

falls ein Gemisch von Sulfo-essig- und Methionsäure; innerhalb 14 Stdn. bei 100° bildet sich nur Methionsäure.

Die Reaktion verläuft also sukzessive, und es ist wahrscheinlich, daß sich bei längerer Einwirkung bei 60° ebenfalls nur die Methionsäure bilden wird.

5 Analysen des Bariumsalzes der Methionsäure ( $\text{CH}_2\langle\text{SO}_3\rangle\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) gaben im Durchschnitt folgende Werte:

Ber. C 3.45, H 1.74, S 18.44, Ba 39.53, H<sub>2</sub>O 10.37.

Gef. „ 3.47, „ 1.75, „ 18.37, „ 39.55, „ 10.43.

Aus dem Ba-Gehalt berechnet sich das Molekulargewicht zu 347.35 (theoret. Wert 347.54).

Analog führten 5 Analysen des Bariumsalzes der Sulfo-essigsäure ( $\text{CH}_2\langle\text{CO}_2\rangle\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ ) im Durchschnitt zu folgenden Resultaten:

Ber. C 8.18, H 1.37, S 10.92, Ba 46.81, H<sub>2</sub>O 6.14.

Gef. „ 8.15, „ 1.42, „ 10.87, „ 46.72, „ 6.20.

Aus den Ba-Prozenten berechnet sich das Molekulargewicht zu 294 (theoret. Wert 293.5).

3 Elementar-Analysen des Kondensationsproduktes  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  lieferten folgende Durchschnittswerte:

Ber. C 57.13, H 4.79. Gef. C 57.21, H 4.80.

Die Titration der Säure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  mit  $n_{10}$ -NaOH ergab das Molekulargewicht 168 (theoret. Wert 168).

Die Ausbeute an dieser Säure — auf Acetylchlorid berechnet — beträgt ca. 3%.

Die Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Chlor-sulfonsäure auf andere Säurechloride behalte ich mir vor.

Zagreb, den 2. Juli 1926.

### 336. H. Ley und F. Volbert: Lichtabsorption einfacher Amine im Ultraviolett<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 24. Juli 1926.)

In der vorliegenden Arbeit wird eine Reihe von Messungen der Lichtabsorption aliphatischer Amine im Ultraviolett nach einer photographisch-photometrischen Methode mitgeteilt und zunächst über Bestimmungen am Piperidin und Benzylamin berichtet. Ausschlaggebend für die Wahl dieser Amine war die Beziehung derselben zu gewissen Amino-säuren, von denen die Piperidino-essigsäure schon früher<sup>2)</sup> untersucht wurde, und vor allem die Tatsache, daß Piperidin noch in dem leicht zugänglichen Gebiete des ultravioletten Spektrums absorbiert.

Die Resultate sind zunächst in Absorptions-Kurven dargestellt, in denen die Abhängigkeit der Molarextinktion  $\epsilon$  von der Wellenzahl  $1/\lambda$  bzw. der Frequenz  $\nu \cdot 10^{-12}$  ausgedrückt wird. Die Molarextinktion steht zu dem

<sup>1)</sup> Die vorliegende Untersuchung zusammen mit Abhandlung: *Ztschr. wiss. Photogr.* **23**, 41 [1924], bildet den wesentlichen Inhalt einer bei der Phil. Fakultät in Münster eingereichten Doktor-Dissertation.

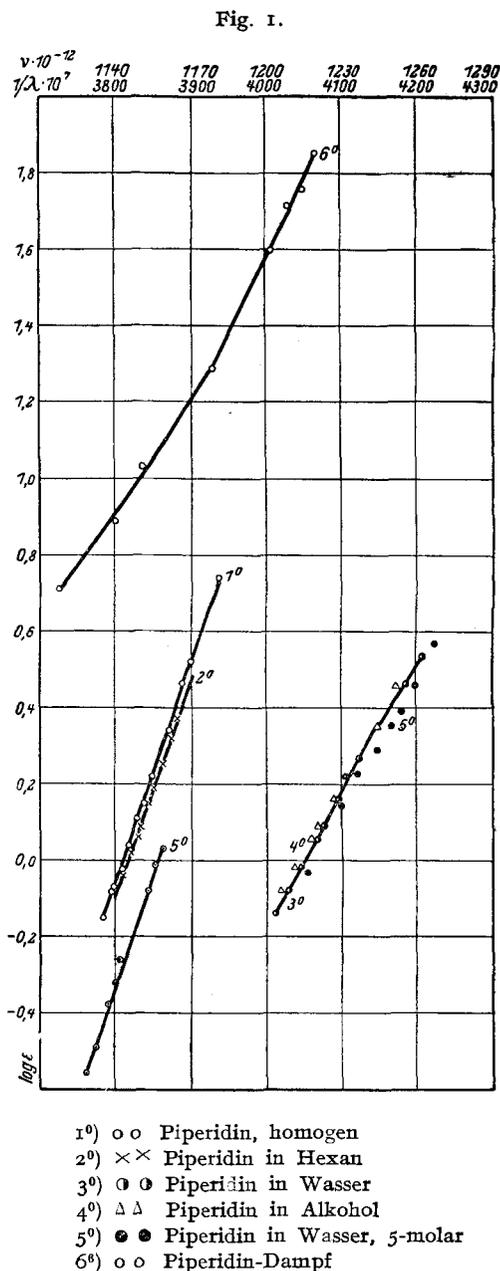
<sup>2)</sup> Ley und Zschacke, *B.* **57**, 1700 [1924].

Extinktions - Koeffizienten  $k$  in der Beziehung  $\epsilon = k/c$ , wo  $c$  die Konzentration in Molen pro Liter bedeutet.  $k$  ist durch die bekannte Beziehung  $I = I_0 \cdot 10^{-k \cdot d}$  definiert.

Mit Rücksicht auf später zu erörternde theoretische Überlegungen sollten im wesentlichen folgende Fragen experimentell in Angriff genommen werden: 1. Untersuchung der Absorption der homogenen Amine, 2. Untersuchung der gelösten Amine, a) in indifferenten Medien, b) in Medien vom Wasser-Typus; 3. Vergleich der Absorption der bisher berücksichtigten Zustände mit der Absorption des Dampfes (die hierzu notwendigen Messungen sind allerdings noch nicht ganz abgeschlossen); 4. Untersuchung der Säuresalze der Amine, d. h. der Kationen  $R \cdot NH_3^+$  bzw.  $R_2NH_2^+$ .

