

0.1023 g Sbst.: 0.2993 g CO<sub>2</sub>, 0.0386 g H<sub>2</sub>O. — 0.1201 g Sbst.: 0.3512 g CO<sub>2</sub>, 0.0457 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.00, H 4.00. Gef. C 79.79, 79.75, H 4.19, 4.23.

Acetylbestimmungen: 15 ccm Pyridin-Acetat-Gemisch angew. entsprechen 75.35 ccm *n*/<sub>2</sub>-NaOH. — 0.6345 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 71.05 ccm *n*/<sub>2</sub>-NaOH. — 0.3530 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 73.1 ccm *n*/<sub>2</sub>-NaOH.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.CO 12.57. Gef. CH<sub>3</sub>.CO 12.77, 12.03.

Acetylderivat: 2 g des Chinons werden mit 25 g Pyridin-Acetat-Gemisch  $\frac{1}{4}$  Stde. im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten fällt das Acetylderivat auf Zusatz von Wasser als gelbe Nadelchen aus. Aus Hexahydro-toluol Schmp. 221°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin.

0.2122 g Sbst.: 0.5990 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O. — 0.1631 g Sbst.: 0.4600 g CO<sub>2</sub>, 0.0621 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.19, H 4.09. Gef. C 76.99, 76.92, H 4.48, 4.23.

## 260. H. Hünecke: Lichtabsorption einiger aromatischer Amino-säuren im Ultraviolett.

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

(Eingegangen am 5. Mai 1927.)

Die vorliegende Arbeit<sup>1)</sup> knüpft an eine kürzlich<sup>1a)</sup> veröffentlichte Untersuchung über die Absorption einfacher Carbonsäuren im Ultraviolett, sowie frühere Messungen bei Amino-säuren<sup>2)</sup> an. In der erstgenannten Arbeit wurde u. a. Folgendes festgestellt: Durch Salzbildung (mit durchlässigen Kationen) verschiebt sich die Absorption der aliphatischen Carbonsäuren nach Ultraviolett; die gleiche Verschiebung erleidet die Absorption der Phenyl-essigsäure infolge Salzbildung, falls man die zum kurzwelligen Ultraviolett liegende Absorption berücksichtigt. Die Esterbildung ist bei den einfachen aliphatischen Carbonsäuren nicht als optisch indifferenten Vorgang aufzufassen; in allen Fällen wird durch Einführung von Alkylen die Absorptionskurve der Säuren in spezifischer Weise geändert, in einigen Fällen absorbiert die Säure stärker als der Ester.

In der vorliegenden Untersuchung sind die Absorptionsverhältnisse einiger aromatischer Amino-säuren quantitativ untersucht, um etwa Beziehungen zu ihrer Konstitution aufzufinden. Vorher scheint es notwendig, eine aromatische Carbonsäure von unveränderlicher Konstitution in der gleichen Richtung zu untersuchen. Als Beispiel wählten wir die Salicylsäure, die eine verhältnismäßig einfache Absorptionskurve aufweist; es ist auch nicht wahrscheinlich, daß durch Salz- und Esterbildung die phenolische Hydroxylgruppe wesentlich verändert wird.

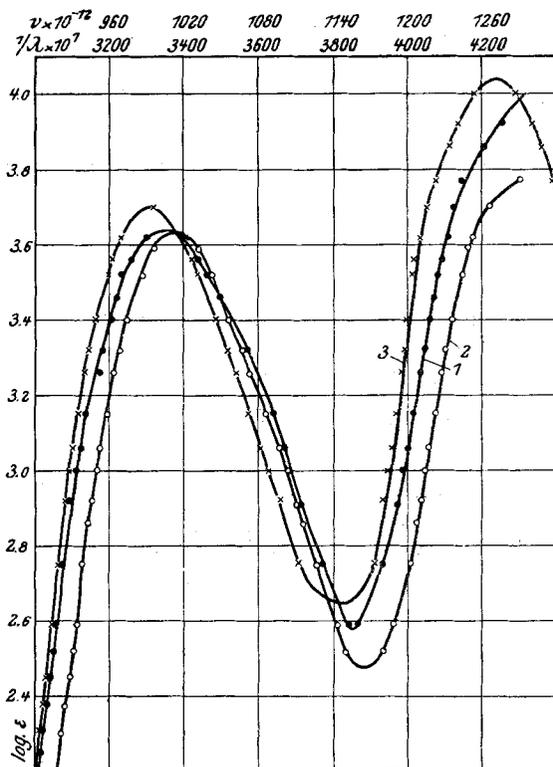
<sup>1)</sup> Die vorliegende, sowie die frühere Arbeit (B. 59, 510 [1926]) bilden den wesentlichen Inhalt der Dissertation des Verfassers, Münster 1926.

