

Aus der Analyse der Hauptfraktion ergibt sich, daß diese wesentlich aus Stearinsäure bestehen muß, da der gefundene Prozentgehalt an Kohlenstoff dem dieser Säure weit näher als dem der Palmitinsäure steht. Da die im Ei-Lecithin vorhandenen ungesättigten Fettsäuren, soweit unsere Kenntnisse darüber reichen, der C_{18} -Reihe angehören und bei der Reduktion in Stearinsäure übergehen müssen, so erklärt sich daraus das Überwiegen dieser Säure im Hydrolecithin. Schmelzpunkt und Kohlenstoffgehalt der Endfraktion deuten auf die Anwesenheit von Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$ hin. Es ist aber auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß in dieser Fraktion nicht annähernd reine Myristinsäure, sondern ein Gemisch einer noch niedermolekularen Säure, z. B. Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$ (Schmp. 30°) oder Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$ (Schmp. 43.6°) mit der höher schmelzenden Palmitin- und Stearinsäure vorliegt. Ein derartiges Gemisch könnte zufällig Schmelzpunkt und Zusammensetzung der Myristinsäure zeigen. Aus dem niederen Kohlenstoffgehalt der Endfraktion geht also nur mit Sicherheit hervor, daß neben höhermolekularen auch eine niedermolekulare Fettsäure im Hydrolecithin vorhanden sein und dieses mindestens aus zwei Lecithinen mit gesättigten Fettsäureresten bestehen muß.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

159. Jan Bielecki und Victor Henri: Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch einbasische Säuren und Ester der Fettreihe. II.

(Eingegangen am 15. März 1913.)

Nachdem wir in der früheren Mitteilung¹⁾ die ersten Resultate unserer Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch einige aliphatische Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone angegeben hatten, haben wir das systematische Studium einzelner Gruppen dieser Verbindungen wieder aufgenommen, um den Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Absorption näher kennen zu lernen. Man muß eben die Frage stellen, ob die Absorption im Zusammenhange steht mit den Atomen selbst oder mit

¹⁾ B. 45, 2819 [1912].

gewissen Atomgruppen, oder auch mit der Art und Weise, wie die Atome mit einander verkettet sind.

Die systematische Untersuchung der Gruppe aliphatischer Säuren und Ester einerseits und der Aldehyde und Ketone andererseits beansprucht besonders unser Interesse, weil man an der ganzen Reihe verschiedener unter diesen Verbindungen vorkommender Isomeren leicht verfolgen kann, wie sich die Absorption verändert, wenn das Molekül mehr und mehr kompliziert wird. Durch den Vergleich einbasischer Säuren und ihrer Ester im besonderen lassen sich noch Folgerungen ziehen über den Einfluß ein und derselben Radikale, die nur in Bezug auf die Carboxylgruppe verschieden gelegen sind.

Alle zu unserer Untersuchung benutzten Körper wurden meistens von Kahlbaum (Berlin) und zuweilen von Poulenc (Paris) bezogen und immer durch ein- oder mehrmalige Destillation gereinigt. Im Falle der Ameisensäure und der Essigsäure wurde außerdem die KrySTALLISATION angewandt, was uns diesmal erlaubte, etwas niedrigere Werte für die Absorptionskonstanten dieser Körper als früher zu erhalten. Wir möchten auch hier besonders darauf aufmerksam machen, daß es von sehr großer Wichtigkeit ist, um vergleichbare Resultate zu haben, immer nach der Reinigung des Körpers die frisch bereitete Lösung sofort der Untersuchung zu unterwerfen. Diese Vorsichtsmaßregel bezieht sich nicht nur auf so labile Körper, wie die Ester der untersuchten, insbesondere höheren Fettsäuren, sondern auch auf die einfachsten Glieder, wie z. B. Ameisensäure oder Essigsäure.

Zur Orientierung über den Grad der Reinheit aller von uns untersuchten Körper geben wir hier die Siedepunkte der von uns angewandten Fraktionen an. Der Barometerstand variierte zwischen 758 und 762 mm. In Klammern stehen die in der Literatur gefundenen Werte.

Ameisensäure 100.6—100.7° (100.8°; 100.6°).

Ameisensaures Methyl 32.3—32.6° (31.6—32.4°; 32.3).

Ameisensaures Äthyl 54.4—54.5° (54.4°; 53.4—53.6°).

Ameisensaures Propyl 81—81.1° (81°; 82.5—83°).

Essigsäure 118° (118.1°).

Essigsäures Methyl 56.3—56.4° (55—55.1°; 57.5°).

Essigsäures Äthyl 77—77.1° (77°; 77.1°; 77.4°).

Essigsäures Propyl 101.8—102.2° (100.8°; 101.8—102.2).

Essigsäures Butyl 124.4—124.6° (124.4°; 125.1°).

Propionsäure 140.7° (140.7°; 140.9°).

Propionsäures Methyl 79.5—80° (79.5°; 79.9°).

Propionsaures Äthyl 98.8—99° (98.8°; 98.3°; 98.8—99°).

Propionsaures Propyl 122.4—123° (122.4 (korr.); 122.2°, 121—122°).

n-Buttersäure 161.5—162° (162.3 (korr.); 163.2°; 161.5—162.5°; 162.3°).

Buttersaures Methyl 102—102.5° (102.3°; 102—102.5°).

Buttersaures Äthyl 121—122° (119.9°; 119.5—120°).

Buttersaures Propyl 143—144° (142.7°; 143—144°).

n-Valeriansäure 184—185° (186—186.4 (korr.); 184—185°; 185.4°).

