

0.1645 g getr. Stbst.: 0.3013 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

C₁₅H₂₀O₁₀ (360.24). Ber. C 49.99, H 5.59.

Gef. » 49.95, » 5.68.

Die lufttrockne Säure zersetzte sich bei ziemlich raschem Erhitzen gegen 225° unter Aufschäumen und Braunfärbung, während Körner 208° für langsames Erhitzen und Mauthner 208° für die wasserhaltige Substanz, aber 225° für die getrocknete angibt.

Für die optische Untersuchung diente wegen der geringen Löslichkeit der freien Säure in Wasser das Natriumsalz. Hierfür wurde die Säure mit wenig mehr als der für 1 Mol. berechneten Menge *n*-Natronlauge übergossen und dann soviel Wasser zugefügt, daß der Gehalt der Lösung an Säure schließlich 10% betrug.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{-0.95^{\circ} \times 1.5262}{0.5 \times 1.0443 \times 0.1527} = -18.18^{\circ} \text{ (als Natriumsalz in Wasser).}$$

Ein zweites Präparat zeigte:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{14} = \frac{-1.91^{\circ} \times 3.8590}{1 \times 1.0465 \times 0.3718} = -17.96^{\circ}.$$

Zum Nachweis der Syringasäure wurden 0.5 g der Glucosidosäure mit 5 ccm *n*-Schwefelsäure 1 Stunde auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei asbestartiger Nadeln, die nach dem Umlösen aus heißem Wasser bei 208–209° (korr.) schmolzen. Bei der gleichen Temperatur schmolz ein Gemisch mit einer Probe Syringasäure, während ein Gemisch mit der *m,p*-Dimethyl-gallussäure aus Tannin schon gegen 175° zum größten Teil verflüssigt war.

0.1686 g Stbst. (bei 100° und 15 mm getr.): 0.3362 g CO₂, 0.0753 g H₂O.

C₉H₁₀O₅ (198.13). Ber. C 54.52, H 5.09.

Gef. » 54.40, » 5.00.

171. H. Ley: Zur Kenntnis des Äthylen-Chromophors.

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

(Eingegangen am 5. August 1918.)

Vor einiger Zeit wurden auffällige hypsochrome Effekte beschrieben, die durch Einführung von Alkylen in gewisse ungesättigte Verbindungen ausgelöst werden. Der Übergang des Systems:

R.C:C.X in R.C(CH₃):C.X; R = Aryl, X = Aryl, Carboxyl u. a. hat eine mehr oder weniger große Verschiebung der Absorption nach Ultraviolett im Gefolge. Diese Arbeit bildete die Veranlassung, daß Kauffmann²⁾ ähnliche hypsochrome Wirkungen bei allerdings wesentlich komplizierteren ungesättigten Systemen mitteilte. Auf die Erklär-

¹⁾ B. 50, 243 [1917]. ²⁾ B. 50, 630 [1917].

zung dieser eigenartigen Erscheinungen soll in Abschnitt 4 näher eingegangen werden, unter Bezugnahme auf die Ausführungen von Kauffmann¹⁾ und Lifschitz²⁾ über Chromophor-Funktionen, die indirekt durch meine Arbeit veranlaßt sind.

Die erwähnten Beobachtungen werden durch die jetzt mitzuteilenden³⁾ wesentlich ergänzt, daß nämlich auch die Einführung von Alkoxylen, also typisch auxochrom wirkenden Gruppen, in ungesättigte Verbindungen deren Absorption unter Umständen nach Ultraviolett verschieben kann.

I.

Die Versuche nahmen ihren Ausgang vom Styrol, dessen Absorption wiederholt gemessen ist⁴⁾. In mittlerer Konzentration (0.01-mol.) enthält es eine Stelle selektiver Absorption, in der ein Band bei 3440 ($1/\lambda$) besonders hervortritt (zwischen 7 und 2.5 mm); das bei etwa 3550 gezeichnete ist weniger ausgesprochen und etwas unsicher. Diese Bänder werden durch die zu besprechenden Substitutionen unter den Versuchsbedingungen, in alkoholischer Lösung, nicht mehr sichtbar, eine übrigens häufiger anzutreffende Erscheinung. Eine zweite Stelle selektiver Absorption befindet sich in verdünnter Lösung (0.001-mol.), etwa zwischen 3.5 und 1.7 mm⁵⁾.