<sup>1a)</sup> H. Ley und H. Hünecke, B. 59, 510 [1926].

<sup>2)</sup> H. Ley und Zschacke, B. 51, 1700 [1924].

I. Die Messungen der Salicylsäure, sowie des Natriumsalzes und des Esters (Fig. 1) ergaben Werte, die der bei den aliphatischen Säuren im allgemeinen festgestellten Reihenfolge entsprach, indem das Natriumsalz am schwächsten, der Ester am stärksten absorbiert, die gleiche Reihenfolge zeigt sich bei der kurzwelligen Endabsorption. Das der Phenylgruppe zukommende Band wird durch Salz- und Esterbildung nicht wesentlich beeinflusst. Das Maximum der Säure liegt bei  $1/\lambda = 3360$  ( $\log \epsilon = 3.64$ ), das

Fig. 1.



1. 0.001-molar. Salicylsäure in Wasser.
2. 0.001-molar. salicylsaures Natrium in Wasser.
3. 0.001-molar. Salicylsäure-methylester in Wasser.

des Natriumsalzes um etwa 50 r. Å.-Einheiten zum Ultraviolett verschoben, nur zeigt das Natriumsalz außer der erwähnten Verschiebung eine etwas größere Durchlässigkeit beim Minimum. Esterbildung hat einen kleinen auxochromen Effekt zur Folge, das Maximum rückt entsprechend zu größeren  $\epsilon$ -Werten. Im äußeren Ultraviolett erscheint dann ein zweites Gebiet selektiver Absorption mit dem Maximum bei  $1/\lambda = 4300$ , das wahrscheinlich einer aus dem kurzwelligen Ultraviolett hervorgerückten Benzol-Bande entsprechen dürfte; ebenso deuten die Endabsorptionen der Säure und des Salzes auf ein Band im äußeren Ultraviolett.

Ein ähnlicher hypsochromer Effekt wird nach qualitativen Beobachtungen<sup>3)</sup> auch bei der Salzbildung anderer aromatischer Carbonsäuren, wie Benzoesäure, Methoxy-benzoesäure, Naphthoesäure, Zimtsäure u. a., beobachtet.

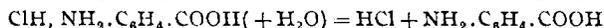
II. Bei den aromatischen Amino-säuren  $\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}$  (R = aromatischer Rest) haben wir außer der echten Säure-Form I noch die Zwitter-Ionen-Form (Dipol) II (Bjerrum), sowie die Salzform III zu berücksichtigen.



Auf Grund der bisher<sup>2)</sup> erkannten optischen Gesetzmäßigkeiten läßt sich Folgendes voraussagen: Zwischen II und III wird kein wesentlicher Unterschied im Absorptionsspektrum vorhanden sein, da II gewissermaßen die intramolekular dissoziierte Form von III darstellt<sup>4)</sup>. Dagegen wird I von II und III wesentlich verschieden sein, denn durch Salzbildung wird die am Benzolkern sitzende  $\text{NH}_2$ -Gruppe gewissermaßen ausgeschaltet, so daß die Absorption der Salzform der der Säure  $\text{R} \cdot \text{COOH}$  bzw. des Ions  $\text{R} \cdot \text{CO}_2'$  ähnlich wird. In der Tat zeigt Benzbetain  $\cdot (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2'$  ähnliche Absorption wie die Benzoesäure, jedenfalls liegt das Maximum im Gebiet  $1/\lambda = 3800$  (s. Fig. 2). In den Alkalisalzen ist im wesentlichen das Ion IV vorhanden. Liegt somit in der Amino-säure die echte Säure-Form I vor, so sollte durch Salzbildung die Absorption um einen geringen Betrag nach kurzen Wellen verschoben werden, tritt hingegen die Amino-säure als Salzform auf, so sollte die Salzbildung mit Alkali eine ganz bedeutende Verschiebung nach langen Wellen im Gefolge haben. Mit überschüssiger Säure bilden die Amino-säuren Salze, in deren Lösungen vorwiegend Ionen V vorhanden sind, deren Absorption sich von der des Zwitter-Ions II nur wenig unterscheiden werden, etwa wie  $\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{R} \cdot \text{CO}_2'$ .