Valeriansaures Methyl 117—118° (127.3°).

Die Absorption wurde immer nach dem von V. Henri zuerst angewandten Verfahren quantitativ bestimmt: durch photometrischen Vergleich der erhaltenen Linien des Eisen-Cadmium-Spektrums nach dem Durchgang durch verschiedene Schichtendicken der untersuchten Lösungen. Zu diesem Zwecke benützen wir als Lichtquelle einen kondensierten Funken von 3 mm Länge zwischen Eisen-Cadmium-Elektroden, der mit einem großen Rochefort-Induktorium bei 10 Amp. Primärstrom und 110 Volt und 8000—10000 Unterbrechungen in der Minute mit einem Kondensator von geringer Kapazität (etwa $\frac{1}{100}$ Mikrofard) erhalten wird. Die mittlere Intensität im Sekundärstrom, gemessen mit einem thermischen Amperemeter, ist gleich 4 Ampere. Die Intensität dieses Funkens ist sehr konstant. Das Licht wird mit einer Quarzlinse von 4 cm Durchmesser und 15 cm Brennweite auf den Spalt (von 0.015 mm Breite) des großen Hilgerschen Quarz-Spektrographen konzentriert. Mit Hilfe eines rotierenden Sektors mit Uhrwerk kann man die Dauer der Exposition genau bestimmen. Das von Baly und Desch empfohlene Absorptionsgefäß erlaubt die Schichtendicken leicht zu variieren.

Wir photographierten auf ein und derselben Platte* 45 Eisen-Cadmium-Spektren nach einander nach folgendem Schema, bei dem die Schichtendicken in Millimeter und die Dauer der Exposition in Sekunden beim Durchgang durch das reine Lösungsmittel (L) und durch die untersuchte Substanz (S) angegeben sind.

	2 mm	4 mm	10 mm	25 mm	50 mm	100 mm
L 5"		5"	5"	5"	5"	5"
S 90"		60"	60"	60"	40"	40"
L 5"		5"	5"	5"	5"	5"
S 60"		40"	40"	30"	30"	30"
L 5"		5"	5"	5"	5"	5"
S 40"		30"	30"	20"	20"	20"
L 5"		5"	5"	—	—	5"
S 30"		20"	20"	—	—	10"

Die 22 auf diese Weise erhaltenen Absorptionsspektren der untersuchten Lösung sind also auf der Platte so verteilt, daß jedes von ihnen zwischen zwei nach dem Durchgang durch das reine Lösungs-

mittel erhaltenen Spektren liegt. Diese letzten Spektren dienen nicht nur zum Vergleich der Intensität der Eisen-Cadmium-Linien, sondern gleichzeitig auch zur Kontrolle, daß die Intensität des elektrischen Funkens während der ganzen Dauer des Versuches konstant geblieben ist.

Nach der Entwicklung der Platte beobachtet man mit der Lupe, welcher Wellenlänge bei jeder Schichtendicke und bei jeder Expositionsdauer dieselbe Schwärzung entspricht. Wenn man nämlich für eine gewisse Wellenlänge λ dieselbe Schwärzung einerseits im Spektrum durch das reine Lösungsmittel (Expositionsdauer $t = 5''$) und andererseits im Spektrum nach dem Durchgang durch die untersuchte Lösung (Expositionsdauer t' , die zwischen $10''$ und $90''$ variiert) beobachtet, so sind die Intensitäten I und I' nach dem Schwarzschild'schen Gesetze durch die bekannte Formel: $\frac{I}{I'} = \left(\frac{t'}{t}\right)^n$ gegeben, wobei für unsere Platten $n = 0.9$ ist. Die Absorptionskonstanten K werden nach der Formel $I' = I \cdot 10^{-k \cdot d}$ berechnet, wobei d — die Schichtendicke in Zentimetern bedeutet.

Die Gleichheit der Schwärzung bei 2 mm Schichtendicke und bei einer Expositionsdauer von $90''$ für die Lösung und von $5''$ für das Lösungsmittel entspricht also dem Werte von $K = \frac{0.9}{0.2} \cdot \log \frac{90}{5} = 5.65$. Bei der Schichtendicke von 100 mm und einer Expositionsdauer $t' = 10''$ und $t = 5''$ ist

$$K = \frac{0.9}{10} \log \frac{10}{5} = 0.027.$$

Man bestimmt also auf ein und derselben Platte eine ganze Reihe von Absorptionskonstanten, deren Werte zwischen 5.65 und 0.027 liegen. Zur Berechnung der molekularen Absorptionskonstanten ϵ wird die Formel $I' = I \cdot 10^{-\epsilon \cdot m \cdot d}$ benutzt, in der m die Konzentration in Mol.-Gr. pro Liter bedeutet.

Die von uns untersuchten wäßrigen Lösungen enthielten alle $\frac{1}{20}$ Mol.-Gr. pro Liter. Die alkoholischen Lösungen aber wurden in zwei verschiedenen Konzentrationen verwendet, nämlich $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{2}$ Mol.-Gr. pro Liter, weil die Absorption des reinen, absoluten Alkohols für kürzere Wellenlängen bei Schichten über 25 mm Dicke schon wahrnehmbar ist. Bei den alkoholischen Lösungen werden also im obigen Schema statt 50 mm und 100 mm Schichtendicke einer $\frac{1}{20}$ Mol.-Gr.-Lösung nur 5 mm und 10 mm Schichtendicken einer $\frac{1}{2}$ Mol.-Gr.-Lösung benutzt.

In den folgenden zwei Tabellen sind für die in Ångström-Einheiten ausgedrückten Wellenlängen die Werte der molekularen Absorptionskonstanten ϵ der Säuren und ihrer Ester zusammengestellt.