Die Einführung einer Äthoxygruppe in β -Stellung verschiebt die Absorption des Styrols beträchtlich nach Rot; auch die Stelle maximaler Absorption erscheint nach längeren Wellen sowie nach geringeren Schichtdicken verschoben⁶⁾. Bei dieser Gelegenheit muß auf eine Bemerkung von Lifschitz⁷⁾ hingewiesen werden, die bei einer Kritik meiner Ansicht über die Konstitution der Salze der β -Keton-säureester gemacht wurde. Lifschitz behauptet, daß die direkte Bindung auxochromer Gruppen an Chromophore stets eine Schwächung der Absorption bewirke, und führt als Beispiel u. a. den Über-

¹⁾ B. 50, 1623 [1917]. ²⁾ B. 50, 906 [1917].

³⁾ Wie die früheren, sind auch die in dieser Mitteilung niedergelegten Beobachtungen schon vor mehreren Jahren gemacht und nur deshalb in der teilweise noch unfertigen Form publiziert, weil eine ausgedehnte Untersuchung infolge der Ungunst der Zeitverhältnisse jetzt nicht möglich ist.

⁴⁾ Ph. Ch. 74, 31 [1910].

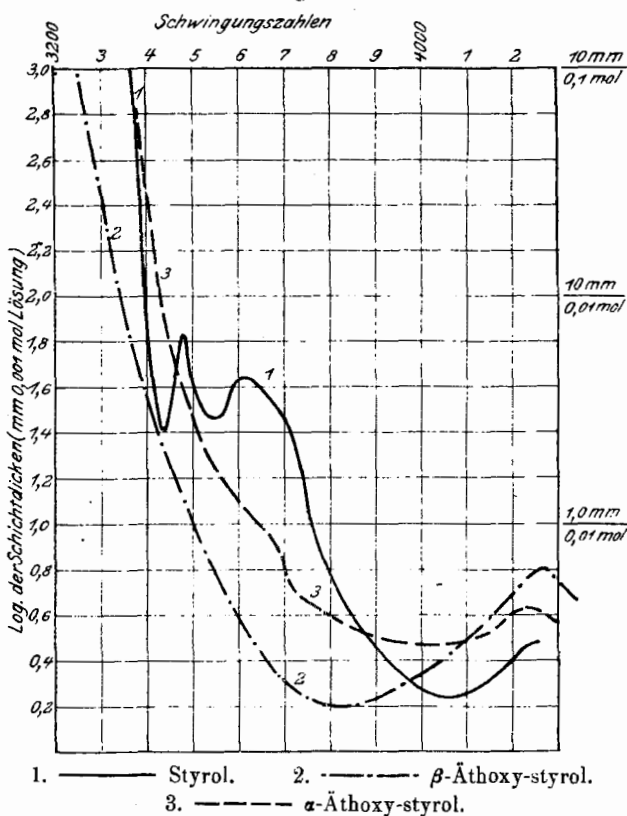
⁵⁾ Jenseits 4300 sind die Messungen infolge der benutzten Methode (Eisenlichtbogen) mit größerer Unsicherheit behaftet.

⁶⁾ Analoges findet bei $C_6H_5.CH:CH.CH_3$ im Vergleich zum $C_6H_5.CH:CH_2$ statt.

⁷⁾ Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung, Sammlung ehem. und chem.-techn. Vorträge 1914, 51.

gang von Crotonsäureester in β -Oxy-crotonsäureester an. Tatsächlich absorbiert aber Äthoxy-crotonsäureester, in dem die Enolform des Acetessigesters fixiert ist, stärker als Crotonsäureester. Auch der hier studierte Fall, daß die Einführung der Äthoxygruppe in das nicht aromatische Ende des Styrolmoleküls kräftig bathochrom wirkt, zeigt deutlich, daß der von Lifschitz erwähnte und in vielen Fällen zutreffende Satz durchaus nicht allgemeine Gültigkeit besitzt.

Figur 1.