An Hand der hier mitgeteilten Gesetzmäßigkeiten sind nun im Folgenden einige Amino-säuren aromatischer Natur untersucht

a) *o*-Amino-benzoesäure (Fig. 2) besitzt ein ausgedehntes Band mit einem Maximum bei  $1/\lambda = 3080$  ( $\log \epsilon = 3.32$ ), das Gebiet größter Durchlässigkeit liegt bei  $1/\lambda = 3640$  ( $\log \epsilon = 2.61$ ), in der kurzwelligen Endabsorption ist (wie bei der Salicylsäure) ein zweites Band angedeutet. Durch Zusatz von 1, 2 und 5 Molen Salzsäure wird der maximale Extinktionskoeffizient geringer, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, in der der Einfachheit halber nur die Absorption in der Nähe dieses Maximums wiedergegeben ist. Diese Verschiebung hängt mit der allmählichen Zurückdrängung der Hydrolyse:



zusammen. Ein Versuch, aus der Verschiebung der Kurven den Hydrolysegrad mittels der bekannten Dissoziationskonstanten  $k_s$  der Säure zu berechnen, gab nur der Größenordnung nach richtige Werte.

<sup>3)</sup> Baly und Schaefer, Journ. chem. Soc. London **93**, 1806 [1908]; Ley und v. Engelhardt, Ztschr. physikal. Chem. **74**, 1 [1910]; Ley, Farbe und Konstitution, Leipzig 1911. — In allen Fällen ist eine genaue Analyse des Absorptionsspektrums durch quantitative Messungen wichtig, es wird auch ein prinzipieller Unterschied zu machen sein zwischen Säuren mit direkter Bindung des Carbonyls an den Benzolkern und indirekter (z. B. Benzoesäure und Zimtsäure).

<sup>4)</sup> Im Sinne der neueren Auffassung der starken Elektrolyte als vollständig dissoziierte Verbindungen sind die Formen II und III als identisch zu betrachten.

Fig. 2.



Konzentrationen 0.001-molar.

1. Amino-benzoesäure in Wasser.
2. Amino-benzoesaures Natrium in Wasser.
3. Amino-benzoesäure-methylester in Wasser.
4. Amino-benzoesäure-Chlorhydrat in 1-mol. HCl.
5. *N*-Dimethyl-amino-benzoesäure in Wasser.
6. *N*-Dimethyl-amino-benzoesaures Natrium in Wasser.
7. *N*-Trimethyl-amino-benzoesäure in Wasser.

Angedeutete Maxima:

- .....○..... des Amino-benzoesäure-Chlorhydrates in Wasser.  
 .....Δ..... „ „ + 1 Mol HCl.  
 .....●..... „ „ + 4 Mol HCl.

In normaler Salzsäure (Fig. 2, Kurve 4) ist die Absorption eine völlig andere geworden, bei  $1/\lambda = 3680$  ist eine neue Bande mit wesentlich geringerer Extinktion ( $\log \epsilon = 3.07$ ) entstanden. Das Maximum liegt bei  $1/\lambda = 3900$  ( $\log \epsilon = 2.92$ ), die anschließende kontinuierliche Endabsorption ist gegenüber der Säure um 150 r. Å.-Einheiten zu kurzen Wellen verlegt. Die Kurve hat sich derjenigen der Benzoesäure genähert.

Kurve 2 zeigt die Absorption des Natriumsalzes; die Verschiebung nach Ultraviolett ist größer als bei der Salicylsäure, auch die Vergrößerung des Wertes für  $\epsilon_{\max}$  ist auffällig. Ein größerer Überschuß an Natronlauge bewirkt, außer einer geringen Verbreiterung des Bandes, keinen wesentlichen Effekt. Die kontinuierliche Endabsorption ist, wenn man von einer geringen Verschiebung zum Rot absieht, identisch mit der der Säure. Im kurzwelligen Ultraviolett befindet sich bei etwa  $1/\lambda = 4100$  das angedeutete Band, dessen Lage sich in gleicher Weise wie die Hauptbande ändert, jedoch wird es durch einen Überschuß an Natronlauge erheblich nach größeren  $\epsilon$ -Werten verschoben. Der Einfluß von überschüssiger Natronlauge, durch die die Hydrolyse des Salzes verringert wird, ist systematisch noch nicht untersucht.