Tabelle I.
Absorption der Säuren und Ester in wäßriger Lösung.

	2144	2195	2265	2288	2307	2329	2338	2348	2366	2375	2389	2405	2424	2440	2460	2470	2510	2573	2594
Ameisensäure	48.4	35	19.4	15.1	10.8	8.7	7.8	6.8	4.9	4.0	3.25	2.8	1.73	1.4	0.95	0.69	—	—	—
Ameisensaures Methyl	—	—	44.4	27	16.2	10.8	8.0	6.8	5.6	4.2	3.2	2.16	1.4	1.08	0.54	—	—	—	—
» Athyl	—	—	—	16.2	10.8	—	—	7.8	5.6	—	3.2	2.5	1.6	1.4	0.7	—	—	—	—
» Propyl	—	—	49.2	35	19.4	14	10.4	8.8	7.8	4.8	3.6	2.6	1.62	1.4	0.7	—	—	—	—
Essigsäure	—	—	27	9.3	—	4.8	3.2	2.8	2.16	1.62	1.4	0.95	0.54	—	—	—	—	—	—
Essigsäures Methyl	—	—	—	9.3	5.6	<4.2	3.0	2.3	1.62	1.17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
» Athyl	—	—	27	—	7.8	5.6	—	3.2	2.6	2.0	1.8	1.4	1.2	0.9	0.54	—	—	—	—
» Propyl	—	—	27	10.8	7.8	5.6	—	3.2	2.6	1.9	1.6	1.2	0.9	0.54	—	—	—	—	—
» Butyl	—	—	27	14	10.8	5.6	—	3.3	2.6	1.6	1.4	1.08	—	—	—	—	—	—	—
Propionsäure	—	—	31	14	10.8	7.8	4.2	3.8	3.4	2.8	2.4	1.62	1.2	0.8	0.54	—	—	—	—
Propionsäures Methyl	—	—	35	14.4	—	6.7	3.2	3.0	2.5	1.6	1.4	0.97	0.54	—	—	—	—	—	—
» Athyl	—	—	40.4	16.2	—	9.3	5.9	4.7	4.0	3.2	2.8	2.3	1.7	1.08	0.7	0.54	—	—	—
n.-Buttersäure	—	—	42	27	—	14	9.5	7.8	6.9	5.6	4.7	3.2	2.8	1.8	1.5	1.2	1.17	—	—
Buttersäures Methyl	—	—	—	70	48.4	35	25.4	21.7	16.8	12.7	10.8	7.8	6.5	4.9	4.0	3.2	2.8	1.72	0.8
» Athyl	—	—	—	70	54	39	28	24.5	19.9	14.6	12.5	10.4	8.4	6.4	5.3	4.3	3.78	2.05	1.08
n.-Valeriansäure	48.4	35	19.4	13.05	7.8	6.2	5.6	4.6	3.4	3.0	2.4	1.97	1.68	1.4	1.08	0.54	—	—	—
Valeriansäures Methyl	—	—	67.5	35	—	19.5	15.6	14	11.4	9.1	6.9	6.5	4.6	3.9	2.7	2.43	1.35	—	—

Bei näherer Betrachtung der ε -Werte in den obigen zwei Tabellen sieht man leicht, daß die Absorption aller von uns untersuchten Säuren und Ester etwa bei $\lambda = 2600$ anfängt und bei kürzer werdenden Wellenlängen bis $\lambda = 2144$ stetig zunimmt. Wir haben hier eine sogenannte kontinuierliche Absorption ohne Absorptionsstreifen. Es ist jedoch sicher, daß die beobachtete Absorption nur den Anfang der Absorptionsbanden repräsentiert, deren Maximum im Ultraviolett irgendwo bei $\lambda < 2144$ liegt; das resultiert besonders aus den Untersuchungen von Lenard und Ramsauer¹⁾, die gezeigt haben, daß z. B. der Quarz, der eine kontinuierliche Absorption im äußersten Ultraviolett besitzt, für noch kürzere Wellenlängen wieder durchsichtig ist. Wenn man also die kontinuierliche Absorption der Säuren und ihrer Ester nur als einen Spezialfall der Bandenabsorption auffaßt, so fragt es sich, wie sich die Absorptionsbanden dieser Körper mit der Konstitution verändern. Da wir das ganze Absorptionsspektrum nicht aufnehmen können, so ist man genötigt, aus dem Verlauf der gefundenen Absorptionskurven auf die Lage und Höhe der Absorptionsbanden Schlüsse zu ziehen.

Wenn man die Absorptionsbanden zweier Körper mit einander vergleicht, so kann man mehrere Fälle unterscheiden: 1. die Lage des Absorptionsmaximums kann für diese Körper dieselbe, aber die Höhe oder die Breite des Bandes verschieden sein, dann sind die Absorptionskurven unter einander nicht parallel; 2. die Lage des Absorptionsmaximums ist für zwei Körper verschieden, aber die Höhe und die Form der Banden sind ähnlich, dann sind die beiden Absorptionskurven gegen einander parallel verschoben; 3. es kann auch ein komplizierterer Fall vorkommen, bei dem sowohl die Lage des Maximums wie auch die Höhe und die Breite der Banden verschieden sind dann sind die Kurven gewiß nicht parallel.

