

mit Natriumhydrosulfit ganz wie die nicht methylierte Verbindung verhält. Es entsteht das aus Alkohol in dünnen, langen Nadeln kristallisierende Methyl-cumarinolin vom Schmp. 149—150°.

0.2947 g Sbst.: 0.8886 g CO<sub>2</sub>, 0.1144 g H<sub>2</sub>O. — 0.1897 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 748 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 82.4, H 4.7, N 6.00.

Gef. » 82.23, » 4.74, » 6.26.

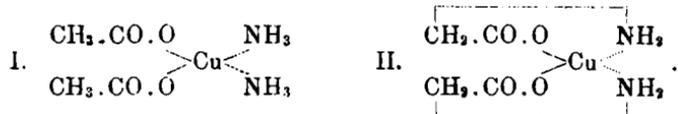
Das salzsaure Salz bildet citronengelbe Nadeln vom Schmp. 220°, das Platindoppelsalz rotgelbe Krystalle, die bei 300° noch nicht schmelzen.  
Rostock, Januar 1915.

### 11. H. Ley und H. Hegge: Lichtabsorption bei inneren Komplexsalzen. (Über innere Komplexsalze. XIV.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 4 Januar 1915.)

Die Zugehörigkeit vieler Stoffe zur Klasse der inneren Komplexsalze ist durch Vergleich der Farbe der gewöhnlichen Komplexverbindungen, z. B. Kupferacetat-Ammoniak (I) mit den undissoziierbaren Metallverbindungen wie Glycinkupfer (II) erkannt worden.



Auf Veranlassung des einen von uns ist eine größere Zahl innerer Komplexsalze meist mehr qualitativ auf Lichtabsorption untersucht worden. Unter teilweiser Benutzung dieser früheren Arbeiten sollen hier quantitative Bestimmungen der Lichtabsorption bei Schwermetallsalzen, insbesondere Cuprisalzen der Aminosäuren mitgeteilt werden, bei denen der innerkomplexe Charakter am deutlichsten entwickelt ist.

Wie schon der Augenschein lehrt, erfährt die Lichtabsorption des Glycinkupfers (II) eine äußerst große Verstärkung im Vergleich zu der Lichtabsorption des Cupri-Ions, dem wir aus Analogiegründen mit



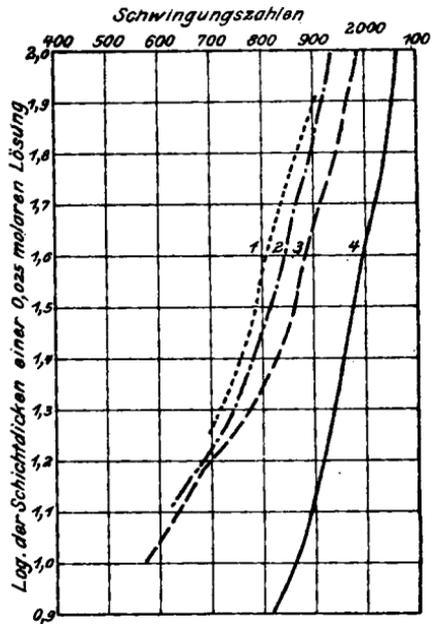
Werner<sup>1)</sup> die Konstitution (III) zuschreiben wollen. Ein subjektiver

<sup>1)</sup> Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl.; Hantzsch, Ph. Ch. 72, 375.

Vergleich zeigt, daß der Glycinkupfer-Komplex ähnliche, jedoch weniger intensive Farbe besitzt, als der Kupfer-Ammoniak-Komplex (IV).

I. Absorption der Cuprisalze der Aminosäuren im sichtbaren Spektrum. Die Ermittlung der Absorptionsgrenzen von Glycinkupfer und einigen analogen Verbindungen ist schon vor längerer Zeit ausgeführt<sup>1)</sup>. Es handelt sich im sichtbaren Spektrum um ziemlich verwaschene einseitige Absorption, die Zahlen können auf große Genauigkeit keinen Anspruch machen. Nebenstehende Zeichnung gibt den ungefähren Verlauf der Schwingungskurven wieder, danach zeigen Glycin-, sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alanin-Kupfer ungefähr gleichen Absorptionsverlauf, während piperido-essigsäures Kupfer wesentlich stärker absorbiert, ein Resultat, das durch die Messung der Extinktionskoeffizienten bestätigt wurde.

Die folgenden Kurven bringen die Abhängigkeit der Molarextinktionen  $k$  von den Schwingungszahlen zur Anschauung, wo  $k = \epsilon \cdot v$  ist.  $v$  bedeutet die Anzahl Liter, in denen ein Molgewicht des Kupfersalzes gelöst ist ( $v$  ist meist 100),  $\epsilon$  ist der Extinktionskoeffizient, der durch die Beziehung:  $J' = J \cdot 10^{-\epsilon d}$  definiert ist,  $J$  bedeutet die Intensität des eintretenden,  $J'$  die des austretenden Lichts,  $d$  ist die durchstrahlte Schichtdicke. Die Versuche<sup>2)</sup> wurden mit Hilfe des Spektralphotometers von König-Martens<sup>3)</sup> ausgeführt; als Lichtquelle diente die Amalgamlampe von Heraeus-Hanau.



1. Glycin-Kupfer in Wasser.
2.  $\beta$ -Alanin-Kupfer in 50 % Alkohol.
3.  $\alpha$ -Alanin-Kupfer in Wasser.
4. Piperidoessigsäures Kupfer in Alkohol.