Der Ester ist zwischen  $1/\lambda = 2700$  und  $3000$  optisch mit der Säure annähernd identisch, zeigt jedoch auffallenderweise ein um das Doppelte tieferes Minimum als die Säure; das im äußersten Ultraviolett angedeutete Band hat an Breite stark zugenommen und liegt bei kleineren  $\epsilon$ -Werten.

Dieses bei dem Ester der Anthranilsäure erhaltene Resultat zeigt in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen<sup>1)</sup> bei Carbonsäuren, daß es vorläufig noch sehr gewagt erscheinen muß, aus dem optischen Verhalten der Ester weitergehende Schlüsse auf die Konstitution der Säuren zu ziehen, denn die Veresterung bedingt von Fall zu Fall feinere spektrale Änderungen, die sich strukturell vorläufig nicht ausdrücken lassen.

Die den Chlorhydraten zukommenden Absorptionen, die noch durch Hydrolyse modifiziert sind, nähern sich mit größer werdenden Chlorwasserstoff-Konzentrationen der *N*-Dimethyl-*o*-amino-benzoesäure bzw. dem Betain, welch letzteres bestimmt in der Dipol- oder Zwitterform vorliegt. Bei den mit geringerem Salzsäure-Überschuß gemessenen Chlorhydraten treten in der Nähe des Minimums angedeutete Bänder auf<sup>5)</sup>, diese sind durch Übereinanderlagerung zweier optischer Effekte zu erklären, bedingt einerseits durch die „offene“ Form, andererseits durch die Zwitterform.

Somit ist durch die Untersuchung festgestellt, daß die *o*-Amino-benzoesäure nach ihren Absorptionsverhältnissen vorwiegend aus der echten Säure-Form besteht. Nach Bjerrum<sup>6)</sup> ist in wäßriger Lösung auch die Zwitterform zu wenigstens 10% vorhanden. Eine exakte Auswertung unserer Messungen zur Berechnung des Verhältnisses an echter Säure- und Zwitter-Ionen-Form ist noch nicht möglich, da die Ableitung der Absorptionskurve für die undissoziierte Säure aus derjenigen des Alkalisalzes ( $H_2N.R.CO_2'$ ) unsicher ist. Nimmt man an, daß der reinen Säure-Form die Molarextinktion  $\log \epsilon_1 = 3.50$  zukommt (Maximum), die Absorption der Zwitter-Ionen-Form  $\epsilon_2$  in diesem Gebiete zu vernachlässigen ist, so berechnet sich für den Anteil  $x$  an Säure-Form nach der Gleichung  $\epsilon = x \epsilon_1 + (1-x)\epsilon_2$  aus  $\log \epsilon = 3.35$  (für  $1/\lambda = 3080$ ) ein Prozentgehalt von ungefähr 30% an echter Säure; doch ist dieses wohl viel zu hohe Resultat teils aus dem angegebenen Grunde unsicher, teils auch deshalb, weil unsere  $\epsilon$ -Messungen für diese analytischen Zwecke nicht exakt genug sind.

b) *N*-Methyl-*o*-amino-benzoesäure wurde nur flüchtig in 0.001-mol. wäßriger Lösung untersucht. Substitution eines Wasserstoffatoms der Amino-gruppe durch  $CH_3$  bewirkt einen bathochromen Effekt mit gleichzeitiger Abnahme der Intensität der Hauptbande. So hat die Monomethylamino-benzoesäure ein Maximum bei  $1/\lambda = 2900$  ( $\log \epsilon = 3.03$ ) ein schon beim Ester der Amino-benzoesäure beobachtetes tiefes Minimum bei  $1/\lambda = 3500$  ( $\log \epsilon = 2.03$ ), dann in der Endabsorption eine der bekannten Benzol-Banden.

<sup>5)</sup> Auf Wiedergabe von Einzelheiten an dieser Stelle möge verzichtet werden; Näheres in der Dissertat. des Verf., Münster 1926.

<sup>6)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **104**, 165 [1923].

