

Man löst das α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthylen (10 g) in absol. Alkohol (50 ccm) und versetzt diese Lösung mit Alkohol (20 ccm), in dem man die berechnete Menge Natrium (2,3 g) aufgelöst hat. Erst nach 20-stdg. Schütteln bei 30° ist die über dem entstandenen weißen, feinkörnigen Niederschlag stehende Flüssigkeit völlig entfärbt und sämtliches gelbes Nitro-äthylen in das in Alkohol schwer lösliche farblose Additionsprodukt übergegangen. Zersetzt man das in Alkohol suspendierte Natriumsalz durch Einleiten von Kohlendioxyd, so färbt sich der Alkohol alsbald durch etwas zurückgebildetes Nitro-äthylen gelb, und am Boden des Gefäßes setzt sich Natriumbicarbonat ab. Man löst alles in Wasser und schüttelt die organischen Verbindungen mit Äther aus. Die ätherische Lösung hinterläßt das α, α -Di-*p*-tolyl- α -äthoxy- β -nitro-äthan gemischt mit α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthylen, die man durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem das letztere leichter löslich ist, voneinander trennt.

0.1722 g Subst.: 0.4564 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₁₈H₂₁O₃N. Ber. C 72.2, H 7.0. Gef. C 72.0, H 6.86.

337. H. Ley und F. H. Zschacke: Konstitutionsbestimmung auf spektroskopischem Wege. — Zur Konstitution der Amino-säuren (I).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität d. Münster.]

(Eingegangen am 12. August 1924.)

Die vorliegenden Messungen bilden einen Teil einer Untersuchung über Lichtabsorption von Aminen und Amino-säuren, die im hiesigen Institut in Angriff genommen sind und die wegen der Frage nach der Konstitution der Amino-säuren einiges Interesse beanspruchen dürften. Es wurden absorptiometrisch verglichen: aliphatische Amine, R.NH₂ bzw. R₂NH, und Amino-säuren, R.NH.CH₂.COOH bzw. R₂N.CH₂.COOH.

I. Zunächst sollen die Resultate bei der Piperido-essigsäure, C₅H₁₀N.CH₂.COOH, mitgeteilt werden, deren Dissoziationskonstanten $k_s = 8.2 \times 10^{-11}$ und $k_b = 1.1 \times 10^{-12}$ früher gemessen wurden¹⁾. Die Wahl fiel auf diese wenig untersuchte Amino-säure, weil die Absorption des zugehörigenamins, des Piperidins, in dem verhältnismäßig noch leicht erreichbaren Gebiete des ultravioletten Spektrums liegt. Die Absorption des Piperidins ist wesentlich stärker als die des Ammoniaks und wird in auffälliger Weise vom Medium beeinflusst²⁾, so absorbiert die Lösung in Hexan beträchtlich stärker als die in Alkohol und Wasser; im letzten Medium ist das Gesetz von Beer nicht erfüllt. Die Einzelheiten dieser Messungen und ihre Deutung werden an anderer Stelle gegeben; hier interessiert uns im Zusammenhang mit den Amino-säuren die Tatsache, daß beim Piperidinium-Ion [C₅H₁₀NH₂]⁺ bzw. den Salzen des Piperidins mit optisch durchlässigen Säuren, z. B. C₅H₁₀NH, HCl, bei längeren Wellen als $\lambda = 2160 \text{ \AA}$ keine Absorption festzustellen ist. Dieses Resultat steht im Widerspruch mit einem Befund von J. E. Purvis³⁾, der in 0.1-mol. Lösung zwischen 150 und 30 mm Schichtdicke starke allgemeine Absorption und bei geringeren Schichtdicken zwischen $\lambda = 3220$ und 2270 \AA ein flaches Band feststellte; offenbar war das von ihm untersuchte Präparat mit Pyridin oder teilweise

¹⁾ B. 42, 358 [1909].

²⁾ was übrigens auch für andere Amine und wahrscheinlich auch für Ammoniak selbst zutrifft.

³⁾ Soc. 103, 2286 [1913].

