

- I. 105—125° bei 18 mm Druck, Hauptanteil hellgelbes Öl,  
 II. 125—150° desgl. wird fest.

Die Fraktion I siedet bei nochmaligem Destillieren unter 16 mm Druck bei 90—110° und charakterisiert sich als Dialdehyd, indem sie schon in der Kälte Fehlingsche Lösung reduziert. Die Fraktion II enthält wahrscheinlich die Aldehydosäure, da sie noch in der Wärme reduziert. Beide Verbindungen sollen einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden.

### 342. Jan Bielecki und Victor Henri: Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch gesättigte und ungesättigte Säuren der Fettsreihe. III.

(Eingegangen am 16. Juli 1913.)

Wir haben in der vorigen Abhandlung über die Absorption ultravioletter Strahlen durch gesättigte einbasische Fettsäuren und deren Ester<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß für einen Körper von der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n+1}COO.R$  ( $R = H$  oder  $C_pH_{2p+1}$ ) die Absorption hauptsächlich von der Atomgruppierung  $C_nH_{2n+1}.COO.$  abhängt und nur wenig durch  $R$  beeinflusst wird. Das Carboxyl erscheint also als eine starke, chromophore Gruppe für ultraviolette Strahlen.

Es stellen sich nun einige weitere Fragen, die wir jetzt beantworten möchten: Wie verhält sich die Absorption, wenn mehrere Carboxyle in derselben Molekel vorhanden sind? Was für einen Einfluß auf die Absorption hat eine außerhalb des Carboxyls in der Molekel vorhandene Hydroxylgruppe? Die Antwort darauf ist durch den Vergleich der Säuren mit den ihnen entsprechenden Oxysäuren zu erhalten.

Da wir im Carboxyl eine doppelte Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoff-Atom haben, so ist es interessant zu untersuchen, wie sich die Absorption der Säuren verhält, wenn eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen vorliegt. Dabei hat man den Einfluß der Lage dieser doppelten Kohlenstoffbindung in Bezug auf die Carboxylgruppe zu berücksichtigen.

Endlich haben wir auch einige Fälle untersuchen können, wo eine dreifache Kohlenstoffbindung ( $C:C:C$ ) vorhanden ist. Die betreffenden Körper wurden uns freundlichst von Prof. Moureu zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Die Methode der quantitativen Bestimmung der Absorption ist dieselbe geblieben, wie wir schon früher ausführlich<sup>2)</sup> beschrieben

<sup>1)</sup> B. 46, 1304—1319 [1913].

<sup>2)</sup> B. 46, 1306 [1913].

haben. Die Berechnung der molekularen Absorptionskonstanten  $\epsilon$  ist nach der Formel  $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$  ausgeführt worden, wo  $c$  die molare Konzentration und  $d$  die Schichtdicke in Zentimetern bedeuten.

# I. Vergleich der ein-, zwei- und dreibasischen gesättigten Säuren.

Die zu unserer Untersuchung gelangten Körper wurden meistens von Kahlbaum (Berlin) oder von Poulenc (Paris) bezogen und immer durch ein- oder mehrmalige Destillation bzw. Krystallisation gereinigt. Wir geben die Siedepunkte bzw. die Schmelzpunkte der von uns angewandten Fraktionen an; in Klammern stehen die in der Literatur gefundenen Werte.

In der Tabelle I sind für die in Ångström-Einheiten ausgedrückten Wellenlängen die Werte der molekularen Absorptionskonstanten  $\epsilon$  in Wasser oder in Alkohol der folgenden Repräsentanten der drei Gruppen von Säuren zusammengestellt:

A. Einbasische Säuren: Essigsäure, Sdp. 118° (118.1°).

B. Zweibasische Säuren: Oxalsäure, Subl. über 150°; Malonsäure, Schmp. 132° (132°); Bernsteinsäure, Schmp. 189–190° (185°).

C. Dreibasische Säuren: Tricarballysäure, Schmp. 167–168° (166°).

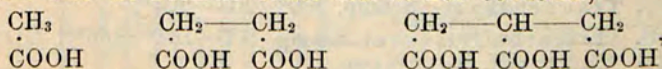
Tabelle I.

Absorption der ein-, zwei- und dreibasischen gesättigten Säuren.

