

**420. G. Scheibe: Die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Ladungsverteilung der Moleküle (IV.); mitbearbeitet von F. Backenköhler und A. Rosenberg).**

[Aus d. Physik.-chem. Abteil. d. Instituts für Angew. Chemie, Erlangen.]

(Eingegangen am 14. September 1926.)

In den vorangehenden Arbeiten<sup>1)</sup> wurde die Veränderung der optischen Absorption einer Anzahl von Molekülen durch Lösungsmittel und gelöste Stoffe untersucht. Dabei wurden besonders solche Systeme herangezogen, bei denen eine Konstitutionsänderung im gewöhnlichen Sinne (Tautomerie, Dissoziation) nicht zu erwarten war. Es wurden sowohl sehr stark veränderliche Chromophore gefunden, als auch solche, die in den verschiedensten Lösungsmitteln keine nennenswerte Veränderung der Lage erlitten. Zur Erklärung wurde die Dipol-Eigenschaft der Chromophor-Moleküle einerseits und der Lösungsmittel-Moleküle andererseits herangezogen und auch bereits die Zuordnung negativer und positiver Ladung zu den Banden mit Verschieblichkeit nach kurzen bzw. langen Wellen vorgenommen<sup>2)</sup>. Bei der Wichtigkeit einer derartigen Verfeinerung der Konstitutionsbilder der Moleküle für das Verständnis chemischer und physikalischer Eigenschaften wurden nun die Beobachtungen erweitert.

Während die bekannten Methoden<sup>3)</sup>, die zur Bestimmung der Dipol-Eigenschaften besonders von der Temperatur-Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ausgehen, nur eine Aussage über die Schwerpunkte der sämtlichen Ladungen des Moleküls gestatten, zeigt die optische Untersuchung Wirkungen der Dipole auf einzelne Moleküle und Molekülteile. Sie ist also vom Sitz der Ladungen und von der Gegenwart ungeladener, gewissermaßen abschirmender Gruppen abhängig. Ihre Ausdeutung im einzelnen wird zwar schwieriger sein, dafür aber spezifische Wirkungen der Anordnung der Felder und Form der Moleküle zeigen, die mit den anderen Methoden nicht zu erfassen sind.

Symmetrie und optische Beeinflussbarkeit.

Zunächst ist zu erwarten, daß völlig symmetrisch gebaute, also auch elektrosymmetrische Moleküle von den Dipol-Molekülen kaum beeinflusst werden, da im Mittel weder die positiven, noch die negativen Felder eine bevorzugte Lage gegenüber dem gelösten Molekül einnehmen können. Höchstens ist eine Verbreiterung der Bande, aber keine Veränderung der Lage im Spektrum zu erwarten.

Ein sehr symmetrisch gebautes Molekül ist Tetrachlorkohlenstoff, wie die Röntgen-Analyse<sup>4)</sup> und auch der Temperatur-Koeffizient der Dielektrizitätskonstanten zeigt<sup>5)</sup>. Leider läßt sich hier nur der Anstieg der Absorptionskurve, nicht das Maximum messen (Tafel 1). Die Verschiebung des Anstiegs in Hexan gegen die in Methylalkohol ist bei  $\log K = 0.3$   $1 \mu\mu$  während sie bei Chloroform 1.5-mal größer ist.

<sup>1)</sup> B. 57, 1330 [1924], 58, 586 [1925].    <sup>2)</sup> B. 59, 1321 [1926].

