Acetonyl-aceton, $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CO.CH}_3$, 190—191° (194° i. D. bei 754 mm),

Acetyl-glyoxalsäures Äthyl, $\text{CH}_3\text{CO.CO.COOC}_2\text{H}_5$, 75—78° bei 30 mm (72° bei 15 mm),

Essigsäure 118° (118.1°),

Brenztraubensäure, $\text{CH}_3\text{CO.COOH}$, 55.5—56° bei 11 mm (165° bei gew. Druck),

Brenztraubensaures Äthyl, $\text{CH}_3\text{CO.COOC}_2\text{H}_5$, 146—147° bei 750 mm (145—146° bei 710 mm),

Lävulinsäures Äthyl, $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, 204—205° (205.2° bei 756 mm, 200—201°),

Mesityloxyd, $\text{CH}_3\text{CO.CH:C(CH}_3)_2$, 51—51.5° bei 52 mm (50° bei 37 mm, 57° bei 55.22 mm),

Methyl-isobutyl-keton, $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH(CH}_3)_2$, 115.5° (115.5°),

Allyl-aceton, $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CH:CH}_2$, 128—129.5° (128—130°),

Methyl-heptenon, $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CH:C(CH}_3)_2$, 170—172° bei 747° (168°, 169—171°),

Citral, $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH.CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{CH:COH}$, 118—119° bei 20 mm (117—119° bei 20 mm),

Phoron, $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH.CO.CH:C(CH}_3)_2$, 194.5—195° bei 761 mm (197.2° bei 743.3 mm),

Furfurol, $\begin{array}{c} \text{CH—CH} \\ | \quad | \\ \text{CH} \quad \text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \\ | \\ \text{O} \end{array}$, 160° (162),

Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$, 178.5—179° bei 765 mm (179.1° bei 751.3 mm),

Acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.CH}_3$, 200° bei 759 mm (200°).

Cyclohexanon, $\text{C}_6\text{H}_{10} > \text{CO}$, 80° (79.5°).

Die Absorptionsmessungen wurden nach der von Victor Henri zuerst angewandten Methode ausgeführt. Die Methode wurde jetzt noch etwas verbessert.

Tabelle I.

I. Molekulare Absorptionskonstanten der Körper mit zwei Carbonylen in alkoholischer Lösung.

λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	Aceton		Diacetyl		Acetyl-glyoxal-saures Äthyl		Acetonyl-aceton	
		ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$
3385	886	—	—	—	—	1.01	0.004	—	—
3329	901	—	—	—	—	1.94	0.29	—	—
3210	935	0.53	-0.28	5.68	0.75	8.97	0.95	7.0	0.84
3154	951	0.93	-0.04	8.9	0.95	15.4	1.19	9.3	0.97
3076	975	2.25	0.35	13.6	1.13	—	—	13	1.11
3020	993	4.04	0.61	17.2	1.23	—	—	19.4	1.29
2940	1020	7.3	0.86	21.4	1.33	40	1.60	48.4	1.68
2837	1057	11.1	1.04	—	—	44.4	1.65	82.4	1.91
2749	1091	14.6	1.16	19.7	1.29	29.8	1.47	115.5	2.06
2665	1126	14.5	1.16	17.2	1.23	41.2	1.61	115	2.06
2549	1177	9.4	0.97	14.2	1.15	51	1.71	54	1.73
2415	1242	4.5	0.65	17.3	1.24	92.7	1.97	311	2.49
2340	1282	2.44	0.39	27.2	1.43	166	2.22	571	2.76
2307	1300	1.73	0.24	33.3	1.52	184	2.26	663	2.82
2265	1324	1.32	0.12	43.5	1.64	193	2.28	780	2.89
2240	1339	—	—	63.8	1.80	214	2.33	—	—
2195	1367	<1.08	<0.03	108	2.03	252	2.40	>780	>2.89
2144	1399	<0.54	<-0.27	140	2.15	271	2.43	—	—

Lage des Maximums:

$\lambda = 2706$	$\lambda = 2862$	$\lambda = 2895$	$\lambda = 2708$
$\nu \cdot 10^{-12} = 1109$	$\nu \cdot 10^{-12} = 1048$	$\nu \cdot 10^{-12} = 1036$	$\nu \cdot 10^{-12} = 1108$
$\epsilon_{\max} = 15.8$	$\epsilon_{\max} < 28$	$\epsilon_{\max} = 54.2$	$\epsilon_{\max} = 124$
$\log \epsilon_{\max} = 1.2$	$\log \epsilon_{\max} < 1.45$	$\log \epsilon_{\max} = 1.73$	$\log \epsilon_{\max} = 2.09$