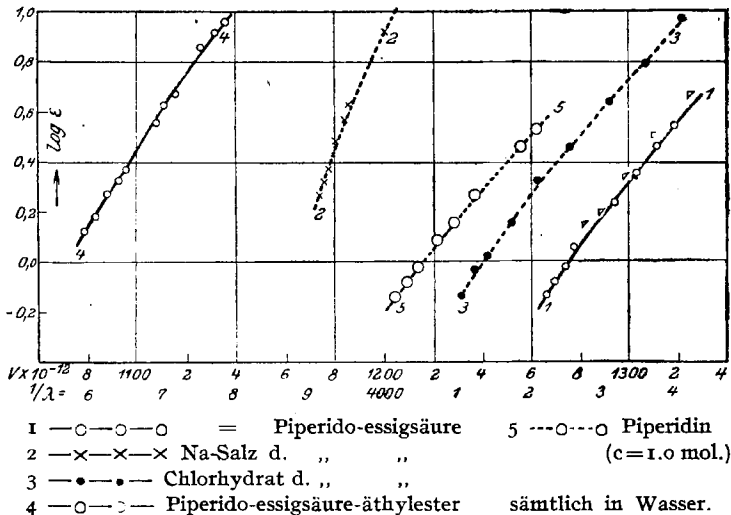
hydrierten Pyridinen verunreinigt, auch einige von uns zuerst untersuchte Proben desamins erwiesen sich als wesentlich weniger durchlässig⁴⁾.

Das Verhältnis der Absorption von Aminen zu ihren Salzen ist vorwiegend in der aromatischen Reihe untersucht und diskutiert⁵⁾; hier wird durch Salzbildung bekanntlich die auxochrome Aminogruppe ausgeschaltet, und das Salz zeigt im wesentlichen die Absorption des zugehörigen Kohlenwasserstoffes; in bester Übereinstimmung damit steht das Verhalten der Salze dieser Amine in Emission: wie die Messung der Fluoreszenz des Chlorhydrats des α -Naphthylamins zeigte⁶⁾, dem bei genügendem Überschuß an Säure das gleiche, nur schwach nach Rot verschobene Emissionsspektrum zukommt wie dem Naphthalin.

In der aliphatischen Reihe dürfte ähnliches vorliegen; aus der Tatsache, daß Ammoniak und Substitutionsprodukte wie Piperidin zwischen 6 und 7 μ kräftige ultrarote Eigenfrequenzen besitzen⁷⁾, ist auch auf diesen zugeordnete Absorptionsbanden im Ultraviolett zu schließen⁸⁾, deren Enden beim Piperidin eben noch zu beobachten sind, während im Salz die ganze Bande in das Gebiet des kurzwelligen Ultravioletts rückt.

In den folgenden Absorptionskurven sind die dekadischen Logarithmen der Molextinktionen $K/c = \epsilon$ (K definiert durch $I = I_0 \cdot 10^{-Kd}$, d Schichtdicke in cm, c Mole pro Liter) in Abhängigkeit von den Frequenzen ν bzw. Wellenlängen λ und Wellenzahlen ($1/\lambda$) dargestellt.

Fig. 1.



1. Piperido-essigsäure, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot COOH$, zeigt nach Fig. 1 eine wesentlich schwächere Absorption als Piperidin, der aminische Bestandteil

⁴⁾ auch früher, B. 42, 3448 [1909], mitgeteilte Messungen an salzsaurem Piperidin sind ebenfalls fehlerhaft.

⁵⁾ Baly und Collie, Soc. 87, 1332.

⁶⁾ Ley und Gräfe, Z. f. wiss. Photogr. 8, 294 [1910].

⁷⁾ Coblenz, Investigations of infrared spectra Washington, Carnegie-Institut.