Jedenfalls liegt eine auffallende Ähnlichkeit, abgesehen von der gleichmäßigen Verschiebung zum Rot, mit dem Ester der Amino-benzoesäure vor.

c) *N*-Dimethyl-*o*-amino-benzoesäure: Ganz andere Absorptionsverhältnisse zeigt die *N*-Dimethyl-*o*-amino-benzoesäure (s. Fig. 2, Kurve 5, die Messung bezieht sich auf eine 0.001-mol. wäßrige Lösung). Das Maximum liegt bei  $1/\lambda = 3660$ , ist somit völlig in das Gebiet des Betains bzw. der Benzoesäure gerückt. Das Chlorhydrat, das mit einem Überschuß von 1 Mol. Salzsäure gemessen wurde, ist mit der Säure vollständig identisch.

Auffällig stark ist die Rot-Verschiebung der Absorption beim Übergang der Säure in das Natriumsalz, das bei Gegenwart von 1 Mol. Natronlauge untersucht wurde; man erkennt deutlich zwei Teile in der Absorptionskurve (Fig. 2, Kurve 6), der erste mit dem angedeuteten Band, dessen Maximum  $1/\lambda = 3300$  ( $\log \epsilon = 3.15$ ) dem Natriumsalz der Amino-benzoesäure entsprechen würde, und der zweite, der der Benzol-Bande im äußeren Ultraviolett zukommen würde; das angedeutete Band der Zwitterform ist vollständig verschwunden.

Aus allen diesen Messungen läßt sich mit Sicherheit ableiten, daß in den Lösungen der Dimethyl-amino-benzoesäure die Zwitter-Form vorherrscht.

Neben dieser Salzform sind wahrscheinlich noch merkliche Mengen der echten Säure-Form vorhanden, da die Säure weniger absorbiert als die Trimethyl-amino-benzoesäure.

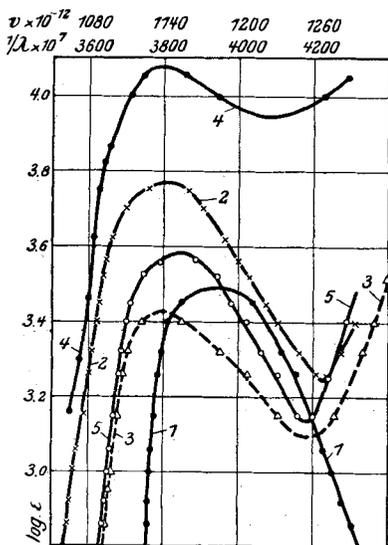
Bei der Trimethyl-amino-benzoesäure, dem Betain, kann nur die Zwitter-Form vorhanden sein; die Bestätigung finden wir in der Lage der Absorptionskurve, die am weitesten nach Ultraviolett verschoben ist; das Maximum liegt bei  $1/\lambda = 3800$  ( $\log \epsilon = 3.0$ ), d. h. in der gleichen Region, wo Benzoesäure ihre Hauptabsorptionsbande besitzt; Henri<sup>7)</sup> findet für Benzoesäure die Schwingungszahl der maximalen Absorption bei etwa 3750.

### III. Carbonsäuren des Pyridins und Chinolins.

Weiter sind noch einige Messungen der Carbonsäuren des Pyridins und Chinolins zu erwähnen (vergl. Fig. 3). Ersatz eines Wasserstoffatoms des Pyridins durch die Carboxylgruppe bedingt bei Substitution in  $\alpha$ -Stellung einen bathochromen Effekt von ca. 200 r. Å.-Einheiten, außerdem nimmt die Intensität erheblich ab. Das Maxi-

imum des Pyridins liegt bei  $1/\lambda = 3950$  ( $\log \epsilon = 3.49$ ), das der Picolinsäure bei  $1/\lambda = 3820$  ( $\log \epsilon = 3.76$ ). Weniger ausgeprägt sind diese Effekte, wenn die Substitution in  $\beta$ -Stellung erfolgt (Nicotinsäure); das Maximum dieser

Fig. 3.



1. 0.001-molar. Pyridin in Wasser.
2. 0.001-molar. Picolinsäure in Wasser.
3. 0.001-molar. picolinsaures Natrium in Wasser.
4. 0.005-molar. picolinsaures Kupfer in Wasser.
5. 0.001-molar. Nicotinsäure in Wasser.