Es wurden nämlich kleine Tröge angewandt, die aus zwei parallel liegenden Röhren von genau derselben Länge bestehen und mit denselben Quarzplatten geschlossen sind. Die Längen der Schichten betragen 2, 5, 10, 20 und 50 mm. — Indem man eine Röhre mit dem Lösungsmittel und die andre mit der untersuchten Lösung füllt, photographiert man die Spektren unter einander nach dem Durchgang durch das Lösungsmittel und durch die Lösung, und man erhält auf einer Wratten-Wrainwrightschen Platte von 10×25 cm 45 Spektren. Die Stellen der gleichen Intensität werden mit einer Zeißschen Binoocularlupe aufgesucht und die Berechnung der molekularen Absorptionskonstante unter Zuhilfenahme des Schwarzschild'schen Gesetzes nach der Formel

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J} = \frac{0.9}{c \cdot d} \cdot \log \frac{t}{t_0}$$

ausgeführt. In dieser Formel bedeutet c die molekulare Konzentration, d die Schichtdicke in cm, t die Expositionsdauer für die Lösung und

t_0 die Expositionsdauer für das Lösungsmittel. Es wurde selbstverständlich immer darauf Bedacht genommen, daß man sich im Bereiche der »normalen« Belichtungszeit befindet; es wurden außerdem noch neue Kontrollversuche mit rotierenden Sektoren ausgeführt, welche uns überzeugt haben, daß die von uns angewandte Methode der quantitativen Messung der Absorption die Werte von ϵ mit höchstens 5% Abweichung gibt.

Für reine Flüssigkeiten oder konzentrierte Lösungen haben wir noch kleinere Schichtdicken gebraucht; dazu dienen uns Tröge aus geschmolzenem Quarz, die sehr genau von Zeiß geschliffen und gemessen worden sind, und die in eine spezielle metallische Fassung eingesetzt werden können. Die Dicken der Schichten in diesen Trögen betragen 1.0035 mm, 0.0960 mm, 0.0187 mm und 0.0013 mm.

Tabelle II.

II. Molekulare Absorptionskonstanten der Körper mit einer Carbonyl- und Carboxylgruppe.

λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	Brenztraubensäure				Brenztraubensaures Äthyl				Lävulinsäures Äthyl	
		in Alkohol		in Wasser		in Alkohol		in Wasser		in Alkohol	
		ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$
3385	886	5.7	0.75	5.2	0.72	4.3	0.63	—	—	—	—
3329	901	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3210	935	5.6	0.75	6.85	0.83	4.8	0.68	—	—	0.3	-0.53
3154	951	5.1	0.71	6.2	0.79	4.3	0.63	—	—	0.6	-0.23
3076	975	4.1	0.61	5.3	0.72	3.3	0.52	—	—	—	—
3020	993	3.6	0.56	5.0	0.70	3.0	0.48	—	—	3.9	0.59
2940	1020	—	—	4.4	0.64	2.8	0.45	—	—	8.5	0.93
2837	1057	—	—	4.1	0.61	—	—	—	—	—	—
2749	1091	—	—	4.9	0.69	—	—	—	—	35.7	1.55
2665	1126	4.7	0.67	7.2	0.86	3.5	0.54	—	—	43.6	1.64
2549	1177	11	1.04	16.7	1.22	—	—	—	—	—	—
2415	1242	—	—	108	2.03	46	1.66	—	—	—	—
2340	1282	76	1.88	220	2.34	101	2.0	99	1.99	—	—
2307	1300	97	1.99	—	—	140	2.15	140	2.15	—	—
2265	1324	110	2.04	—	—	192	2.28	163	2.20	43	1.63
2240	1339	140	2.15	—	—	—	—	226	2.35	—	—
2195	1367	194	2.29	—	—	—	—	350	2.54	—	—
2144	1399	—	—	—	—	—	—	757	2.88	—	—

Lage des Maximums:

