

Die UltraviolettabSORption von Derivaten der Cyclohexadienone*

(Chinolacetate und verwandte Verbindungen)

Von

J. DerkoscH und W. KalteneGger

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Juni 1957)

Es wird gezeigt, daß auf Grund der UV-Spektren eine Unterscheidung zwischen ortho- und para-Chinolacetaten möglich ist. Ferner werden charakteristische Unterschiede zwischen ortho-Chinolacetaten und ortho-Chinondiacetaten diskutiert. Assoziationen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel bzw. intramolekulare Brückenbindungen und deren Einfluß auf das Absorptionsspektrum wurden genau untersucht. Es gelang, alle Absorptionsbänder der untersuchten Verbindungen zu interpretieren.

Bei der Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole usw. entstehen in wechselnder Ausbeute Chinolacetate¹, welche ortho- oder parachinoide Struktur im Sinne der weiter unten wiedergegebenen Formelbilder aufweisen. Als wesentliches Hilfsmittel zur Klärung der Frage, ob eine bestimmte Verbindung der Reihe der ortho- oder jener der para-Chinolacetate zuzuordnen sei, erwies sich das UV-Spektrum der Chinolacetate². In Anlehnung an Untersuchungen bei Chinonen³ war zu erwarten, daß die ortho-Chinolacetate längerwellig absorbieren als die para-Isomeren. Dies wurde bei den Chinolacetaten bestätigt gefunden. Die Spektren wurden ausschließlich in Alkohol gemessen und auf eine nähere Unter-

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely in steter Verehrung zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

¹ F. Wessely, G. Lauterbach-Keil und F. Sinwel, Mh. Chem. 81, 811 (1950). — F. Wessely, J. Kotlan und W. Metlesics, *ibid.* 85, 69 (1954).

² F. Wessely und F. Sinwel, Mh. Chem. 81, 1055 (1950).

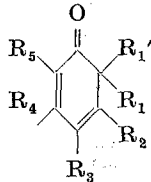
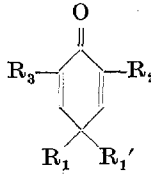
³ St. Goldschmidt und F. Gräf, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1859 (1928).

suchung der UV-Absorption dieser interessanten Verbindungsklasse nicht eingegangen.

Diese sollte nachgetragen werden; es sollten Messungen bei höheren Konzentrationen und in anderen Lösungsmitteln durchgeführt werden und insbesondere untersucht werden, ob nicht weitere konstitutionelle Informationen aus den UV-Spektren zu erhalten wären.

Wir haben ortho- und para-Chinolacetate, ortho- und para-Chinole, Verbindungen, in welchen die OAc-Gruppe der Chinolacetate durch die CHCl_2 -Gruppe ersetzt ist und schließlich ortho-Chinondiacetate in den Kreis unserer Betrachtungen einbezogen. Die folgende Formelübersicht stellt die gemessenen Verbindungen zusammen.

Außer den Parallelen, die sich beim Vergleich der Chinolacetatspektren mit jenen der Chinone³ ergeben, war die Untersuchung der Spektren

 „ortho-chinoid“						 „para-chinoid“			
$\text{R}_1' = \text{OCOCH}_3$ Chinolacetate						$\text{R}_1' = \text{OCOCH}_3$ Chinolacetate			
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5		R_1	R_2	R_3
I	CH_3	H	H	H	H				
II	CH_3	H	H	CH_3	H	VI	CH_3	H	H
III	CH_3	H	CH_3	H	CH_3	VII	CH_3	CH_3	CH_3
IV	C_6H_5	H	H	H	H				
V	CH_3	 $\text{CH}=\text{CH}$ $\text{CH}=\text{CH}$ 	H	H	H				
	$\text{R}_1' = \text{OH}$ Chinole						$\text{R}_1' = \text{OH}$ Chinole		
VIII	wie III					X	wie VI		
IX	wie V					XI	wie VII		
	$\text{R}_1' = \text{CHCl}_2$								
XII	CH_3	H	H	H	H				
XIII	CH_3	H	H	CH_3	H				
	$\text{R}_1' = \text{R}_1 = \text{OCOCH}_3$ Chinondiacetate								
XIV		H	H	H	H				
XV		H	CH_3	H	H				
XVI		H	H	H	CH_3				

der angeführten Verbindungen durch verschiedene Untersuchungen der Spektren ungesättigter Ketone erleichtert.

Vergleicht man nämlich die Spektren von Phoron und Crotylidenaceton (gemessen in Alkohol)⁴, Verbindungen, die den Chinolacetaten in der Art und Zahl der konjugierten Chromophore weitgehend ähneln, so fällt auf, daß beide ungesättigte Ketone ein Vormaximum um 340 $m\mu$ aufweisen und ein Hauptmaximum bei 260 bzw. 280 $m\mu$. Erwartungsgemäß zeigt das Phoron das kürzerwellige Hauptmaximum. Nach *Scheibe*⁵ ist das wenig intensive Vormaximum dem CO-Chromophor zuzuschreiben, es entspricht einem erst durch die Schwingung der CO-Gruppe erlaubten Übergang eines p-Elektrons der CO-Gruppe⁶. Die längerwellige Hauptbande ist der Anregung des konjugierten Systems zuzuschreiben. In Hexan wird nun zum Unterschied gegenüber alkoholischen Lösungen die Vorbande bathochrom, die Hauptbande hypsochrom verschoben. Diese charakteristische Bandenverschiebung beim Wechsel des Lösungsmittels erlaubt nach *Burawoy*⁷ eine Zuordnung der Vorbande (als R-Band bezeichnet) und der Hauptbande (als K-Band bezeichnet). Das R-Band solcher offenkettiger ungesättigter Ketone zeigt in Hexan keine Feinstruktur. Erst endocyclische ungesättigte Ketone zeigen in Hexan eine Feinstruktur⁸; dies ist offenbar auf den starren Bau⁹ solcher cyclischer Ketone gegenüber den beweglichen offenkettigen Ketonen zurückzuführen. Die Feinstruktur des R-Bandes solcher endocyclischer Ketone in Hexan wurde ausführlich von *Cookson*¹⁰ untersucht. Er schreibt die Aufspaltung des R-Bandes der Überlagerung des Elektronenüberganges mit der Valenzschwingung der angeregten CO-Gruppe zu.