### I. Messungen am Piperidin<sup>3)</sup>.

Piperidin zeigt in homogenem Zustande und in Lösungen, wie bereits von Purvis<sup>4)</sup> für die alkoholische Lösung angegeben wurde, lediglich kontinuierliche Absorption. Das homogene Piperidin absorbiert verhältnismäßig stark, während die wäßrigen und alkohol. Lösungen für gleiche Werte der Molarextinktion eine viel schwächere Absorption zeigen (siehe Fig. 1). Die Kurven der einfach-molaren Lösung in Wasser und Alkohol einerseits, und die der Lösung in Hexan und des homogenen Piperidins andererseits sind fast identisch. Die Kurve für das äquimolare Gemisch von Piperidin und Wasser liegt in



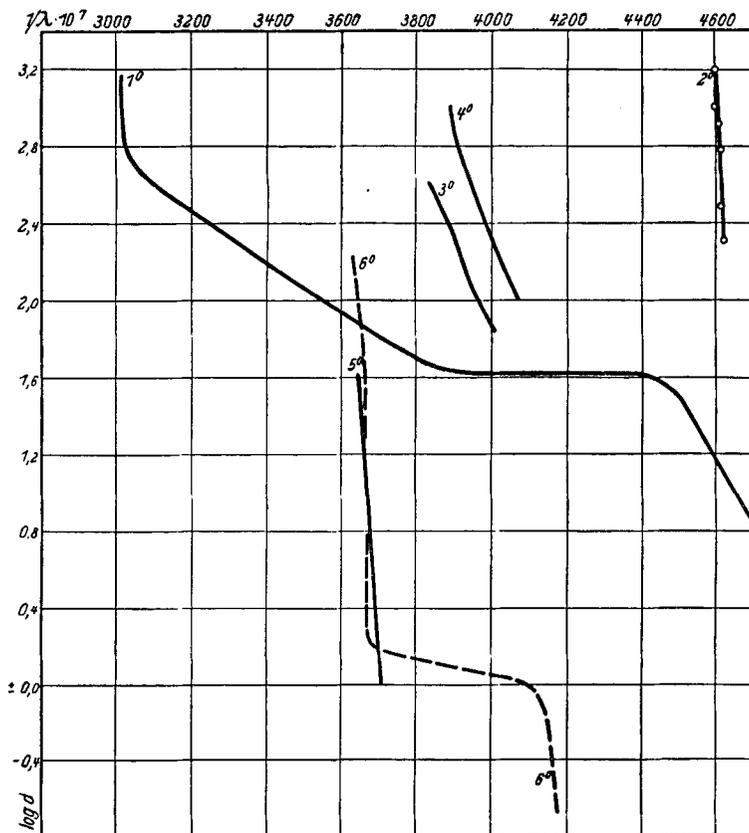
<sup>3)</sup> Die Mehrzahl der Messungen sind von Hrn. F. H. Zschacke, Dissertat., Münster 1922; vergl. B. 57, 1700 [1924].

<sup>4)</sup> Soc. 103, 2285 [1913].

der Nähe der Kurve für homogenes Piperidin und läuft dieser fast parallel; das Gemisch absorbiert um ca. 30 Å.-E. schwächer.

Piperidinium-Ion,  $C_5H_{10} > NH_2^+$ : Die von Purvis<sup>5)</sup> gegebene qualitative Schwingungs-Kurve des Piperidins in salzsaurer Lösung (vergl. Fig. 2) zeigt schon bei geringen Schichtdicken eine sehr starke Absorption. Um diesen Befund nachzuprüfen, wurden Lösungen des Piperidin-Chlorhydrates gemessen, die teils durch Mischen von wäßrigen Piperidin-Lösungen mit Salzsäure, teils durch Auflösen von festem, aus Alkohol-Äther umkrystallisiertem

Fig. 2.



- |                                       |                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1°) Piperidin-Chlorhydrat nach Purvis | 4°) Piperidin, homogen, nach Zschacke |
| 2°) " " " " Zschacke                  | 5°) Benzylamin, homogen, nach Purvis  |
| 3°) Piperidin-Dampf nach Purvis       | 6°) " " " " " Volbert                 |

Piperidin-Chlorhydrat hergestellt waren. In allen Fällen waren die Lösungen bis  $\lambda = 2160$  völlig durchlässig<sup>6)</sup>, auch wird die Absorption nicht oder nicht nachweisbar durch Zusatz von Salzsäure beeinflusst. Demnach dürfte die von Purvis gefundene starke Absorption auf Verunreinigung des Piperidins

<sup>5)</sup> Soc. 103, 2286 [1913].

<sup>6)</sup> Messungen bei kürzeren Wellen sollen später eingehend durchgeführt werden.

zurückzuführen sein, da auch bei unseren Messungen mit dem gewöhnlichen, käuflichen Piperidin hergestellte Lösungen ähnlich starke Absorption zeigten.

Von der wäßrigen Lösung wurden auch verschiedene Konzentrationen untersucht, um evtl. Abweichungen vom Gesetz von Beer festzustellen. Die in Einzelheiten hier nicht wiederzugebenden Messungen zeigten, daß zweifellos Abweichungen vom Beerschen Gesetz vorhanden sind. Da die Fehler der Messung in diesen Fällen ziemlich beträchtlich sind (siehe spezieller Teil), dürften die beobachteten Abweichungen vom Gesetz von Beer teilweise in die Versuchsfehler fallen.