⁸⁾ V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris 1919.

der Säure, deren Kurve in der Nähe der des Natriumacetats, d. h. des CH_3CO_2^- -Ions liegt. Die von V. Henri für Natriumacetat ermittelten ϵ -Werte fallen fast mit den für die Amino-säure ermittelten zusammen, sie sind in der Kurventafel mit $\Delta \Delta \Delta$ bezeichnet⁹⁾. Für wäßrige Lösungen der Piperido-essigsäure von $c = 1.0$ und 0.1 wurden folgende Zahlen erhalten, aus denen eine ziemlich genaue Gültigkeit des Beerschen Gesetzes folgt.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N.CH}_2\text{.COOH}$, $c: 1.0$, in Wasser:

$\log \epsilon$	—0.13	—0.08	—0.02	0.05	0.22	0.35	0.46	0.54
$\nu \times 10^{-12}$	1267	1270	1274	1277	1295	1303	1312	1319

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N.CH}_2\text{.COOH}$, $c: 0.1$, in Wasser:

$\log \epsilon$	—0.14	—0.02	+0.05	0.16	0.22	0.35	0.46	0.54
$\nu \times 10^{-12}$	1266	1275	1278	1292	1294	1303	1311	1318

Auf Grund dieses Befundes ist aber die „offene“ Konstitution für die Amino-säure, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N.CH}_2\text{.COOH}$ (oder allgemein $\text{H}_2\text{N.R.COOH}$), wie sie z. B. von L. Michaelis¹⁰⁾ für diese Stoffklasse angenommen wird, ausgeschlossen; denn es ist völlig unwahrscheinlich, daß die Substitution eines Wasserstoffatoms in der Essigsäure durch die umfangreiche und nicht indifferentere Gruppe wie $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ optisch unwirksam sein sollte. Die obige Diskrepanz ist nur durch die Annahme einer besonderen „Salzform“ für die freie Amino-säure zu erklären, in der der aminische Teil des Moleküls durch die COOH -Gruppe abgesättigt und damit auch optisch ausgeschaltet ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Absorption von $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}]^+$ erst im äußersten Ultraviolett liegt (vergl. Abschnitt III).

2. Weiter ist verständlich, daß die Absorption der Piperido-essigsäure auf Zusatz von Alkali eine bedeutende Verstärkung erleiden muß, da unter diesen Umständen die „Salzform“ in die konstitutiv eindeutige Ionenform $\text{H}_2\text{N.R.COO}^-$ übergeht, in der die Gruppe $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ eine beträchtliche bathochrome Wirkung entfalten kann. Einige Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle enthalten, die Untersuchung hat den strengen Beweis für die konstitutive Verschiedenheit zwischen der freien Amino-säure und ihrem Alkalisalz erbracht.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N.CH}_2\text{.COONa}$, $c: 0.1$, in Wasser¹¹⁾:

$\log \epsilon$	0.26	0.32	0.37	0.45	0.56	0.62	0.67	0.92
$\nu \times 10^{-12}$	1174	1176	1178	1179	1184	1186	1188	1201

3. Sehr auffällig ist zunächst die beträchtliche Absorption des Esters, Piperido-essigsäure-äthylesters, der wie die anderen Verbindungen in wäßriger Lösung untersucht wurde (s. Fig. 1). Nach Analogie mit den Carbonsäuren sollte der Ester etwas stärker als das Natriumsalz absorbieren. Tatsächlich beträgt bei der Amino-säure die Differenz zwischen Ester und Salz etwa 270 Einheiten (ausgedrückt in $1/\mu$ im Gebiete zwischen $\log \epsilon = 0.6$ und 0.2).

Nun ist zu beachten, daß die Ester der aliphatischen Amino-säuren in Wasser ausgesprochen basischer Natur sind; das Stickstoffatom derselben ist wahrscheinlich in einem anderen Zustande als im stark dissoziierten

⁹⁾ Bei größeren Frequenzen als 1300×10^{12} sind unsere Werte für $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ kleiner als die Henri'schen (vergl. S. 1704).

¹⁰⁾ Wasserstoff-Ionen-Konzentration, 2. Aufl., S. 61.

¹¹⁾ mit einem Überschuß von 20% NaOH .

Natriumsalz der Amino-säure, was sich optisch in jener beträchtlichen Differenz ausdrückt¹²⁾.

4. Das Chlorhydrat der Piperido-essigsäure wurde in zwei verschiedenen Konzentrationen $c = 0.977$ und 0.0977 untersucht, die nur wenig abweichende ϵ -Werte ergaben; die Zahlen bedeuten $\nu \times 10^{-12}$.