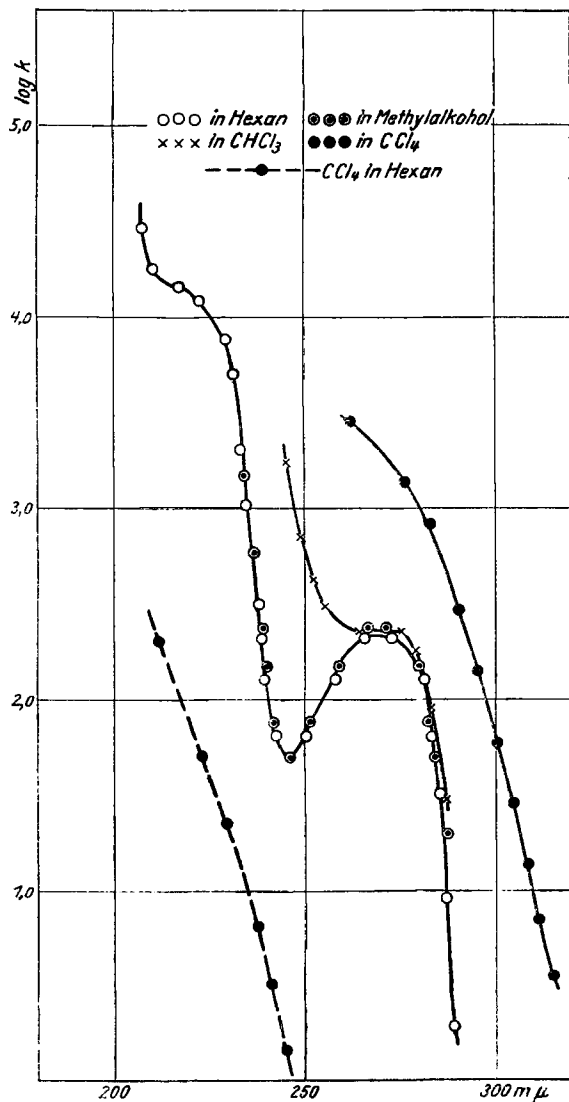
<sup>3)</sup> Literatur s. Handbuch der Physik, Geiger, Bd. 22, Abschnitt Herzfeld, S. 485.

<sup>4)</sup> H. Mark und K. Weißenberg, Ztschr. f. Phys. 17, 301 [1923].

<sup>5)</sup> E. H. L. Meyer, Ztschr. f. Phys. 24, 148 [1924].

Sehr symmetrisch, also stabförmig, ist wahrscheinlich auch Schwefelkohlenstoff gebaut. Für das nah-verwandte Kohlendioxyd wurde auf röntgenographischem Wege Stabform gefunden<sup>6)</sup>. Schwefelkohlenstoff zeigt auch Temperatur-Unabhängigkeit der Molekular-Polarisation<sup>7)</sup> und keinen

Dipol - Rotationseffekt<sup>8)</sup>. Das hier meßbare Maximum gibt folgende Werte<sup>9)</sup>:



Lösungsmittel		Hexan	Äthylalkohol	Methylalkohol
Maximum im $m\mu$ .		316.0	315.4	314.8
$\log = K_{\max}$		1.71	1.66	1.49

Tafel I. Hexamethyl-benzol.

Im weiteren Teil der Kurve, wo die große Verschiedenheit der Höhe der Kurve sich noch nicht bemerkbar macht<sup>10)</sup>, fallen die drei Kurven noch näher zusammen. Auch das nur im Anstieg zu verfolgende Band im äußeren Ultraviolett zeigt keine erhebliche Verschiebung.

<sup>6)</sup> H. Mark, Naturwiss. **13**, 639 [1925]; s. a. Eucken, Ph. Ch. **100**, 159 [1921], Jahrb. f. Rad. **16**, 361 [1922].

<sup>7)</sup> Isnardi, Phys. Ztschr. **22**, 130 [1921]; Ztschr. für Phys. **9**, 153 [1922].

<sup>8)</sup> Lertes, Ztschr. für Phys. **6**, 56 [1921]. <sup>9)</sup> G. Rößler, Dissertat., Erlangen 1925.

<sup>10)</sup> s. Hantzsch, B. **59**, 805 [1926].

Auch Benzol scheint keinen erheblichen permanenten Dipol zu besitzen, wie die obigen Methoden zeigen<sup>5) 8)</sup>. Auch läßt sich sein Dampf-Spektrum unter Verwendung eines einzigen Trägheitsmoments berechnen<sup>11)</sup>. Die Lage seiner Absorptionsstreifen zeigt auch tatsächlich nur eine sehr geringe Abhängigkeit vom Lösungsmittel<sup>11)</sup>. Ebenso symmetrisch dürfte Hexamethylbenzol gebaut sein, dessen Absorption Tafel 1 zeigt. Die feinen Schwingungsbanden des Benzols sind hier auch in Hexan verschwunden, und das gesamte Spektrum hat im Hexan, Äthylalkohol und Methylalkohol die gleiche Lage. Das Band bei 270  $\mu$  ist im Methylalkohol etwas erhöht.

Während also diese Lösungsmittel die Unbeeinflussbarkeit eines symmetrischen Moleküls bestätigen, tritt nun bei den Chlor-kohlenwasserstoffen etwas ganz Neues auf.