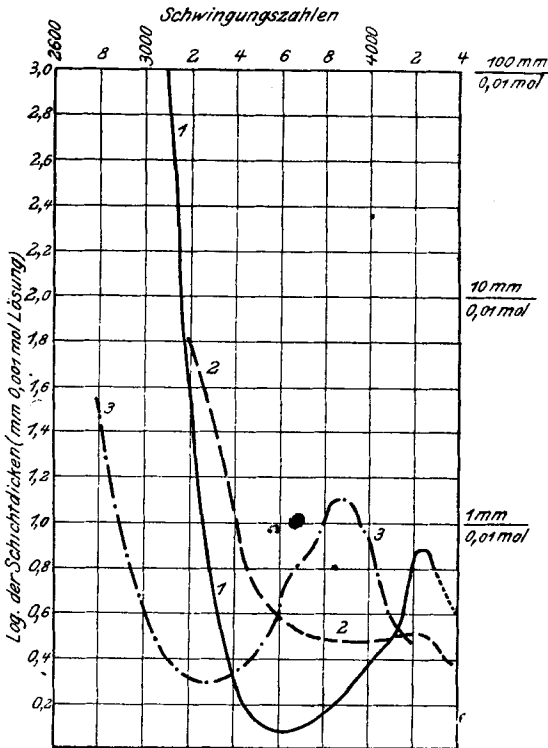


Ähnlich dem β -Äthoxy-styrol verhält sich, wie zu erwarten, die Methylverbindung. β -Methoxy-styrol zeigt einen ganz analogen Verlauf der Absorptionskurve, die gegenüber jener um ca. 40 Einheiten nach kürzeren Wellen verschoben erscheint.

Zu einem wesentlich anderen Absorptionsbilde führt die Substitution in der α -Stellung: α -Äthoxy-styrol absorbiert schwächer als die β -Verbindung, auch ist die maximale Absorption nach kürzeren

Wellen und geringeren Schichtdicken verschoben. Das Verhältnis zwischen den Absorptionen des Styrols und α -Äthoxy-styrols läßt sich auf Grund der Grenzabsorptionskurven noch nicht exakt angeben; hier müssen erst die Resultate der photometrischen Messungen abgewartet werden. Sicher festgestellt ist beim α -Äthoxy-styrol die Verschiebung der anfänglichen Absorption im Gebiete 0.1- und 0.01-mol nach Ultraviolett im Vergleich zum Styrol selbst.

Figur 2.



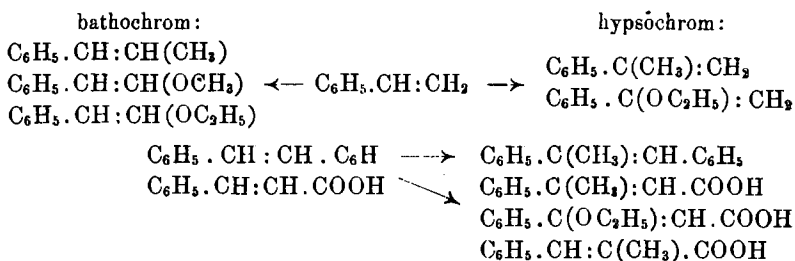
1. Zimtsäure. 2. β -Äthoxy-zimtsäure. 3. Na-Salz des Benzoyl-essigesters.

In Analogie mit den früher bei Zimtsäure und α - sowie β -Methyl-zimtsäure gemachten Befunden war auch bei β -Äthoxy-zimtsäure eine absorptiometrische Anomalie zu erwarten. In der Tat erscheint die Absorptionskurve der β -Äthoxy-zimtsäure gegen die Zimtsäure deutlich nach Ultraviolett verschoben; nach größeren Schichtdicken bzw. Konzentrationen zu nähern sich allerdings die Kurven mehr und mehr, was übrigens auch bei Zimtsäure und α - bzw. β -Methyl-

zimsäure der Fall zu sein scheint. Auffällig ist ferner die Abnahme der Tiefe des Bandes, das in der freien Säure fast auf eine Horizontale reduziert, im Natriumsalze jedoch etwas stärker entwickelt ist.

β -Äthoxy-zimsäure-äthylester (I.) absorbiert ganz ähnlich wie die Säure, ihm kommt mit Rücksicht auf die Konstitution der Enolsalze des Benzoyl-essigesters (II.) ein besonders spektroskopisches und auch chemisches Interesse zu. Das Salz besitzt ein I. $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5):CH \cdot COO C_2H_5$, II. $C_6H_5 \cdot C(ONa):CH \cdot COO C_2H_5$ ausgesprochenes Absorptionsband bei 3300 ($1/\lambda$). Da im Äthoxyzimsäureester die Enolform des Benzoyl-essigesters — oder wenigstens eine sehr ähnlich absorbierende Form¹⁾ — fixiert ist, so ist bewiesen, daß bei der Salzbildung des Enols eine Stelle selektiver Absorption nach längeren Wellen verschoben ist. Wie demnächst zu zeigen sein wird, liegt hier eine für die Auffassung der Konstitution des Natracetessigesters wichtige Beobachtung vor, denn Benzoyl-essigester und seine Salze sind den Acetessigester-Derivaten durchaus vergleichbar.