Chlorhydrat der Piperido-essigsäure in Wasser.

log ϵ	-0.14	-0.03	+0.03	+0.09	0.16	0.27	0.33	0.46	0.57	0.63	0.79	0.97
$c = 0.977$	1231	1237	1242	1247	1252	(1257)	1262	1276	1285	1292		
$c = 0.0977$		1237	1242	1246	1252	1260		1276	1287	1291	1307	1321

Die Hydrolyse des Salzes fällt bei den verhältnismäßig konz. Lösungen wenig ins Gewicht. Nach neueren Versuchen wird allerdings die Absorptionskurve des Chlorhydrats bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure nach Rot verschoben. Das in der Lösung enthaltene Kation, $C_5H_{10}NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, absorbiert somit stärker als die Säure, jedoch schwächer als das Alkalisalz. Beachtenswert ist noch die verschiedene Steilheit im Verlauf der Absorptionskurven, die auf eine etwas verschiedene Struktur der Banden hinweist; eine genaue Diskussion der Verhältnisse ist aber erst möglich, wenn die Messungen nach dem kurzwelligeren Ultraviolett hin ausgedehnt werden.

II. Der im ersten Abschnitt durchgeführte Konstitutionsbeweis beruhte letzten Endes auf dem sehr großen Unterschied in der Absorption der freien Amino-säure und ihres Alkalisalzes; die Salzbildung stellt hier einen bathochromen Effekt von erheblichem Betrage dar (für Piperido-essigsäure und ihr Anion ist im Gebiet $\epsilon = 0.2$ und 0.6 die Differenz der Schwingungszahlen im Mittel etwa 425 Einheiten [$1/\lambda$]), während bei den aliphatischen und vielen aromatischen Carbonsäuren die Salzbildung mit einem meist geringen hypsochromen Effekt verknüpft ist. Es fragt sich nun, ob hier eine allgemein gültige Regel vorliegt, so daß man berechtigt ist, Ausnahmen von dieser — sobald sie wie bei der unter I untersuchten Amino-säure von erheblichem Betrage sind — auf konstitutive Ursachen zurückzuführen, womit dann der Absorptionsmethode weitere Anwendungsmöglichkeiten für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung abgewonnen werden.

Nach den bisherigen Erfahrungen erscheint es ziemlich sicher, daß die wenig dissoziierten Carbonsäuren stärker absorbieren als ihre völlig dissoziierten Alkalisalze¹³⁾. Theoretisch am einfachsten dürften die Verhältnisse bei den aliphatischen Carbonsäuren liegen. Die im äußeren Ultraviolett unterhalb $\lambda = 0.24 \mu$ meßbare Absorption der Essigsäure ist sehr wahrscheinlich der nach längeren Wellen zu sich erstreckende Ast einer Absorptionsbande, deren Maximum bei etwa $1/\lambda = 4800$ liegt¹⁵⁾. Die Frage, welchen Elektronen im Molekül der Essigsäure dieses Band zuzuordnen ist,

¹²⁾ Von anderen Erklärungsmöglichkeiten möge vorerst abgesehen werden; zu berücksichtigen ist weiter, daß der Ester nicht in demselben Reinheitsgrade darstellbar ist wie die Säure.

¹³⁾ Das gilt in dieser Fassung nur für die Carbonsäuren; in anderen Fällen wirkt Salzbildung häufig bathochrom, das ist z. B. für die Salzbildung der Säure-amide und -imide der Fall, was mit Rücksicht auf eine frühere Bemerkung, B. 46, 327 [1913], ausdrücklich festgestellt sei, nach der Succinimid stärker absorbieren soll als sein Magnesiumsalz. Tatsächlich war damals nicht das Magnesiumsalz des Succinimids, sondern das der Succinamidsäure untersucht (s. Kurve auf S. 328). Succinimid-Natrium ist weniger durchlässig als die Säure.