Zum Vergleich der Absorptionskurven mit einander ist es zweckmäßig, die Frequenzen als Abszissen zu nehmen, da alle Gesetze über die Linienserien und die Bandenspektren sich immer auf Frequenzen beziehen. Als Ordinaten kann man von Fall zu Fall die Werte von ε selbst oder diejenigen von $\log \varepsilon$ nehmen. Dementsprechend geben wir in den folgenden vier Figuren an: 1. die Absorptionskurven der Säuren in wäßriger Lösung mit ε als Ordinate; 2. dieselben Kurven in alkoholischer Lösung; 3. die Absorptionskurven der Säuren in wäßriger Lösung mit $\log \varepsilon$ als Ordinate; und 4. dieselben Kurven in alkoholischer Lösung.

¹⁾ Sitzungsberichte d. Heidelberger Akademie d. Wissenschaften, mathem.-naturw. Kl., 31. Abh. 1910.

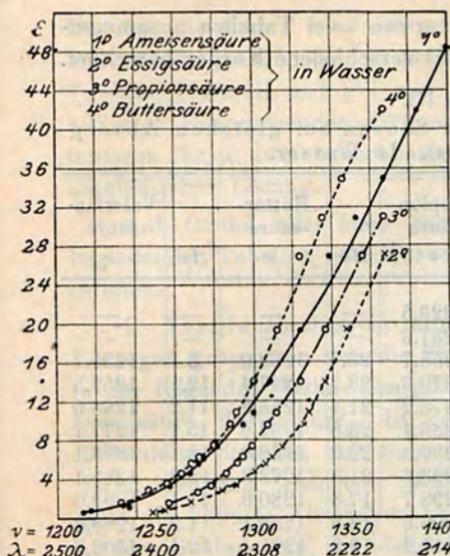


Fig. 1.

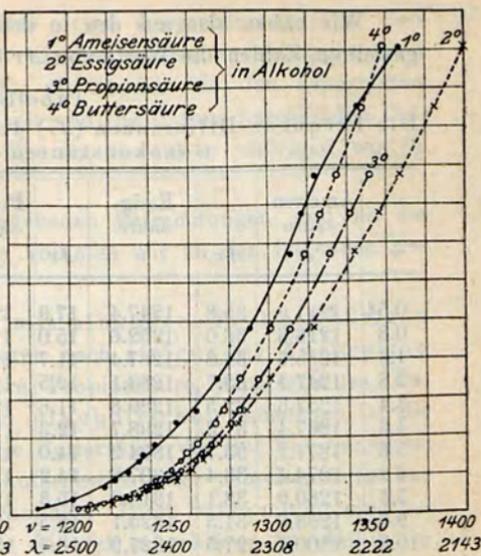


Fig. 2.

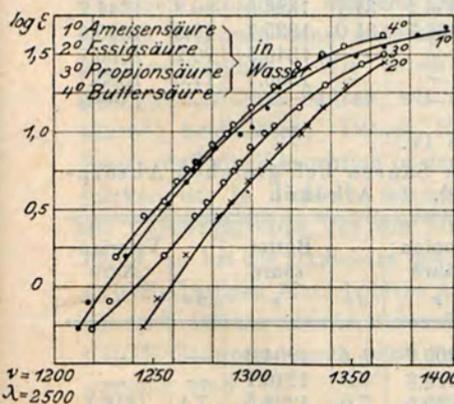


Fig. 3.

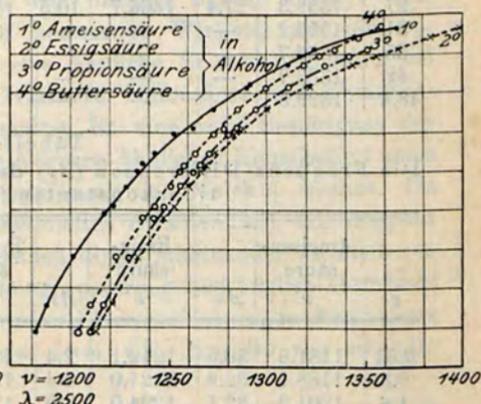


Fig. 4.

Um zu entscheiden, ob zwei Absorptionskurven ganz verschieden von einander oder nur gegen einander verschoben sind, muß man die Frequenzen ν_1 und ν_2 aufsuchen, welche denselben Absorptionskonstanten entsprechen, und die Differenzen $\Delta \nu = \nu_1 - \nu_2$ berechnen. Bei parallelem Verlauf der Absorptionskurven bleibt diese Differenz konstant; falls die gegen Rot verschobene Kurve eine kleinere Höhe als die andere hat, muß diese Differenz für steigende Werte von ϵ allmählich abnehmen; endlich, wenn die gegen Rot verschobene Kurve ein höheres Maximum als die andere besitzt, so werden die Werte von $\Delta \nu$ mit zunehmendem ϵ steigen.

Wir haben also aus den in den ersten zwei Tabellen zusammengestellten Zahlen die Werte von $\Delta\nu$ für verschiedene Körper berechnet.

Tabelle III.

Die Frequenz-Differenzen ($\Delta\nu$) der Säuren bei gleichen Absorptionskonstanten (ϵ). In Wasser.