	2144	2195	2265	2307	2348	2405	2446	2510	2555	2652	2703	2749	2813	2858	2970
A. Essigsäure (in Alk.) . . .	48.4	35	20	14	7,8	2,8	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—
B. Oxalsäure (in Wasser) . .	—	630	240	128	89.5	81	61.6	57.5	54.5	36	23.4	16.5	10.8	6.3	2.4
Malonsäure (i. W.)	—	63	34.5	20	10.3	4.7	1.8	0.72	—	—	—	—	—	—	—
Bernsteinsäure (i. W.) . . . .	70	54	27	14	5.2	1.7	0.97	—	—	—	—	—	—	—	—
Bernsteinsäure (in Alk.) . . .	81	59	32	19.4	11.7	4.54	1.6	0.48	—	—	—	—	—	—	—
C. Tricarballysäure (i. Alk.) . . .	216	162	121	54	36.3	11.6	4.7	—	—	—	—	—	—	—	—

In der Fig. I sind die Absorptionskurven der Essigsäure, der Bernsteinsäure und der Tricarballysäure in alkoholischer Lösung dargestellt.

Wenn man die Formeln dieser drei Säuren betrachtet,



so könnte man die Bernsteinsäure als doppelte und die Tricarballysäure als dreifache Essigsäure auffassen. Wie man aber aus der



Fig. 1.

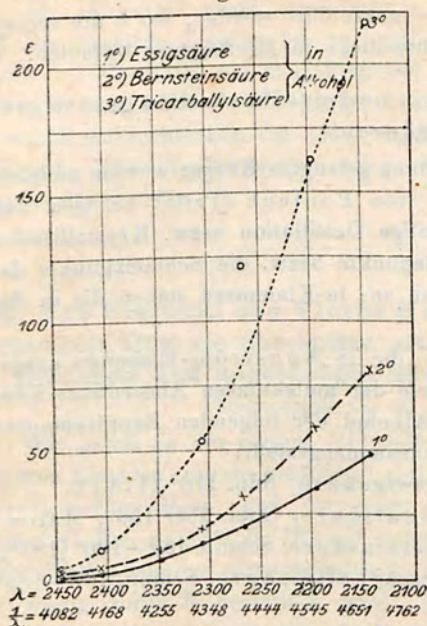


Tabelle I und der Fig. I sehen kann, bewirkt die Carboxylgruppe als Chromophor eine Exaltation der Absorption, die um so stärker ist, je mehr dieser Gruppen in der Molekel enthalten sind. Diese Exaltation ist nicht proportional der Zahl der chromophoren Gruppen, sondern sie wächst viel schneller als diese. Die Absorption erscheint somit nicht als eine additive Eigenschaft, und man kann der Carboxylgruppe nicht als solcher einen bestimmten Koeffizienten zuschreiben, wie es z. B. bei den Refraktionsmessungen oder bei der magnetischen Suszeptibilität möglich ist.

Wir haben schon eine ähnliche Erscheinung für andre Gruppen von Körpern beobachtet, wie z. B. bei Alkoholen, wo die  $\text{CH}_2$ -Gruppe als Chromophor gilt und bei Aminen, worauf wir nächstens eingehen werden.

Welchen Einfluß auf die Absorption die größere oder kleinere Entfernung der Carboxylgruppen von einander ausübt, haben wir schon früher betont<sup>1)</sup>.

## II. Vergleich gesättigter Säuren mit den entsprechenden Oxy Säuren.

Die von uns untersuchten ein-, zwei- und dreibasischen Oxy-säuren und die ihnen entsprechenden Muttersäuren bilden drei folgende Gruppen:

A. Propionsäure, Äthyliden-milchsäure ( $\alpha$ -Oxy-propionsäure), spez. Gew. 1.21.

B. Bernsteinsäure, Schmp. 189—190° (185°); Äpfelsäure, Schmp. 100° (100°); *d*-Weinsäure (rechtsdrehend), Schmp. 135° (135°); Traubensäure, Schmp. 200° (203—204°).

C. Tricarballysäure, Schmp. 167—168° (166°); Citronensäure, Schmp. 153—154° (153°).

<sup>1)</sup> B. 45, 2822 [1912].

Tabelle II. Absorption der Oxy Säuren und der ihnen entsprechenden Muttersäuren.