Die Ergebnisse der eigenen Messungen an den oben erwähnten Verbindungen sind in den Abb. 1 bis 4 und den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Wie bereits erwähnt, waren die Spektren der Verbindungen III, VI, VII, X, XI, XIV und XV bereits in Alkohol gemessen worden^{2, 11}, eine Wiederholung dieser Messungen aber aus verschiedenen Gründen erforderlich. Besonders im Hinblick auf die häufig bei kleinen molaren Extinktionskoeffizienten liegenden R-Banden war eine Ergänzung bereits bestehender Messungen nötig. Die Chinondiacetate wurden in Eisessig als polarem Lösungsmittel gemessen, da dort die Frage nach einer Wechselwirkung zwischen gelösten Molekülen und Lösungsmittel von besonderem Interesse war und zudem keine auffallenden Unterschiede der Spektren in Eisessig gegenüber jenen in Alkohol zu erwarten waren. Als unpolare Lösungsmittel wurden Hexan, Heptan oder Cyclo-

⁴ R. T. Holman, W. O. Lundberg und G. O. Burr, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1386 (1945).

⁵ G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 586 (1925).

⁶ H. Hartmann, Z. physik. Chem. 195, 58 (1950).

⁷ A. Burawoy, J. Chem. Soc. London 1939, 1177.

⁸ Y. R. Naves und G. Papazian, Helv. Chim. Acta 25, 1023 (1942).

⁹ Vgl. G. Kortüm und G. Dreesen, Chem. Ber. 84, 182 (1951).

¹⁰ R. C. Cookson und S. H. Dandegaonker, J. Chem. Soc. London 1955, 1651.

¹¹ F. Wessely und J. Kotlan, Mh. Chem. 84, 291 (1953).

Tabelle I. B-, K- und R-Banden von Chinolacetaten und verwandten Verbindungen
 (Lösungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen)

	R-Band							K-Band	B-Band
	A	B	C	D	E	F	G		
I 2-Methyl-o-chinolacetat	(241) 56	253 154	265 222	277 214				342 4880	
II 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat	(247) 61	272 153	272 207	282 203				345 5460	
III Mesityl-o-chinolacetat	(248) 10	(260) 27	272 39	(236) 42				328 5340	
IV 2-Phenyl-o-chinolacetat	(241) 78	253 227	265 328	278 302				331 4090	372
V 1-Methyl-1,2-naphthochinolacetat ..	(254) 68	266 187	278 274	289 281				337 10240	3020 424
VI 4-Methyl-p-chinolacetat	(246) 5	(256) 10	266 14	278 16	289 13	301 10	(313) 8	442 14720	436 16120
VII Mesityl-p-chinolacetat	(253) 7	(265) 16	276 22	283 24	(292) 21	(303) 17		1960 329	426 13020
VIII Mesityl-o-chinol				(280) 845				5860	
IX 1-Methyl-1,2-naphthochinol				(288) 580				329	
X 4-Methyl-p-chinol	246	(256)	266	278	289	300		457	423
XI Mesityl-p-chinol	9	12	17	19	19	18		17290	433
XII 2-Methyl-2-dichloromethylcyclohexadien-(3,5)-on-(1)	(253) 5	(265) 14	277 20	284 21	(292) 19			(385) 1270	432 14740
XIII 2,5-Dimethyl-2-dichloromethylcyclohexadien-(3,5)-on-(1)	(244) 27	(256) 76	269 122	281 128				339 5750	
XIV 2-Hydroxy-o-chinoldiacetat	(244) 30	(256) 85	268 128	281 148				338 6960	
XV 4-Methyl-2-hydroxychinoldiacetat ..			(263) 100	270 107				331 4150	
XVI 6-Methyl-2-hydroxychinoldiacetat ..				(274) 114				326 4060	
				(270) 181				319 4110	

Die obere, kursiv gedruckte Zahl gibt die Wellenzahl ν' ($\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$) in $0,1 \text{ mm}^{-1}$ an, die untere den Extinktionskoeffizienten ϵ (Eingeklammerte Zahlen beziehen sich auf Inflexionen)