ϵ	Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		Buttersäure		Valeriansäure	
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
0.54	1211.6	35.8	1247.4	17.9	1229.5	—	—	—	—	—
0.8	1216.6	36.0	1252.6	15.0	1237.6	—	—	—	—	—
1.6	1235.6	31.8	1267.4	11.7	1255.7	23.7	1232.0	3.1	1235.1	—
2.8	1247.4	35.7	1283.1	12.5	1270.6	23.2	1247.4	12.1	1259.5	—
3.4	1257.3	32.5	1289.8	11.6	1278.2	21.4	1256.8	11.2	1268.0	—
4.6	1267.4	31.3	1298.7	12.3	1286.4	23.8	1262.6	15.1	1277.7	—
5.6	1271.2	33.7	1304.9	14.0	1290.9	22.9	1268.0	15.1	1283.1	—
6.2	1274.4	33.4	1307.8	14.2	1293.6	21.3	1272.3	15.8	1288.1	—
7.4	1280.9	33.1	1314.0	15.3	1298.7	17.8	1280.9	11.1	1292.0	—
9.6	1293.6	31.5	1325.1	18.5	1306.6	18.5	1288.1	11.2	1299.3	—
10.8	1300.4	27.5	1327.9	16.7	1311.2	19.8	1291.4	12.4	1303.8	—
14	1308.3	27.4	1335.7	11.2	1324.5	24.1	1300.4	13.1	1313.5	—
19.4	1324.5	23.8	1348.3	10.8	1337.5	25.2	1312.3	12.2	1324.5	—
27	1339.3	27.4	1366.7	10.5	1356.2	31.7	1324.5	20.2	1344.7	—
31	1353.2	—	—	—	1366.7	31.0	1335.7	19.9	1355.6	—
35	1366.7	—	—	—	—	—	1346.5	20.2	1366.7	—
42	1383.7	—	—	—	—	—	1366.7	17.0	1383.7	—
48.4	1399.3	—	—	—	—	—	—	—	1399.3	—

Tabelle IV.

Die Frequenz-Differenzen ($\Delta\nu$) der Säuren bei gleichen Absorptionskonstanten (ϵ). In Alkohol.

ϵ	Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		Buttersäure		Valeriansäure	
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
0.54	1181.6	30.5	1212.1	2.4	1209.7	5.4	1204.3	—	—	—
0.8	1188.1	32.9	1221.0	4.4	1216.6	6.5	1210.1	—	—	—
1.6	1201.9	32.1	1234.0	3.5	1230.5	7.0	1223.5	7.4	1216.1	—
2.8	1217.5	29.9	1247.4	5.7	1241.7	4.1	1237.6	4.0	1233.6	—
3.4	1222.0	30.6	1252.6	5.2	1247.4	4.1	1243.3	3.6	1239.7	—
4.6	1229.5	31.0	1260.5	4.8	1255.7	4.7	1251.0	2.0	1249.0	—
5.6	1234.0	31.8	1265.8	2.6	1263.2	7.5	1255.7	2.6	1253.1	—
6.2	1236.6	32.4	1269.0	3.2	1265.8	7.4	1258.4	2.7	1255.7	—
7.4	1242.7	31.7	1274.4	3.2	1271.2	7.0	1264.2	2.6	1261.6	—
9.6	1253.1	31.1	1284.2	3.3	1280.9	8.1	1272.8	4.8	1268.0	—
10.8	1263.2	24.9	1288.1	2.7	1285.4	7.7	1277.7	6.5	1271.2	—
14	1273.9	26.5	1300.4	5.1	1295.3	9.9	1285.4	6.1	1279.3	—
19.4	1290.3	31.9	1322.2	11.0	1311.2	10.8	1300.4	7.9	1292.5	—
27	1311.2	32.9	1344.1	13.8	1330.3	11.0	1319.3	8.1	1311.2	—
31	1317.5	38.1	1355.6	13.9	1341.7	14.4	1327.3	9.8	1317.5	—
35	1323.9	42.8	1366.7	14.7	1352.0	16.9	1335.1	11.2	1323.9	—
42	1345.8	37.9	1383.7	—	—	—	1347.1	—	—	—
48.4	1366.7	32.6	1399.3	—	—	—	1358.7	—	—	—

Da aber die Ester, wie wir weiter unten besprechen werden, den Säuren sehr ähnlich sind, so geben wir hier in den vorstehenden zwei Tabellen (Tab. III und IV) nur für die Säuren die den angezeigten ϵ -Werten entsprechenden Frequenzen und die daraus berechneten Differenzen für je zwei benachbarte Säuren, sowohl in wäßriger, wie in alkoholischer Lösung.

Auf Grund aller oben angegebenen Betrachtungen und der sie begleitenden Tabellen und Kurven kommen wir zu den folgenden Resultaten.

I. Vergleich der Säuren mit einander. In den wäßrigen Lösungen gruppieren sich die Säuren nach steigender Absorption in der folgenden Reihe: Essigsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Valeriansäure, Buttersäure. In den alkoholischen Lösungen ist die Reihenfolge dieselbe, nur steht die Buttersäure vor der Valeriansäure. Es ist also mit kleinstem Molekulargewicht der Ameisensäure gar nicht die kleinste Absorption verbunden. Diese Säure nimmt eine besondere Stellung ein, die vielleicht dadurch zu erklären ist, daß in ihr die Wirkung der Carboxylgruppe viel stärker, weil unverhindert, zum Vorschein kommt, während in den übrigen Säuren Methyl- und andere Gruppen eine sozusagen hemmende Wirkung auf die Absorption ausüben. Wir haben eine ähnliche Erscheinung schon bei den zweibasischen Säuren, wie Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure¹⁾, beobachtet. Dieses Resultat ist eine neue Bestätigung der Regel, daß die Absorption in den Körpern ähnlicher Konstitution umso stärker ist, je dichtere Atomgruppierung das Molekül besitzt. Da die Carboxylgruppe für die ultravioletten Strahlen ein Chromophor bildet, so hat die Oxalsäure mit beiden direkt miteinander verbundenen COOH-Gruppen eine dichtere Atomgruppierung und folglich absorbiert sie auch stärker als die Malonsäure und Bernsteinsäure, in denen diese COOH-Gruppen durch eine bzw. zwei CH₂-Gruppen von einander getrennt sind.