Piperidin-Dampf besitzt nach Messungen von Purvis<sup>7)</sup> und Herrmann<sup>8)</sup> ausgesprochen selektive Absorption von  $\lambda = 2637 - 2438$  ( $1/\lambda = 3792$  bis  $4102$ ), die aus einer großen Zahl feiner Einzelbanden besteht. Mit steigender Temperatur des Dampfes wird die Zahl der Banden geringer, und das ultraviolette Ende dieser Banden-Absorption, also der Beginn der allgemeinen Absorption, wird zum langwelligeren Teile des Spektrums verschoben. Fig. 2 gibt in Kurve 3 die Grenze dieser allgemeinen Absorption nach Purvis, wobei die Konzentration annähernd aus der von Zschacke bestimmten Dampfdruck-Kurve des Piperidins berechnet wurde<sup>9)</sup>, und in Kurve 4 die kontinuierliche Absorption des homogenen Piperidins nach Zschacke. Es zeigt sich, daß der Dampf um ca.  $100 \text{ \AA.-E.}$  stärker absorbiert als das homogene Amin. Die Kurven sind Schwingungs-Kurven nach Hartley und geben die Abhängigkeit des  $\log$  der Schichtdicke, bezogen auf eine  $0.01$ -molare Lösung, von der Wellenzahl  $1/\lambda \cdot 10^7$ . Bei quantitativen Messungen ließ sich die selektive Absorption nicht auswerten, wohl aber annähernd der Beginn der allgemeinen Absorption. Diese Messung läßt sich nicht direkt mit den Messungen des homogenen und gelösten Piperidins vergleichen, da nur geringe Konzentrationen und damit große Extinktionen bestimmt werden konnten. Jedoch geht aus der Lage dieser Kurven unzweifelhaft hervor, daß in Übereinstimmung mit Purvis der Dampf stärker absorbiert als das homogene Amin. Die für diese Kurve gemessenen Extinktionen sind ebenso wie bei der qualitativen Aufnahme von Purvis, bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (siehe Versuchsteil) und daher nicht direkt vergleichbar.

## II. Messungen am Benzylamin.

Für das homogene Benzylamin konnte bei den quantitativen Messungen nur kontinuierliche Absorption festgestellt werden, die Kurve ist zum Ultraviolett geneigt und zeigt bei den größten gemessenen  $\epsilon$ -Werten einen Knick, der auf die Andeutung eines flachen Bandes hinweist (siehe Fig. 4). Qualitative Messungen nach der Grenz-Absorptionsmethode zeigen eine plötzliche Verschiebung der Absorption zum Ultraviolett um ca.  $460 \text{ \AA.-E.}$  (von  $1/\lambda$   $3685$  nach  $4145$ ) (siehe Fig. 2). Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Angaben von Purvis<sup>10)</sup>, der auch bei 5 Min. langer Belichtung mit dem Eisen-Cadmium-Funken und bei Schichtdicken bis zu  $1 \mu$  keine Andeutung eines Bandes feststellen konnte.

<sup>7)</sup> Soc. **97**, 705 [1910].

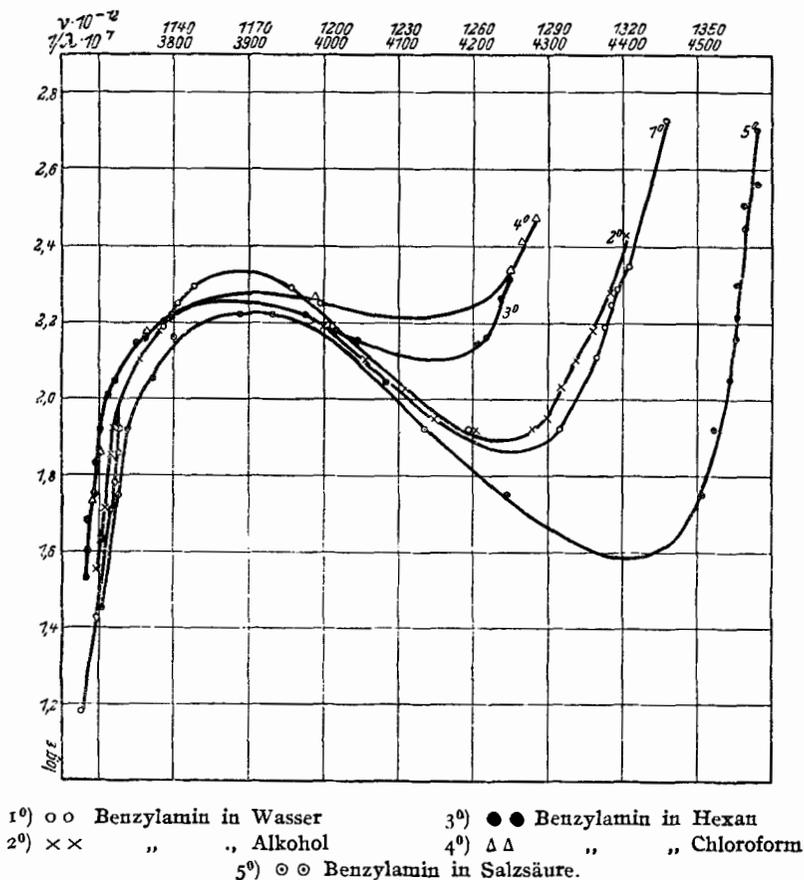
<sup>8)</sup> Ztschr. wiss. Photogr. **18**, 253 [1919].

<sup>9)</sup> Diese Messungen (Kurve 3) sind mit größeren Unsicherheiten behaftet; es ist zu berücksichtigen, daß sie sich auf keine konstante Temperatur beziehen. Es wurde angenommen, daß etwa gesättigter Dampf vorliegt, so daß aus den von Purvis angegebenen Temperaturen auf Grund der Dampfdruck-Kurve die Konzentrationen berechnet werden konnten.

<sup>10)</sup> Soc. **97**, 1557 [1910].

In Lösungen zeigt Benzylamin ausgesprochen selektive Absorption mit einem Maximum bei  $1/\lambda = 3910$ . Änderung der Konzentration bewirkt bei den wäßrigen Lösungen kaum eine Verschiebung des Maximums in Bezug auf die Wellenlänge, wohl aber nehmen die Molarextinktionen mit steigender Verdünnung ab ( $\log \epsilon = 2.6$  bei der 6-molaren,  $\log \epsilon = 2.32$  bei der 0.001-molaren). Die stärkste Absorption zeigen die Mischungen von 1 Mol. Benzylamin mit 1 Mol. Wasser ( $c = 8.014$ ;  $\log \epsilon = 2.60$ ). (Fig. 4.)

Fig. 3.