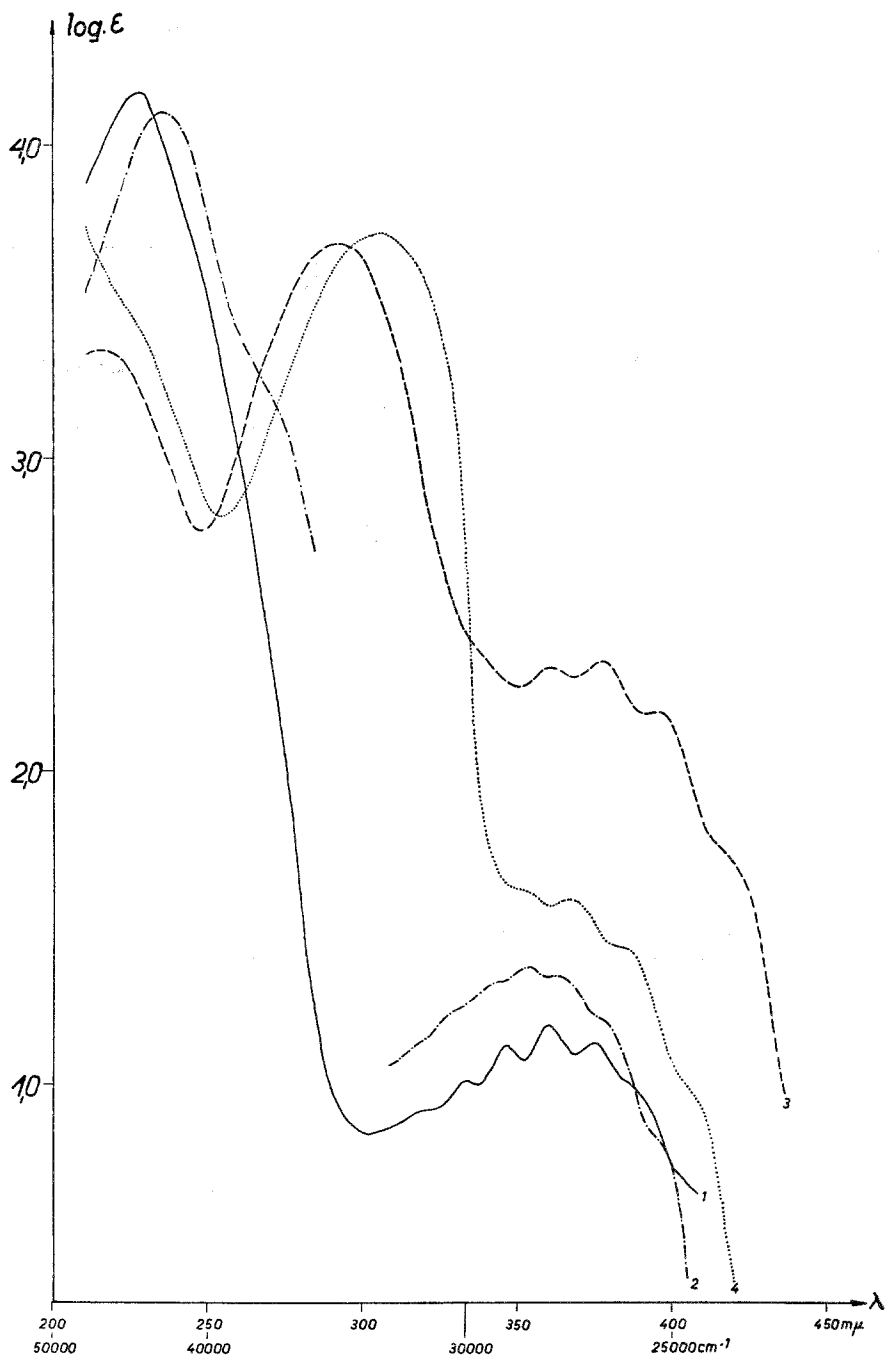


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren

- | | |
|----------------------------------|------------|
| 1... VI: 4-Methyl-p-chinolacetat | } in Hexan |
| 2... VII: Mesityl-p-chinolacetat | |
| 3... I: 2-Methyl-o-chinolacetat | |
| 4... III: Mesityl-o-chinolacetat | |