In Chloroform erleidet das Band 270  $\mu$  eine kleine, aber merkliche Verschiebung nach Rot, das im äußeren Ultraviolett ansteigende Band rückt dagegen um 10  $\mu$  nach Rot. Noch stärker ist die Wirkung in Tetrachlor-kohlenstoff, wo das ursprüngliche Hexamethylbenzol-Spektrum nicht wieder zu erkennen ist. Das Spektrum ist hier auch stark abhängig von der Konzentration. Es ist möglich, daß es sich hier gar nicht mehr um das Hexamethylbenzol-Spektrum handelt, sondern um ein stark verändertes Tetrachlorkohlenstoff-Spektrum. Wir werden an anderer Stelle darüber berichten. Hier möge nur darauf hingewiesen werden, daß es außer den als normal zu bezeichnenden Dipol-Wirkungen auch spezifische Wirkungen zwischen symmetrischen Molekülen gibt, die das gewöhnliche Maß weit übersteigen können. Bei Hexachlorbenzol ist das Bild ähnlich. Chloroform nimmt auch hier eine Ausnahme-Stellung ein, aber die Wirkung ist erheblich schwächer als bei Hexamethylbenzol.

Untersucht man nun Moleküle, die nicht symmetrisch gebaut sind, so findet man auch hier solche, die elektrosymmetrisch sind, z. B. die gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie z. B. ihr kleiner Temperatur-Koeffizient der Dielektrizitätskonstanten zeigt<sup>5)</sup>. Bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen läßt sich diese Tatsache optisch feststellen.  $\beta, \gamma$ -Dimethyl- $\alpha, \gamma$ -butadien hat sein Maximum in Hexan bei 226  $\mu$ , in Methylalkohol bleibt die Lage die gleiche<sup>12)</sup>. Wenn also der Chromophor aus Elektronen besteht, die zwei nur C—C- oder C—H-Bindungen tragende Kohlenstoffatome verknüpfen, so hat er keine Dipol-Eigenschaften. Ein aus zwei verschiedenen Atomen bestehender Chromophor dagegen hat meist Dipol-Eigenschaften<sup>13)</sup>, wie der Carbonyl-Chromophor in Aceton zeigt. Wenn nun in Aceton die  $H_3C$ -Gruppen nacheinander durch  $(CH_3)_3C$ -Gruppen ersetzt werden, zeigt sich, daß die Beeinflussbarkeit durch Lösungsmittel-Dipole durch eine Art Abschirmung herabgesetzt wird.

Folgende Tabelle der Verschiebung des Maximums gegen die Lage in Hexan zeigt das deutlich<sup>14)</sup>:

	$CCl_4$	Hexan	Äther	Essigester	$CHCl_3$
Aceton .....	279.5	279	277.4	275.5	277
Pinakolin .....	—	287	—	286.2	285
Hexamethyl-aceton	297	296.2	295	—	295

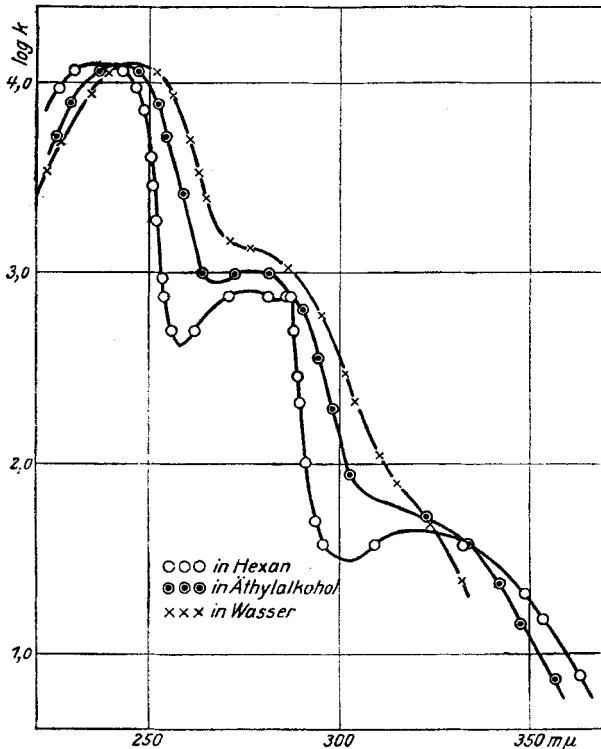
<sup>11)</sup> V. Henri, Journ. de Physique et le Radium **3**, 180 [1922].

