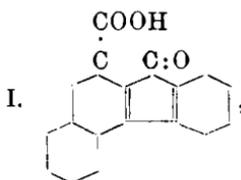


Mitteilungen.

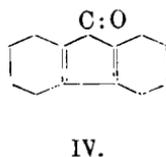
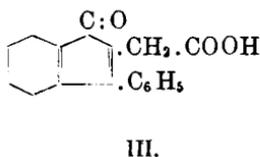
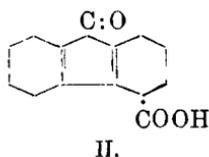
55. Hans Stobbe: Die Farbe einiger cyclischer Ketonsäuren und ihrer Ester.

(Eingegangen am 27. Februar 1915.)

In einem (B. 40, 3383 [1907]) erschienenen Aufsätze wurde die große Farbdifferenz zwischen der bordeauxroten Allo-chrysoketonsäure (I.) und ihrem hellgelben Äthylester,



unter Berücksichtigung einer von A. Hantzsch¹⁾ aufgestellten Theorie, durch konstitutive Verschiedenheiten zu deuten versucht. Da nun hierfür die damals gefundenen optischen Konstanten nicht ausreichten, habe ich die Untersuchungen in der Folgezeit unter Mitwirkung der HHrn. Siegfried Seydel²⁾ und Albert Funke³⁾ ergänzt und fernerhin noch einige andere ähnliche Verbindungen, die citronengelbe 9-Keto-fluoren-4-carbonsäure (II.) und ihren goldgelben Äthylester, die orangegelbe Phenyl-indon-essigsäure (III.) und ihren goldgelben Methylester, sowie schließlich noch das Keto-fluoren (IV.) selbst zum Vergleich herangezogen:



Die nach der bekannten Methode von Hartley und Baly durch einen Steinheilschen Quarz-Spektrographen ermittelten Absorptionskurven der drei Säuren und des Ketons finden sich auf Tafel I. Sie zeigen alle bei höherer Konzentration eine selektive Absorption im

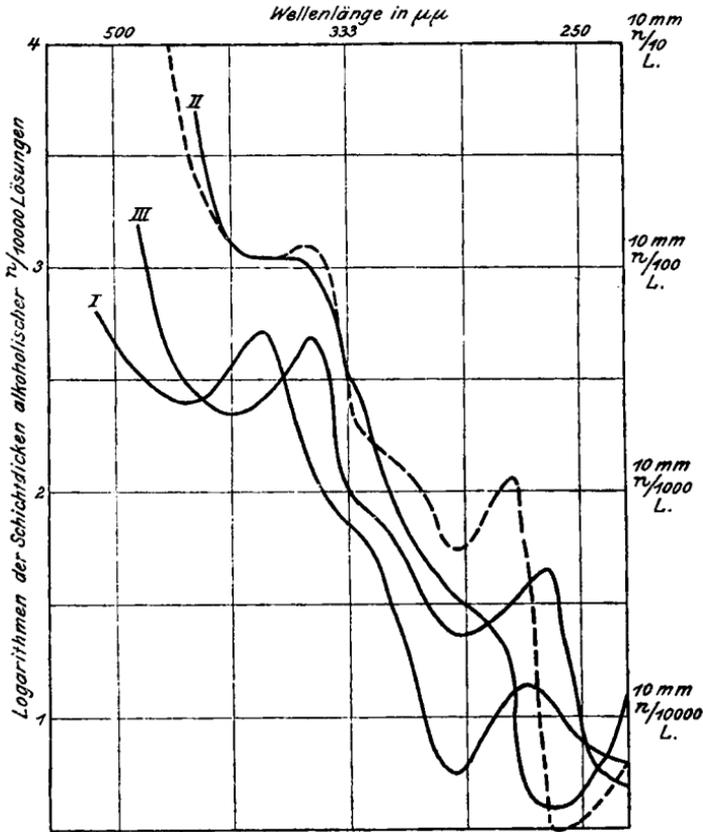
¹⁾ B. 39, 3080 [1906].