Die folgenden Kurven bringen die Abhängigkeit der Molarextinktionen  $k$  von den Schwingungszahlen zur Anschauung, wo  $k = \epsilon \cdot v$  ist.  $v$  bedeutet die Anzahl Liter, in denen ein Molgewicht des Kupfersalzes gelöst ist ( $v$  ist meist 100),  $\epsilon$  ist der Extinktionskoeffizient, der durch die Beziehung:  $J' = J \cdot 10^{-\epsilon d}$  definiert ist,  $J$  bedeutet die Intensität des eintretenden,  $J'$  die des austretenden Lichts,  $d$  ist die durchstrahlte Schichtdicke. Die Versuche<sup>2)</sup> wurden mit Hilfe des Spektralphotometers von König-Martens<sup>3)</sup> ausgeführt; als Lichtquelle diente die Amalgamlampe von Heraeus-Hanau.

<sup>1)</sup> Vergl. Dissertation von M. Ulrich, Leipzig 1910; zu den Messungen wurde ein kleiner Gitterspektrograph verwendet unter Benutzung der Spektralplatten von Wratten und Wainright.

<sup>2)</sup> Einzelheiten über die Messungen und deren Genauigkeit werden später mitgeteilt.

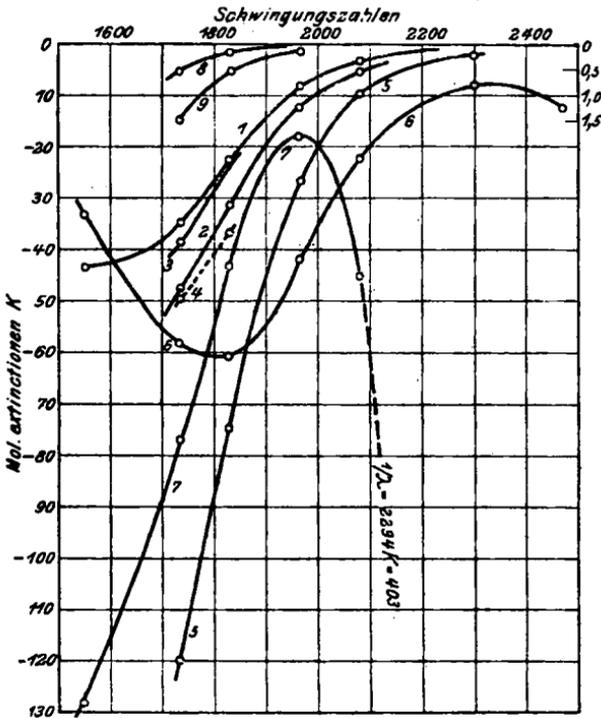
<sup>3)</sup> W. 12, 984 [1903].



äußerst empfindliche Stelle des Moleküls erweist, wofür man übrigens im Sinne der Elektronentheorie auch unschwer eine plausible Erklärung erbringen kann.

Zum Belege sind in der folgenden Kurventafel die molaren Extinktionskoeffizienten folgender inneren Komplexsalze in ihrer Abhängigkeit von den Schwingungszahlen verzeichnet: Glycin- $\alpha$ - und  $\beta$ -Alanin-Kupfer, Cuprisalze der Piperido-essigsäure, Anilino-essigsäure und  $\alpha, \beta$ -Diamino-propionsäure.

Tafel 2.



- |                             |   |
|-----------------------------|---|
| 1. Glycin-Kupfer.           | 5. Piperidoessigsäures Kupfer.                    |
| 2. $\alpha$ -Alanin-Kupfer. | 6. $\alpha, \beta$ -diamino-propionsäures Kupfer. |
| 3. $\beta$ -Alanin-Kupfer.  | 7. Anilinoessigsäures Kupfer.                     |
| 4. Kupfersulfat-Ammoniak.   | 8. Kupfersulfat.                                  |
| 9. Acetursäures Kupfer.     |   |

Nach steigenden  $k$ -Werten geordnet, finden wir zunächst:

Glycin-Kupfer,  $\beta$ -Alanin-Kupfer,  $\alpha$ -Alanin-Kupfer, d. h. die gleiche Reihenfolge, wie sie die wesentlich ungenauere Methode der Messung der Absorptionsgrenzkurven ergab. Die  $k$ -Werte wurden in 0.01-mol. wässriger Lösung untersucht, im Vergleich zum

Cupri-Ion ist charakteristisch die wesentlich stärkere Absorption am langwelligen Ende des Spektrums; ob etwa im Ultrarot ein typisches Absorptionsmaximum liegt, müssen noch weitere Untersuchungen lehren. Von den Cuprisalzen der isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amino-propionsäure absorbiert ersteres wesentlich stärker als die  $\beta$ -Verbindung; der bathochrome Effekt, der sich im allgemeinen mit der Vergrößerung des absorbierenden Moleküls einstellt, wird in diesem Falle abgeschwächt durch die Wirkung der Aminogruppe in der  $\beta$ -Stellung, die somit wesentlich geringer zu sein scheint, als in der  $\alpha$ -Stellung<sup>1)</sup>.

Bedeutend stärker ist die Absorption bei dem Cuprisalz der Piperido-essigsäure,  $C_5H_{10}N.CH_2.CO_2H$ ; wegen der in rein wäßriger Lösung eintretenden Hydrolyse enthielt die 0.01-mol. Lösung noch 0.02 Mole der freien Säure. Unter diesen Umständen wurden völlig klare Lösungen erhalten, die sich auch bei längerem Stehen nicht trübten.

Der im Cuprisalz der Piperido-essigsäure enthaltene Komplex absorbiert somit weit stärker als der Tetramminkomplex,  $[Cu4NH_3]$ . Außer der Zahl der Stickstoffatome, die durch Nebenvalenzen gebunden werden, ist somit noch die Natur der am Stickstoff gebundenen kohlenstoffhaltigen Gruppe von ausschlaggebender Bedeutung für die Farbe der Komplexe.