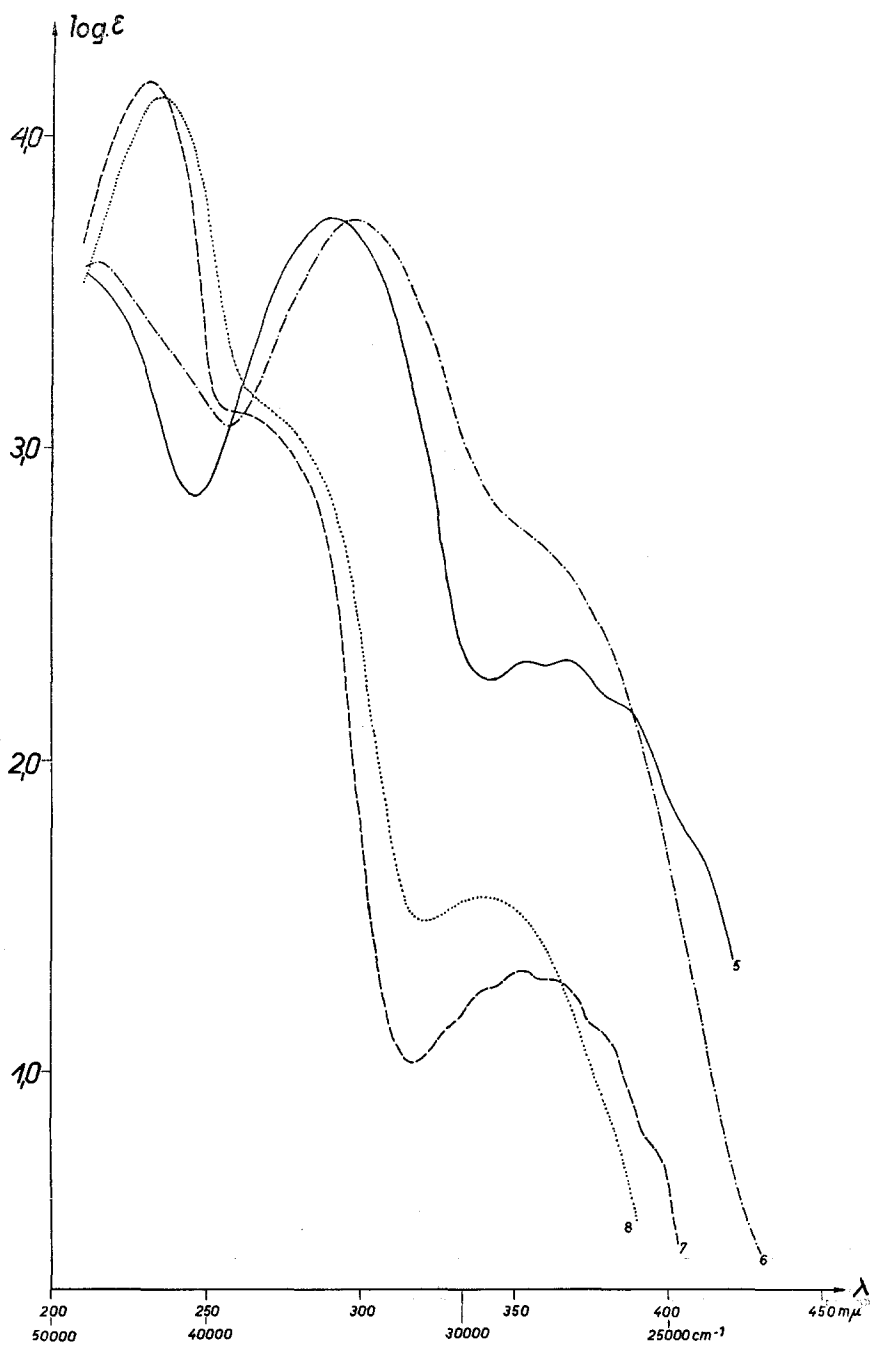


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren

- 5... II: 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat in Hexan
- 6... II: 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat in Äthanol
- 7... XI: Mesityl-p-chinol in Hexan
- 8... XI: Mesityl-p-chinol in Äthanol

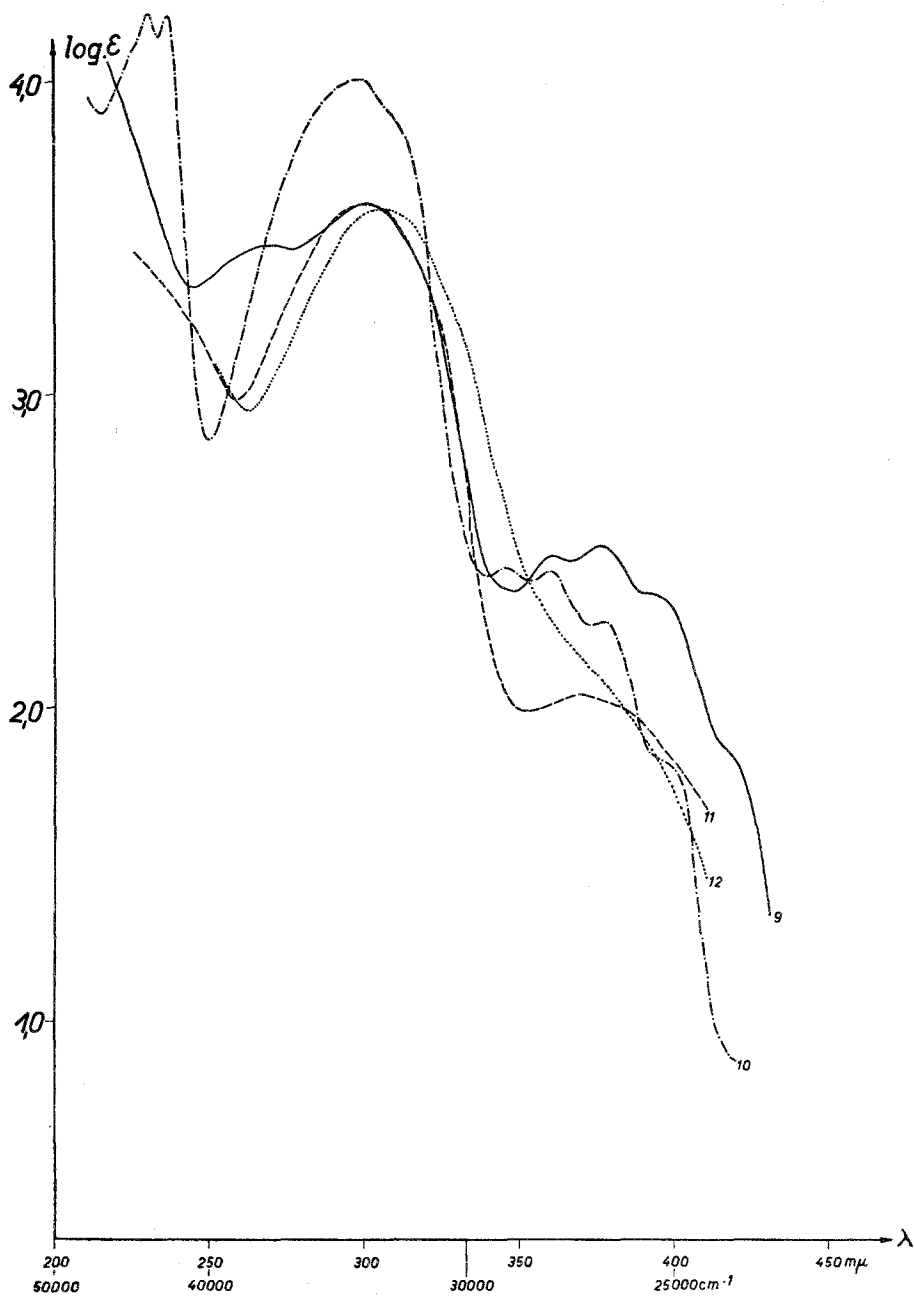


Abb. 3. UV-Absorptionsspektren

- | | | |
|-------|-------------------------------------|---------------|
| 9... | IV: 2-Phenyl-o-chinolacetat | } in Hexan |
| 10... | V: 1-Methyl-1,2-naphthochinolacetat | |
| 11... | XIV: 2-Hydroxy-o-chinoldiacetat | in Cyclohexan |
| 12... | XIV: 2-Hydroxy-o-chinoldiacetat | in Eisessig |