²⁾ Inaug.-Diss., Leipzig 1909.

³⁾ Inaug.-Diss., Leipzig 1910.

langwelligem Teile des Spektrums. Die sehr flachen Bänder des Keto-fluorens und der Keto-fluoren-carbonsäure bedecken den Spektralbereich von λ 415—345 $\mu\mu$, demnach schon einen Teil des Violetts. Die Bänder der beiden anderen Verbindungen sind stark entwickelt. Das

Tafel I.

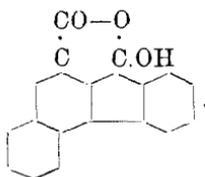


- I ——— Allo-chrysoketonsäure.
 II ——— 9-Keto-fluoren-4-carbonsäure.
 III ——— 8-Phenyl-indon-essigsäure.
 - - - - Keto-fluoren.

Band der $n/100$ -Phenyl-indon-essigsäure-Lösung reicht bei 10 mm Schichtdicke bis λ 465 $\mu\mu$, bedeckt also schon das ganze Violett und das Blau. Das Band der $n/100$ -Allo-chrysoketonsäure-Lösung reicht bei 6—8 mm Schichtdicke bis λ 526 $\mu\mu$, oder bei 10 mm Schichtdicke

(durch Extrapolation zu finden) bis etwa λ 555 $\mu\mu$ ¹⁾; es verdeckt also das sichtbare Spektrum vom Violett bis zum Grün und reicht sogar in das Gelb hinein²⁾. Da nun, aus der Gestalt der Kurve zu schließen, die Absorption bei noch höherer Konzentration (die praktisch für Zimmertemperatur nicht zu erreichen ist) immer weitere Teile des Spektrums verdecken wird, und da ein bordeauxroter, also purpur-violetter Stoff das Grün und das Grüngelb absorbiert, harmoniert hier die Lösungsfarbe mit der Körperfarbe der festen Allo-chrysoketonsäure.

Außer dem typischen Bande im langwelligen Spektrum finden wir für die Verbindungen I, III und IV in gleicher spektraler Lage (bei λ 285) ein zweites stark ausgeprägtes Band im Ultraviolett, bei Verbindung II in gleicher Region ein stark verflachtes Band. Und schließlich tritt noch im äußersten Ultraviolett eine nochmalige selektive Absorption auf. Die drei Säuren haben also in ihren Kurven dieselben drei typischen Merkmale, wie das Ketofluoren. Sie sind daher wahre Ketonsäuren und nicht, wie schon früher aus anderen Gründen für die Allo-chrysoketonsäure widerlegt wurde, etwa Oxylactone von der Formel:



Das Band im sichtbaren Spektrum, das immer bei Chinonen auftritt, wird dem gemeinsamen Hauptchromophor, dem Carbonyl oder

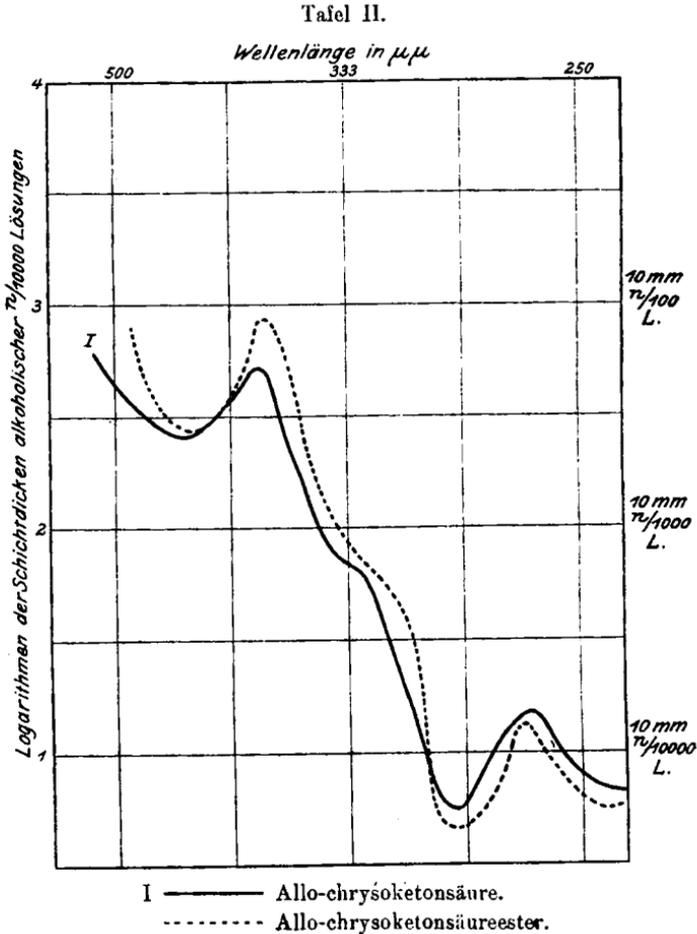
dem Halbchinonringe , die anderen Bänder hingegen anderen