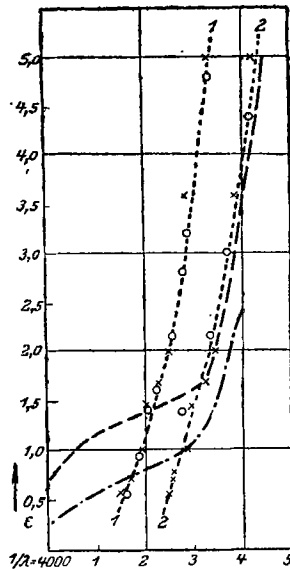
log ϵ	$\nu \times 10^{-12}$		log ϵ	$\nu \times 10^{-12}$	
	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$		$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$
-0.25	1245	1267	0.32		1298
-0.14	1251	1273	0.46		1310
-0.08		1276	0.56	1285	1317
0.00	1258	1279	0.62		1321
+0.15		1290	0.70	1300	1327
0.16	1262		0.95	1321	
0.22	1269	1292	1.04		1358 (?)
0.30	1274		1.10	1329	

soll hier nicht näher erörtert werden¹⁴⁾; aus der Tatsache, daß die Absorptionskurve des Natriumsalzes der der Säure annähernd parallel geht, darf — allerdings mit gewisser Reserve — geschlossen werden, daß eine wesentliche Änderung der chromophoren Gruppe im Molekül der Säure durch die Salz- bildung nicht stattgefunden hat.

In der vorstehenden Tabelle sind einige ϵ -Werte für Essigsäure und ihr Natriumsalz in wäßriger Lösung und $c = 1.0$ gegeben, die mit den Werten V. Henris¹⁵⁾ besonders im Falle der Säure befriedigend übereinstimmen (s. Fig. 2¹⁶⁾); analog verhalten sich Ameisensäure und Natriumformiat; der gleiche Unterschied in der Absorption zwischen Säure und Salz wurde nach qualitativen Messungen¹⁶⁾ u. a. bei Buttersäure und Homologen sowie Oxalsäure gefunden. Einen der Essigsäure und Natriumacetat ähnlichen Verlauf der ϵ -Werte beobachtete Hr. Volbert bei Chlor-essigsäure und ihrem Natriumsalze in wäßriger Lösung im Bereiche $1/\lambda = 4000-4260$; die von Wright¹⁷⁾ früher mitgeteilte qualitative Angabe, nach der die Absorption von Säure und Salz fast identisch ein soll, gibt ein unrichtiges Bild.

Von anderer Größenordnung ist die Absorption der Jod-essigsäure, die in anderem Zusammenhang in wäßriger Lösung von Fr. Niehaus

Fig. 2.



- 1 $\text{H.C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ○○○ Messungen von Henri
 ××× eigene Messungen
 — — — $\text{H.C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ } Messungen
 - - - - $\text{Na.C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ } von Ghosh
 2 $\text{Na.C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ○○○ Messungen von Henri
 ××× eigene Messungen.

¹⁴⁾ V. Henri, B. 46, 1304 [1913].

¹⁵⁾ Die ××× Kurve der Essigsäure in Fig. 2 wurde auf Grund von ϵ -Werten konstruiert, die nur wenig von der in obiger Tabelle gegebenen abweichen.

¹⁶⁾ Hantzsch und Scharf, B. 46, 3570 [1913], 50, 1422 [1917].

¹⁷⁾ Soc. 103, 528 [1913].

untersucht wurde. Die Säure zeigt die selektive Absorption der Jodalkyle¹⁸⁾. Im langwelligen Ultraviolett befindet sich ein breites Band mit einem Maximum bei $1/\lambda = 3740$ ($\log \epsilon = 2.72$), bei etwa 4220 ist eine Stelle größter Durchlässigkeit, von hier bis zum kurzwelligen Ultraviolett nehmen die ϵ -Werte wieder zu. Durch Salzbildung wird das Band um einen geringen Betrag (etwa 60 Einheiten, $1/\lambda$) nach Ultraviolett verschoben, während die Endabsorption (zwischen $1/\lambda = 4200$ — 4600) nach längeren Wellen rückt¹⁹⁾.

Daß bei aromatischen Carbonsäuren, Benzoesäure und Homologen, Oxy-benzoesäuren, Naphthoesäure, ferner bei Zimtsäure und Analogen die Salzbildung mit Alkalien einen mehr oder weniger starken hypsochromen Effekt auslöst, wurde in anderem Zusammenhange schon früher diskutiert²⁰⁾; doch ist hier, wie auch bei Jod-essigsäure, die Deutung des optischen Effektes schwieriger, da an der leicht meßbaren, langwelligen Absorption ein zweiter Chromophor (C_6H_5 , J u. a.) beteiligt ist.