Wenn man also die Säuren von dem Typus C_nH_{2n+1}.COOH (n verschieden von Null) miteinander vergleicht, so steigt die Absorption mit der Ordnung der Säure. Die für die Valeriansäure beobachtete Abweichung glauben wir, trotz der wiederholten Reinigung dieser Verbindung durch Destillation, den immer noch anhaftenden Verunreinigungen zuschreiben zu dürfen. Als Beweis mögen die für Valeriansäure verschiedener Provenienz gefundenen ϵ -Werte dienen. In beiden Fällen wurde immer eine Fraktion von 184—184° angewandt.

¹⁾ B. 45, 2822 [1912].

	2144	2195	2265	2288	2307	2329	2338	2348	2366	2375	2389	2405	2470	2578	2724
Valeriansäure (Poulenc)	48.4	35	19.4	13.05	7.8	6.2	5.6	4.6	3.4	3.0	2.4	1.97	0.54	—	—
Valeriansäure (Kahlbaum)	>113	>113	101.6	90.5	81	57.8	48.4	43.7	37.4	35	29.4	24.2	10.5	2.8	0.54

Da die Ester aller Säuren höhere Absorptionskonstanten besitzen als die freien Säuren, haben wir auch im Falle der Valeriansäure vorgezogen, diejenigen ϵ -Werte für sie zu wählen, die unter die entsprechenden ϵ -Werte für valeriansaures Methyl fallen.

Nun fragt es sich, wie verhalten sich die Absorptionskurven verschiedener Säuren gegen einander. Wie man aus den Tabellen III und IV ersehen kann, sind die denselben Absorptionskonstanten entsprechenden Differenzen der Frequenzen für wäßrige Lösungen verschiedener Säuren unter einander ziemlich gleich. Dies bedeutet, daß die Absorptionskurven im Gebiet zwischen 2600 und 2144 parallel laufen sollten, was die Fig. I und II uns auch bestätigen.

Die Vermehrung der CH_2 -Gruppen im Molekül bewirkt also hauptsächlich eine Verschiebung der Absorption gegen Rot. In wäßrigen Lösungen befindet man sich noch weit von der Lage des Maximums der Absorption; dies kann man leicht aus den in Fig. III dargestellten Kurven ersehen, in denen die $\log \epsilon$ als Ordinaten gewählt sind. Diese Kurven sind im mittleren Teil fast genau gerade Linien und wir wissen aus der Untersuchung der Form der Absorptionskurven, daß eine Proportionalität der $\log \epsilon$ und der Frequenzen ν nur ziemlich weit vom Maximum stattfindet. Man kann also nicht entscheiden, ob die Höhe der Absorption im Maximum für die untersuchten Säuren verschieden oder gleich ist.

Für alkoholische Lösungen zeigt uns die Tabelle IV ein anderes Verhalten: wenn man von den kleineren zu den größeren ϵ -Werten fortschreitet, so bleiben die Werte von $\Delta \nu$ zunächst ziemlich konstant; wenn man sich aber dem äußersten Ultraviolett nähert, so nehmen die Werte von $\Delta \nu$ regelmäßig zu. Außerdem zeigt uns die Fig. IV, daß die Kurven ($\nu, \log \epsilon$) zunächst fast gerade Linien sind, dann biegen sie sich alle und wenden ihre Konkavität gegen die Abszissenachse. Wir sind also nicht mehr so weit vom Maximum der Absorption entfernt und wir können daraus schließen, daß die Höhe der Absorption im Maximum für die Essigsäure am kleinsten ist, und dieser folgen der Reihe nach Propionsäure, Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure. Schematisch können also die Absorptionskurven

der fünf untersuchten Säuren durch folgende Figur V repräsentiert werden.

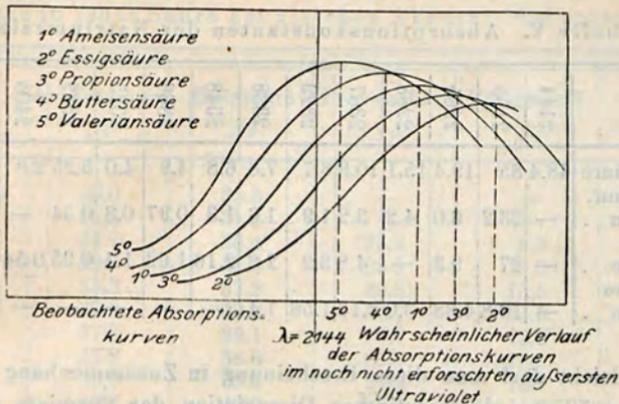


Fig. 5.

Die Zunahme der CH_2 -Gruppen im Molekül der Säuren bewirkt also erstens: eine Verschiebung des Absorptionsbandes gegen Rot und zweitens: eine Steigerung der Höhe der Absorption im Maximum.

II. Vergleich der Säuren mit den Estern. Die Tabellen I und II zeigen deutlich, daß die Absorption verschiedener Ester ein und derselben Säure sehr wenig von der Absorption der Säure selbst abweicht; in gewissen Fällen, wie z. B. für Essigsäure und ihre Ester liegen die Absorptionskurven fast genau über einander. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Absorption etwas steigt, wenn der Wasserstoff des Carboxyls durch immer längere normale Ketten der alkoholischen Radikale (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7^1), C_4H_9), ersetzt wird.

Wenn man also die den gleichen Alkyl enthaltenden Ester verschiedener Säuren mit einander vergleicht, so findet man dieselben Differenzen, wie bei den entsprechenden Säuren selbst.