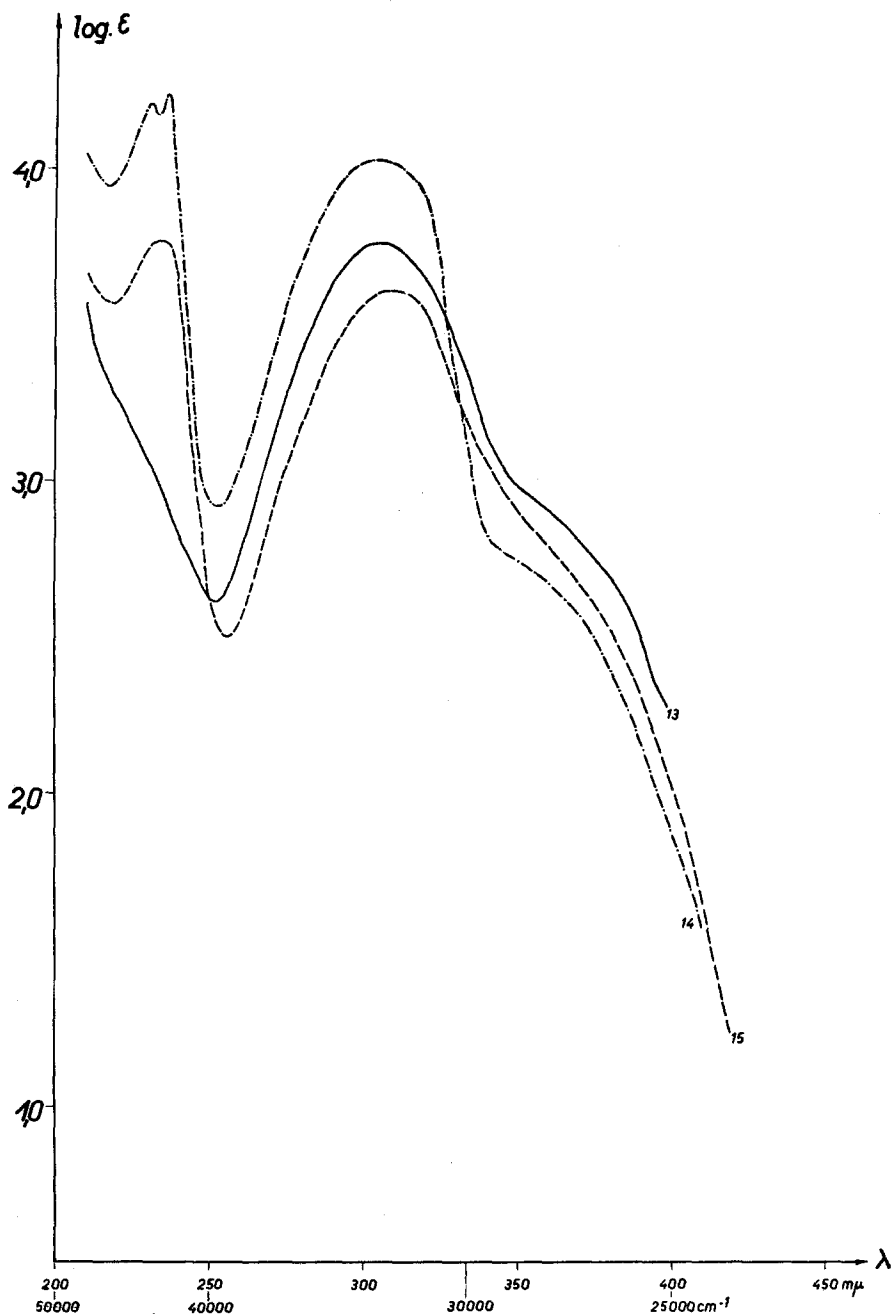


Abb. 4. UV-Absorptionsspektren

- | | |
|--------------------------------------|------------|
| 13... VIII: Mesityl-o-chinol | } in Hexan |
| 14... IX: 1-Methyl-1,2-naphthochinol | |
| 15... IX: 1-Methyl-1,2-naphthochinol | in Äthanol |

Tabelle 2. B-, K- und R-Banden von Chinolacetaten und verwandten Verbindungen (Lösungen in Äthanol)

	R-Band	K-Band	B-Band	
I 2-Methyl-o-chinolacetat	(282) 493	334 5440		
II 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat . . .	(286) 588	336 5350		
III Mesityl-o-chinolacetat	(280) 802	321 3630		
IV 2-Phenyl-o-chinolacetat	(271) 427	327 3360	371	3500
V 1-Methyl-2,3-naphtho- chinolacetat	(282) 749	326 11030	421	(429) 14450
VI 4-Methyl-p-chinolacetat	294 22	421 16350		
VII Mesityl-p-chinolacetat	293 42	(364) 2150	412	13280
VIII Mesityl-o-chinol	(275) 1270	320 5350		
IX 1-Methyl-1,2-naphthochinol . . .	(277) 598	323 4120	424	(429) 5790
X 4-Methyl-p-chinol	297 328	442 17660		
XI Mesityl-p-chinol	294 37	(366) 1300	425	13560
XII 2-Methyl-2-dichloromethyl- cyclohexadien-(3,5)-on-(1) . .	(278) 199	333 8100		
XIII 2,5-Dimethyl-2-dichloro-me- thylcyclohexadien-(3,5)-on-(1)	(278) 236	334 13730		
(Lösungen in Eisessig)				
XIV 2-Hydroxy-o-chinoldiacetat . . .	(268) 132	327 3910		
XV 4-Methyl-2-hydroxy-o-chinol- diacetat	(267) 131	326 4560		
XVI 6-Methyl-2-hydroxy-o-chinol- diacetat		318 4060		