$\lambda = 3306$	$\lambda = 3200$	$\lambda = 3287$	—	$\lambda = 2668$
$\nu \cdot 10^{-12} = 907$	$\nu \cdot 10^{-12} = 937$	$\nu \cdot 10^{-12} = 913$	—	$\nu \cdot 10^{-12} = 1124$
$\epsilon_{\max} < 7$	$\epsilon_{\max} < 7$	$\epsilon_{\max} = 5.4$	—	$\epsilon_{\max} = 43.6$
$\log \epsilon_{\max} < 0.84$	$\log \epsilon_{\max} < 0.84$	$\log \epsilon_{\max} = 0.73$	—	$\log \epsilon_{\max} = 1.64$

Tabelle III.

III. Molekulare Absorptionskonstanten der Körper mit einem Carbonyl und einer Äthylenbindung, verglichen mit denjenigen des Methyl-isobutyl-ketons in Alkohol.

λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	Methyl-isobutyl-keton		Allyl-aceton		Methyl-heptanon		Mesityloxyd	
		ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$
3385	886	—	—	—	—	—	—	30.2	1.48
3329	901	—	—	—	—	—	—	39.3	1.59
3210	935	1.35	0.13	—	—	3.0	0.48	56.4	1.75
3154	951	5.82	0.76	4.3	0.63	6.3	0.80	58	1.76
3076	975	5.6	0.75	8.1	0.91	11.3	1.05	57	1.75
3020	993	10.45	1.02	12.3	1.09	21.5	1.33	55	1.74
2940	1020	16.54	1.22	18.5	1.27	30	1.48	46	1.66
2887	1057	23.5	1.37	24.7	1.39	50	1.70	41.5	1.62
2749	1091	23.6	1.37	26.9	1.43	54	1.73	70	1.84
2665	1126	18.7	1.27	23.6	1.37	50	1.70	663	1.82
2549	1177	11.8	1.07	16.2	1.21	56	1.75	—	—
2415	1242	5.87	0.77	8.9	0.95	—	—	11540	4.06
2340	1282	4.4	0.64	6.6	0.82	129	2.11	13380	4.13
2307	1300	3.86	0.59	8.4	0.92	163	2.21	10800	4.03
2265	1324	3.18	0.50	10.8	1.03	248	2.39	8910	3.95
2240	1339	2.93	0.47	14.6	1.16	—	—	—	—
2195	1367	2.48	0.39	21.6	1.33	734	2.86	—	—
2144	1399	2.16	0.33	—	—	—	—	—	—

Lage des Maximums:

$\lambda = 2813$	$\lambda = 2778$	$\lambda = 2785$	$\lambda_1 = 3135$ $\lambda_2 = 2348$
$\nu \cdot 10^{-12} = 1066$	$\nu \cdot 10^{-12} = 1080$	$\nu \cdot 10^{-12} = 1077$	$\nu_1 \cdot 10^{-12} = 957$ $\nu_2 \cdot 10^{-12} = 1278$
$\epsilon_{\max} = 27$	$\epsilon_{\max} = 28$	$\epsilon_{\max} = 56.4$	$\epsilon_{1\max} = 58.5$ $\epsilon_{2\max} = 14000$
$\log \epsilon_{\max} = 1.43$	$\log \epsilon_{\max} = 1.45$	$\log \epsilon_{\max} = 1.75$	$\log \epsilon_{1\max} = 1.77$ $\log \epsilon_{2\max} = 4.15$

Für verschiedene Körper haben wir Messungen nicht nur in alkoholischer, sondern auch in wäßriger, ätherischer und Hexan-Lösung ausgeführt. Außerdem haben wir Messungen für verschiedene Konzentrationen, die manchmal von $\frac{m}{1}$ bis zu $\frac{m}{100000}$ variierten, ausgeführt, um die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes zu prüfen.

In den Tabellen I bis V geben wir die molekularen Absorptionskonstanten der von uns untersuchten Körper, unter denen wir fünf Gruppen unterscheiden.

Tabelle IV.