<sup>12)</sup> G. Scheibe, B. **59**, 1333 [1926]. <sup>13)</sup> B. **59**, 1331 [1926].

<sup>14)</sup> Messungen von R. Römer und G. Rößler.

	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .OH	CH <sub>3</sub> .OH	Eisessig	H <sub>2</sub> O
Aceton .....	275.7	272	270	270	264.5
Pinakolin .....	285.1	—	—	279	(276)
Hexamethyl-aceton	295	294.5	294	291.8	—

Es ist bemerkenswert, daß auch die chemische Reaktionsfähigkeit, die Oxim- und Hydrazon-Bildung, in gleicher Weise abnimmt wie die Verschieblichkeit.



Tafel 2. Acetophenon.

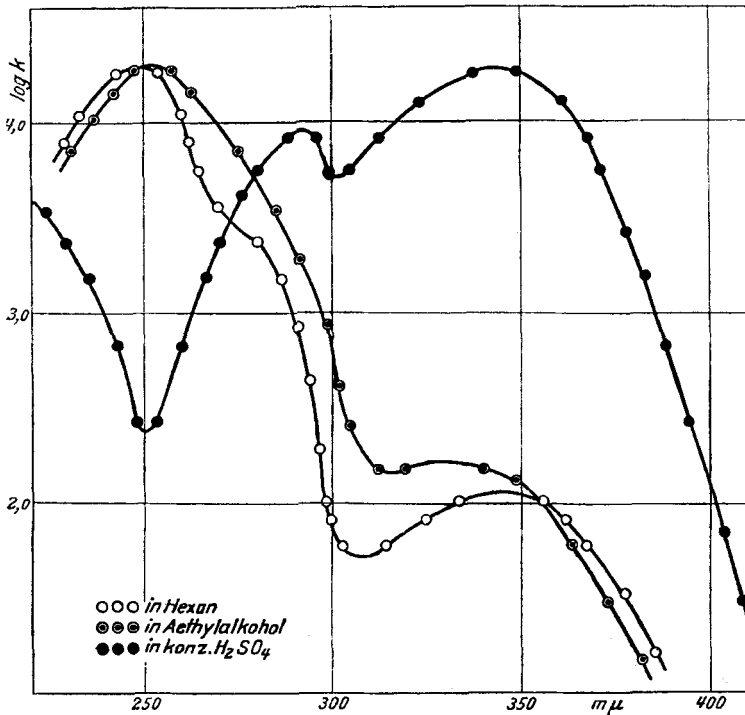
Es zeigt sich nun, daß symmetrische Chromophore durch Anhängen polarer Gruppen zu asymmetrischen induziert werden können. Das geht aus der starken Verschieblichkeit der Äthylen-Bande in Mesityloxyd und Phoron hervor, über die wir bereits berichteten<sup>15)</sup>. Der Carbonyl-Dipol verwandelt über eine einfache C—C-Bindung hinweg die Äthylen-Bindung in einen Dipol.

Besonders schön läßt sich das am Benzol-Chromophor verfolgen.

Durch Einbau der C:O-Gruppe am Benzol werden auch dessen Banden verschieblich. Für Benzol fand Henri<sup>11)</sup> in Hexan 200 mμ, log K<sub>max</sub> = ca. 3.9 und ca. 255 mμ log K<sub>max</sub> = 2.3), während (Tafel 1) für Hexamethylbenzol die entsprechenden Zahlen ca. 220 mμ log K<sub>max</sub> = 4.1 und ca. 270 mμ

<sup>15)</sup> B. 58, 595 [1925].

$\log K_{\max} = 2.3$  sind. Die Banden sind also nur um  $20 \text{ m}\mu$  nach langen Wellen verschoben, ohne ihre Höhe erheblich geändert zu haben. Bei der Ähnlichkeit der Spektren von Benzol und Hexamethyl-benzol ist sicher festzustellen, daß