	2144	2195	2265	2307	2348	2405	2446	2510	2555	2652	2703	2749	2813	2858	2970	3105
A. Propionsäure (i. W.)	—	31	14	7.8	3.4	1.2	0.48	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α-Oxy-propionsäure (i. W.)	—	—	28.8	19.4	12.6	3.25	1.51	0.76	0.7	0.55	0.5	0.44	0.36	0.305	0.18	0.11
B. Bernsteinsäure (i. W.)	70	54	27	14	5.2	1.7	0.97	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Äpfelsäure (i. W.)	350	194	97	81	54.5	17.6	12.8	9.2	7.9	5.01	4.17	2.89	—	—	—	—
d-Weinsäure (i. W.)	194	108	70	50.4	26.5	8.6	3.0	0.48	0.16	—	—	—	—	—	—	—
d-Weinsäure (i. Alk.)	—	—	—	108	54	22.3	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Traubensäure (i. W.)	—	—	97	60	9.09	3.64	0.65	0.09	0.07	—	—	—	—	—	—	—
C. Tricarbaldehydsäure (i. Alk.)	216	162	121	54	30.5	11.6	4.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Citronensäure (i. Alk.)	162	134	108	81	46.1	19.4	9.8	2.2	—	—	—	—	—	—	—	—
Citronensäure (i. W.)	280	166	70	47.5	31.7	14	5.38	0.97	0.28	—	—	—	—	—	—	—

Fig. 2.

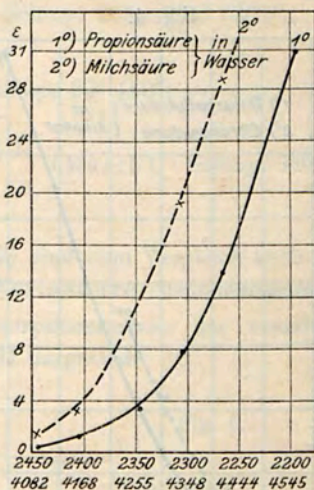
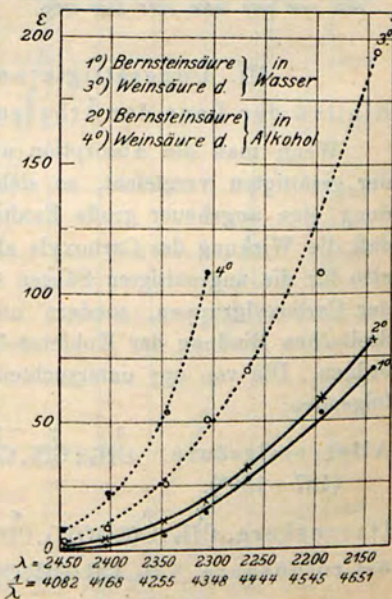


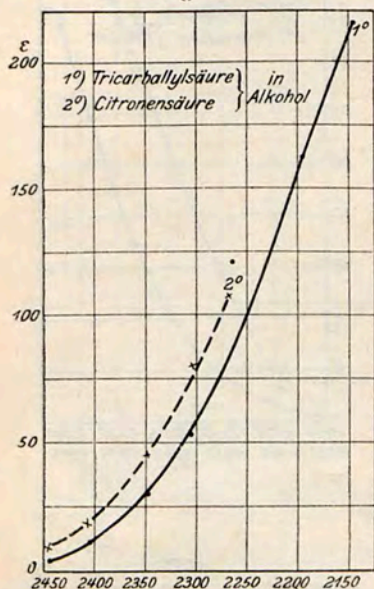
Fig. 3.





Die Absorptionskonstanten dieser Säuren sind in der Tabelle II zusammengestellt und die Absorptionskurven in den Fig. 2, 3 und 4 dargestellt.

Fig. 4.



Der Unterschied zwischen der Absorption der Oxysäuren und der ihnen entsprechenden Muttersäuren ist viel größer als die Absorption des Alkohols mit derselben Anzahl von C-Atomen. So sind die molekularen Absorptions-Konstanten z. B.

bei  $\lambda = 2307$   $\lambda = 2405$

Für Propion-säure . . .	$\epsilon = 7.8$	1.2
Für Äthylidenmilchsäure . .	$\epsilon = 19.4$	3.25
Für Propyl-alkohol . . .	$\epsilon = 0.08$	0.04

Es ist also der Einfluß der Hydroxylgruppe in den Oxysäuren bedeutend stärker als in den entsprechenden normalen Alkoholen. Dieselbe Erscheinung beobachten wir auch bei zweibasischen und dreibasischen Oxysäuren.