IV. Molekulare Absorptionskonstanten der Körper mit einem Carbonyl und zwei Äthylenbindungen.

λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	Citral		Phoron		Furfurol	
		ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$
4280	701	—	—	1.35	0.13	—	—
4050	741	—	—	22.6	1.35	—	—
3995	751	0.271	-0.57	27.1	1.43	—	—
3905	768	1.04	0.02	40.6	1.61	—	—
3800	789	—	—	70.0	1.84	0.271	-0.57
3767	796	—	—	75.5	1.88	0.542	-0.27
3648	822	13.2	1.12	105.5	2.02	—	—
3611	—	16.3	1.21	—	—	5.42	0.73
3570	—	27.1	1.43	—	—	8.13	0.91
3514	854	28.42	1.45	106.3	2.03	16.3	1.21
3450	870	40.65	1.61	103.6	2.01	—	—
3385	886	48.54	1.69	99.9	1.99	34.9	1.54
3306	907	71.6	1.85	90.6	1.96	46.2	1.66
3250	923	90.0	1.95	76.8	1.88	54.2	1.73
3210	935	92.7	1.97	68	1.83	82.3	1.91
3154	951	72.5	1.86	54.2	1.73	93.5	1.97
3126	960	66.5	1.82	59.9	1.78	97.1	1.99
3076	975	54.0	1.73	70	1.84	—	—
3020	993	65.6	1.82	194	2.29	542	2.73
3010	997	67.7	1.83	271	2.43	625	2.79
2970	1010	76.9	1.88	971	2.99	1336	3.12
2940	1020	82.8	1.92	—	—	—	—
2875	1043	162.6	2.21	6436	3.81	7560	3.88
2852	1052	216	2.33	10800	4.03	9710	3.99
2837	1057	280	2.45	11821	4.07	10800	4.03
2813	1066	361	2.56	13455	4.13	14562	4.16
2745	1093	728	2.86	20200	4.30	16300	4.21
2705	1109	1370	3.14	—	—	18207	4.26
2652	1131	6078	3.78	—	—	16687	4.22
2549	1177	17615	4.25	22600	4.35	9710	3.99
2488	1206	32894	4.52	16851	4.23	6210	3.79
2415	1242	38497	4.58	11382	4.06	—	—
2340	1282	—	—	6532	3.81	2753	3.44
2307	1300	39670	4.60	4850	3.68	3105	3.49
2280	1316	38468	4.58	4342	3.64	3393	3.53
2265	1324	37800	4.58	4060	3.61	3553	3.55
2240	1339	—	—	—	—	3820	3.58
2195	1367	—	—	—	—	4300	3.63
2144	1399	<43000	<4.63	—	—	—	—

Lage des Maximums:

$\lambda_1 = 3220$	$\lambda_1 = 3592$	$\lambda_1 = 3345$
$\nu_1 \cdot 10^{-12} = 982$	$\nu_1 \cdot 10^{-12} = 835$	$\nu_1 \cdot 10^{-12} = 897$
$\epsilon_1 < 97$	$\epsilon_1 > 108$	$\epsilon_{1\max} = > 27 < 54$
$\log \epsilon_1 < 1.99$	$\log \epsilon_1 > 2.03$	$\log \epsilon_1 > 1.43 < 1.73$
$\lambda_2 = 2352$	$\lambda_2 = 2641$	$\lambda_2 = 2680$
$\nu_2 \cdot 10^{-12} = 1275$	$\nu_2 \cdot 10^{-12} = 1136$	$\nu_2 \cdot 10^{-12} = 1119$
$\epsilon_2 = 40650$	$\epsilon_2 = 22600$	$\epsilon_{2\max} = 19400$
$\log \epsilon_2 = 4.61$	$\log \epsilon_2 = 4.35$	$\log \epsilon_2 = 4.29$

Tabelle V.

Molekulare Absorptionskonstanten der cyclischen Verbindungen mit einer Carbonylgruppe.

λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	Cyclohexanon		Benzaldehyd		Acetophenon	
		ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$
3800	789	—	—	0.271	-0.57	—	—
3767	796	—	—	0.542	-0.27	—	—
3732	804	—	—	1.26	0.10	0.271	-0.57
3648	822	—	—	4.3	0.63	2.25	0.35
3514	854	—	—	11.7	1.07	7.8	0.89
3450	870	—	—	17.1	1.23	13.8	1.14
3385	886	—	—	—	—	20.9	1.32
3320	904	0.271	-0.57	—	—	29.8	1.47
3210	935	1.68	0.22	—	—	—	—
3154	951	—	—	27.1	1.43	51.6	1.71
3076	975	7.0	0.84	42.8	1.63	55.7	1.74
3020	993	9.7	0.99	236	2.37	92.9	1.97
2940	1020	12.8	1.11	727	2.86	445	2.65
2837	1057	16.3	1.21	1400	3.15	971	2.99
2813	1066	18.8	1.27	1572	3.20	1044	3.02
2749	1091	15.6	1.19	1275	3.10	954	2.98
2665	1126	11.9	1.07	1582	3.20	959	2.98
2549	1177	4.4	0.64	8172	3.91	5206	3.72
2415	1242	5.0	0.7	14377	4.16	16260	4.21
2340	1282	8.33	0.92	9671	3.98	11264	4.05
2307	1300	8.9	0.95	—	—	9590	3.98
2265	1324	9.6	0.98	4460	3.65	7143	3.85
2240	1339	10.0	1.0	3835	3.58	5560	3.74
2195	1367	10.8	1.03	2710	3.43	2710	3.43

Lage des Maximums:

$\lambda = 2804$
 $\nu \cdot 10^{-12} = 1070$
 $\epsilon_{\max} = 19.4$
 $\log \epsilon_{\max} = 1.29$

$\lambda_1 = 3280$
 $\nu_1 \cdot 10^{-12} = 915$
 $\epsilon_{1\max} > 20$
 $\log \epsilon_{1\max} > 1.30$
 $\lambda_2 = 2805$
 $\nu_2 \cdot 10^{-12} = 1069$
 $\epsilon_{2\max} = 1630$
 $\log \epsilon_{2\max} = 3.21$
 $\lambda_3 = 2440$
 $\nu_3 \cdot 10^{-12} = 1229$
 $\epsilon_{3\max} > 16260$
 $\log \epsilon_{3\max} > 4.21$

$\lambda_1 = 3186$
 $\nu_1 \cdot 10^{-12} = 942$
 $\epsilon_{1\max} = 54.2$
 $\log \epsilon_{1\max} = 1.73$
 $\lambda_2 = 2785$
 $\nu_2 \cdot 10^{-12} = 1077$
 $\epsilon_{2\max} = 1129$
 $\log \epsilon_{2\max} = 3.05$
 $\lambda_3 = 2415$
 $\nu_3 \cdot 10^{-12} = 1242$
 $\epsilon_{3\max} = 16260$
 $\log \epsilon_{3\max} = 4.21$

Zusammenfassung.

1. Zwei chromophore Gruppen beeinflussen sich gegenseitig in Bezug auf die Absorption, indem sie eine Verlangsamung der Frequenz der entsprechenden Absorptionsbänder (hypsochrome Wirkung) und eine Steigerung der Höhe der Bänder (hyperchrome Wirkung) hervorrufen.

2. Wenn die chromophoren Gruppen in konjugierter Stellung zu einander sind, so hat man eine starke hypsochrome und eine schwache hyperchrome Wirkung. Wenn dagegen die Chromophore in der Molekel weit voneinander entfernt sind, so beobachtet man eine schwache Hypsochromie und eine starke Hyperchromie.

3. Auf Grund der obigen Regel kann man die Absorptionskurve eines gegebenen Körpers vorausberechnen. Man muß dazu die Änderung der Frequenz und den Grad der Vergrößerung der Absorptionskonstante, welche den Chromophoren und deren Entfernung in der Molekel entsprechen, kennen. Als Beispiel haben wir die Absorptionskurve des Phorons vollständig vorausgerechnet und dabei eine ganz befriedigende Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Werten gefunden (Tafel IX).

Wir können nun aus diesen Resultaten einige Schlüsse ziehen. In einer früheren Arbeit ¹⁾ haben wir gezeigt, daß man die Absorptionskurve des Acetons und auch diejenige der Essigsäure oder jeder anderen einbasischen, gesättigten, aliphatischen Säure durch drei Konstanten, die durch eine gewisse Funktion gebunden sind, darstellen kann.

Man kann entweder die Ketteler-Helmholtz-Drudesche Formel $\varepsilon = \frac{a\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}$ anwenden, oder auch die von uns vorgeschlagene Exponentialformel $\varepsilon = \alpha \cdot \nu \cdot e^{-\beta(\nu - \nu_0)^2}$ benutzen.