3. Wären die inneren Komplexsalze völlig gesättigte Verbindungen, so sollte deren Lichtabsorption, den Untersuchungen von Hantzsch zufolge, nur wenig durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Nun weisen auch rein chemische Beobachtungen darauf hin, daß bei manchen typischen inneren Komplexsalzen am Metallatom noch erhebliche Affinitätsbeträge disponibel sind, vermöge deren diese Salze befähigt sind, andre Moleküle ( $NH_3$ ,  $NHR$ ,  $H_2O$  usw.) zu addieren. Zu diesen Salzen gehört das Cuprisalz der Piperido-essigsäure, das, wie früher mitgeteilt wurde<sup>2)</sup>, im entwässerten Zustand noch 5–6 Moleküle Ammoniak zu addieren vermag. Auch das optische Verhalten weist auf den ungesättigten Charakter des Salzes hin, vor allem die Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Lösungsmittel; wie schon der Augenschein lehrte, sind alkoholische Lösungen des Salzes wesentlich dunkler farbig, als rein wäßrige<sup>3)</sup>. Aus der größeren Zahl von Versuchen, die nach dieser Richtung angestellt wurden, mögen

<sup>1)</sup> Das Cuprisalz der  $\beta$ -Amino-propionsäure wurde bei Gegenwart von freier Säure untersucht, um die Hydrolyse zurückzudrängen.

<sup>2)</sup> B. 47, 2948 [1914].

<sup>3)</sup> Ob sich auch bei Glycinkupfer dieser Lösungsmiteleinfluß zeigt, konnte wegen gewisser experimenteller Schwierigkeiten bis jetzt noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden; die Versuche werden fortgesetzt.

nur folgende an dieser Stelle genannt sein; es wurden die k-Werte ermittelt:

1. einer rein wäßrigen 0.01-mol. Lösung, die mit 0.02 Molen Piperido-essigsäure versetzt war<sup>1)</sup>;

2. einer gleich starken Lösung, die durch Auflösen des Hydrats  $\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N C}_5\text{H}_{10})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in Alkohol vom spez. Gewicht 0.789 (20°) erhalten war:

$1/\lambda$ . . . . .	1738	1831	1966	2079
	gelb	grün	grün	blau
wäßrige Lösung . . . . .	119	74	26	9.3
alkoholische Lösung . . . . .	133	90.7	32	12.7

Ein ähnliches Verhalten wurde übrigens auch beim Cuprisalz der Methylamino-essigsäure (Sarkosin) beobachtet. Eine hinreichende Erklärung dieser Verhältnisse dürfte folgende sein: in alkoholischer Lösung ist größtenteils das noch ungesättigte tieferfarbige Salz  $\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N C}_5\text{H}_9)_2$  vorhanden, das in wäßrig-alkoholischen und rein wäßrigen Lösungen ein hellerfarbiges Hydrat bildet, dessen Zusammensetzung sich wahrscheinlich aus der Abhängigkeit der k-Werte von dem Wassergehalt der Lösung ermitteln lassen wird.

4. Sehr erheblich ist der Einfluß einer am Stickstoff befindlichen Phenylgruppe; während das Cuprisalz der  $\alpha$ -Phenyl-amino-essigsäure (I) blau ist, etwa von der Farbe des Glycin-Kupfers — es konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht untersucht werden —, ist das Kupfersalz der isomeren Anilino-essigsäure (II) intensiv



grün: wie die Extinktionskurve zeigt, weist dieses Salz bei etwa  $1/\lambda = 1970$  ein Maximum der Durchlässigkeit auf, während die Absorption sowohl nach dem langwelligen als auch kurzwelligen Ende stark ansteigt; für  $1/\lambda = 2294$  ist k ca. 403; bei  $1/\lambda = 2620$  (ca.) finden wir ein Maximum der Absorption (s. S. 82).

Die Messung der Molarextinktion geschah in 0.002-mol. wäßriger Lösung; wegen der geringen Löslichkeit und Zersetzlichkeit des Cuprisalzes wurde vorgezogen, es in Lösung darzustellen durch Vermischen äquivalenter Mengen titrierter Natronlauge, reiner Anilino-essigsäure und Kupfersulfat; aus allen Analogien ist anzunehmen, daß

<sup>1)</sup> Besondere Versuche ergaben, daß der Zusatz von freier Säure optisch unwirksam ist.

das Cuprisalz wenig dissoziiert und seine Bildung in der Lösung so gut wie vollständig ist<sup>1)</sup>.

Der bei letzterem Salze gemachte optische Befund ist mit Rücksicht auf eine von Kober und Sugiura<sup>2)</sup> geäußerte Ansicht über die Konstitution der Cuprisalze der Oxyamidine<sup>3)</sup> von Interesse. Aus einer gewissen Ähnlichkeit der Farbe des Oxyamidin-Kupfers und der Kupfersalze der Biguanid-Verbindungen<sup>4)</sup> schließen sie, daß in beiden Fällen die Hauptvalenz-Bindung des Metalls durch stickstoffhaltige Gruppen entsprechend (I) erfolgen müsse und daß die früher



vorgeschlagene und begründete Konstitutionsformel, nach der gemäß (II) eine Bindung des Kupfers durch Sauerstoff anzunehmen ist, zu verwerfen sei. Nach dem obigen Beispiel darf man aber aus einer selbst erheblichen Farbverschiedenheit nicht ohne weiteres auf eine Änderung in der Art der Bindung durch Hauptvalenzen schließen, denn es genügt eine Substitution an einer »optisch empfindlichen« Stelle des Moleküls (Aminogruppe), um auch ohne Bindungsänderungen eine wesentliche Änderung der Absorptionsverhältnisse zu erhalten.