### III. Ungesättigte und gesättigte Säuren.

Einfluß der Lage der Äthylen-Bindung auf die Absorption.

Wenn man die Absorption ungesättigter Säuren mit derjenigen der gesättigten vergleicht, so sieht man leicht, daß die Äthylenbindung eine ungeheuer große Exaltation der Absorption hervorruft, so daß die Wirkung des Carboxyls als sehr gering erscheint. Man muß also für die ungesättigten Säuren die Absorption nicht nach der Zahl der Carboxylgruppen, sondern nach der Lage der doppelten bzw. dreifachen Bindung der Kohlenstoffatome in Bezug auf das Carboxyl ordnen. Die von uns untersuchten Säuren der Äthylenreihe sind die folgenden:

Allyl-essigsäure,  $\overset{\delta}{\text{CH}_2}:\overset{\gamma}{\text{CH}}.\overset{\beta}{\text{CH}_2}.\overset{\alpha}{\text{CH}_2}.\text{COOH}$ , Sdp. 185—186° (187—189°).

Itaconsäure,  $\text{CH}_2:\overset{\gamma}{\text{C}}(\text{COOH}).\overset{\beta}{\text{CH}}.\overset{\alpha}{\text{CH}_2}.\text{COOH}$ , Schmp. 168—170° (161°).

$\alpha$ -Crotonsäure,  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$ , Schmp. 72.5—73° (72°).

Fumarsäure,  $\begin{array}{c} \text{COOH}.\text{CH} \\ \text{CH}.\text{COOH} \end{array}$ , sublim. über 200°.

Maleinsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH.COOH} \\ \text{CH.COOH} \end{array}$ , Schmp. 130—132° (130°).

Mesaconsäure,  $\begin{array}{c} \text{COOH.C.CH}_3 \\ \text{CH.COOH} \end{array}$ , Schmp. 203—204° (202°).

Citraconsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{C.COOH} \\ \text{CH.COOH} \end{array}$ , Schmp. 90° (80°).

Aconitsäure,  $\begin{array}{c} \text{HOOC.CH:C.CH}_2.\text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$  (Merck). Schmp. 192—193° (191°).

In der folgenden Tabelle III (S. 2602) sind zum Vergleich auch die Werte der Absorptionskonstanten für Essigsäure zusammengestellt.

In den Fig. 5 und 6 sind die Absorptionskurven der verschiedenen ungesättigten Säuren (in Alkohol) dargestellt.

Fig. 5.

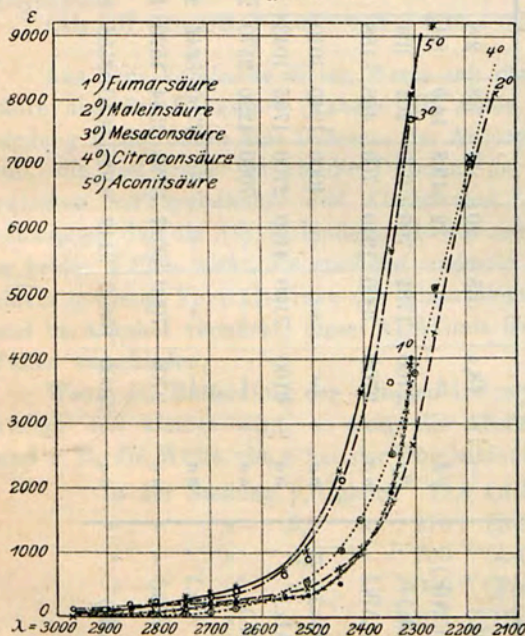


Fig. 6.

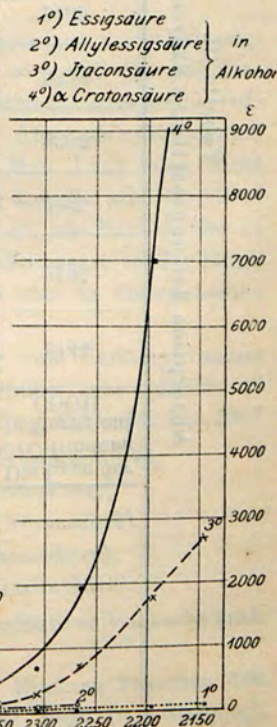




Tabelle III.  
Absorption der ungesättigten Säuren der Äthylen-Reihe.