Schließlich sind die bis jetzt studierten hypsochromen und bathochromen Effekte der Alkyle und Alkoyle in der Styrol- und Stilben-Reihe übersichtlich zusammengestellt.



II. Absorptiometrische Anomalien und abnorme Werte der Molrefraktionen.

Daß in sehr wenigen Fällen die Ergebnisse refraktometrischer Messungen mit den Resultaten der Absorptionsspektroskopie in Beziehung gebracht werden konnten, erklärt sich, abgesehen von den allseitig noch nicht klar erkannten theoretischen Zusammenhängen, zum Teil daraus, daß die Absorptionskurven in der Regel nicht in Partialkurven zerlegt und die Einflüsse von Substituenten bei letzter Methode nicht genügend exakt formuliert werden können.

¹⁾ Ob N-Benzoyl-essigester und Äthoxy-zimsäureester konfigurativ vergleichbar sind, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Bei den in dieser und der vorigen Arbeit¹⁾ untersuchten ungesättigten Verbindungen hat sich nun ein interessanter Parallelismus hinsichtlich der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate ergeben. Nach Untersuchungen von v. Auwers und Eisenlohr²⁾ wird die Molrefraktion und Dispersion bei gewissen konjugierten Systemen durch bestimmte Substituenten verringert; z. B.:

	EΣα ³⁾
$C_6H_5.CH:CH_2$	1.10
$C_6H_5.CH:CH.CH_3$	1.09
$C_6H_5.C(CH_3):CH_2$	0.62
$C_6H_5.CH:CH(O.C_2H_5)$	1.66
$C_6H_5.C(O.C_2H_5):CH_2$	0.74
$C_6H_5.CH:CH.COOC_2H_5$	1.94
$C_6H_5.CH:C(CH_3).COOC_2H_5$	1.60
$C_6H_5.C(CH_3):CH.COOC_2H_5$	1.36

Der »störenden« Wirkung des Methyls in α -Stellung des Styrols⁴⁾ entspricht eine Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen im Vergleich zum Styrol selbst. Ein gleicher Parallelismus tritt uns in der Zimtsäurereihe entgegen: α - und β -Methyl-zimtsäureester weisen geringere Werte der Exaltation $\Sigma\alpha$ auf als die Stammsubstanz, und analog absorbieren, wie in der vorigen Arbeit dargetan, beide weniger als Zimtsäure.

β -Methyl-styrol scheint sich absorptiometrisch insofern normal zu verhalten, als die Absorption nach Rot verschoben wird; zugleich zeigt die Absorptionskurve große Ähnlichkeit mit derjenigen der Grundsubstanz, was sich u. a. darin ausprägt, daß das schmale, bei etwa 3480 ($1/\lambda$) auftretende Band des Styrols in der β -Methyl-Verbindung erhalten bleibt; jedoch um etwa 40 Einheiten (rec. Å) nach längeren Wellen verschoben. Die Refraktionsanomalie des β -Methyl-styrols ist von ähnlicher Größe wie die des Styrols selbst.

Auch bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen tritt ein gewisser Parallelismus zutage: dem hypsochromen Einflusse des α -ständigen Äthoxyls entspricht in Refraktion eine deutliche Verringerung der Exaltation. β -Äthoxy-styrol verhält sich insofern von der β -Methyl-Verbindung abweichend, als bei ersterem einem stark bathochromen Effekt in Absorption eine erhebliche Steigerung der refraktometrischen Exaltation einhergeht. Da im allgemeinen einer Vergrößerung des Brechungs- und Zerstreungsvermögens eine Zunahme des ungesättig-

¹⁾ B. 50, 243 [1917].

²⁾ B. 43, 806 [1910].

³⁾ EΣα bedeutet spezifische Exaltation der Molrefraktion für den Strahl $H\alpha$; die Dispersionswerte mögen vorläufig unberücksichtigt bleiben.

⁴⁾ B. 44, 3514 [1911].

ten Charakters der Verbindung entspricht¹⁾, wird auch auf spektrochemischem Wege die Erklärung der »störenden« Wirkungen der Substituenten durch Annahme von Änderungen in den Sättigungszuständen der beteiligten Gruppen nahegelegt.

III. Farbige Komplexe der Styrole.

Ähnlich dem Stilben und seinen Substitutionsprodukten vermögen sich auch die Styrole mit Trinitro-benzol zu Komplexverbindungen zu vereinigen, deren Farbverhältnisse etwas genauer untersucht wurden.