III. Die Absorption der Natriumsalze. Aus den in der folgenden Tabelle V zusammengestellten molekularen Absorptionskonstanten kann man sofort ersehen, daß die ganz chemisch reinen Na-

¹⁾ Bezüglich der Buttersäureester, des valeriansauren Methyls und des ameisensauren Äthyls müssen wir bemerken, daß die von uns benutzten Körper wahrscheinlich noch nicht vollständig chemisch rein waren, obgleich ihre Siedepunkte mit den in der Literatur angegebenen übereinstimmen.

triumsalze der Ameisensäure und der Essigsäure viel weniger ultraviolette Strahlen absorbieren, als die Säuren selbst.

Tabelle V. Absorptionskonstanten der Natriumsalze.

	2144	2195	2265	2288	2307	2329	2338	2348	2366	2375	2389	2405	2424	2440
Ameisensäure	48.4	35	19.4	15.1	10.8	8.7	7.8	6.8	4.9	4.0	3.25	2.8	1.73	1.4
Ameisensäur. Natrium .	—	23.2	6.0	4.2	3.2	1.9	1.6	1.3	0.97	0.8	0.54	—	—	—
Essigsäure .	—	27	9.3	—	4.8	3.2	2.8	2.16	1.62	1.4	0.95	0.54	—	—
Essigsäures Natrium .	—	10.8	4.38	3.0	2.16	1.56	1.4	—	—	—	—	—	—	—

Vielleicht darf man diese Erscheinung in Zusammenhang bringen mit viel größerer elektrolytischer Dissoziation der Formiate und der Acetate im Vergleich mit den freien Säuren. Dieses Resultat steht im Widerspruch mit der gewöhnlich angenommenen Anschauung, daß die Absorption der Alkalisalze sich sehr wenig von derjenigen der freien Säure unterscheidet¹⁾. Wir müssen aber bemerken, daß diese Behauptung sich wohl nur auf die Absorption im sichtbaren Spektrum bezieht.

IV. Einfluß des Lösungsmittels. Beim Vergleich der Tabellen I und II und der Kurven in Fig. I und III einerseits und Fig. II und IV andererseits sieht man leicht, daß die alkoholischen Lösungen stärker absorbieren, als die wäßrigen.

Um deutlicher den Einfluß des Lösungsmittels zu präzisieren, geben wir noch die folgende Tabelle VI an, in der die Differenzen der Frequenzen zwischen wäßriger und alkoholischer Lösung jeder Säure für dieselben Werte von Absorptionskonstanten zusammengestellt sind.

Da die Werte von $\Delta\nu$, nach dieser Tabelle, sehr wenig für eine und dieselbe Säure variieren, so folgt daraus, daß die Absorptionskurven in Alkohol fast genau parallel gegen Rot verschoben sind. Da der Brechungsindex des Alkohols größer als derjenige des Wassers ist, so hat man in dieser Verschiebung der Absorption eine Bestätigung der Regel von Kundt.

¹⁾ A. Hantzsch, Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution. Z. El. Ch. 1912, 472.

Tabelle VI.

Die Frequenz-Differenzen zwischen wäßriger und alkoholischer Lösung jeder Säure bei gleichen Absorptionskonstanten.

ϵ	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Valeriansäure
	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$
0.54	30.0	35.3	—	—	37.7
0.8	28.5	31.6	—	—	27.0
1.6	34.7	33.4	25.2	8.5	19.0
2.8	29.9	35.7	28.9	9.8	25.9
3.4	35.3	37.2	30.8	13.5	28.3
4.6	37.9	38.2	30.7	11.6	28.7
5.6	37.2	39.1	27.7	12.3	30.0
6.2	37.8	38.8	27.8	13.9	32.4
7.4	38.2	39.6	27.5	16.7	30.4
9.6	40.5	40.9	25.7	15.3	31.3
10.8	37.2	39.8	25.8	13.7	32.6
14	34.4	35.3	29.2	15.0	34.2
19.4	34.2	26.1	26.5	11.9	32.0
27	28.1	22.6	25.9	5.2	33.5
31	35.7	—	25.0	8.4	38.1
35	42.8	—	—	11.4	42.8
42	37.9	—	—	19.6	—
48.4	32.6	—	—	—	—

V. Vergleich der isomeren Säuren und Ester.

Wir haben die unter den untersuchten Säuren und Estern vorkommenden Isomeren in folgende sechs Gruppen verteilt:

I. Essigsäure $\text{CH}_3\text{.COOH}$ und ameisen-saures Methyl HCOO.CH_3 .

II. Propionsäure $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.COOH}$ und ameisen-saures Äthyl $\text{HCOO.CH}_2\text{.CH}_3$.

III. *n*-Buttersäure $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COOH}$ und ameisen-saures Propyl $\text{HCOO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_3$.

IV. Essigsäures Äthyl $\text{CH}_3\text{.COO.CH}_2\text{.CH}_3$ und propionsäures Methyl $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.COO.CH}_3$.

V. Essigsäures Propyl $\text{CH}_3\text{.COO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_3$, propionsäures Äthyl $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.COO.CH}_2\text{.CH}_3$ und *n*-buttersäures Methyl $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COO.CH}_3$.

VI. Essigsäures Butyl $\text{CH}_3\text{.COO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_3$, *n*-buttersäures Äthyl $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COO.CH}_2\text{.CH}_3$ und valeriansäures Methyl $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COO.CH}_3$.

Aus den Zahlen der vorigen Tabellen sehen wir, daß die Absorption für diese Isomeren ganz verschieden ist.