5. Es war zu erwarten, daß der Eintritt einer zweiten Aminogruppe in das Molekül des Cuprisalzes einer Aminosäure eine wesentliche Veränderung der Farbe hervorrufen würde. Diese Annahme fand sich bestätigt beim Cuprisalz der  $\alpha, \beta$ -Diamino-propionsäure. Dieses interessante, nach den Angaben von E. Klebs<sup>5)</sup> dargestellte Salz unterscheidet sich in charakteristischer Weise von den bisher untersuchten Salzen der aliphatischen Aminosäuren: die wäßrige, 0.01-mol. Lösung ist in dicker Schicht tief blauviolett, in dünner deutlich rotviolett. Die Bestimmung der Molarextinktion in 0.01-mol. wäßriger Lösung ergab ein Absorptionsmaximum bei etwa  $1/\lambda = 1800$ , während bei etwa  $1/\lambda = 2300$  eine Stelle größter Durchlässigkeit zu liegen scheint. Diese totale Änderung des Absorptionsspektrums hängt zweifellos mit der Nebenvalembetätigung der zweiten Aminogruppe (vergl. Formel I) zusammen; gleichzeitig dürfte auch die eigenartige,

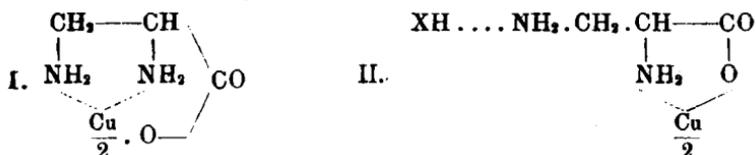
<sup>1)</sup> Das Salz bildet sich auch beim Versetzen von Kupfersulfat mit Anilino-essigsäure, ferner entsteht es, wie die Farbänderung beweist, aus dem äußerst schwach dissoziierten Glycinkupfer und freier Anilino-essigsäure. Die obige, zur Messung benutzte Lösung war übersättigt; beim Stehen scheidet sich das Salz in langen, dunkelgrünen Nadeln aus.

<sup>2)</sup> Am. 48, 404 [1912].    <sup>3)</sup> Vergl. B. 40, 697 [1907]; 47, 2938 [1914].

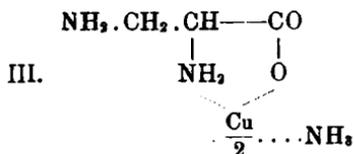
<sup>4)</sup> Vergl. B. 46, 4040 [1913].

<sup>5)</sup> H. 19, 301.

durch die zweite Aminogruppe geschaffene bicyclische Atomgruppierung für die Farbe ausschlaggebend sein.



Die Nebenvalenzbindung des Metalls mit der  $\beta$ -ständigen Aminogruppe ist nur schwach, denn schon auf Zusatz geringer Mengen Wasserstoffionen schlägt die rotviolette Farbe in blau um; wird die wäßrige 0.01-mol. Lösung des Salzes mit verdünnter Essigsäure behandelt, so erscheint sofort die blauviolette Färbung, die an die Cuprisulze aliphatischer Aminosäuren erinnert; Zusatz von überschüssiger Säure erzeugt die blaugrüne Färbung des Acetats, bringt somit völlige Zersetzung des inneren Komplexsalzes hervor. Die Erklärung dieser Farbänderung ist naheliegend; durch die Säure HX wird die Wirkung der  $\beta$ -ständigen Aminogruppe ausgeschaltet, was man wohl am einfachsten durch das Schema (II) ausdrücken kann. Auch Ammoniak vermag den Farbumschlag nach Blauviolett hervorzurufen, hier dürfte sich als Zwischenstufe ein Ammoniakat etwa nach Schema (III) bilden:



Die konstitutive Veränderung, die das Salz durch allmählichen Zusatz von Ammoniak erfährt, läßt sich sehr deutlich durch das Absorptionsspektrum verfolgen; mit steigender Ammoniakkonzentration wird das bei  $1/\lambda = 1800$  liegende Absorptionsmaximum immer flacher und die Kurve nähert sich der für Glycinkupfer erhaltenen. Auch Natronlauge bewirkt in den Lösungen des  $\alpha, \beta$ -diamino-propionsauren Kupfers die Farbänderung nach Blauviolett, ohne daß eine Ausscheidung von Kupferhydroxyd zu beobachten ist; es bedarf noch weiterer Versuche, um die Wirkung der Hydroxytionen aufzuklären.

6. Eine Sonderstellung nimmt das Cuprisalz der Acetursäure ein; Acetyl-glycin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , ist eine wesentlich stärkere Säure als Glycin ( $k = 2.3 \times 10^{-4}$  bzw.  $1.8 \times 10^{-10}$ ) und bildet früheren Messungen zufolge<sup>1)</sup> ein weitgehend dissoziiertes Kupfersalz, das im festen Zustande tiefblau ist, in wäßriger Lösung jedoch nur schwach blaue Farbe aufweist, sich hier jedenfalls nicht mehr wie ein typisches

<sup>1)</sup> H. Loy, B. 42, 369 [1909].

inneres Komplexsalz verhält. Wie die Messungen an einer 0.04-molaren wäßrigen Lösung ergaben, sind die  $k$ -Werte zwar größer als die des Kupfersulfats, d. h. des Cupri-Ions, jedoch von gleicher Größenordnung und, wie vorläufige Messungen zeigten, auch konzentrationsvariabel. In der folgenden kleinen Tabelle sind die von uns an acetursauem Kupfer erhaltenen Werte den von Grünbaum<sup>1)</sup> gemessenen  $k$ -Werten an Kupfersulfat gegenübergestellt:

$1/\lambda$ . . . . .	1734	1831	1966
Kupfersulfat . . .	0.47	0.17	0.04
Kupferaceturat . .	1.46	0.5	0.13

Grünbaums Messungen, die an einer 0.616-molaren Kupfersulfatlösung vorgenommen<sup>2)</sup>, sind wegen der Gültigkeit von Beers Gesetz für das Sulfat<sup>3)</sup> mit unseren vergleichbar. Danach ist das acetursauere Salz größtenteils als normales Salz in Lösung vorhanden und die Nebervalenzwirkung zwischen Metall und dem Rest  $\text{CH}_3\text{CO.NH}$  nur bei einem geringen Prozentsatz der gelösten Moleküle anzunehmen. In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß nach qualitativen Beobachtungen die Tendenz der Säureamide  $\text{HX}$  zur Bildung beständiger komplexer Salze  $\text{CuR}_2(\text{HX})_2$  nur gering ist.