Die obere, kursiv gedruckte Zahl gibt die Wellenzahl ν' ($\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-2}$) in $0,1 \text{ mm}^{-1}$ an, die untere den Extinktionskoeffizienten ϵ . Eingeklammerte Zahlen beziehen sich auf Inflexionen

hexan verwendet, fallweise auch Dioxan und Tetrachlorkohlenstoff. Die Verwendung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe erklärt sich aus der häufig außerordentlich geringen Löslichkeit der untersuchten Ver-

bindungen in aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffen, jene des Tetrachlorkohlenstoffs daraus, daß auch Messungen in Mischungen mit absolutem Alkohol vorgenommen wurden. Die Unterschiede der Spektren in den verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln sind aber sehr gering und im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen ohne Belang. Die Messungen wurden zum überwiegenden Teil mit einem selbstregistrierenden Spektralphotometer Beckman DK 1¹² ausgeführt, nur vereinzelte Messungen wurden mit einem Unicam-Spektralphotometer SP 500 durchgeführt.

In der Abb. 1 sind die Spektren der ortho- und para-Methyl- bzw. Mesitylchinolacetate in Hexan angegeben. Es fällt auf, daß das p-Mesitylchinolacetat in diesem Lösungsmittel offenbar nicht dem *Lambert-Beer*-schen Gesetz gehorcht. Bei jenen Wellenlängen, bei denen die Verdünnung aus meßtechnischen Gründen um den Faktor 5 oder 10 zu steigern war, trat ein außerhalb jeder Fehlergrenze liegender Sprung in der abgelesenen Extinktion ein. Der untere Kurvenast wurde mit einer Konzentration von 0,43 g/l, der obere Kurvenast mit einer solchen von 0,0114 g/l ermittelt. Wir haben diese Ungültigkeit des *L.-B.*-Gesetzes nicht weiter untersucht und können daher über ihre Ursache nichts aussagen.

Diese vier genannten Verbindungen zeigen im Bereiche zwischen 330 und 400 $m\mu$ eine Bande mit ausgeprägter Schwingungsstruktur. Die Intensität dieses R-Bandes liegt bei den p-Verbindungen bei um etwa eine Zehnerpotenz kleineren Extinktionswerten als bei den o-Verbindungen. Dieser Unterschied ist wenigstens teilweise darauf zurückzuführen, daß die R-Bande der o-Chinolacetate noch im langwelligen Bandenfuß der intensiven K-Bande liegt und dadurch angehoben wird; bei den para-Chinolacetaten liegen R- und K-Band soweit auseinander, daß das R-Band durch das intensive K-Band praktisch nicht mehr angehoben und damit verändert wird.

Weiters ist aus der Abb. 1 zu entnehmen, daß die Trimethylverbindungen (Mesityl-) eine geringer ausgeprägte Schwingungsstruktur des R-Bandes zeigen als die Monomethylchinolacetate. Das steht mit bekannten Befunden an cyclischen Ketonen¹⁰ in guter Übereinstimmung. Als Erklärung darf wohl angenommen werden, daß Rotations- und Oszillationsbewegungen der Methylgruppe nur schwach, aber merklich mit der CO-Gruppe koppeln und daher die einzelnen Terme des angeregten Zustandes nur wenig beeinflußt werden, immerhin aber so stark, daß eine merkliche Verwischung der Feinstruktur mit steigender Zahl der Methylgruppen im Molekül eintritt. Auch auf die Lage des R-Bandes

¹² Für die leihweise Überlassung des Gerätes sind wir der Firma Beckman-München und deren österreichischer Vertretung, der Firma Inula-Wien, zu großem Dank verpflichtet.

haben die Methylgruppen einen nur kleinen, aber ebenfalls merklichen Einfluß¹⁰.

Daß die Zuordnung dieser wenig intensiven Vorbande als R-Bande zutreffend ist, wird durch die Alkoholspektren dieser Verbindungen in Gegenüberstellung zu den Hexanspektren bewiesen. Erstens wird die von *Burawoy* geforderte Blauverschiebung in Alkohol in allen Fällen gefunden (vgl. die entsprechenden Angaben in den Tabellen 1 und 2) und es geht die Feinstruktur in Alkohol verloren.

Bei den para-Chinolderivaten ist die Vorbande — wie bereits erwähnt — von der kurzwelligen intensiven K-Bande gut abgesetzt und es bleibt daher diese in Alkohol als flaches Maximum erhalten. Bei dem ortho-Isomeren sind aber R- und K-Band einander so genähert, daß bei einem Verwischen der Feinstruktur meist nur mehr eine Inflexion für das R-Band beobachtet wird.

Das Verlorengehen der Feinstruktur in Alkohol kann so verstanden werden, daß eine Assoziation des Alkohols an die Ketogruppe angenommen wird. Darin nimmt nun der Wasserstoff der Brückenbindung keine feste Position mehr ein, die Schwingungszustände werden unscharf, damit auch die durch die Schwingung der angeregten CO-Gruppe aufgespaltenen Elektronenterme und im Spektrum werden sie schließlich nicht mehr als Einzelbanden erfaßt. Versuche, durch Mischungsreihen Tetrachlorkohlenstoff (als unpolares Lösungsmittel)-Alkohol Aus sagen über diese Assoziation machen zu können, scheiterten an der zu geringen Genauigkeit der Messungen.