Einflüssen zuzuschreiben sein.

¹⁾ Diese Werte stimmen mit unseren früheren Beobachtungen annähernd überein. Wir fanden für eine 10 mm-Schicht einer $\frac{1}{500}$ -Cumollösung bei photographischer Aufnahme im kleinen Vogelschen Spektrographen die Absorptionsgrenze λ 525 $\mu\mu$ und für eine 10 mm-Schicht einer $\frac{1}{128}$ -Eisessiglösung bei direkter Beobachtung im Krüßschen Spektroskop die Absorptionsgrenze bei λ 540 $\mu\mu$.

²⁾ Nach Landolt-Börnstein reicht das Violett bis λ 424, das Blau bis λ 492, das Grün bis λ 535 und das Gelb bis λ 586.

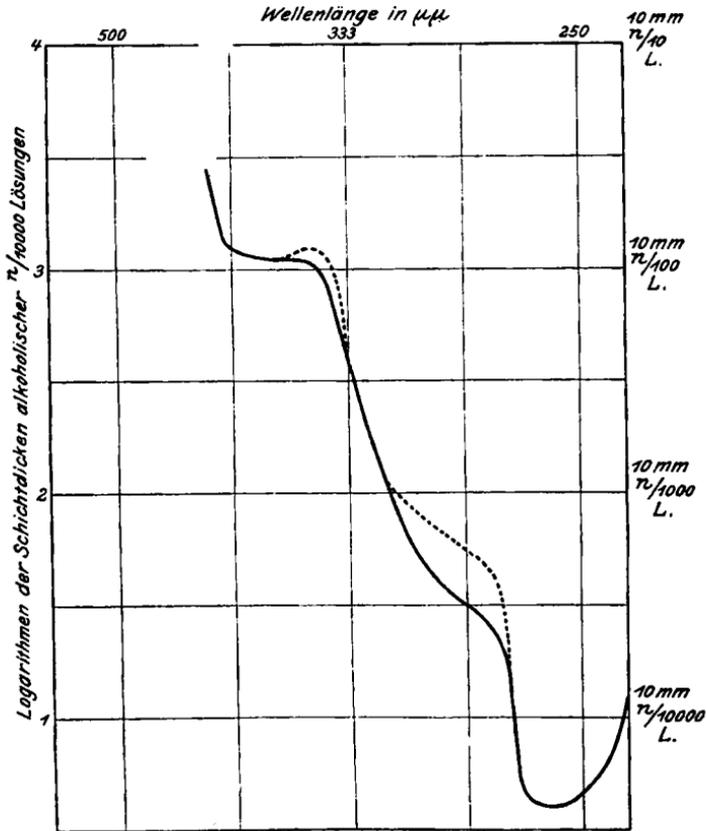
Auf den weiteren drei Tafeln finden wir die Kurven der Ester der drei Säuren I, II und III und des besseren Vergleichs wegen nochmals die Kurven der Säuren mit eingezeichnet. Man erkennt auf den ersten Blick, daß die korrespondierenden Verbindungen sehr ähnlich absorbieren. Die Kurven der 9-Keto-fluorensäure und ihres