	Die Lage der C:C-Bindung in Bezug auf COOH	2144	2195	2265	2307	2348	2405	2446	2510	2555	2652	2703	2749	2813	2858	2970	3105
Essigsäure (in Alk.) . .	—	48.4	35	20	14	7.8	2.8	1.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Allyl-essigsäure (i. Alk.) .	$\gamma\delta$	—	—	32	19.8	14.9	8.1	3.9	1.8	1.7	0.47	—	—	—	—	—	—
Itaconsäure (in Alk.) . .	$\beta\gamma$	2700	1781	700	270	201	104	92	74	61.7	35	—	—	—	—	—	—
$\alpha$ -Crotonsäure (in Alk.) .	$\alpha\beta$	9700	7000	1940	700	468	188	166	127	96	45.3	20.2	12.8	8.2	4.8	0.37	—
Fumarsäure (in Alk.) . .	$\alpha\alpha$	—	—	—	4000	1940	1010	541	371	304	241	216	194	155	125	58	18.4
Maleinsäure (in Alk.) . .	$\alpha\alpha$	8100	7100	4400	2700	1795	1043	738	480	370	248	194	153	120	90	36	—
» (in W.) . .	$\alpha\alpha$	—	—	—	7000	4220	2570	2084	1354	1065	525	400	258	194	142	59	—
Mesaconsäure (in Alk.) .	$\alpha\alpha$	—	—	—	—	7700	3646	2138	884	630	404	294	240	186	148	65.4	12.8
Citraconsäure (in Alk.) .	$\alpha\alpha$	9700	7000	5027	3793	2584	1520	1021	545	372	175	101	67.5	39.4	26.1	5.8	—
Aconitsäure (in Alk.) . .	$\alpha\alpha$	27000	10800	9112	8100	5640	3558	2276	1036	750	431	250	246	200	170	79	—

Die erhaltenen Resultate zeigen sehr deutlich, welch großen Einfluß die Entfernung der Äthylenbindung von dem Carboxyl auf die Absorption ausübt. Bei der Allyl-essigsäure, in der die doppelte Bindung am weitesten von der Carboxylgruppe — zwischen  $\gamma$ - und  $\delta$ -Kohlenstoffatom — liegt, ist die Absorption nur relativ wenig verschieden von derjenigen der Essigsäure.

Es ist interessant, hier zu bestimmen, wie sich die Absorption des Allylalkohols, Sdp. 95.8—96.2° (96.4—96.5°, 96.6°), zu derjenigen des normalen Propylalkohols, Sdp. 96.6—97.4° (97.4°), verhält. In der Tabelle IV sind die entsprechenden molekularen Absorptionskonstanten zusammengestellt.

Tabelle IV.  
Absorption des *n*-Propylalkohols und des Allylalkohols.

	2144	2195	2240	2307	2338	2405	2460
Propylalkohol norm. CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .OH	0.20	0.104	0.096	0.083	0.080	0.040	—
Allylalkohol CH <sub>2</sub> :CH.CH <sub>2</sub> .OH	1.08	0.62	0.45	0.245	0.21	0.16	0.13

Aus dem Vergleiche dieser Werte mit denjenigen der Allylessigsäure und der Essigsäure (Tabelle III) sehen wir, daß die Äthylenbindung in der Säure eine Differenz der Absorptionskonstanten hervorruft, die viel größer ist als die Differenz der Absorptionskonstanten zwischen *n*-Propylalkohol und Allylalkohol. Man kann also nicht behaupten, daß die Äthylenbindung als ein und dasselbe additive Glied in beiden Fällen wirkt, sie erscheint vielmehr als ein Faktor, der in einem gewissen Verhältnisse die Absorptionskonstante in der Säure und im Alkohol verstärkt; dieses Verhältniß ist aber in diesen beiden Fällen verschieden.