Die Differenzen der Schwingungszahlen der einzelnen Bandenmaxima der aufgelösten R-Bande betragen im Mittel 1100 bis 1300 cm^{-1} und das ist befriedigend genau die Frequenz einer angeregten CO-Gruppe^{10, 13}.

Da es sich bei der Ermittlung dieser Differenzen um kleine zwischen großen Beträgen handelt, ist die Bestimmung nicht genau. Die Genauigkeit, mit der die Maxima der Vorbande bestimmbar waren, betragen etwa $1 \text{ m}\mu$ und die Differenz der Maxima weist daher einen Fehler von 100 bis 200 cm^{-1} auf.

Diese charakteristische Aufspaltung der R-Bande zeigen von den untersuchten Verbindungstypen alle Chinolacetate, die para-Chinole und die chlorhaltigen Produkte XII und XIII. Demgegenüber zeigen die ortho-Chinole und die ortho-Chinondiacetate in unpolaren Lösungsmitteln keine Aufspaltung des R-Bandes.

Die ortho-Chinolstruktur der Verbindung IX darf als weitgehend gesichert angesehen werden¹⁴. Beim Mesityl-ortho-chinol¹⁵ ist zwar eine prä-

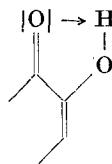
¹³ *A. Lüthy*, Z. physik. Chem. 107, 285 (1923).

¹⁴ Siehe Dissertation *P. Kletzl*, Univ. Wien (1957).

¹⁵ *F. Wessely*, *A. Siegel*, *P. Stockhammer*, *F. Antony* und *P. Kletzl*, erscheint demnächst.

parative Acetylierung zum Chinolacetat nicht gelungen, andererseits sind aber andere chemische Befunde sowie die UV- und IR-Spektren in bester Übereinstimmung mit der ortho-Chinolstruktur. Besonders das UV-Spektrum ist nur unter Annahme dieser Struktur zu deuten. Die Kurve des Mesityl-ortho-chinolacetates (Kurve 4 der Abb. 1) und jene des freien Chinols (Kurve 13 der Abb. 4) zeigen die große und nur bei Annahme einer ortho-Chinolstruktur plausible Ähnlichkeit der beiden Absorptionsspektren.

Beide gemessenen ortho-Chinole zeigen in Hexanlösung keine Aufspaltung der R-Bande; man kann dies verstehen, wenn man eine intramolekulare Brückenbindung zwischen der OH- und CO-Gruppe annimmt. Analog wie dies weiter oben für die Assoziation des Alkohols angenommen wurde, muß man auch hier annehmen, daß durch die H-Brücke die Terme des angeregten Zustandes unscharf werden und damit die beobachtete Verwischung der Feinstruktur bis zur Inflexion auftritt. para-Chinole in Hexan zeigen die Feinstruktur, da bei diesen eine solche intramolekulare Brückenbindung nicht möglich ist. Zugleich beweist dieser Umstand, daß es sich im Falle der ortho-Chinole um intra- und nicht um intermolekulare Brückenbindungen handelt, was weiter durch die Tatsache gestützt wird, daß ja die Untersuchungen an sehr verdünnten Lösungen (10^{-2} Mol/l) vorgenommen wurden.



Ebensowenig wie die ortho-Chinole zeigen die ortho-Chinondiacetate eine Aufspaltung der R-Bande in Cyclohexan (in Hexan sind die Chinondiacetate noch schwerer löslich!). Wieder ist hier in erster Linie die Struktur einer Verbindung (XIV) gesichert; man muß aber auf Grund des völlig analogen spektralen Verhaltens auch für die Verbindungen XV und XVI eine gleichartige Struktur annehmen. Das Verschwinden der Feinstruktur der Vorbande möchten wir so verstehen, daß die beiden, am gleichen C-Atom befindlichen Acetatreste niederfrequente Torsions- oder Kippbewegungen ausführen, die stark mit der CO-Schwingung der angeregten CO-Gruppe koppeln und damit eine Unschärfe der Terme herbeiführen. Immerhin wird in der Verbindung XIV ein wenn auch flaches, so doch deutlich ausgeprägtes Maximum beobachtet. Beim Eintritt einer Methylgruppe in das Molekül wird die Struktur — ebenso wie das oben für die Chinolacetate beschrieben wurde — der R-Bande weiter verwischt und kann nur mehr als Inflexion beobachtet werden.

Während in Alkohol die para-Chinole die völlig plausible Verwischung der Feinstruktur der Vorbande zeigen, tritt bei den ortho-Chinolen kein Unterschied gegenüber der Hexanlösung ein, da wegen der bestehenden intramolekularen Brückenbindung die Feinstruktur bereits verwischt ist und diese Brückenbindung in Alkohol kaum gelöst wird. Es tritt aber in Alkohol die charakteristische Blauverschiebung der R-Bande auf. Dadurch wird bewiesen, daß es sich bei der Blauverschiebung und der

Bandenverschmierung in Alkohol um zwei verschiedene Effekte handelt, im ersten Fall vermutlich um einen Feldeffekt des Lösungsmittels, im zweiten Fall um einen Assoziationseffekt.

Die Chinondiacetate wurden nun statt in Alkohol in Eisessig aufgenommen. Völlig analog zu den alkoholischen Lösungen der Chinolacetate und durchaus plausibel tritt hier eine Assoziation der Essigsäure an die Ketogruppe ein. Die Bande wird auch hier weiter verwischt und nach Blau verschoben. Bereits diese Beobachtung, die durch die Beobachtungen am kürzerwelligen, intensiven K-Band gestützt wird, schließt praktisch aus, daß über die Assoziation hinaus etwa die Bildung chemischer Addukte, wie z. B. Tetraacetaten, angenommen werden müßte.

