

Es wurde noch ein Versuch gemacht, die freie p-Jodphenyl-glucamin-essigsäure herzustellen, und zwar analog dem Verfahren, das bei der Phenyl-glucamin-essigsäure zum Ziele führte. Nach vorsichtigem Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure (nicht kongosauer) erhält man eine Lösung, aus der sich erst nach längerer Zeit ein Niederschlag abscheidet. Nach dem Abnutschen reagiert der Rückstand noch sauer, schmilzt niedriger als N-Methyl-p-jodphenyl-glucamin und ist anscheinend ein Gemisch. Beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Wasser erhält man reines N-Methylderivat.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 11. Absorptionsspektren einiger aromatischer Ester

von H. Mohler und J. Pólya.

(21. XII. 36)

Die hier mitgeteilten Messungen wurden im Rahmen der Kirschwasseruntersuchungen<sup>1)</sup> ausgeführt. Es interessierte die Änderung des Absorptionsspektrums einfacher aromatischer Säuren (Benzoesäure, Phenylessigsäure) und von Benzylalkohol bei der Veresterung dieser Verbindungen. In den bisherigen spektroskopischen Untersuchungen wurden vorwiegend Ester mit aliphatischen oder mit aliphatischen und aromatischen, seltener mit zwei aromatischen Komponenten berücksichtigt<sup>2)</sup>. Von uns wurden folgende Substanzen gemessen:

1. aliphatische Säure-Benzylalkohol: Capronsäure-benzyl-ester, Laurinsäure-benzyl-ester;

2. aromatische Säure-aliphatischer Alkohol: Benzoesäure-äthyl-ester, Benzoesäure-lauryl-ester und Phenylessigsäure-lauryl-ester;

3. aromatische Säure-aromatischer Alkohol: Benzoesäure-benzyl-ester.

Die nach der Methode von V. Henri<sup>3)</sup> in Hexanlösung bestimmten Kurven dieser Verbindungen sind in Fig. 1 dargestellt<sup>4)</sup>. Als Ordinaten wurden die  $\log \epsilon$  Werte

$$\left(\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \times \log \frac{I_0}{I}, c = \text{Mol/Liter}\right),$$

<sup>1)</sup> H. Mohler und W. Hämmerle, Z. Unters. Lebensm. **70**, 329 (1935); Mitt. **27**, 40 (1936).

<sup>2)</sup> Z. B. H. Ley und B. Arends, Z. physik. Ch. [B] **17**, 177 (1932); A. Hillmer und P. Schorning, Z. physik. Ch. [A] **167**, 407 (1933); **168**, 81 (1934).

<sup>3)</sup> Physikal. Z. **14**, 515 (1913).

<sup>4)</sup> Die Feinzeichnung der Kurven verdanken wir Herrn stud. chem. J. Sorge.

als Abszissen die Wellenlängen in  $m\mu$  aufgetragen. Auf Fig. 2 sind zum Vergleich die Kurven von Laurinsäure und Laurinalkohol, die erwartungsgemäss kein sehr charakteristisches Spektrum ergeben,

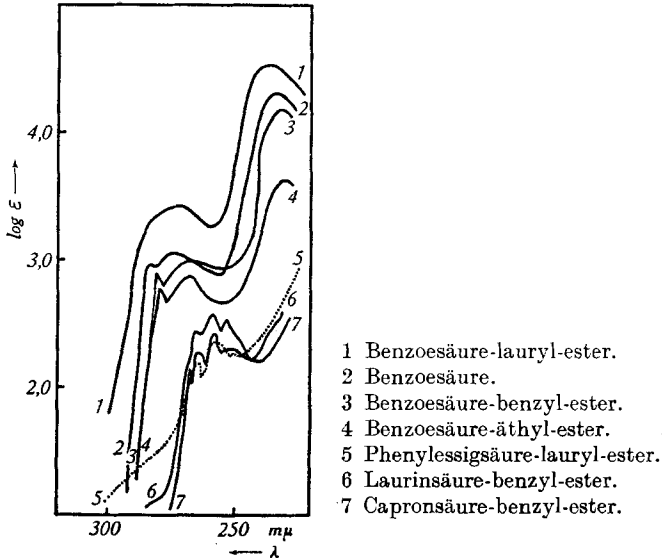


Fig. 1.

neben Benzylalkohol und Benzoessäure, die im Gebiet von 250 bis 300  $m\mu$  spezifisch absorbieren, eingezeichnet. Auch diese vier Substanzen wurden von uns in Hexan neu gemessen.

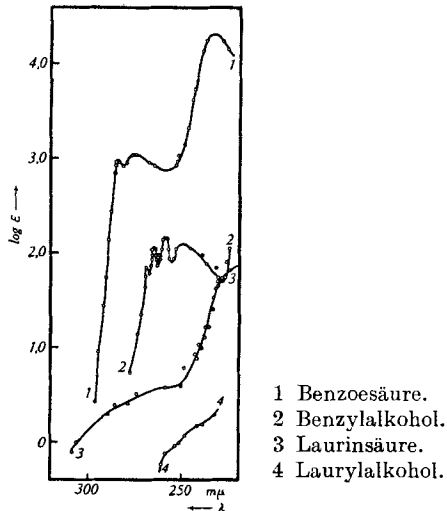


Fig. 2.