Nach allem dürfte somit ziemlich unabhängig von der Konstitution der schwachen Carbonsäuren deren Absorption durch Salzbildung nach höheren Frequenzen verschoben werden.

Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Untersuchung von J. C. Ghosh, der im Anschluß an seine bekannte Theorie gemeinsam mit S. C. Bisvas²¹⁾ Messungen über den absorptiometrischen Effekt von Salzbildungen angestellt hat. Die Verfasser bestätigen das schon bekannte Resultat, daß bei den schwachen Carbonsäuren die Absorption durch Salzbildung nach Ultraviolett verschoben wird. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Resultate Ghoshs von denen V. Henris und den unsrigen z. T. sehr erheblich abweichen; in Fig. 2 sind die von Ghosh und Bisvas ermittelten Kurven für Essigsäure und Natriumacetat eingezeichnet; die Abweichungen sind so bedeutend, daß im Gebiet $1/\lambda: 4300$ — 4450 die von jenen Autoren bestimmte Kurve der Säure mit unserer (bzw. V. Henris) Salzkurve fast völlig zusammenfällt²²⁾. Da wir unsere Messungen z. T. mit Hilfe einer anderen Methode kontrolliert haben (s. Versuchsteil), so glauben wir ihnen einiges Gewicht beimessen zu können und kommen zu dem Schluß, daß aus den anscheinend mit großem apparativem Aufwand herausgebrachten Messungen von Ghosh und Bisvas kaum weitergehende Schlußfolgerungen zu ziehen sind als aus den bisherigen Grenzabsorptionsmessungen²³⁾.

III. Zur Konstitution der Amino-säuren.

I. Für die Salzform der Amino-säuren wurde früher allgemein die Betain-Formel I bevorzugt. Bei anderer Gelegenheit wurde schon vor längerer Zeit²⁴⁾ darauf hingewiesen, daß im Sinne der Wernerschen Auffassung der Ammoniumsalze jene Formel in die Formel II umzuändern ist, nach

¹⁸⁾ Bekanntlich absorbiert das an Kohlenstoff gebundene Jod im kurzwelligen Ultraviolett (27 — 24μ) in der Regel selektiv (CH_3J , C_2H_5J u. a.) während Jod-Ion in diesem Bereiche kontinuierliche Absorption aufweist; s. Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 36 [1910]; Crymble, Stewart und Wright, B. 43, 1183 [1910].

¹⁹⁾ Der Effekt bei Jod-essigsäure steht in einem gewissen Gegensatz zu dem bei Phenyl-essigsäure, Ph. Ch. 74, 57 [1910], wo durch Salzbildung die anfängliche langwellige Absorption nach längeren Wellen verschoben wird; diese Ausnahme von der obigen Regel wird hier genauer untersucht.

²⁰⁾ Ley, Konstitution und Farbe [1911], S. 137.

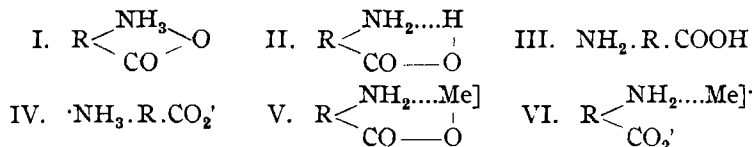
²¹⁾ Z. El. Ch. 30, 97 [1924].

²²⁾ Eine beträchtliche Ungenauigkeit enthält die Kurve des Kaliumnitrats von Ghosh, worauf an anderer Stelle hinzuweisen ist.

²³⁾ s. dagegen Hantzsch, Z. El. Ch. 1924, 196.

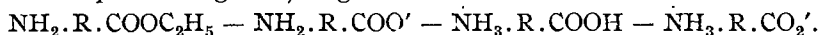
²⁴⁾ Ley, B. 42, 359 [1909], 48, 83 [1915].

der die Amino-säuren als Innerkomplexsalze des Wasserstoffs erscheinen. Neuerdings wird in einer ausgezeichneten Arbeit von Bjerrum²⁶⁾ eine umfassende Theorie der Amino-säuren (Ampholyte) entwickelt; ausgehend von der durch Untersuchungen von Bjerrum, Debye u. a. wahrscheinlich gemachten Annahme, daß die Ammoniumsalze wie $(\text{NH}_4)\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$ als starke Elektrolyte völlig dissoziiert sind, wird diese Anschauung auf die Ampholyte übertragen, wonach in der Lösung der aliphatischen Amino-säuren vorwiegend oder ausschließlich das Küster-Bredigsche Zwitter-Ion IV enthalten ist, während die Neutralform III hier völlig zurücktritt.