Trinitro-benzol-(1.3.5) löst sich in den homogenen Styrolen mit folgenden Farben (0.76 ccm der Styrole und 0.045 g Trinitro-benzol):

- | | |
|----------------------------|---------------|
| 1. Styrol | schwach-gelb. |
| 2. α -Äthoxy-styrol | satt-gelb. |
| 3. β -Äthoxy-styrol | orange-gelb. |
| 4. β -Methoxy-styrol | » |

Da die quantitative Untersuchung der Lösungsfarbe der Nitroverbindung in den reinen Styrolen praktisch auf große Schwierigkeiten stößt, wurden wie in der Stilbenreihe wieder die Extinktionskoeffizienten ϵ der chloroformischen Lösungen für blaues Hg-Licht $\lambda = 0.436 \mu$ gemessen (ϵ definiert durch $J = J_0 \cdot e^{-\epsilon d}$; vergl. B. 48, 70 [1915]).

In der folgenden Tabelle bedeuten C_T Mole Trinitro-benzol pro Liter, die neben der betreffenden Styrolverbindung (Konzentration = C_{St}) in der chloroformischen Lösung enthalten sind.

	C _T		C _{St} Mole pro l	ϵ
1	0.06	Styrol	0.06	0.025
2	0.06	α -Äthoxy-styrol	0.06	0.33
3	0.06	β -Äthoxy-styrol	0.06	2.35 ²⁾
4	0.02	•	0.02	0.34
5	0.02	β -Methoxy-styrol	0.02	0.24

Danach liefert α -Äthoxy-styrol einen wesentlich schwächer farbigen Komplex als die β -Verbindung in Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Befunde, nach dem das α -Isomere wesentlich schwächer absorbiert als die β -Verbindung. Der Vergleich des α -Äthoxy-styrols mit der nichtsubstituierten Verbindung läßt jedoch einen derartigen Parallelismus nicht erkennen, und Ähnliches³⁾ scheint

¹⁾ Siehe bes. v. Auwers, A. 408, 228.

²⁾ Aus der Dissoziationskonstanten des Komplexes geschätzt.

³⁾ B. 42, 4324 [1909].

auch für Styrol und α -Methyl-styrol zuzutreffen: Die im Vergleich zur Grundsubstanz etwas schwächer absorbierenden α -Substitutionsprodukte liefern stärker farbige Komplexe als jene. Diese Tatsache ist bemerkenswert, denn das schwächer als Stilben absorbierende α -Methyl-stilben liefert mit Trinitro-benzol einen helleren Komplex als der nichtsubstituierte Kohlenwasserstoff.

Zur Erklärung dieser Tatsachen dürfte Folgendes zu berücksichtigen sein:

1. Die Einführung eines Methyls in den mit dem Nitrokörper zum Komplex verbundenen Kohlenwasserstoff wirkt, wie die qualitativen Untersuchungen Werners¹⁾ und Pfeiffers²⁾ dargetan haben, in vielen Fällen bathochrom.

2. Es kann der Zustand der Lückenbindung (Sättigungszustand) durch die Einführung des Alkyls eine Schwächung oder Verstärkung erleiden, die auch auf die Farbe des Komplexes von Einfluß ist.

Somit ist es auch nicht ohne weiteres möglich, aus einer Farbvertiefung bei der Komplexbildung auf eine Zunahme des ungesättigten Charakters der Lückenbindung zu schließen.

Eine Unsicherheit in der Beurteilung der Farbe der gelösten Komplexe bringt allerdings die Dissoziation derselben mit sich, die hellere Farbe des α -Äthoxy-styrol-Komplexes im Gegensatz zu der β -Verbindung in Lösung kann sowohl durch weitgehenden Zerfall des ersten Komplexes, als auch durch die Annahme einer tieferen Farbe bei dem β -Isomeren erklärt werden. Da aber die Farben der chloroformischen Lösungen sich in derselben Reihenfolge abstufen, wie die der Lösungen des Trinitro-benzols in den homogenen Styrolen, d. h. unter Bedingungen, wo die Dissoziation der Komplexe jedenfalls wesentlich geringersist als in den Lösungen, wird es sehr wahrscheinlich, daß auch hinsichtlich der Farben der undissoziierten Komplexe jene großen Verschiedenheiten bestehen. Bekräftigt wird das durch gelegentliche Beobachtung der festen Komplexe: Trinitro-benzol bildet mit Styrol³⁾ eine schwach gelbliche, mit β -Äthoxy-styrol eine orange-gelbe Verbindung. Das gleiche Resultat wurde schließlich durch einige vorläufige Messungen des Umfanges der Komplexbildung in Lösungen gewonnen⁴⁾.