<sup>7)</sup> Photochimie, S. 134.

Säure liegt bei  $1/\lambda = 3850$  ( $\log \epsilon = 3.58$ ). Die Absorption des Natriumsalzes der Picolinsäure ist gegenüber der Säure um 100 r. Å.-Einheiten zum kurzwelligeren Teil des Spektrums verlegt, eine für die Natriumsalze normaler Carbonsäuren allgemeine Erscheinung. Bei der Nicotinsäure ist die Hauptbande der Säure und des Salzes identisch und nur im Bereiche der größeren Schwingungszahlen absorbiert das Natriumsalz schwächer.

Das Kupfersalz der Picolinsäure, seiner Farbe und seinem sonstigen Verhalten nach typisch innerkomplex, zeigt eine stärkere Absorption als die Säure, das Maximum für beide bei der gleichen Wellenlänge liegt für das Kupfersalz bei größeren  $\epsilon$ -Werten ( $\log \epsilon = 4.08$ ), mit einem anschließenden flachen Minimum bei  $1/\lambda = 4050$  ( $\log \epsilon = 3.97$ ).

Die Deutung der Absorptionskurve der Kupfersalze wird im Zusammenhang mit anderen Messungen später gegeben.

Ähnlich wie bei der Picolinsäure liegen die Verhältnisse bei der Chinaldinsäure und Cinchoninsäure. Die Säuren absorbieren stärker als die zugehörigen Natriumsalze, die Differenzen sind für beide Säuren gleich, nur absorbiert die in  $\alpha$ -Stellung substituierte Chinaldinsäure stärker als die in  $\gamma$ -Stellung substituierte Cinchoninsäure. Das Maximum der Hauptbande der ersteren liegt bei  $1/\lambda = 3150$  ( $\log \epsilon = 3.84$ ), das Minimum bei  $1/\lambda = 3720$  ( $\log \epsilon = 3.06$ ); an die kontinuierliche Endabsorption schließt sich ein zweites Gebiet selektiver Absorption an, dessen Maximum bei  $1/\lambda = 4190$  ( $\log \epsilon = 4.46$ ) liegt. Salzbildung hat eine Verflachung des Bandes zur Folge, das Maximum liegt jetzt bei  $1/\lambda = 3420$  ( $\log \epsilon = 3.59$ ), das Minimum bei  $1/\lambda = 3880$  ( $\log \epsilon = 3.42$ ), das im äußeren Ultraviolett auftretende Band hat die Werte  $1/\lambda = 4280$  ( $\log \epsilon = 4.53$ ).

Die Cinchoninsäure hat ebenfalls mindestens zwei Stellen selektiver Absorption, jedoch ist die ganze Kurvenschar der Chinaldinsäure gegenüber nach größeren Schwingungszahlen verschoben, auch sind die Maxima und Minima nicht so deutlich ausgeprägt. Die Cinchoninsäure zeigt das Maximum bei  $1/\lambda = 3200$  ( $\log \epsilon = 3.80$ ), das Minimum bei  $1/\lambda = 3800$  ( $\log \epsilon = 3.35$ ), bei welchem Wert auch das Minimum des Natriumsalzes zu finden ist, während das Maximum desselben bei  $1/\lambda = 3450$  ( $\log \epsilon = 3.72$ ) nur wenig von dem der Säure verschieden ist. Im Ultraviolett liegt das Maximum des Natriumsalzes bei  $1/\lambda = 4430$  ( $\log \epsilon = 4.53$ ), im Vergleich zur Säure, dessen Maximum bei  $1/\lambda = 4290$  ( $\log \epsilon = 4.62$ ) liegt. Wir beobachten also auch bei den Carbonsäuren des Chinolins die bisher für die Natriumsalze normale Lage der Absorptionskurve.

Aus diesen Messungen geht somit hervor, daß auch bei den Carbonsäuren des Pyridins und Chinolins die Säure-Form bevorzugt ist; doch sind noch weitere Messungen erforderlich, um die Lage der Absorption der Zwitter-Ionen dieser Reihe näher festzulegen und daraus den Anteil an Zwitter-Form in den Lösungen der Säuren annähernd zu ermitteln.

Hrn. Prof. Ley, auf dessen Veranlassung diese Untersuchung ausgeführt wurde, danke ich hiermit bestens.