Während die alkohol. Lösung denselben Kurvenverlauf zeigt wie die wäßrige, macht sich in Chloroform und Hexan ein starker Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption bemerkbar. Das Band ist vollständig abgeflacht, beim Chloroform noch stärker als beim Hexan, so daß die gegen die wäßrige Lösung gleicher Konzentration beträchtlich nach Rot verschobene Anfangs- und End-Absorption fast mit einem Knick ineinander übergehen (siehe Fig. 3).

**Benzylammonium-Ion:** Die Lösung des Benzylamins in Salzsäure (Benzylamin-Chlorhydrat) zeigt wie die wäßrige Lösung stark selektive

Absorption, nur ist das Chlorhydrat bedeutend durchlässiger, das Maximum der Kurve ist um etwa 25, das Minimum und die End-Absorption um 120 r. Å.-E. nach Ultraviolett verschoben.

Fig. 4.



### III. Der Vergleich der homogenen Amine mit den wäßrigen Lösungen

ergibt zunächst, daß letztere wesentlich geringere Absorption zeigen, was so gedeutet werden kann, daß die in der wäßrigen Lösung vorhandenen absorbierenden Moleküle sich in einem Zustande höherer Sättigung befinden als im homogenen Amin. Dies Verhalten läßt sich zwanglos durch die gegenseitigen Beziehungen zwischen Amin und Wasser, etwa durch die Annahme von Additions-Verbindungen zwischen den Molekülen, erklären, die als Vorstufen zu den Ammonium-Verbindungen und den Ammonium-Ionen auf-

zufassen sind<sup>11)</sup>. Der stark ungesättigte Charakter der Amine, der sich in den Additions-Reaktionen offenbart, hängt wahrscheinlich mit der Dipol-Natur dieser Verbindungen zusammen. Gasförmiges Ammoniak hat ein Dipol-Moment von  $15.3 \cdot 10^{-19}$ , d. h. von ähnlicher Größe wie Wasserdampf ( $17.8 \cdot 10^{-19}$ ). Diesen hohen Dipol-Momenten<sup>12)</sup> entspricht beim Wasser eine sehr große, beim Ammoniak eine beträchtliche Assoziations-Tendenz. Ob diese bei den Aminen in merklichem Maße ausgebildet ist, was bei ihrem stark ungesättigten Charakter zu erwarten wäre, scheint noch nicht sicher erwiesen<sup>13)</sup>. Wahrscheinlich ist aber das Bestehen von „Assoziations-Verbindungen“ zwischen Aminen und Wasser in der Lösung, die sich von dem stark assoziierten Wasser  $[H_2O]_n$  dadurch ableiten, daß dessen Moleküle teilweise durch Amin-Moleküle ersetzt sind  $[H_2O_{(n-m)}(R.NH_2)_m]$ . Ob wir es hier, d. h. in der Lösung, mit nach stöchiometrischen Regeln zusammengesetzten Verbindungen im eigentlichen Sinne zu tun haben, oder analog der Auffassung von Born<sup>14)</sup>, Lorenz<sup>15)</sup> u. a. über die Natur der Ionen-Hydrate mit Zusammenlagerungen verschiedener Dipole, derart, daß ihre polaren Eigenschaften, d. h. ihre elektrischen Ladungen, nach außen weniger zur Wirkung kommen, läßt sich wohl noch nicht entscheiden. Die Assoziations-Verbindungen werden mit wechselnder Konzentration ihre Zusammensetzung ändern und in den verdünnteren Lösungen schließlich in die Ammoniumhydroxyde und in die Ammonium-Ionen übergehen.

Die Absorption dieser Ammonium-Ionen läßt sich in den Säure-Salzen der Amine messen, in denen im Sinne Werners nicht Verbindungen des 5-wertigen Stickstoffs, sondern Komplex-Ionen des Wasserstoffs vorliegen. Die salzsauren Lösungen sind bedeutend durchlässiger als die wäßrigen. Es dürften also bei den aliphatischen Aminen analoge Verhältnisse vorliegen, wie sie in der aromatischen Reihe bereits bekannt sind. Hier, z. B. beim Anilin bzw. dem Anilin-Chlorhydrat, wird durch die Salz-Bildung die auxochrome Amino-Gruppe optisch ausgeschaltet, und das Salz zeigt im wesentlichen die Absorption des zugehörigen Kohlenwasserstoffes<sup>16)</sup>. Während das Anilin selbst ein breites Absorptions-Band bei etwa  $1/\lambda = 3500$  besitzt, ist beim salzsauren Anilin die Absorption in die Region der Benzol-Absorption (unterhalb  $1/\lambda = 3800$ ) zurückgedrängt; im Spektrum des Salzes sind deutlich einige der typischen Benzol-Bänder ausgeprägt.

Von den wäßrigen Lösungen zeigen die Mischungen von 1 Mol. Amin mit 1 Mol. Wasser die stärkste Absorption, die Kurven liegen in der Nähe der der homogenen Amine. Auch in den verdünnteren Lösungen wird die Absorption der Ammonium-Ionen bei weitem nicht erreicht, obwohl das Piperidin als ziemlich starke Base ( $k = 1.58 \cdot 10^{-3}$ ) in 0.01-molarer Lösung zu etwa 30%, das Benzylamin ( $k = 2.3 \cdot 10^{-5}$ ) in 0.001-molarer Lösung zu 14% dissoziiert ist. Nimmt man im Sinne von Hantzsch an, daß der Vorgang der elektrolytischen Dissoziation hier keinen beträchtlichen Einfluß auf die Absorption hat (ein deutlicher Einfluß ist z. B. bei den aliphatischen Carbonsäuren nachgewiesen<sup>17)</sup>, so müssen neben der ionisationsfähigen Form der

<sup>11)</sup> vergl. Hantzsch und Vagt, Ph. Ch. **38**, 705 [1901].

<sup>12)</sup> M. Jona, Phys. Ztschr. **20**, 15 [1919]. <sup>13)</sup> vergl. S. 2126.

<sup>14)</sup> Z. El. Ch. **26**, 401 [1920]. <sup>15)</sup> Z. El. Ch. **26**, 424 [1920].