2. Es dürfte aus naheliegenden Gründen nicht möglich sein, durch optische (absorptiometrische) Messungen zwischen den Formen II und IV zu unterscheiden; deren Absorption wird nach allen Analogien annähernd identisch sein^{25a)}. Wie die Messungen im ersten Abschnitt erwiesen haben, ist jedoch zwischen IV (bzw. II) und III optisch ein beträchtlicher Unterschied. Es ist völlig ausgeschlossen, daß der Piperido-essigsäure die Neutralform III zukommen kann; in diesem Falle müßte die Absorption der Säure zwischen der des Natriumsalzes und des Esters liegen. Das Zusammenfallen der Kurve der Säure mit der des Natriumacetats ($\text{CH}_3.\text{CO}_2'$) beweist vielmehr, daß in den Lösungen der Amino-säure die Neutralform praktisch überhaupt nicht vorhanden ist, und ähnliches gilt von anderen aliphatischen Amino-säuren, die optisch untersucht sind.

Nach abnehmender Intensität der Absorption geordnet, haben wir (bei der Piperido-essigsäure) folgende Reihe:



Diese Reihenfolge ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß mit dem Übergang $\text{R}.\text{CO}_2' - \text{R}.\text{CO}_2\text{H}$ ein bathochromer, von $\text{R}.\text{NH}_2 - \text{R}.\text{NH}_3$ ein hypsochromer Effekt verbunden ist²⁶⁾.

3. Ganz anders ist hingegen das optische Verhalten aromatischer Amino-säuren, etwa vom Typus der *o*-Amino-benzoesäure sowie der Säuren der Pyridin-Reihe. Hier geht aus dem spektralen Verhalten unzweideutig hervor, daß die Neutralform ganz bedeutend gegenüber der Zwitterform vorherrscht²⁷⁾.

²⁶⁾ Ph. Ch. **104**, 147 [1923]; s. hierzu besonders P. Pfeiffer, B. **55**, 1762 [1922]; ferner Thiel und Daßler, B. **56**, 1667 [1923].

^{25a)} Intramolekulare Umlagerungen bei der Salzbildung (etwa solche chinoider Art) sollen vorläufig außer Betracht bleiben.

²⁶⁾ Gewisse Schwierigkeit bereitet die Erklärung der abnormen Größe dieser Effekte bei den Amino-säuren, worauf später noch zurückzukommen ist. Ob hier zwei Formen der Säure im Sinne von Hantzsch als echte und Pseudo-Säure anzunehmen sind, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

²⁷⁾ vergl. Bjerrum, l. c. Eine Sonderstellung nimmt früheren qualitativen Messungen zufolge (s. B. **42**, 3446 [1909]) die *N*-Dimethyl-*o*-amino-benzoesäure ein, in der die Zwitter-Ionen-Form stark vertreten ist. Mit genaueren Messungen ist Hr. Hünecke beschäftigt.

4. In diesem Zusammenhange soll noch kurz die Frage aufgeworfen werden, ob nicht unsere Ansichten über die inneren Metallkomplexsalze einer teilweisen Modifizierung bedürfen. Für die typischen Salze dieser Art, wie Glycin-Kupfer, ist wohl ausschließlich die Formel V in Betracht gezogen; u. a. sind es die Isomerieverhältnisse, bei den Innerkomplexen, die für die ringförmige Struktur V sprechen. Immerhin wäre es möglich, daß bei gewissen Amino-säuren auch die dem Zwitter-Ion IV analoge Konstitution VI in Betracht käme, nach der in diesen Salzen heteropolare, gewissermaßen intramolekular dissoziierte Salze vorliegen²⁸⁾.

Beschreibung der Versuche.