Die Ester lassen sich nach ihrem spektroskopischen Verhalten in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe zeigt die stärkste Auflösung, die zweite eine erhöhte Extinktion, jedoch eine schwächere Auflösung; bei der dritten Gruppe ist die Extinktion noch grösser, die Auflösung aber völlig verschwunden.

Diese drei Gruppen sind nicht vollständig identisch mit der obigen Einteilung. Wir finden in

Gruppe 1: aliphatische Benzylester und Phenyllessigsäure-lauryl-ester;

Gruppe 2: Benzoesäure-äthyl-ester und Benzoesäure-benzyl-ester;

Gruppe 3: Benzoesäure-lauryl-ester.

Auf Fig. 3 sind die Vertreter der ersten Gruppe zusammen mit Benzylalkohol und Benzylcyanid aufgetragen. Die Verwandtschaft der aliphatischen Benzylester mit Benzylalkohol kommt auch spektroskopisch deutlich zum Ausdruck, desgleichen die Verwandtschaft von Phenyllessigsäure-lauryl-ester mit Benzylcyanid. Das spektroskopisch ähnliche Verhalten ist auf Grund des gemeinsamen Chromophors (Benzylradikal) verständlich. Die hier auftretende Feinstruktur hängt mit den Benzolbanden zusammen. Lage, Auflösung und Extinktionshöhe werden durch Substituenten am Benzylrest bestimmt.

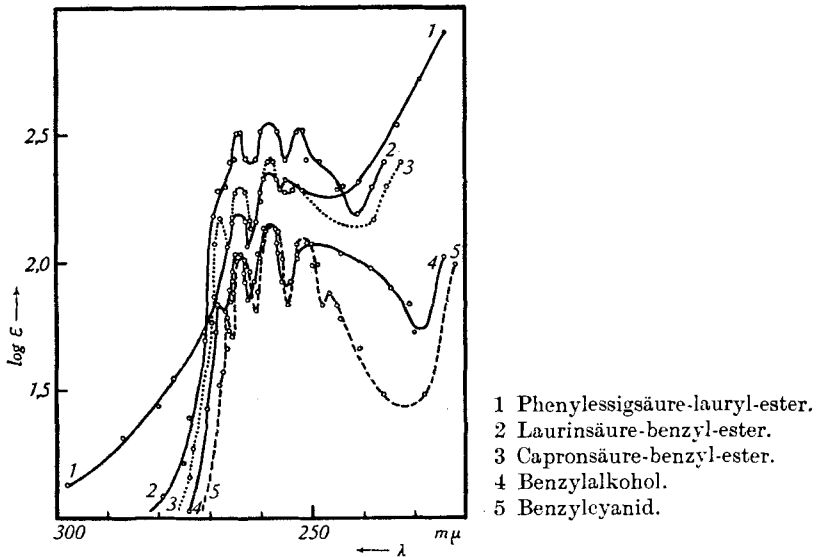


Fig. 3.

Laurinsäure-benzyl-ester (Kurve 4), Capronsäure-benzyl-ester (Kurve 5) und Phenyllessigsäure-lauryl-ester zeigen in bezug auf Benzylalkohol und Benzylcyanid eine erhöhte Extinktion. Diese letztern

Verbindungen wurden früher spektroskopisch diskutiert<sup>1)</sup>. Von den übrigen Kurven abweichend verhalten sich Laurinsäure-benzyl-ester und Phenyllessigsäure-lauryl-ester, die eine bei 280 m $\mu$  liegende Vorbande aufweisen.

Die Unterschiede von Benzoesäure-äthyl-ester und Benzoesäure-benzyl-ester (Fig. 4) als Vertreter der zweiten Gruppe sind ziemlich gering. Man beobachtet bei letzterem eine schwache Rotverschiebung und eine deutliche Extinktionserhöhung. In diesen Unterschieden kommt nur das Molekulargewicht, nicht aber ein grundsätzlich verschiedenes Verhalten der aromatischen gegenüber der aliphatischen Esterkomponente zum Ausdruck. Eine völlige Analogie finden wir in dem von *P. Ramart-Lucas*<sup>2)</sup> beobachteten Beispiel von Äthylbenzol, Diphenylmethan, Diphenyläthan, Diphenylbutan, wo die Unterschiede zwischen Absorptionskurven von Verbindungen mit nur einer Phenylgruppe gegenüber solchen mit zwei Phenylgruppen ebenfalls nur gering in Erscheinung traten.