<sup>16)</sup> Baly und Collie, Soc. **87**, 1332 [1900]; vergl. Ley und Gräfe, Ztschr. wiss. Photogr. **8**, 294 [1910].

<sup>17)</sup> V. Henri, B. **46**, 1316 [1913]; Ley und Hünecke, B. **59**, 514 [1926].

Ammonium-Basen und den Ionen noch stärker absorbierende Formen, die Anhydride  $R.NH_2$  oder Hydrate, etwa der oben diskutierten Art, in den wäßrigen Lösungen vorhanden sein. Gestützt wird diese Auffassung durch den beim Benzylamin bei der Prüfung des Beerschen Gesetzes gemachten Befund, daß mit steigender Verdünnung die Absorption zum Ultraviolett verschoben wird, woraus zu folgern ist, daß mit steigender Konzentration eine stärker absorbierende Form auf Kosten einer durchlässigeren zunimmt (Fig. 4).

Wesentlich einfacher liegen die Verhältnisse beim Lösen der Amine in den Lösungsmitteln Hexan und Chloroform, die nicht, wie das Wasser, stärkere Rest-Affinitäten bekunden. Die Absorption des Piperidins in Hexan ist praktisch identisch mit der des homogenen Amins (Fig. 1). Das Benzylamin zeigt in Chloroform und Hexan qualitativ weitgehende Übereinstimmung in der Form der Kurve mit der des homogenen Amins, jedoch ist die Absorption der Lösung schwächer, das flache Band liegt bei kleineren Werten der Molar-Extinktion. Ob es sich auch hier um Additions-Verbindungen des Amins mit dem Lösungsmittel handelt, oder was wahrscheinlicher, rein physikalische Lösungsmittel-Einflüsse<sup>18)</sup> vorliegen, ist optisch wohl nicht zu entscheiden.

#### IV. Zur Deutung der optischen Befunde

ist noch die Frage von Interesse, ob und wie weit die homogenen Amine assoziiert sind. In der Regel hat man diese Frage durch Messung der Eötvösschen Konstanten zu lösen versucht, was aber nach Walden<sup>19)</sup> und Jaeger<sup>20)</sup> bisweilen zu unrichtigen Resultaten führt. Ammoniak ist nach A. Berthoud<sup>21)</sup> zufolge seiner Eötvösschen Konstanten 1,72 bis zum kritischen Punkt assoziiert. Das gleiche Resultat folgert I. A. Muller<sup>22)</sup> aus Beziehungen zwischen den Gaskonstanten eines idealen und realen Gases beim kritischen Punkt. Nach Berechnungen Timmermanns<sup>23)</sup> läßt sich für Ammoniak Molekular-Assoziation nachweisen. Während somit nach unabhängigen Befunden Ammoniak als stark assoziiert anzunehmen ist<sup>24)</sup>, scheint der Assoziationsgrad des Benzylamins gering zu sein, was mit der Erfahrung übereinstimmen würde, daß noch die absolute Größe der Moleküle von Einfluß auf die Assoziation ist<sup>25)</sup>. Nach Messungen von Turner und Merry<sup>26)</sup> ist die Eötvössche Konstante für Benzylamin normal. Auch Piperidin soll nach Bennett und Mitchell<sup>27)</sup> normal konstituiert sein.

Die gleichen Schlüsse könnte man aus dem optischen Verhalten der von uns untersuchten Amine ziehen, nämlich einer gewissen Übereinstimmung in dem Verlauf der Absorptions-Kurven der homogenen Amine und denen der Hexan-Lösungen, in denen der gelöste Stoff wohl sicher unimolekular ist. Für Benzylamin gilt das allerdings nur insofern, als in beiden Zuständen (homogen und Hexan-Lösung) eine starke Verflachung des Maximums vorhanden ist. Der wesentliche Unterschied der  $\epsilon$ -Werte könnte mit zweifellos vorhandenen physikalischen Einflüssen beim Lösungsvorgange zusammen-

<sup>18)</sup> Halban und Ebert, Ph. Ch. **112**, 321 [1924].

<sup>19)</sup> Ph. Ch. **75**, 555 [1911].    <sup>20)</sup> Z. a. Ch. **101**, 213 [1917].

<sup>21)</sup> Journ. Chim. phys. **16**, 429 [1918].    <sup>22)</sup> C. r. **175**, 760 [1922].

<sup>24)</sup> siehe Walden, Elektrochemie wäßriger Lösungen.

<sup>23)</sup> vergl. C. **1923**, III 1497.    <sup>25)</sup> siehe hierzu L. Ebert, Ph. Ch. **113**, 1 [1924].

<sup>26)</sup> Soc. **97**, 2074 [1910].    <sup>27)</sup> Ph. Ch. **84**, 475 [1913].

hängen. Jedoch ist zu beachten, daß der Einfluß der Assoziation auf die optische Absorption noch nicht exakt untersucht ist, und daß obige Schlüsse nur mit Vorbehalt gezogen werden können.

## V.

Vergleicht man die beim Piperidin und Benzylamin erhaltenen Resultate, so ergibt sich Folgendes: Bei beiden Aminen zeigt sich ein starker Einfluß des Lösungsmittels auf den Absorptions-Verlauf, so daß es sich hier wahrscheinlich um eine allgemeine Eigenschaft der Amine, zum wenigsten der aliphatischen Amine, handelt. Salz-Bildung übt einen stark hypsochromen Effekt aus. Die Spektren ordnen sich nach abnehmender Intensität der Absorption in folgende Reihe:

Piperidin:	Dampf	homogen	in Hexan	in Wasser und Alkohol	in Salzsäure
Benzylamin:	—	homogen	in Hexan und Chloroform	„	„

Das Piperidin zeigt in dem der Messung zugänglichen Spektralbereich lediglich kontinuierliche Absorption. Die dem Stickstoff bzw. der Gruppierung  $N \begin{matrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{matrix} C$ , zukommende Eigenschwingung dürfte bei kürzeren Wellen als  $0.2 \mu$  liegen. In diesem Zusammenhange ist der wichtige Befund von Landsberg und Predwoditelef<sup>28)</sup> zu nennen, daß gasförmiges Ammoniak, bei  $\lambda = 1920 \text{ \AA.}$ , stark selektive Absorption besitzt.