Die Photometrierung im Ultraviolett wurde auf photographischem Wege im wesentlichen nach der Methode von V. Henri²⁹⁾ vorgenommen. Als Lichtquelle diente anfänglich der stark kondensierte Eisen-Cadmium-, später der Eisen-Nickel-Funke. Das Lösungsmittel von der Schichtdicke d cm wurde stets die gleiche Zeit t_2 , die Lösung bei gleichem d die von Spectrum zu Spectrum verschiedene Zeit t_1 Sekunden belichtet. Die Berechnung des mol. Extinktionskoeffizienten geschah nach der Formel

$$\epsilon = \frac{n}{c \cdot d} \log \frac{t_1}{t_2} \quad (c = \text{Mole pro Liter}).$$
 Die Aufnahmen erfolgten auf Extrarapid-Platten von Hauff, für die der Schwarzschild'sche Faktor n zu 0,93 ermittelt, und die stets in gleicher Weise mit Metol-Hydrochinon entwickelt wurden.

In einigen Fällen haben wir die nach der Methode von V. Henri erhaltenen Zahlen kontrolliert nach einem kürzlich von Winther³⁰⁾ beschriebenen (etwas abgeänderten) Verfahren zur Photometrierung im Ultraviolett; danach wird die Lichtschwächung nicht wie bei der vorigen Methode durch Variierung der Belichtungszeit vorgenommen, sondern dadurch, daß bei der Aufnahme der Vergleichs-(Lösungsmittel)-Spektren in den Gang der Lichtstrahlen ein geschwärztes Drahtnetz gestellt wird, durch das die Strahlen aller Wellenlängen in gleichmäßiger Weise geschwächt werden. Die Methode hat den Vorzug, daß der Schwarzschild'sche Faktor aus der Berechnung wegfällt.

Verhältnismäßig große Schwierigkeit bereitete die Beschaffung eines für die vorliegenden Zwecke genügend reinen Piperidins. Eine Reihe von Proben, die ziemlich genauen Siedepunkt zeigten, erwiesen sich, in Form des Chlorhydrats untersucht, als stark absorbierend (s. S. 1700). Unsere Bemühungen wurden in sehr liebenswürdiger Weise von der Firma E. Merck unterstützt, die für uns reines Piperidin aus Piperin darstellten; auch ein nach besonderem Verfahren in der genannten Fabrik durch Reduktion von Pyridin dargestelltes Piperidin erwies sich als optisch-brauchbar. Die Untersuchung der optischen Durchlässigkeit des Piperidin-Chlorhydrats erweist sich als eine sehr empfindliche Methode zur Feststellung geringster Verunreinigungen im Amin.

Piperido-essigsäure wurde aus ihrem Ester³¹⁾ durch Verseifen mit Baryt gewonnen.

Der Firma E. Merck, insbesondere Hrn. Prof. Dr. Ehrenberg, sagen wir für liebenswürdige Beschaffung von reinem Piperidin verbindlichsten Dank. Hrn. cand. F. Volbert danken wir für die Ausführung einiger Messungen bestens.

²⁸⁾ In diese Kategorie gehört vielleicht das Kupfersalz der Cinchoninsäure (Chinolin- γ -carbonsäure); diesem tief veilchenblauen, äußerst schwerlöslichen Salze kommen äußerlich die Eigenschaften eines Innerkomplexes zu; die Ringformel V ist aber aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil Siebenringe bei typischen inneren Metallkomplexsalzen nicht beobachtet sind. Bei der Darstellung des Salzes erhält man unter bestimmten Bedingungen zunächst ein krystallinisches, bläulichgrünes Salz, das sich sekundär in die obige tieffarbige Verbindung umlagert. Die Verhältnisse werden genauer untersucht.

²⁹⁾ Physikal. Zeitschr. **14**, 516 [1913]; B. **46**, 1304 [1913].
³⁰⁾ Ztschr. wiss. Photogr. **22**, 125 [1923]. — Über Erfahrungen, die mit den verschiedenen Methoden gemacht wurden, ist an anderer Stelle (Ztschr. wiss. Photogr. **23**, 41 [1924]) berichtet.

³¹⁾ C. A. Bischoff, B. **31**, 2840 [1898].