¹⁾ B. 42, 4324 [1909].

²⁾ A. 412, 253.

³⁾ Auf die Analyse dieses sehr zersetzlichen Komplexes wurde bei der großen Zahl derartiger Molekülverbindungen verzichtet.

⁴⁾ Eine annähernde Bestimmung der Komplex-Zerfallskonstanten ist auf Grund folgender Überlegungen möglich: ϵ und ϵ' sind die Extinktionskoeffizienten zweier Lösungen A und B; von diesen enthält A gleiche Mole Trinitro-benzol T und Styrol St, B die doppelte Menge an St oder T; in

IV. Zur Deutung der Hypsochrom-Effekte.

Die Bemerkungen Kauffmanns gegen die Erklärung des zuerst beobachteten Hypsochrom-Effekts:



zwingen mich, meinen Standpunkt in der Angelegenheit etwas eingehender darzustellen. Ich bin von der Erfahrung ausgegangen, daß durch Alkyle in der Regel die Absorption nach längeren Wellen verschoben wird, und habe die bei α -Methylstilben anzutreffende auffällige Ausnahme von dieser Regel durch die Annahme zu erklären

letzterer, tiefer farbigen Lösung ist die Dissoziation zurückgedrängt. Unter Annahme des Dissoziationschemas $\text{StT} \rightleftharpoons \text{T} + \text{St}$ wird auf Grund des Massenwirkungsgesetzes die Abhängigkeit von x bzw. x' von k und v für Lösungen A und B ermittelt. (x und x' Dissoziationsgrade der Komplexe in A und B, Zerfallskonstante nach $k\varepsilon_{\text{StT}} = c_{\text{St}} \cdot c_{\text{T}}$). ε ist der Konzentration des Komplexes StT proportional, da nur dieser in dem benutzten Spektralgebiet ($\lambda = 0.436 \mu$) merklich absorbiert. Für eine Verdünnung $v = 50$ l wurden für eine Reihe willkürlich angenommener Werte von x (und damit von k) die zugehörigen Werte von x' berechnet, da $\frac{1-x'}{1-x} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$, läßt sich durch Vergleich finden, welcher x -Wert der Lösung $v = 50$ zukommt. Für chloroformische Lösungen von Trinitrobenzol und β -Äthoxystyrol von der Zusammensetzung A ($c_{\text{St}} = 0.02 + c_{\text{T}} = 0.02$), B ($c_{\text{St}} = 0.02 + c_{\text{T}} = 0.04$) wurden ε und ε' zu 0.34 bzw. 0.62 beobachtet. Damit ist es möglich, die Konzentration des farbigen Komplexes c_{StT} aus den ε -Werten zu berechnen; es ist $c_{\text{StT}} \cdot 178 = \varepsilon$. Mit Hilfe dieser Beziehung wurden für beliebig zusammengesetzte Lösungen an St und T die Zerfallskonstanten ermittelt. Als Mittelwert innerhalb eines ziemlich weiten Konzentrationsintervalls findet man $k = 0.16$.

Ein ähnliches Verhältnis von $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$ ergab der Versuch bei α -Äthoxystyrol unter gleichen Bedingungen, wonach kaum größere Unterschiede im Dissoziationsgrade der beiden Komplexe bestehen können. Die Messungen bei der α -Äthoxyverbindung werden allerdings erschwert durch Veränderungen, die die Lösungen beim Stehen erleiden.

Daß tatsächlich in den Lösungen StT und nicht St_2T vorhanden sind, ergibt sich auch aus Folgendem: sind c_1 und c_2 die voneinander verschiedenen Konzentrationen an Styrol und Nitroverbindung, die durch die Versuchsanordnung gegeben sind, ε der Extinktionskoeffizient und werden bei einem anderen Versuche c_1 und c_2 vertauscht, so wird ε nur dann konstant bleiben, falls der Komplex nach $\text{StT} \rightleftharpoons \text{St} + \text{T}$ dissoziiert. In der Tat entschied der Versuch für ein bestimmtes größeres Konzentrationsintervall in diesem Sinne.