Beim Benzylamin wird die Anfangs-Absorption durch die verschiedenen Faktoren wie Lösungsmittel, Salz-Bildung weniger beeinflußt, die Lage des Maximums bleibt fast un geändert. Die Einflüsse machen sich wesentlich deutlicher in der Größe des  $\epsilon$ -Wertes für das Maximum und in der End-Absorption bemerkbar. Die Anfangs-Absorption und das Maximum sind dem Phenyl-Rest bzw. der Kombination  $C_6H_5 \cdot C -$  zuzuschreiben, wie auch daraus hervorgeht, daß andere Phenyl-Derivate mit der Gruppe  $C_6H_5 \cdot C -$ , wie die Benzyl-amino-essigsäure, die Phenyl-amino-essigsäure und vor allem Phenyl-essigsäure<sup>29)</sup>, in der Anfangs-Absorption und der Lage des Maximums mit dem Benzylamin übereinstimmen, bei beiden liegt das Maximum übereinstimmend bei  $1/\lambda = 3890$ . Bemerkenswert ist das analoge Verhalten der End-Absorption des Benzylamins und der kontinuierlichen Absorption des Piperidins in den verschiedenen Medien und ferner bei der Salz-Bildung. Es ist wahrscheinlich, daß es sich bei dem hier gemessenen Teile der Absorptions-Kurve des Piperidins, sowie des Benzylamins um den ansteigenden Ast einer Bande handelt, deren Maximum im kurzwelligen Ultraviolett liegt und dem, den Auffassungen von Baly<sup>30)</sup> und Henri<sup>31)</sup> zufolge, entsprechende Maxima im Infrarot koordiniert sind. Es ist daher von Interesse, den Einfluß der Salz-Bildung in diesem Teile des Spektrums zu untersuchen.

## VI. Über die Absorption aliphatischer Amino-säuren.

Im Anschluß an die Messung des Benzylamins wurde die Lichtabsorption der Benzylamino-essigsäure und der Phenyl-amino-essigsäure untersucht, um einen weiteren Einblick in die Absorptions-Verhältnisse der Amino-säuren überhaupt zu gewinnen.

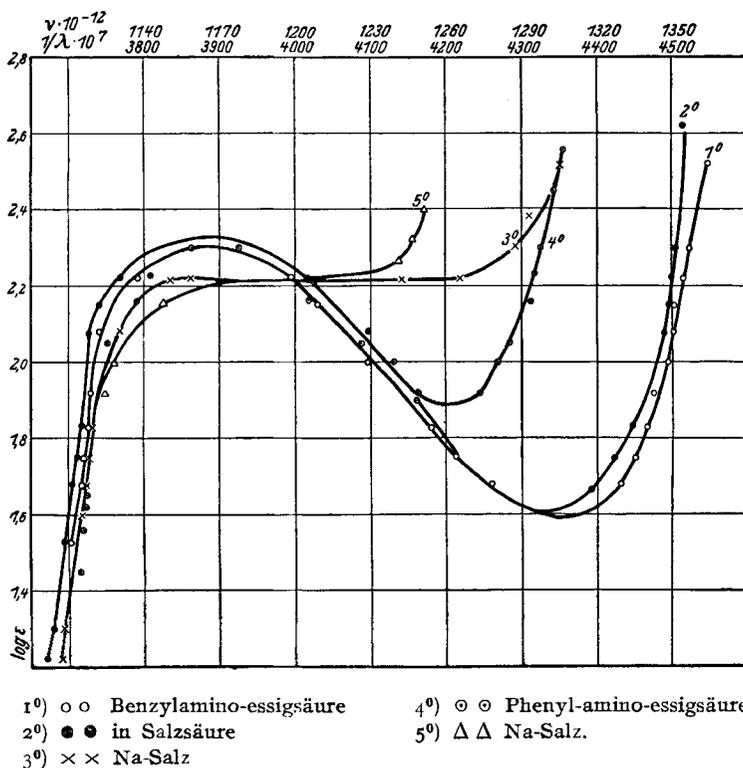
<sup>28)</sup> Phys. Ztschr. **31**, 544 [1925]. Nach unseren Befunden ist zu erwarten, daß gasförmiges Ammoniak stärker als in Wasser gelöstes und dieses wieder stärker als  $NH_4^+$ -Ion absorbiert. Eine Untersuchung wäre von Interesse.

<sup>29)</sup> Ley und Hünecke, B. **59**, 510 [1926]. <sup>30)</sup> Philos. Mag. **29**, 223 [1915].

<sup>31)</sup> Études de Photochimie, Paris 1919.

Die Benzylamino-essigsäure (*N*-Benzyl-glycin),  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ , ist bedeutend durchlässiger als das Benzylamin selbst (Fig. 5), trotz des wesentlich größeren Moleküls. Das gilt allerdings nur für das Minimum der Kurve und für die kurzwellige End-Absorption, während die Anfangs-Absorption und das Maximum kaum verschoben sind, da dieser Teil der Kurve ja im wesentlichen durch den wenig veränderlichen Phenyl-Rest bedingt ist. Zusatz von Alkali (Salz-Bildung) ruft einen bedeutenden bathochromen Effekt hervor. Wieder wird die Anfangs-Absorption nicht wesentlich beeinflusst, dagegen verschwindet die Tiefe des Bandes, und die End-Absorption ist sogar stärker als die des Amins bei gleicher Konzentration. Die Kurve zeigt in ihrem Verlauf Übereinstimmung mit der des Amins in Hexan und Chloroform, nur absorbieren diese Lösungen etwas stärker. Zusatz von Salzsäure zur Lösung der Säure in Wasser verschiebt die Absorption nur ganz unbedeutlich zum langwelligen Teile des Spektrums.

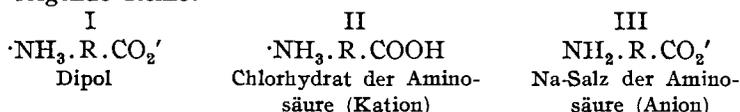
Fig. 5.