Wenn die Entfernung der Äthylenbindung vom Carboxyl immer kleiner und kleiner wird, so steigt die Absorption sehr schnell; so sind z. B. die Werte von  $\epsilon$  bei der Doppelbindung .C:C. für  $\lambda = 2307$

in der Stellung $\gamma, \delta$	gleich	19.8	(Allyl-essigsäure),
» » »	$\beta, \gamma$	» 270	(Itaconsäure),
» » »	$\alpha, \beta$	» 700	( $\alpha$ -Crotonsäure),
» » »	$\alpha, \alpha$	» 4000	(Fumarsäure),
» » »	$\alpha, \alpha$	» 3703	(Citraconsäure).

Zu demselben Schlusse sind auf Grund qualitativer Versuche auch Macbeth, Stewart und Wright<sup>1)</sup> gelangt.

Unter den Säuren, in denen die doppelte Bindung zwischen den dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatomen liegt ( $\alpha, \alpha$ -Stellung),

<sup>1)</sup> Soc. 101, 599 [1912].



haben wir zwei Fälle von Stereoisomeren, und zwar Fumarsäure und Maleinsäure einerseits und Mesaconsäure und Citraconsäure anderseits.

Die Maleinsäure in alkoholischer Lösung absorbiert im allgemeinen weniger als die Fumarsäure, ebenso die Citraconsäure weniger als die Mesaconsäure. In diesen beiden Fällen ist also die *cis*-Form in Alkohol weniger absorbierend als die *trans*-Form.

Die mit der Mesacon- und der Citraconsäure isomere Itaconsäure absorbiert viel weniger als die beiden ersten, was ein gutes Beispiel für den Einfluß der Lage der Doppelbindung bildet.

Wir finden also in zwei verschiedenen Fällen, daß geometrische Stereoisomere (Fumar- und Maleinsäure, Mesacon- und Citraconsäure) eine verschiedene Absorption im Ultraviolett aufweisen. Einen ähnlichen Unterschied beobachtet man auch bei den optischen Stereoisomeren, wie *d*-Weinsäure und Traubensäure (siehe Tabelle II).

Über dieselben Fälle der Stereoisomerie haben schon früher Magini<sup>1)</sup> und Stewart<sup>2)</sup> qualitative Untersuchungen angestellt.

Unter allen von uns untersuchten Säuren ist die Aconitsäure die am stärksten absorbierende; es ist dies die Folge einerseits der Äthylenbindung zwischen Kohlenstoffatomen, die beide in  $\alpha$ -Stellung in Bezug auf zwei Carboxyle liegen, und andererseits der Anwesenheit der drei Carboxylgruppen.

Um die durch die Äthylenbindung verursachte Exaltation der Absorption zu charakterisieren, ist es interessant, die entsprechenden gesättigten und ungesättigten Säuren mit einander zu vergleichen. In der Tabelle V sind drei solche Fälle gruppiert, wo die Werte von  $\epsilon$  für  $\lambda = 2307$  angegeben und die Verhältnisse der molekularen Absorptionskonstanten der ungesättigten ( $\epsilon_u$ ) zu derjenigen der gesättigten Säure ( $\epsilon_g$ ) berechnet worden sind, d. h.  $D = \frac{\epsilon_u}{\epsilon_g}$ .

Tabelle V.

Verhältnisse der Absorptions-Konstanten der ungesättigten zu denjenigen der entsprechenden gesättigten Säuren.

	für $\lambda = 2307$	$D = \frac{\epsilon_u}{\epsilon_g}$
I. Buttersäure normal, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . . .	19.4	} 36
$\alpha$ -Crotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \underset{\beta}{\text{CH}} : \underset{\alpha}{\text{CH}} \cdot \text{COOH}$ . . . . .	700	
II. Bernsteinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . . . .	19.4	} 140
Maleinsäure, $\text{COOH} \cdot \underset{\alpha}{\text{CH}} : \underset{\alpha}{\text{CH}} \cdot \text{COOH}$ . . . . .	2700	
III. Tricarballoylsäure, $\text{CH}_2(\text{COOH}) \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2(\text{COOH})$	54	} 150
Aconitsäure, $\text{CH}_2(\text{COOH}) \cdot \text{C}(\text{COOH}) : \text{CH}(\text{COOH})$	8100	

<sup>1)</sup> J. Ch. Phys. 3, 403 [1904].    <sup>2)</sup> Soc. 91, 199 u. 1537 [1907].