## II. Absorption der Cuprisalze im Ultraviolett.

Für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung ist es nicht statthaft, die Absorption im sichtbaren Gebiet von der im Ultravioletten getrennt zu behandeln; wenn hier scheinbar von dieser Regel abgewichen ist, so geschah es nur aus dem Grunde, weil im Sichtbaren die Absorption quantitativ bestimmt wurde, während im Gebiet kurzer Wellen nur die Hartleyschen Absorptionsgrenzkurven ermittelt wurden; es hat aber keine Schwierigkeiten, den Verlauf der Absorption der meisten der auf Tafel 2 gegebenen Salze im Ultraviolett wenigstens qualitativ weiter zu verfolgen<sup>4)</sup>.

1. Zunächst wurden die Komplexe  $[\text{Cu}_4\text{H}_2\text{O}]$  und  $[\text{Cu}_4\text{NH}_3]$  mit dem Glycinkupfer-Komplex verglichen und zu diesem Zwecke die Absorptionsgrenzen einer 0.1- und 0.01-molaren Lösung von Kupfersulfat, sowie einer 0.01-molaren Lösung desselben Salzes ermittelt,

<sup>1)</sup> Dissertation, Berlin 1903.

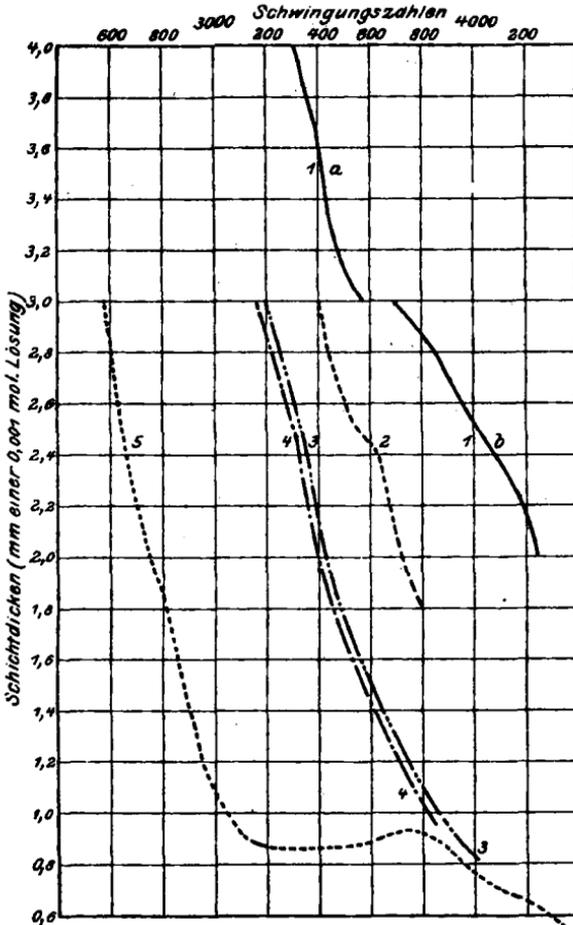
<sup>2)</sup> In der zweiten Kurventafel sind die Extinktionskurven für Kupfersulfat und acetursaueres Kupfer in 10-fach vergrößertem Maßstab gezeichnet, der rechts oben angedeutet ist.

<sup>3)</sup> E. Müller, W. 12; A. Hantzsch, Ph. Ch. 72, 375, 84, 321.

<sup>4)</sup> Die Messungen wurden wie früher angestellt, siehe z. B. Ley, Konstitution und Farbe (1911). Als Lichtquelle diente der Eisenbogen.

die noch 62 Mole Ammoniak enthält. Wie die Hartleyschen Kurven in der beistehenden Figur erkennen lassen, absorbiert der Tetramminkomplex stärker als das Hydrat. Bei dieser Gelegenheit möge darauf

Tafel 3.



1.  $\text{CuSO}_4\text{aq}$  a) 0.1-mol., b) 0.01-mol.    3. Glycin-Kupfer 0.01- u. 0.001-mol.
2.  $[\text{Cu}_4\text{NH}_3]\text{SO}_4$  0.01-mol.            4.  $\alpha$ -Alanin-Kupfer 0.01- u. 0.001-mol.
5. Piperido-essigsäures Kupfer 0.01- u. 0.001-mol.

hingewiesen werden, daß nach diesen allerdings nicht quantitativen Messungen das Gesetz von Beer für Kupfersulfatlösungen im Ultraviolett keine Gültigkeit besitzt. Die Abweichungen zwischen einer 0.1- und 0.01-molaren Lösung sind nach Kurven 1a und 1b zwar nicht bedeutend, doch liegen sie außerhalb der Versuchsfehler. Dieses

Resultat, das im hiesigen Institut unabhängig auch Hr. Neuhäuser<sup>1)</sup> gefunden, scheint beachtenswert, da für Kupfersulfat im Sichtbaren das Beersche Gesetz innerhalb eines großen Konzentrationsbereichs genau erfüllt ist. Zur Erklärung dieser Abweichung könnte man wieder annehmen, daß in der konzentrierten Lösung andere Hydrate oder bestimmte Aquoverbindungen vorhanden seien, deren Lichtabsorption im Sichtbaren sich nicht wesentlich von der Farbe der Hydrate unterschieden, die in verdünnten Lösungen enthalten sind; allein es fehlt bis jetzt an einer Methode, um Hydratgleichgewichte mit der für diesen Zweck wünschenswerten Genauigkeit in Lösung nachzuweisen. Berücksichtigt man nun, daß gewisse optische Effekte, z. B. Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen durch Temperaturerhöhung, sich keineswegs allgemein durch rein konstitutionschemische Vorstellungen erklären lassen, so erscheint die Annahme diskutabel, daß auch gewisse in konzentrierten Lösungen beobachtete optische Anomalien nur unter Berücksichtigung des Absorptionsmechanismus, z. B. elektronentheoretisch, zu erklären sind. Diesen Standpunkt vertritt u. a. G. H. Livens<sup>2)</sup>, der das Beersche Gesetz nur als Näherungsgesetz gelten lassen will, das in konzentrierter Lösung unter Umständen versagt.