Eine eingehendere Untersuchung der Komplexverbindungen nach diesen Gesichtspunkten ist in Angriff genommen.

versucht, daß der Zustand der Äthylenbindung im Methylderivat eine Änderung erlitten habe. Eine Stütze findet die Annahme u. a. in der Lage der Absorptionskurven des Stilbens, Methylstilbens, sowie der gesättigten Verbindung, des Dibenzyls. Es wurde lediglich aus der Verschiebung der Absorption des Methylderivats nach kürzeren Wellen ein »sättigender« Einfluß hergeleitet; es hat mir jedoch völlig fern gelegen, einen durchgehenden Parallelismus zwischen Verschiebung der Absorption nach Rot und Verstärkung des ungesättigten Charakters zu behaupten, wie Kauffmann anzunehmen scheint. Das geht klar aus meinen eigenen Beobachtungen hervor; denn auch in den phenylierten Stilbenen nehme ich einen höheren Sättigungszustand als in der nichtsubstituierten Verbindung an, und Analoges dürfte für Phenylzimtsäure und Zimtsäure, Bromstyrol und Styrol, sowie analoge Verbindungen gelten, deren Absorption in allen Fällen nach Rot verschoben ist.

Die Selektivabsorption des Stilbens im langwelligen Ultraviolett wird offenbar bedingt durch die Kombination des Äthylen-Chromophors mit den beiden Benzolkernen, die ein mehrfach konjugiertes System bilden. Beim Übergang von $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ in $C_6H_5 \cdot CR:CH \cdot C_6H_5$ findet eine Superposition einer Reihe von Wirkungen statt, von denen hier zwei kurz diskutiert werden sollen:

1. Der optische Effekt, der mit der chromophoren (bezw. auxochromen) Natur der Gruppe der Gruppe R zusammenhängt¹⁾ und der in der Mehrzahl der Fälle wohl darin besteht, daß die (dem zusammengesetzten chromophoren System, hier $C_6H_5 \cdot C:C \cdot C_6H_5$, zukommende Absorptionsbande eine Verschiebung (bezw. auch Verbreiterung) nach Rot erleidet²⁾.

2. Der optische Effekt, der durch die Zustandsänderung der Äthylengruppe infolge der Substitution bedingt wird; hier nehme ich vorläufig an, daß der Sättigungszustand³⁾ der Äthylengruppe von Einfluß ist, obwohl zugegeben werden muß, daß auch noch andere Faktoren, wie die Raumerfüllung der Substituenten, Symmetrie des Moleküls u. a., von Bedeutung sein können. Ist der Einfluß 1. gering, wie bei den Alkylgruppen, so wird man bisweilen in der Lage sein, aus einer Verschiebung der Absorption nach

¹⁾ Vergl. hierzu Lifschitz, B. 50, 907 [1917].

²⁾ Einen derartigen Effekt in annähernder Reinheit beobachtet man vielleicht beim Übergang von $CH_3 \cdot CO \cdot OH$ in $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$ und ähnlichen Fällen, wo die Gruppe R nicht in direkter Bindung mit dem Chromophor (CO) steht. S. bes. Bielecki und Henri, B. 46, 1304 [1913].

³⁾ der innerhalb der Reihen chemisch zusammengehöriger Verbindungen wie $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CR:CH \cdot C_6H_5$ in erster Annäherung durch die Tendenz zu Anlagerungsreaktionen geschätzt wird; auf die Schwierigkeiten, den Sättigungszustand einer chromophoren Gruppe exakt zu definieren, hat die Diskussion zwischen Kauffmann und Lifschitz (l. c.) aufmerksam gemacht.

kürzeren Wellen den veränderten Sättigungszustand der Äthylengruppe zu erkennen. Dagegen läßt sich aus einer bloßen Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen ohne weiteres noch kein Schluß auf den veränderten Zustand der Lückenbindung ziehen.

Die Erklärung der Tatsache, daß die beschriebenen Hypsochrom-Effekte (der Alkyle und Alkoxyle) besonders dann deutlich zu beobachten sind, wenn der Äthylengruppe Benzolkerne angegliedert sind, erscheint möglich auf Grund bestimmter elektroatomistischer Vorstellungen über den Bau der konjugierten Systeme $C_6H_5.C:C$ und $C_6H_5.C:C.C_6H_5$ u. a., doch sollen diese Entwicklungen erst nach Abschluß anderer Messungen gegeben werden¹⁾.

Versuche.

(Teilweise bearbeitet von Frl. Dr. T. Masling.)