Die Exaltation der Absorption ist ungefähr vier- bis fünfmal größer, wenn die doppelte Bindung in der  $\alpha, \alpha$ -, als wenn sie in der  $\alpha, \beta$ -Stellung vorhanden ist. Beim Übergange von der Bernsteinsäure zur Maleinsäure steigt die Absorption fast in demselben Verhältnis wie beim Übergange von der Tricarbaldehydsäure zur Aconitsäure.

Man gelangt also zu dem Resultat, daß die Wirkung der Äthylenbindung auf die Absorptionskonstante  $\epsilon$  sich nicht als ein additives Glied, sondern als ein Produktfaktor äußert. Die molekulare Absorptionskonstante eines Körpers kann durch ein Produkt von mehreren Faktoren dargestellt werden, nach der Formel  $\epsilon = a \cdot b \cdot c \dots \alpha \cdot \beta \cdot \gamma \dots$ . Von diesen Faktoren entsprechen die ersten ( $a, b, c \dots$ ) den einzelnen chromophoren Gruppen; die zweiten ( $\alpha, \beta, \gamma \dots$ ) der gegenseitigen Entfernung der chromophoren Gruppen von einander, der Art und der Lage der ungesättigten Bindungen. Die ersten von diesen Faktoren nennen wir »Absorptionsfaktoren« und die zweiten »Exaltationsfaktoren«.

Dieses allgemeine Resultat unterscheidet vollständig die Bestimmungen der Absorption von denjenigen der Refraktion und der magnetischen Suszeptibilität.

Bei einer Mischung zweier Körper ist die Absorptionskonstante  $\epsilon$  gleich  $\epsilon_1 + \epsilon_2$ , dagegen bei der chemischen Verbindung zweier chromophoren Gruppen in derselben Molekel ist  $\epsilon = \alpha \cdot \beta$ ; es müßte also in diesem Falle nicht die Absorptionskonstante selbst, sondern deren Logarithmus als eine additive Funktion gelten. Dieses Resultat steht in nahem Zusammenhange mit der theoretischen Frage nach dem Mechanismus der Absorption und wird noch später diskutiert werden.

#### IV. Ungesättigte Säuren der Acetylen-Reihe.

Von den Körpern mit dreifacher Bindung haben wir die beiden folgenden Säurederivate in alkoholischer Lösung näher untersucht:

Propiolsaures Methyl,  $\text{CH}_3\text{C} \cdot \text{COOCH}_3$ , Sdp.  $101.5 - 102.0^\circ$  bei 757 mm.

Acetylen-dicarbonsauren Diäthylester,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Sdp.  $111.5 - 112.5^\circ$  bei 16 mm ( $120 - 121^\circ$  bei 20 mm).

Wie man aus der Tabelle VI sieht, ist der Exaltationsfaktor der Acetylenbindung etwas geringer als derjenige der Äthylenbindung.

Die Lage der dreifachen Bindung in Bezug auf die Carboxylgruppe hat auch hier eine ähnliche Bedeutung wie in den Äthylenverbindungen, denn die Exaltation bei dem propiolsauren Methyl mit der dreifachen Bindung in  $\alpha, \beta$ -Stellung ist viel geringer als für den



Tabelle VI. Absorption ungesättigter Säuren der Acetylenreihe.

Propolsaures Methyl . . . . .	2144	—	7000
Acetylen-dicarbonsaure Diäthylester . . . . .	2195	—	4040
	2265	32	2225
	2307	17.5	1080
	2338	16.0	745
	2405	13.6	396
	2446	12.8	350
	2510	10.3	238
	2555	8.5	187
	2652	5.6	116
	2703	3.6	65
	2749	1.94	51
	2813	1.1	40
	2858	0.53	32
	0267	—	14
	2018	—	5.6

acetylen-dicarbonsauren Diäthylester, wo dieselbe Bindung in der Stellung  $\alpha, \alpha$  liegt.

#### V. Einfluß des Lösungsmittels.

Da wir in unserer vorigen Abhandlung <sup>1)</sup> den Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption einbasischer Säuren und Ester ausführlicher besprochen hatten, wollen wir hier nur ganz kurz die betreffenden Resultate für mehrbasische Säuren erwähnen.