Esters, sowie der Phenyl-indon-essigsäure und ihres Esters sind nahezu identisch. Die Kurve des Allo-chrysoketonsäureesters läuft der Säurekurve parallel und ist gegen diese um etwas nach dem kurzwelligen Teile des Spektrums verschoben. Eine 10 mm-Schicht der $n/100$ -alkoholischen Esterlösung absorbiert bis λ 487 $\mu\mu$, also das ganze Violett

und das Blau¹⁾; die Absorption der Lösung, die bei höherer Konzentration etwas gesteigert wird, entspricht also der gelben Körperfarbe des Esters. Die bei bloßer direkter Betrachtung groß erscheinende

Tafel III.



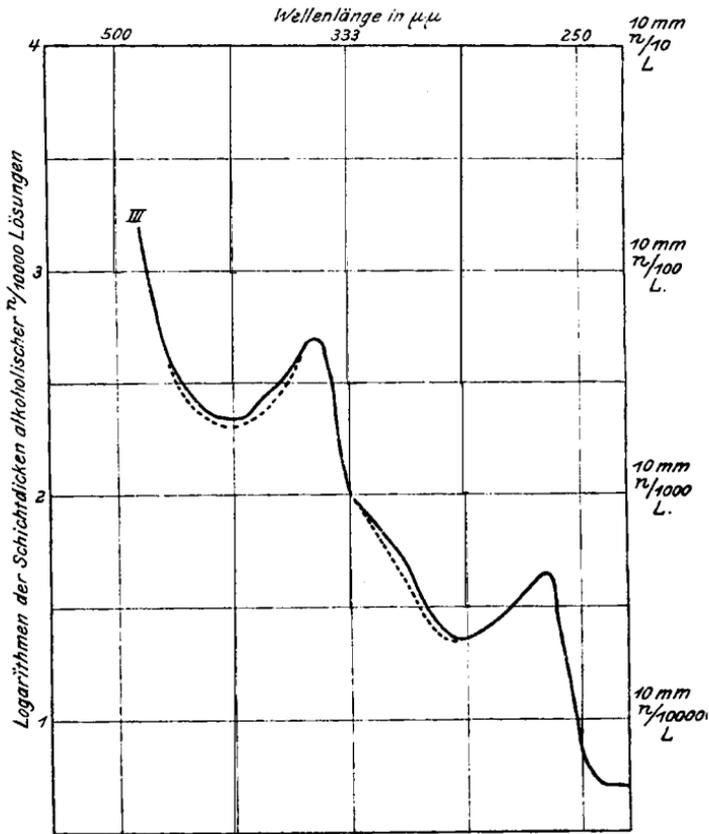
II ——— 9-Keto-fluoren-4-carbonsäure.
 - - - - - 9-Keto-fluoren-4-carbonsäureester.

Farbdifferenz zwischen Säure und Ester prägt sich in den Spektren in weit geringerem Maße aus. Unser Auge differenziert eben in diesem Spektralbereiche viel schärfer als die Apparate.

¹⁾ Bei photographischer Aufnahme im kleinen Vogelschen Spektrographen wurde für eine 10 mm-Schicht einer $n/500$ -Cumollösung die Absorptionsgrenze λ 523 $\mu\mu$ und bei direkter Beobachtung im Krübschen Spektrographen für eine $n/128$ -Eisessiglösung λ 500 $\mu\mu$ gefunden.

Wegen der geringen, spektralen Verschiedenheit von den zugehörigen Säuren sind also die drei Ester ebenso wie die Säuren

Tafel IV.



III ————— γ -Phenyl-indon-essigsäure.
 - - - - - γ -Phenyl-indon-essigsäure-methylester.

Ketoverbindungen im Sinne der obigen Formeln. Die optische Analyse dieser Verbindungen hat keinen Anlaß zur Annahme konstitutiver Verschiedenheiten geboten.

Leipzig, im Februar 1915.