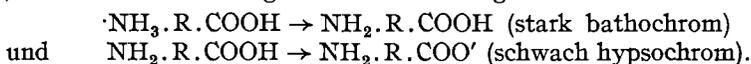
In Bezug auf die Salz-Bildung analog verhält sich die nur oberflächlich untersuchte Phenyl-amino-essigsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ , deren Absorption mit der des Benzyl-glycins große Ähnlichkeit hat, jedenfalls in Bezug auf die Banden-Absorption, die, wie schon früher erwähnt, durch die beiden Stoffen gemeinsame Gruppierung  $C_6H_5 \cdot C -$  bedingt wird. Beide Verbindungen zeigen hinsichtlich ihrer Absorption das typische Verhalten

aliphatischer Amino-säuren, was sich in der beträchtlich verstärkten Absorption bei der Bildung der Alkali-Salze äußert.

Die Ergebnisse der optischen Messungen stehen im Einklang mit der Ansicht über die Konstitution der freien aliphatischen Amino-säuren im Sinne der Auffassung von N. Bjerrum<sup>32)</sup> als Zwitter-Ionen (Dipole). Nach zunehmender Stärke der Absorption ergibt sich wie bei Piperidino-essigsäure<sup>33)</sup> folgende Reihe:



Der Umwandlung I  $\rightarrow$  II entspricht ein geringer bathochromer Effekt, der etwa dem Effekt:  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}' \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  vergleichbar ist. Der Übergang von II  $\rightarrow$  III ist mit einer sehr erheblichen Vertiefung der Farbe verknüpft, man kann ihn in folgende Schritte zerlegen:



### Beschreibung der Versuche.

Die Absorptions-Messungen im Ultraviolett wurden im wesentlichen nach der von V. Henri<sup>34)</sup> angegebenen Methode ausgeführt. Die von uns benutzte Versuchs-Anordnung ist an anderer Stelle<sup>35)</sup> eingehend gegeben, jedoch ist die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit der Messungen im vorliegenden Falle nicht so groß, wie bei der dort beschriebenen Messung am Kaliumnitrat<sup>36)</sup>, da die technischen Schwierigkeiten bei der Ausführung der Messungen bei diesen empfindlichen Aminen bedeutend größer sind. Infolge der großen Tendenz der homogenen und gelösten Amine, Kohlensäure anzuziehen, mußten die Messungen möglichst schnell durchgeführt und die Absorptions-Gefäße durch mit Natronkalk gefüllte Röhrchen geschützt werden.

Eine zweite Schwierigkeit bestand darin, daß beim homogenen Benzylamin und den Lösungen, die über 1-molar waren, äußerst geringe Schichtdicken (von 2–20  $\mu$ ) gemessen werden mußten, um in das Gebiet der charakteristischen selektiven Absorption zu gelangen. Für diese geringen Schichtdicken wurden von Zeiß gelieferte Quarz-Cuvetten benutzt, die aus runden Plättchen von etwa 20 mm Durchmesser und 1 mm Dicke bestehen (siehe Fig. 6). Auf der einen

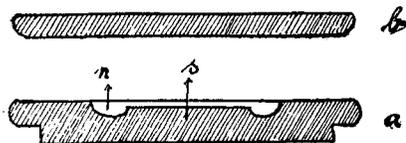


Fig. 6

<sup>32)</sup> Ph. Ch. **104**, 147 [1923].    <sup>33)</sup> B. **57**, 1700 [1924].

<sup>34)</sup> Phys. Ztschr. **14**, 515 [1913]; B. **46**, 1304 [1913].

<sup>35)</sup> Ztschr. wiss. Photogr. **23**, 41 [1924].

<sup>36)</sup> Wir benutzen diese Gelegenheit zu dem Hinweise, daß unsere 1924 publizierten Messungen, die im kurzwelligen Ultraviolett von  $\lambda = 2800$  ab beträchtliche Abweichungen von den Messungen von Halbins (licht-elektrische Photometrie), Ph. Ch. **112**, 321 [1924], aufweisen, befriedigend mit den kürzlich veröffentlichten Messungen Scheibes, B. **59**, 1326 [1926], übereinstimmen. Wir kommen auf die von den verschiedenen Autoren für  $\text{KNO}_3$  erhaltenen Extinktionswerte in Kürze zurück.

Seite sind die Plättchen mit einer kreisrunden Nute  $n$  versehen, der Sockel  $s$  ist in der Mitte um einige  $\mu$  tiefer poliert als der Rand. Auf diese eigentliche Cuvette kommt ein planparalleles Deckglas  $b$ . Vor dem Auflegen des Deckglases bringt man auf den Sockel einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, der sich beim Auflegen des Deckglases über den Sockel ausbreitet, die überflüssige Menge fließt in die Nute ab. Es standen Cuvetten von 2.4, 3.7, 7.3 und 16.8  $\mu$  Schichtdicke zur Verfügung. Die gefüllten Cuvetten wurden in einen besonderen Halter montiert, der zur gleichzeitigen Aufnahme von 2 Cuvetten eingerichtet war, so daß durch Kombination Schichtdicken bis zu 24.1  $\mu$  gemessen werden konnten. Um die Quarz-Platten vollkommen staubfrei zu halten, wurden sie mit Kollodium bestrichen, und das Kollodium-Häutchen kurz vor der Füllung abgezogen. Die größte Schwierigkeit bestand darin, daß bei zu großen Tropfen der Überschuß nicht in die Nute abfloß, sondern sich zwischen den aufeinander geschliffenen Rändern der Cuvette und des Deckglases ausbreitete und so eine Definition der Schichtdicke unmöglich machte. Ein derartiges Überfließen der Cuvette machte sich bereits nach kurzer Zeit durch die Bildung von festem Carbonat bemerkbar. Die Ränder der Platte waren so gut aufeinander geschliffen, daß bei einwandfrei gefüllten Cuvetten sich in 1–2 Tagen kein Carbonat bildete. Die Abweichungen in den Einzelmessungen sind wohl zum Teil auf die Spuren Carbonat zurückzuführen, deren Entstehung während der Füllung der Cuvetten nicht zu vermeiden war.