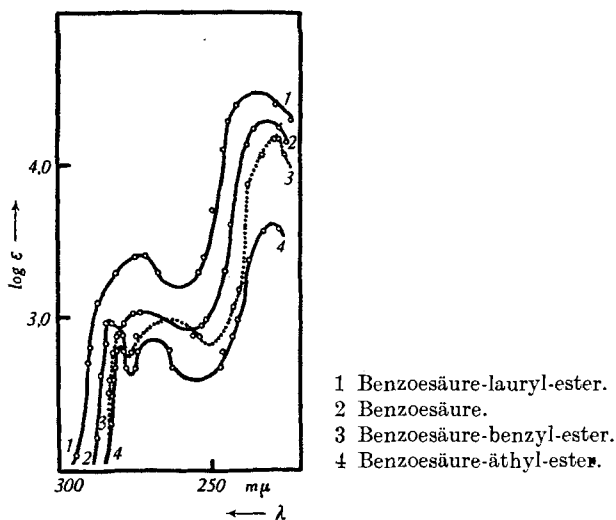


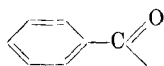
Fig. 4.

Bei Benzoesäure-lauryl-ester (Fig. 1) wäre nach den von *P. Ramart-Lucas*<sup>2)</sup> aufgestellten Regeln über die Farbgrenzen („Couleur limite“) zu erwarten, dass dieser Ester ähnlich absorbiert wie die beiden bereits besprochenen Benzoesäure-ester. Dass dies nicht zutrifft, kann nur durch sterische Effekte, die durch die Grösse der Seitenkette bedingt sind, gedeutet werden.

<sup>1)</sup> Helv. **19**, 1222 (1936).

<sup>2)</sup> Structures des molécules et spectres d'absorption, *Traité de chimie organique* 2, Paris (1934).

Im kurzwelligen Spektralbereich zeigen die Benzoessäurederivate bei  $\sim 230 \text{ m}\mu$  ein Absorptionsband, das bei den Derivaten von Benzylalkohol und Phenylelessigsäure nicht auftritt (Fig. 2 und 4). Nach der Nomenklatur von *Burawoy* könnte es sich um ein K-Band (Band eines konjugierten Systems,  $\log \epsilon > 3,6$ ) handeln. Im Fall des Benzoessäure-benzyl-esters ist der Wert von 3,6 allerdings nur knapp erreicht. Als konjugiertes System kommt nur der Komplex



in Frage, der in Benzylalkohol- und Phenylelessigsäurederivaten nicht auftritt.

### Experimenteller Teil.

Laurinalkohol (*Fränkel* und *Landau*), Sdp.  $2 \text{ mm}$   $121^\circ$ .

Laurinsäure (*Fränkel* und *Landau*), reinst, Smp.  $44,5^\circ$ .

Capronsäure-benzyl-ester (*Fränkel* und *Landau*) wurde zweimal im Vakuum destilliert, Sdp.  $13 \text{ mm}$   $165^\circ$ .

Laurinsäure-benzyl-ester. Laurinsäure wurde mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt und in pyridinalkalischer Lösung mit Benzylalkohol verestert. Das in Äther aufgenommene Produkt wurde mit Salzsäure vom Pyridin und mit Alkali vom Säurechlorid befreit, mit Wasser neutral gewaschen, ausgeäthert, vom Äther befreit und dreimal im Vakuum destilliert. Sdp.  $1,8 \text{ mm}$   $178^\circ$ .

Phenylelessigsäure-lauryl-ester. Aus Phenylelessigsäure und Laurinalkohol wie oben dargestellt und gereinigt. Die Vakuumdestillation wurde viermal wiederholt. Sdp.  $0,5 \text{ mm}$   $172^\circ$ .

Benzylalkohol lag sehr rein vor. Mikrosiedepunkt bei  $730 \text{ mm}$   $201^\circ$ .

Benzylcyanid (*Siegfried*) wurde zweimal im Vakuum destilliert. Sdp.  $22 \text{ mm}$   $97^\circ$ .

Benzoessäure. Das käufliche reine Produkt wurde zweimal sublimiert. Smp.  $120,5^\circ$ .

Benzoessäure-äthyl-ester wurde durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt. Sdp.  $15 \text{ mm}$   $117^\circ$ .

Benzoessäure-lauryl-ester wurde aus Benzoylchlorid und Laurinalkohol dargestellt. Die Darstellungs- und Reinigungsmethode ist identisch mit der bei Laurinsäure-benzyl-ester beschriebenen. Sdp.  $1,0 \text{ mm}$   $175^\circ$ .

Benzoessäure-benzyl-ester (*Fränkel* und *Landau*) reinst, wurde zweimal im Vakuum destilliert. Sdp.  $14 \text{ mm}$   $231^\circ$ .

#### Aufnahmetechnik.

Die Aufnahmetechnik war gleich wie in den früheren Mitteilungen<sup>1)</sup>.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

<sup>1)</sup> Helv. **19**, 283 (1936).