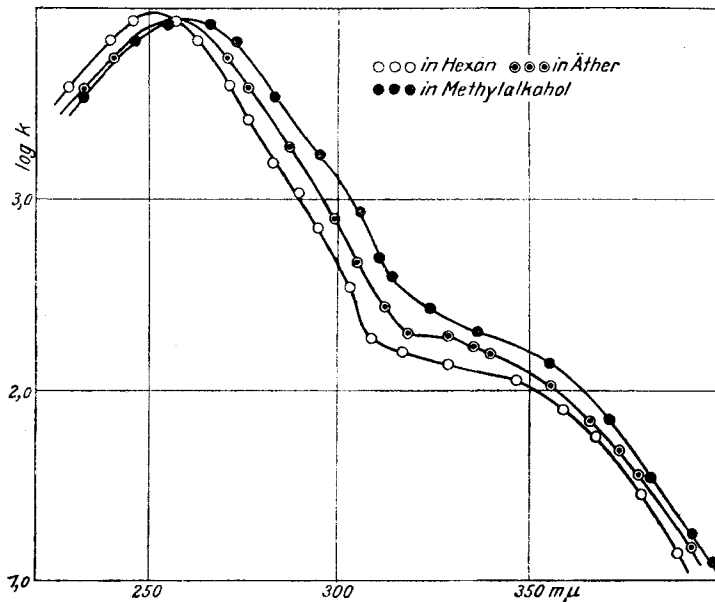
Tafel 3. Benzophenon.

weder Band I, noch Band II des Benzols<sup>16)</sup> den C—H-Bindungen zugehören kann. Bei ca.  $200 \text{ m}\mu$  liegt für Hexamethyl-benzol noch ein höheres Band, das wir noch näher untersuchen werden. Band I bleibt in allen bisher untersuchten Benzol-Derivaten in der Höhe gleich, verändert nur seine Lage und kann daher leicht wiedererkannt werden; Band II verändert Lage und Höhe, doch ist es meist mit Sicherheit in Derivaten wiederzuerkennen. Beim Acetophenon (Tafel 2) besteht kein Zweifel, daß das Band bei  $235 \text{ m}\mu$   $\log K_{\max} = 4.1$  Band I ist. Ein weiteres Kriterium für Benzol-Band II ist, daß es bei Benzol-Derivaten in Hexan häufig in feine Teilbanden zerlegt erscheint, wie beim Benzol selbst. Das ist auch beim Acetophenon zu sehen. Die beiden Banden rücken in Äthylalkohol und Wasser nach Rot ( $I = 241$  bzw.  $245 \text{ m}\mu$ , bei II läßt sich das Maximum wegen der Verschmelzung mit I nicht ohne Willkür angeben). Es existiert nun noch ein drittes Band bei  $320 \text{ m}\mu$   $\log K_{\max} = 1.65$ , das sich entgegengesetzt verhält und das dem Carbonyl-

<sup>16)</sup> In der Folge wollen wir Band  $200 \text{ m}\mu$  mit I, Band  $255 \text{ m}\mu$  mit II auch bei den Derivaten bezeichnen. Es ist möglich, daß Band I in der Messung von V. Henri zu niedrig gefunden ist.

Chromophor zugehört, dessen Verhalten von Aceton, Mesityloxyd und Phoron her gut bekannt ist<sup>17)</sup>.

Beim Benzophenon (Tafel 3) liegen die Verhältnisse ähnlich. Band I in Hexan 248  $\mu$ ,  $\log K_{\max} = 4.3$  (zwei Benzol-Kerne!), in Äthylalkohol 252  $\mu$ . Band II ist fast ganz mit I verschmolzen, aber in Hexan noch deutlich zu erkennen. Das Carbonyl-Band erscheint höher, hat aber die normale Verschieblichkeit. In konz. Schwefelsäure rückt I nach 343  $\mu$ , ohne seine Höhe wesentlich zu ändern. Es ist danach deutlich, daß diese Halochromie-Erscheinung durch die Benzol-Kerne verursacht wird, wie wir das beim Phoron für die Äthylengruppen bereits zeigten<sup>18)</sup>.



Tafel 4. Nitro-benzol.

Die Einführung der Nitrogruppe hat für Band I dasselbe Ergebnis. Beim Nitro-benzol (Tafel 4) rückt es in Hexan nach 251  $\mu$ , in Äther nach 255  $\mu$ , in Methylalkohol nach 260.5  $\mu$ .  $\log K_{\max} = \text{ca. } 4$ . Ob das zweite Band, das bei 350  $\mu$  und  $\log K = 2$  angedeutet ist, Benzol-Band II ist oder der Nitrogruppe zugehört, läßt sich nicht sicher entscheiden.