In der ersten Formel bedeutet ε die Absorptionskonstante für die Wellenlänge λ und a , g^2 und λ_m sind drei charakteristische Konstanten. Jede chromophore Gruppe kann also durch drei solche Konstanten charakterisiert werden; für das Carbonyl z. B. sind: $a = 2.57 \cdot 10^6$; $\lambda_m = 2721$ Ångström und $g^2 = 1.630 \cdot 10^{-5}$.

In der zweiten Formel bedeutet ε die Absorptionskonstante für die Frequenz ν , und α , β und ν_0 sind die für das Chromophor charakteristischen Konstanten. So sind z. B. für das Carbonyl $\alpha = 1.42 \cdot 10^{-2}$, $\beta = 1.525 \cdot 10^{-4}$ und $\nu_0 = 1109$; für die Essigsäure oder Carboxyl als Chromophor sind:

$$\alpha = 6.4 \cdot 10^{-3}, \beta = 8.45 \cdot 10^{-5} \text{ und } \nu_0 = 1485.$$

Man muß also dazu gelangen, für jedes Chromophor drei charakteristischen Konstanten aufzustellen.

Nun ist weiter, nach unseren jetzigen Befunden, bei der Gegenwart zweier Chromophore in der Molekel, erstens die charakteristische Frequenz jedes Chromophors um eine gewisse Zahl der Schwingungen verlangsamt und zweitens ist die Höhe der Absorptionskurve jedes Chromophors in einem gewissen Verhältnis vergrößert.

¹⁾ Physik. Ztschr. 14, 516 [1913].

Wenn wir also die Chromophore ν_1, α_1, β_1 und ν_2, α_2, β_2 zusammen in einer Molekel haben, wird man die Absorptionskurve durch folgende Formel darstellen können:

$$\varepsilon = n \cdot \alpha_1 \cdot \nu \cdot e^{-\beta_1(\nu - \nu_1 - \Delta\nu)^2} + n \cdot \alpha_2 \cdot \nu \cdot e^{-\beta_2(\nu - \nu_2 - \Delta\nu)^2}.$$

Hier bedeutet n den Faktor, um welchen die Höhe der Absorption vergrößert ist, also den Faktor der Hyperchromie, und $\Delta\nu$ den Faktor der Hypsochromie, d. h. um wieviel Schwingungen die Absorption nach Rot verschoben ist.

Wir haben gezeigt, daß bei der konjugierten Stellung zweier Chromophore n klein und $\Delta\nu$ groß ist, und wenn die Chromophore weit voneinander entfernt sind, ist n groß und $\Delta\nu$ klein.

Diese Darstellung ist als erster Vorschlag aufzufassen. Es müssen noch viele quantitative Messungen und Berechnungen vorgenommen werden, bis man endgültig zu einer Tabelle der charakteristischen Konstanten für jedes Chromophor gelangen wird. Wir glauben aber schon jetzt behaupten zu dürfen, daß eine numerische Behandlung der Absorption und eine vollständige Vorausberechnung der ganzen Absorptionskurve jedes gegebenen Körpers möglich ist und in kurzer Zeit realisiert werden wird. Wir stehen schon jetzt auf einem sicheren Wege, der zu derselben Ausarbeitung der Absorptionslehre führen wird, wie sie die Refraktometrie erreicht hat.

Paris, Sorbonne, April 1914.

247. Michele Giua: Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen. I. Mitteilung: Löslichkeit einiger Nitroderivate des Toluols im festen Zustande.

(Eingegangen am 4. Mai 1914.)

Bei der Darstellung von Dinitro-toluol 1:2:4 durch direkte Nitrierung des Toluols erhält man außer dem Hauptprodukte der Reaktion das sogenannte »Tropföl« mit einem niedrigen Gefrierpunkt. Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung dieses Öls und seine Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur der gegenseitigen Löslichkeit vieler in ihm enthaltenen Nitroderivaten zuzuschreiben ist, die sich immer in größerer oder kleinerer Menge, je nach den Bedingungen, unter welchen die Nitrierung des Toluols stattfand, bilden¹⁾.

Im Jahre 1896 untersuchte Lepsius²⁾ dieses Öl, er bemerkte die beträchtliche Temperaturerniedrigung des Schmelzpunktes bei

¹⁾ Vergl. Molinari und Giua, Rendiconti del R. Istituto Lombardo 46, 522 [1913].

²⁾ Ch. Z. 1896, 839.