Für die Messungen der Absorptionsspektren gilt das früher Gesagte²⁾; als Lösungsmittel diente in allen Fällen absoluter Alkohol; um den optischen Einfluß desselben möglichst auszuschalten, wurden bei verdünnten Lösungen sehr kleine Schichtdicken verwendet. Nach jeder Messung wurde das Präparat von neuem gereinigt und wieder untersucht: Bei der leichten Veränderlichkeit der Styrole und der Empfindlichkeit der Messungen im äußeren Ultraviolett war diese Vorsicht geboten; in der Regel standen drei Präparate verschiedener Darstellung zur Verfügung.

Styrol wurde teils von Kahlbaum bezogen, teils nach der Methode von Fittig und Binder³⁾ dargestellt. Die Kurve wurde aus folgenden Messungen konstruiert⁴⁾: [$c = 0.1$ $d = 10-1$ mm, $c = 0.01$ $d = 10-1$ mm, $c = 0.001$ $d = 10-0.8$ mm].

β -Äthoxy-styrol, aus Brom-styrol und alkoholischem Kali⁵⁾ sowie aus Phenyl-acetylen nach Nef⁶⁾ erhalten. Sdp. 106° 14 mm [$c = 0.1$ $d = 10-1$ mm, $c = 0.01$ $d = 10-1$ mm, $c = 0.001$ $d = 10-1.2$ mm].

β -Methoxy-styrol, aus Phenyl-acetylen und methylalkoholischem Kali dargestellt⁶⁾. Sdp. $102-103^\circ$ (16 mm).

α -Äthoxy-styrol wurde durch Erhitzen von β -Äthoxy-zimtsäure erhalten⁷⁾; den Ester letzterer Säure erhielt ich aus Zimtsäure-

¹⁾ die besonders den Einfluß der Methylene auf die Absorption bei rein aliphatischen konjugierten Systemen zum Gegenstand haben.

²⁾ B. 50, 243 [1917] und frühere Arbeiten.

³⁾ A. 195, 131 [1879].

⁴⁾ c bedeutet g-Mole pro Liter, d Schichtdicke.

⁵⁾ A. 308, 268 [1899].

⁶⁾ Siehe v. Auwers, B. 44, 3519 [1912].

⁷⁾ Moureu, Bl. [3] 31, 525 [1904].

äthylester-dibromid nach den Angaben von Leighton¹⁾. Sdp. 98° (18 mm) [c = 0.1 d = 10—1 mm, c = 0.01 d = 10—10—1 mm, c = 0.01 d = 10—2 mm].

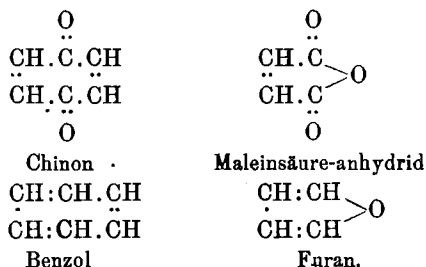
β-Äthoxy-zimtsäure, durch Verseifen des Äthylesters dargestellt. Schmp. 164°. Die Konstruktion der Kurve geschah mittels folgender Messungen: [c = 0.02 d = 10—1 mm, c = 0.002 d = 10—0.5 mm].

Über die Absorption der Salze des Benzoyl-essigesters wird demnächst ausführlich berichtet.

172. Paul Pfeiffer und Theodor Böttler: Die chinoiden Natur des Maleinsäure-anhydrids.

(Eingegangen am 10. August 1918.)

Maleinsäure-anhydrid steht in ähnlicher struktureller Beziehung zum Furan, wie Chinon zum Benzol:



Wir müssen demnach Maleinsäure-anhydrid seiner Konstitution nach als das Chinon des Furans betrachten. Die vorliegende Arbeit gilt nun dem Nachweis, daß die zunächst rein formale Parallele zwischen Maleinsäure-anhydrid und Chinon auch in den Eigenschaften der beiden Verbindungen besteht, daß mit anderen Worten Maleinsäure-anhydrid chinoiden Charakter besitzt.

Unsere Untersuchung schließt sich eng an die Arbeiten²⁾ von P. Pfeiffer über die Konstitution der Chinhydrone an; ihre direkte Entstehung verdankt sie einer Angabe von Pratt und Perkins³⁾, daß bei der Bildung von Amidsäuren aus Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und aromatischen Aminen farbige Zwischenprodukte auftreten.

¹⁾ Am. 20, 136 [1898]. Den Schmelzpunkt des Zimtsäure-äthylester-dibromids fand ich bei 78° (Leighton 67—68°).

²⁾ A. 404, 1 [1914]; 412, 253 [1916].

³⁾ C. 1918, I 713.