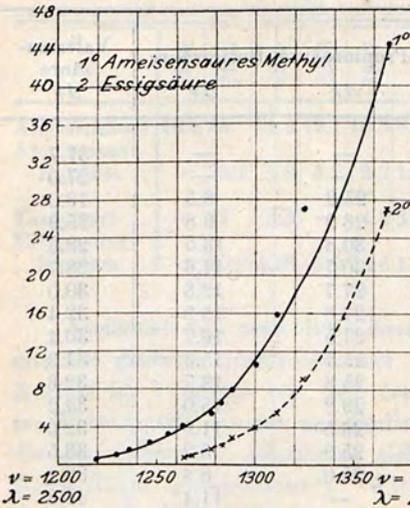


Fig. 6.

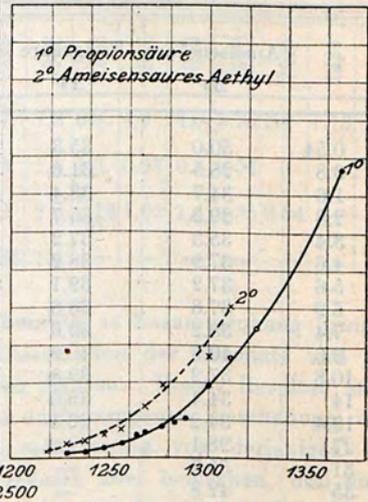


Fig. 7.

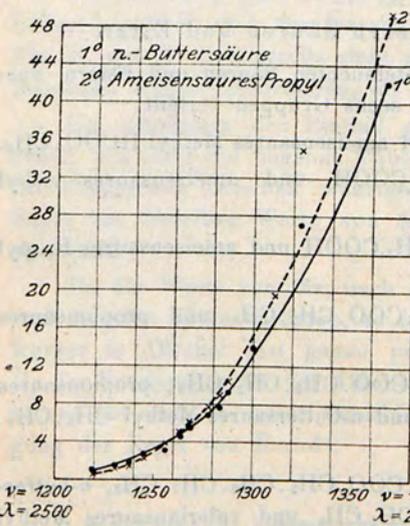


Fig. 8.

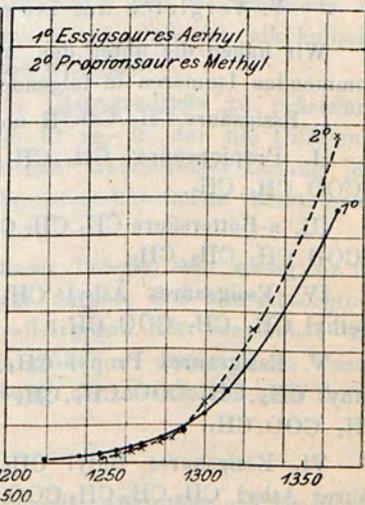


Fig. 9.

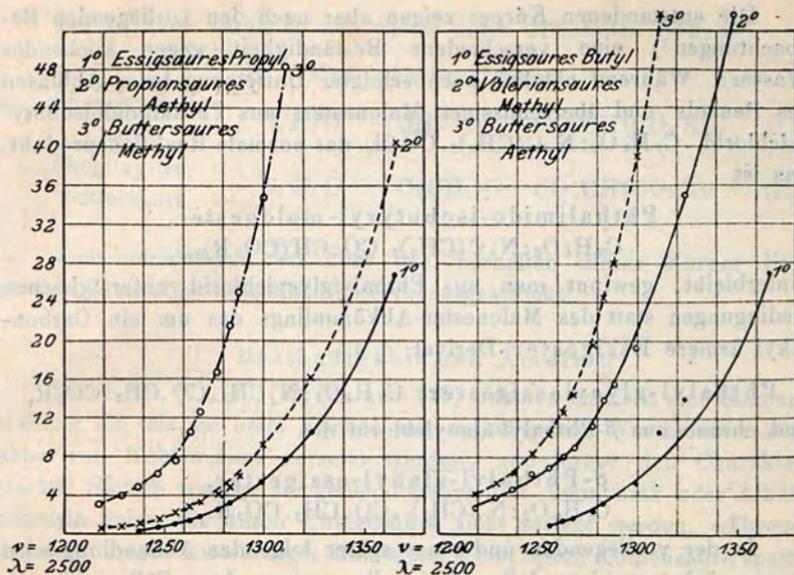


Fig. 10.

Fig. 11.

Die hier dargestellten sechs Gruppen der Kurven versinnbildlichen noch deutlicher den Einfluß, den die Konstitution der Moleküle auf die Absorption ausübt.

Wir können also den allgemeinen Schluß ziehen, daß in einem Körper von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}.COO.R$ ($R = H$ oder C_pH_{2p+1}) die Absorption sehr wenig von R abhängt, aber durch den übrigbleibenden Rest bestimmt und sehr stark durch die Größe von n beeinflusst wird.

Paris, Physiologisches Universitätslaboratorium (Sorbonne).

160. S. Gabriel: Einwirkung von Acylamino-säurechloriden auf Natrium-Malon- und -Cyan-essigester. I.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 17. März 1913; vorgetragen i. d. Sitzung v. 14. April 1913 vom Verf.)

Bringt man Phthalyl-glycylchlorid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.COCl$, resp. seine Homologen $C_8H_4O_2:N.CXY.COCl$ (X resp. $Y = H$ oder Alkyl) mit Natrium-malonester in benzolischer Aufschlammung zusammen, so sind in erster Linie substituierte Malonester zu erwarten.