Für Schichtdicken von 10 bis etwa 0.02 mm dienten die früher beschriebenen<sup>37)</sup>, für größere Schichtdicken exakte Baly-Gefäße. Zur Aufnahme der Dampf-Spektren wurde ein 15 cm langes Glasrohr benutzt, dessen Enden durch mit Glycerin-Bleiglätte angekittete Quarzscheiben geschlossen waren. In der Mitte des Glasrohres befand sich ein enges Ansatzrohr mit angeschmolzener Glaskugel, in das einige ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt waren, senkrecht darüber ein zweites Ansatzrohr, das durch Glashahn und Quecksilber-Verschluß mit einer Ölpumpe verbunden werden konnte. Das Ansatzrohr mit der Substanz wurde in eine Kältemischung gestellt und wiederholt evakuiert. Für die Messung wurde die gesamte Apparatur in einen im Strahlengang befindlichen Thermostaten und darin auf verschiedene Temperaturen gebracht. Die Konzentrationen des Dampfes wurden aus der von Zschacke bestimmten Dampfdruck-Kurve des Piperidins für die jeweiligen Temperaturen berechnet. Da es bei der Bestimmung der Dampfdruck-Kurve nicht auf äußerste Genauigkeit ankam, wurde eine vereinfachte Methode nach Smith<sup>38)</sup> benutzt.

Folgende kleine Tabelle gibt die zusammengehörigen Werte von Temperatur und Druck:

$t^{\circ}$ . . . . .	25.5	30.5	35.1	40.0	45.0	50.0	55.2	60.0	65.0	70.3
$p$ (mm) . . . .	30.0	41.8	51.0	65.4	83.0	105.1	132.0	159.8	196.1	240.5.

Präparate: Die Beschaffung eines für optische Zwecke reinen Piperidins machte erhebliche Schwierigkeiten, da die durch Hydrierung von Pyridin hergestellten Präparate sich als stark verunreinigt mit Pyridin oder teilweise hydrierten Pyridinen erwiesen, wie aus den Messungen der Chlorhydrate hervorging, die in manchen Fällen direkt das charakteristische Absorptionsband des Pyridin-Chlorhydrates zeigten. Ein von der Firma E. Merck zur Verfügung gestelltes Präparat, das aus Piperin hergestellt war, erwies

<sup>37)</sup> Ley, Ztschr. wiss. Photograph. 18, 190 [1918].

<sup>38)</sup> Am. Soc. 32, 907 [1910].

sich bei der Messung des Chlorhydrates als optisch rein und wurde für die weiteren Untersuchungen benutzt.

Für die ersten Messungen des Benzylamins wurde ebenfalls ein Präparat von Merck verwendet, das vor dem Gebrauch noch zweimal sorgfältig unter Ausschluß vom Kohlendioxyd der Luft destilliert wurde. Außerdem wurde Benzylamin nach den Angaben von Hoogewerff und van Dorp<sup>39)</sup> vom Benzylchlorid aus dargestellt; das Präparat vom Sdp. 183,5° war optisch mit dem Präparat von Merck identisch.

Benzylamino-essigsäure wurde nach Mason<sup>40)</sup> gewonnen. Bei der Reinigung der aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff frei gemachten Säure macht die Entfernung des kolloidalen Kupfersulfids große Schwierigkeiten. Selbst nach Ultrafiltration färbte sich beim Einengen die Lösung wieder gelb. Ein reines Präparat wurde erhalten, indem die im Vakuum-Exsiccator auf wenige Kubikzentimeter eingeeengte Lösung nach nochmaliger Filtration mit absol. Alkohol ausgefällt wurde. Schmp. 196°.

Die Lösungen der Amine lassen sich nicht durch genaues Abwägen der der gewünschten Konzentration entsprechenden Menge Substanz herstellen, da das Amin bereits während der Wägung festes Carbonat bildet. Es wurde daher aus der Dichte das dem Gewicht entsprechende Volumen aus einer Capillarbürette in ein tariertes Kölbchen gegeben, das geschlossene Kölbchen mit Substanz gewogen und aus dem Gewicht die genaue Konzentration berechnet. Bei den konzentrierten Lösungen wurde außerdem der Gehalt durch Titration kontrolliert. Die kleineren Konzentrationen (unter 1-molar) wurden durch Verdünnen von der 1-molaren aus hergestellt.

---

### 337. P. Petrenko-Kritschenko und V. Opotzky: Über das Gesetz der Periodizität, I. Mitteilung: Über die Aktivität organischer Haloidverbindungen.

(Eingegangen am 21. Juni 1926.)

Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren Mitteilungen über das Auftreten von Periodizität unter Derivaten ein und desselben Elementes<sup>1)</sup>. Wir haben inzwischen neues Material gesammelt, welches unsere früheren Mitteilungen vervollständigt und den aus der Periodizität zu folgernden, speziellen Grundsatz, daß bei Anhäufung und Annäherung einiger Atome und Gruppen im Molekül eine Veränderung ihres gegenseitigen Einflusses eintritt, bestätigt. Dieser Einfluß fällt bis Null und kann bei besonderer Intensität in sein Gegenteil übergehen<sup>2)</sup>.

Die Methodik der Geschwindigkeits-Bestimmung ist die gewöhnliche und in den früheren Mitteilungen bereits beschrieben. Die angewandte Methodik kann selbstverständlich nicht als eine genaue Lösung der Frage betrachtet werden; die beobachteten Wechselwirkungs-Prozesse der Haloidverbindungen mit verschiedenen Reagenzien tragen einen sehr komplizierten Charakter, was schon daraus zu ersehen ist, daß die Konstanten, wie unsere Untersuchung zeigt, nicht ihre Stabilität bewahren. Daher teilen wir nur die Prozentzahlen mit.

Unsere Zahlen und die ihnen entsprechenden Kurven sind der erste, allerdings noch ungenaue Versuch, sich einer quantitativen Aufklärung der

---

<sup>39)</sup> R. 5, 252 [1886].      <sup>40)</sup> Soc. 65, 189.

<sup>1)</sup> Ж. 54, 447 [1923]; Journ. chim. de l'Ukraine 1925; J. pr. [2] 111, 23 [1925]; Gesetz d. Periodizität u. Theorie d. cycl. ungesättigt. Verbindungen, Ph. Ch. 116, 313 [1925].

<sup>2)</sup> Auf welche Elemente und Gruppen diese Regel sich bezieht, wird die weitere Untersuchung zeigen.