2. Im Vergleich zum Tetramminkomplex absorbieren Glycin- und Alanin-Kupfer im Ultravioletten beträchtlich stärker und wie zu erwarten, weist das Homologe des Glycinkupfers eine geringe Verschiebung der Absorption nach Rot auf. Die Bildung des undissoziierten Komplexes aus Cupri-Ion und dem Ion  $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2'$  ist somit von einem bathochromen Effekt begleitet, der auch direkt gemessen wurde, indem die Absorptionen zweier hintereinander geschalteten, wäßrigen Lösungen von Cuprisulfat (0.02-mol.) und Glycinnatrium (0.04-mol.) bei gleicher Schichtdicke ermittelt und mit der Absorption von Glycinkupfer (0.01-mol.) in entsprechender Schichtdicke verglichen wurden. Die Schwingungszahlen sind in folgender Tabelle enthalten:

Glycinkupfer		Glycinnatrium + Cuprisulfat (hintereinander)	
Schichtdicke mm	$1/\lambda$	Schichtdicke mm	$1/\lambda$
100	3200	50	3655
80	3225	40	3690
60	3275	30	3745
40	3310	20	3880
20	3180	10	4080

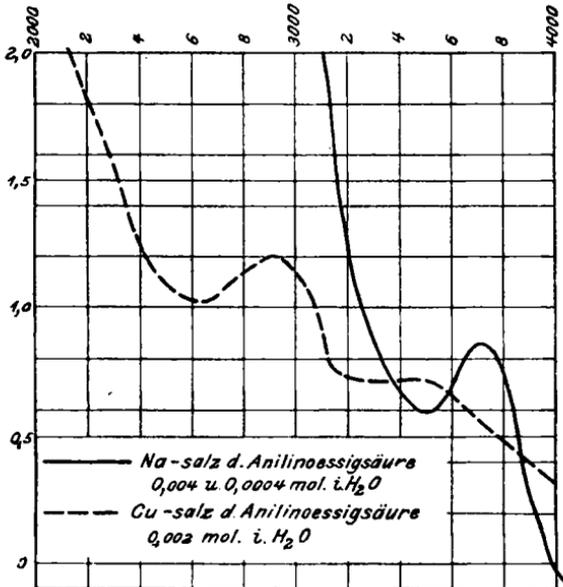
<sup>1)</sup> Die Beobachtungen an Kupfersulfatlösungen sollen nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden.

<sup>2)</sup> Phys. Ztschr. 14, 1050 [1913].

Die in der zweiten Kolumne enthaltenen Schwingungszahlen sind übrigens identisch mit den für Kupfersulfat erhaltenen, was bei der Lage der Absorption des Glycins bezw. Glycin-Ions (vergl. S. 84) auch zu erwarten war.

Auffällig ist der äußerst stark bathochrome Effekt bei der Bildung des Cupri-piperidoacetats aus Cupri-Ion und dem Anion  $C_5H_{10}N.CH_2.CO_2$ , welches letzteres, wie später gezeigt wird, ebenfalls erst im äußeren Ultraviolett absorbiert. Die Schwingungskurve des Piperidoacetats zeigt ferner bei  $1/\lambda$  ca. 3400 ein wenig ausgeprägtes breites Band; bekanntlich haben J. Bielecki und V. Henri<sup>1)</sup> für aliphatische Carbonsäuren und Carbonate in der Gegend  $1/\lambda$  unterhalb 4700 selektive Absorption sehr wahrscheinlich gemacht; es wäre nun möglich, daß auch die Anionen der aliphatischen Aminosäuren selektiv absorbieren und daß die Absorption durch Innerkomplexbildung aus dem bis jetzt weniger leicht zugänglichen Ultraviolett in das Gebiet  $1/\lambda = 3000-4200$  verschoben wäre; doch bedarf diese Ansicht noch weiterer experimenteller Begründung.

Tafel 4.



3. Die im Blau sehr starke Absorption ( $k$  ca. 403 für  $1/\lambda = 2294$ ) des Cupri-anilinoacetats erfährt, wie die nebenstehende Schwin-

<sup>1)</sup> B. 46, 1315 [1913].

gungskurve lehrt, im Violett weitere Verstärkung und im anfänglichen Ultraviolett finden wir bei  $1/\lambda = 2600$  ein Maximum der Absorption; bei noch kürzeren Wellen ( $1/\lambda$  ca. 3400) liegt anscheinend noch ein zweites Gebiet selektiver Absorption. Auch bei diesem Salze zeigt sich die starke Verschiebung der Absorption im kurzwelligen Gebiete im Vergleich zu der Absorption des Anions,  $C_6H_5.NH.CH_2.CO_2^1$ , die ebenfalls gemessen wurde; die Kurve für die wäßrige Lösung des anilinoessigsäuren Natriums weist nur geringe Unterschiede von der früher für die alkoholische Lösung der Säure ermittelten auf<sup>1)</sup>. Das bei 3500 ( $1/\lambda$ ) liegende Band des Alkalisalzes dürfte dem bei  $1/\lambda = 2600$  angehörigen Bande des Cuprisalzes entsprechen. Die Bestimmung der Absorptionsgrenzkurve geschah mit der früher S. 75 erwähnten Lösung des Cuprisalzes; um einer Verschiebung des Gleichgewichts vorzubeugen, wurde nur eine Konzentration (0.002-mol.) bis zu kleinen Schichtdicken untersucht.