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, kann aus der Lage der kürzerwelligen, intensiven K-Bande auf die Art des konjugierten Systems rückgeschlossen werden. Dieses K-Band liegt in Hexanlösung bei den durchlaufend konjugierten ortho-chinoiden Verbindungen zwischen 314 und 290 $m\mu$ bei molaren Extinktionskoeffizienten um 5000, bei den para-Isomeren bei 235 bis 219 $m\mu$ bei erheblich höheren Extinktionskoeffizienten, nämlich 10 bis 20000. Der erhebliche Unterschied in der Intensität ist ebenso charakteristisch wie der Wellenlängenunterschied der Maxima der K-Bande. In Alkohol wird dieses K-Band bei allen Cyclohexadienonen nach Rot verschoben, was nach *Burawoy*⁷ als Kriterium für das K-Band angesehen werden darf.

Auf Grund der spektralen Lage wie auch der Intensität der Absorption kann also einwandfrei zwischen den beiden Chinolstrukturen unterschieden werden; auch eine analytische Verwertung dieses Ergebnisses für Gemische von Isomeren scheint durchaus gegeben.

Schwierigkeiten können bei der Erkennung der K-Bande bei solchen Verbindungen mit Chinolstruktur auftreten, bei denen, wie bei den Verbindungen IV, V und IX ein intakter Benzolring Anlaß zu einer besonderen Absorptionsbande geben kann. Diese Bande ist ebenfalls von beachtlicher Intensität und liegt in allen hier untersuchten Fällen unterhalb des Bereiches der K-Banden; sie wurde in den Tabellen als B-Bande bezeichnet. Es soll damit in keiner Weise als feststehend gelten, ob diese Bande dem B-Band im Sinne von *Braude*¹⁶ entspricht oder besser als E-Band zu bezeichnen ist. Fest steht lediglich, daß es sich nicht um ein K_2 -Band handeln kann. Im Falle der Verbindung IV besteht keine Konjugation zwischen dem Benzolring und dem Chinolsystem, im Falle der Verbindungen V und IX liegt die Absorption für ein K-Band zu kurzwellig, insbesondere, wenn man bedenkt, daß es sich um eine

¹⁶ E. A. Braude und F. C. Nachod, Determination of Organic Structures by Physical Methods, S. 131. New York: Acad. Press Inc. Publ. 1955.

lange Konjugation (vergleichbar Zimtaldehyd) handelt, die sicher längerwellig als die K-Bande des Chinolsystems liegen müßte. Die charakteristisch aufgespaltene Bande liegt aber erheblich kürzerwellig als das K-Band, welches zweifellos vom Chinolsystem herrührt. Während man bei der Verbindung IV das B-Band auf Grund seiner Lage und Intensität auch im Sinne von *Braude* als B-Band auffassen kann, ist die Intensität und die Aufspaltung der B-Bande in den Verbindungen V und IX damit nicht in Einklang zu bringen. Man müßte für die aufgespaltene Bande dieser beiden Verbindungen eher ein E-Band im Sinne von *Braude* annehmen.

Als charakteristisch kann lediglich die Tatsache angesehen werden, daß chinolartige Verbindungen, die neben dem Chinolsystem einen intakten Benzolring tragen, Anlaß zu einer weiteren Bande mittlerer bis starker Intensität im Bereiche zwischen 215 und 280 $m\mu$ geben, die in der vorliegenden Arbeit als B-Band bezeichnet wurde, aber nicht identisch mit der von *Braude* als B-Band bezeichneten Absorption sein muß.

Daß die Zuordnung der K-Bande durch dieses B-Band erschwert, aber nicht verhindert wird, konnte am Beispiel des 4-Phenyl-para-chinolacetat gezeigt werden. Wir haben diese Verbindung erst nach Abschluß der Arbeit messen können und waren aber so in der Lage, unsere oben dargelegten Ansichten zu verifizieren. Tatsächlich zeigt diese Verbindung in Hexan eine Bande bei 220 $m\mu$ ($\epsilon = 16600$), die in Alkohol nach Rot verschoben wird und als die für para-Chinolacetate charakteristische K-Bande anzusehen ist. Daneben tritt eine weniger intensive Bande bei 267 $m\mu$ auf ($\epsilon = 2350$), die nach dem oben Gesagten als B-Band zu bezeichnen ist. Jedenfalls können auch hier auf Grund der spektralen Lage *und* der Intensität der Bande die Zuordnungen eindeutig vorgenommen werden und damit auch sichere Rückschlüsse auf die Struktur der Verbindung gezogen werden.

Abschließend möge noch auf eine Merkwürdigkeit bei den Spektren der para-Chinolacetate eingegangen werden. Diese Verbindungen zeigen auf der langwelligen Flanke der K-Bande eine mehr oder minder stark ausgeprägte Inflexion bei geringen Extinktionswerten. Auch die freien para-Chinole zeigen diese Inflexion. Wir neigen dazu, daß es sich bei der Hauptbande um eine Enonbande im Sinne von *Braude*¹⁶ handelt, bei der Inflexion um die Dienonbande. Nur bei dem gekreuzt konjugierten System der para-chinolartigen Verbindungen ist es plausibel, einen solchen Teilchromophor anzunehmen, nicht aber bei den durchlaufend konjugierten Verbindungen vom Typus der ortho-Chinole. Warum allerdings diese Dienonbande beim Mesitylchinolacetat erheblich deutlicher ausgeprägt ist als bei der 4-Methylverbindung, kann beim derzeitigen Stand der Untersuchungen noch nicht beantwortet werden.

Wir danken dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, für das fördernde Interesse und die große Unterstützung, die er unserer Arbeit angedeihen ließ, den Herren Dr. *Siegel*, Dr. *Metlesics*, Dr. *Langer* und Herrn *Klezl* für die freundliche Überlassung der Substanzen.