Von den vier von uns ebenso in wäßriger wie in alkoholischer Lösung untersuchten Säuren finden wir, daß die Bernsteinsäure, Weinsäure und Citronensäure in alkoholischer Lösung stärker absorbieren als in wäßriger Lösung (Tab. I u. II, Fig. 3). Ganz anders verhält sich die Maleinsäure. Wie man aus der Tabelle III ersehen kann, absorbiert die Maleinsäure in Wasser viel stärker als in Alkohol. Dieses merkwürdige Resultat ist vielleicht auf eine molekulare Veränderung (Polymerisation?) der Maleinsäure in Wasser zurückzuführen. Eine nähere Untersuchung dieser Frage wäre wünschenswert.

#### Zusammenfassung.

1. In gesättigten Säuren der Fettreihe bewirkt die Zunahme der Zahl der Carboxyle eine starke Exaltation der Absorption. Diese Exaltation wächst schneller als die Zahl der Carboxyle.

2. Gesättigte ein-, zwei- und drei-basische Säuren und die ihnen entsprechenden Oxy Säuren besitzen eine ähnliche Absorption. Die alkoholische OH-Gruppe der Oxy Säuren bewirkt nur eine geringe Exaltation der Absorption. Diese Exaltation ist allerdings viel größer als die Absorption der entsprechenden normalen Alkohole.

3. Ungesättigte Säuren der Äthylenreihe absorbieren viel stärker als die gesättigten Säuren. Die Exaltationswirkung der Äthylenbindung ist sehr stark von der Lage dieser Bindung abhängig. Sie wird um so größer, je näher die doppelte Bindung dem Carboxyle liegt.

<sup>1)</sup> B. 46, 1316 [1913].

4. Ungesättigte Säuren der Acetylenreihe haben eine größere Absorptionskonstante als die entsprechenden gesättigten Säuren. Die Lage der dreifachen Bindung beeinflusst sehr stark die Absorption. Die Exaltation ist desto größer, je näher diese Bindung dem Carboxyle liegt. Die Exaltationswirkung der Acetylenbindung ist geringer als diejenige der Äthylenbindung.

5. Stereoisomere Säuren, wie *d*-Weinsäure und Traubensäure, oder Fumar-säure und Maleinsäure, Mesaconsäure und Citraconsäure, bewirken eine verschiedene Absorption. Zwischen den geometrischen Stereoisomeren besitzt die *trans*-Form eine größere Absorption als die *cis*-Form.

6. Als allgemeines Resultat, welches aus allen von uns bis jetzt untersuchten Fällen hervorgeht, kann man folgendes Gesetz aufstellen: Bei der Absorption eines Körpers, in dessen Molekel mehrere chromophore Gruppen vorhanden sind, ist der Wert der Absorptionskonstante gleich dem **Produkte** mehrerer Faktoren,  $\varepsilon = a.b.c \dots \alpha.\beta.\gamma \dots$ . Die ersten entsprechen je einem Chromophor, es sind die »**Absorptionsfaktoren**«; die zweiten entsprechen der verschiedenen Stellung dieser Chromophoren in der Molekel, der Art und der Lage der ungesättigten Bindungen, es sind die »**Exaltationsfaktoren**«. Diese Absorptions- und Exaltationsfaktoren haben für die verschiedenen Wellenlängen nicht denselben Wert, sie erscheinen als komplizierte Funktionen der Frequenz.

Die Aufgabe der weiteren Untersuchungen über die Absorption wird also darin bestehen, die Größe der Absorptions- und Exaltationsfaktoren zu bestimmen und die Beziehungen zur Frequenz aufzufinden.

Paris, Sorbonne, Juli 1913.

### 343. O. Piloty und H. Will: Über die Kondensation von Oxalester mit Acetylpyrrolen.

(Eingegangen am 4. August 1913.)

Die *C*-Acetylpyrrole reagieren mit Oxalester derart, daß unter Alkoholaustritt sich ein Molekül Pyrrolderivat mit einem Molekül Oxalester vereinigt. Die hierbei entstehenden Produkte besitzen solch merkwürdige Eigenschaften, daß an und für sich ihr Studium reizvoll erscheint.

Betreffs ihrer Nomenklatur erscheint es uns zweckmäßig, die *C*-Acetylpyrrole mit dem rationellen Namen Pyrrol-äthanone zu