Die bisherige Untersuchung hat folgendes Resultat ergeben:

Die Cuprisalze der aliphatischen Aminosäuren zeigen im Vergleich zum Cupri-Ion im langwelligen Teile des sichtbaren Spektrums (rot und gelb) wesentlich verstärkte Absorption; im ultravioletten Gebiete äußert sich die Innerkomplexbildung darin, daß die Bildung des undissoziierten Cuprisalzes aus Cupri-Ion und dem Anion der Aminosäure mit einem starken bathochromen Effekt verbunden ist<sup>2)</sup>. Substitutionen in der Aminogruppe bringen (besonders im langwelligen Teile) unter Umständen wesentliche spektrale Veränderungen hervor, ebenso die Einführung einer zweiten Aminogruppe.

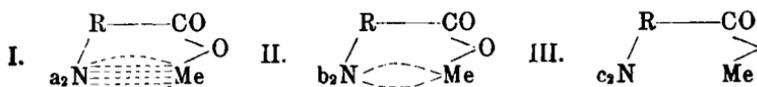
Abweichungen von diesem allgemeinen Verhalten sind bei Salzen, die innerkomplexen Charakter aufweisen, wiederholt beobachtet und auch im Rahmen der Theorie zu erklären; es möge an dieser Stelle nur ein Fall erwähnt werden: das Cuprisalz der Picolinsäure ( $\alpha$ -Pyridin-carbonsäure) besitzt im langwelligen Gebiete ebenfalls verstärkte Absorption (gegenüber  $Cu^{+}aq$ ), die aber weniger groß ist als beim Glycinkupfer (für  $1/\lambda = 1831$  wurde gefunden  $k = 13.2$ , während bei Glykokollkupfer  $k = 22$  ist). Im kurzwelligen Gebiete zwischen  $1/\lambda = 3400$  und 4000 fällt dagegen die Absorption des Salzes mit der der Säure ungefähr zusammen, insbesondere erleidet die selektive Absorption der Picolinsäure (Band bei  $1/\lambda = 3750$ , wäßrige Lö-

<sup>1)</sup> Ley und Ulrich, B. 42, 3444 [1909].

<sup>2)</sup> Das war nicht ohne weiteres vorauszusehen; es sei daran erinnert, daß die Bildung des undissoziierten Mercuricyanids aus Mercuri-Ion und Cyan-Ion von einem nicht unbeträchtlichen hypsochromen Effekt begleitet ist (Ley und Fischer, Z. a. Ch. 82, 329).

sung) durch die Salzbildung mit Kupfer kaum eine nennenswerte Verschiebung. Dieses abweichende Verhalten steht nun mit anderen Beobachtungen am Kupfersalz der Picolinsäure im Einklang. Im Gegensatz zum Glycinkupfer ist dieses Salz wesentlich stärker elektrolytisch dissoziiert, es dürfte somit die Nebenvalenzbindung weniger stark sein als im Falle des Glycinkupfers<sup>1)</sup>. Es ist auch bemerkenswert, daß sich im Falle des Cupri-picolats<sup>1)</sup> die Nebenvalenzwirkung optisch in erster Linie im langwelligen Teile des Spektrums zeigt.

In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen folgt aus diesen Untersuchungen, daß den innerkomplexen Charakter eines Salzes u. a. die Stärke der Nebenvalenzbindung bestimmt<sup>2)</sup>, was man etwa durch folgende Formeln anschaulich machen könnte:



wo die ..... Striche nicht die Zahl der Nebenvalenzen bedeuten, sondern eine Vorstellung von der Intensität der Bindungen vermitteln sollen. Ferner folgt aus den bisherigen Beobachtungen, daß kontinuierliche Übergänge von den äußerst stark komplexen Verbindungen I bis zu denjenigen II existieren, die sich schon den undissoziierten, normalen Salzen III nähern, welche letztere erst das Ionenmaterial liefern können. In wäßriger Lösung sind Gleichgewichte zwischen I bzw. II und III sowie den aus III gebildeten Ionen anzunehmen.

### III. Die Aminosäuren als innere Komplexsalze des Wasserstoffs.

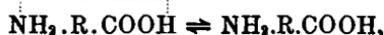
Seit langem wurden die Aminosäuren vom Typus des Glycins als »innere Salze« aufgefaßt, deren Formeln früher allgemein  $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$  geschrieben wurden. Wendet man die Wernerschen Ansichten über die Natur der Ammoniumsalze<sup>3)</sup> auf diese Verbindungen an, so stellen sich die Aminosäuren als innere Komplexsalze des Wasserstoffs  $\text{NH}_3 \cdot \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  dar, der wie in anderen Fällen die Funktionen eines Metalls ausübt. Es wäre nun verkehrt anzunehmen, daß jede Amino-

<sup>1)</sup> Ähnliches gilt nach später mitzuteilenden Untersuchungen des Hrn. Ficken vom Kobaltosalz der Picolinsäure, während das Kobaltisalz zu den äußerst stark komplexen Verbindungen gehört.

<sup>2)</sup> Siehe Dissertation von H. Winkler, Leipzig 1911, ferner H. Kauffmann, Valenzlehre. Die anschaulichste Deutung obiger Verhältnisse läßt sich im Sinne der elektroatomistischen Vorstellungen von J. Stark geben.

<sup>3)</sup> Siehe z. B.: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, 3. Aufl., S. 247.

säure ein einheitliches inneres Komplexsalz darstellt; ganz allgemein wird in der wäßrigen Lösung einer derartigen Säure ein Gleichgewicht zwischen der Salzform und der »offenen« Form vorhanden sein, von denen nur letztere das Ionenmaterial liefert:



und zwar sowohl Anionen  $\text{NH}_2.\text{R}.\text{CO}_2$ , als auch Kationen  $\text{NH}_3.\text{R}.\text{COOH}$ . Auch optisch ist unter Umständen die Frage nach der Konstitution der Aminosäuren zu lösen: ist die Aminogruppe an einen aromatischen Rest gebunden, so läßt sich, wie früher festgestellt wurde<sup>1)</sup>, durch Vergleich der Absorptionsspektren von Säure und Ester entscheiden, ob ersterer cyclische Konstitution zukommt und diese somit als inneres Komplexsalz des Wasserstoffs angesprochen werden muß. Aliphatische Aminosäuren sind optisch von den angegebenen Gesichtspunkten aus wenig untersucht. Wie der eine von uns fand, absorbieren Glycin und Alanin sehr wenig und erst bei sehr kurzen Wellen; die Zahlen sollen später im Zusammenhang mit anderen Messungen gegeben werden. Auch Piperido-essigsäure ist früheren Messungen zufolge<sup>2)</sup> im Ultraviolett äußerst durchlässig, während der Ester wesentlich stärkere Absorption besitzt. Diese große durch den Lösungsmiteleinfluß nicht zu erklärende Differenz kann nur auf einem konstitutiven Unterschiede zwischen Ester und Säure in dem oben angedeuteten Sinne beruhen. Diese Messungen wurden jetzt vervollständigt durch den Vergleich der Lichtabsorption von Säure und Natriumsalz. Die Messungen wurden in 0.1-mol. wäßriger Lösung angestellt; das Salz, aus der Säure und titrierter Natronlauge in Lösung bereitet, enthielt einen Überschuß von ca. 20 % an Natriumhydroxyd, letzteres war in 0.12-mol. wäßriger Lösung bei 10 mm Schichtdicke bis ca. 4500 ( $1/\lambda$ ) durchlässig<sup>3)</sup>.

Schichtdicke mm	Säure $1/\lambda$	Na-Salz 0.1-mol. $1/\lambda$	Schichtdicke mm	Na-Salz 0.04-mol. $1/\lambda$
10	4430	4040	25	4029
8		4060	20	4045
6	4480	4085		
5		4100		
4	4500	4150	10	4113

<sup>1)</sup> Ley und Ulrich, B. 42, 3440 [1909].    <sup>2)</sup> B. 42, 3447 [1909].

<sup>3)</sup> Die aus metallischem Natrium dargestellte Lauge enthielt vielleicht geringe Verunreinigungen, die aber keinen wesentlichen Einfluß ausübten: es möge besonders betont werden, daß die Angaben in dem kurzwelligen Gebiete ( $> 1/\lambda = 4300$ ) nicht auf große Genauigkeit Anspruch erheben, da die Eisenlinien in diesem Gebiete ziemlich schwach sind.

Die bei der 0.1-mol. Lösung des Natriumsalzes erhaltenen Zahlen stimmen überein mit denen einer früheren Messung, bei der ein anderes Präparat von Piperido-essigsäure verwendet und die Lösung 0.04-molar war (s. letzte Spalte).

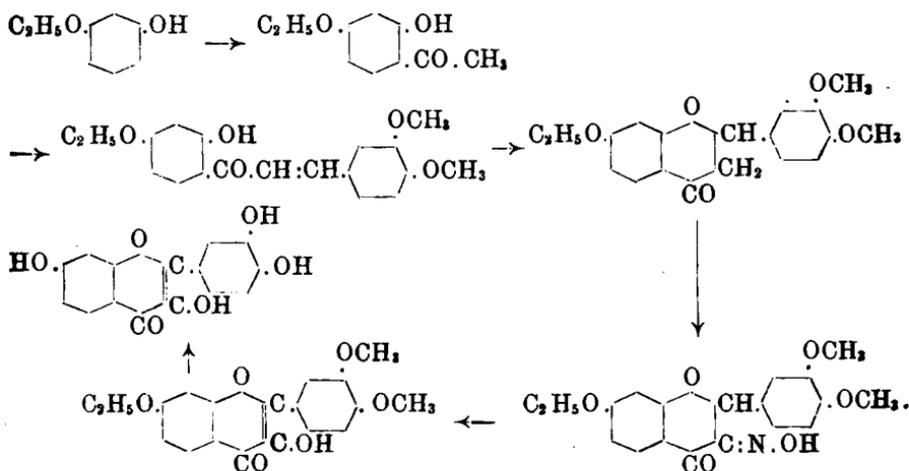
Danach wird die Absorption der Säure durch Salzbildung um annähernd 400 Einheiten nach längeren Wellen verschoben. Erinert man sich nun der Tatsache<sup>1)</sup>, daß die Absorption der Carbonsäuren durch Salzbildung gerade im entgegengesetzten Sinne verschoben wird, so ist die Annahme begründet, daß jener Effekt bei der Aminosäure mit der konstitutiven Veränderung bei Salz- bzw. Esterbildung zusammenhängt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

## 12. K. v. Auwers und P. Pohl: Eine Synthese des Fisetins.

(Eingegangen am 9. Januar 1915.)

Im Verlauf seiner bekannten Arbeiten über die natürlichen gelben Farbstoffe gelang v. Kostanecki in Gemeinschaft mit Lampe und Tambor<sup>2)</sup> u. a. auch die künstliche Darstellung des Farbstoffs von *Rhus cotinus*, des Fisetins. Als Ausgangsmaterial diente der Monoäthyläther des Resorcins, aus dem jene Substanz in folgender Weise aufgebaut wurde:



<sup>1)</sup> J. Bielecki und V. Henri, B. 46, 1315 [1913]; Hantzsch und Scharf, B. 46, 3570 [1913].

<sup>2)</sup> B. 37, 784 [1904].