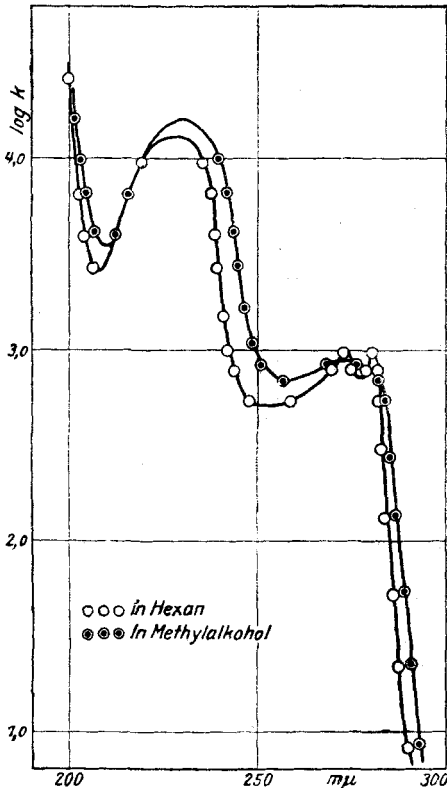
Ferner erweisen sich die Gruppen  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  und  $\text{C} : \text{N}$  als genügend polar, um auch dem Benzol-Kern Dipol-Eigenschaften aufzuzwingen. In dem Absorptionsspektrum des Benzoesäure-äthylesters (Tafel 5) rückt Band I von 227  $\mu$  in Hexan nach 229  $\mu$  in Methylalkohol. Dabei tritt in letzterem Lösungsmittel, wie es scheint, eine geringe Erhöhung des Maximums über  $\log K_{\max} = 4.1$  ein. Benzol-Band II ist deutlich wiederzuerkennen, z. B. an der Feinstruktur in Hexan.

<sup>17)</sup> B. 58, 586 [1925].

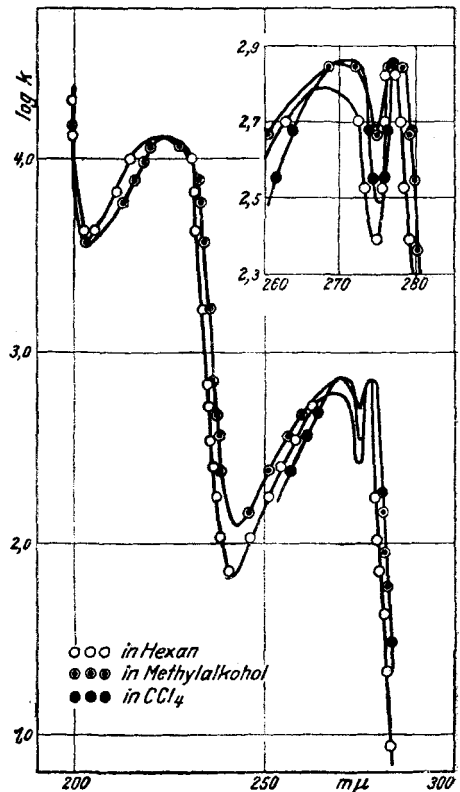
<sup>18)</sup> B. 58, 596 [1925], 59, 1330 [1926].

Bei Benzotrinitril (Tafel 6) ist die Lage von Band I bei  $220.5 \mu$  in Hexan und  $223 \mu$  in Methylalkohol,  $\log K_{max} = 4.1$ . Band II zeigt deutlich Feinstruktur, die sogar in Methylalkohol erhalten bleibt.

Von besonderem Interesse ist nun der Phenyl-essigsäure-äthylester, der kürzlich von Ley und Hünecke in mehreren Lösungsmitteln gemessen wurde<sup>19)</sup>. Durch die Einschaltung der  $-\text{CH}_2-$  Gruppe zwischen Carboxyl und Benzol-Kern bleibt der Dipol-Charakter gewahrt, aber die Verschiebung von Band I geht jetzt von Hexan aus gerechnet nach Ultraviolett, wie die Tafel 5



Tafel 5. Benzoesäure-äthylester.



Tafel 6. Benzotrinitril.

von Ley deutlich zeigt. Ley schreibt allerdings dieses Band wegen seiner Ultraviolett-Verschieblichkeit der Carboxylgruppe zu. Wir können uns dieser Ansicht aus folgenden Gründen nicht anschließen: Die langwelligere, ultraviolett-verschiebliche Bande der Carboxylgruppe geht ebenso, wie die der Carbonylgruppe nie erheblich über  $\log K = 2$  in der Höhe hinaus. Die von uns gefundene höhere Bande der Carboxylgruppe<sup>20)</sup> ist nach langen Wellen, also entgegengesetzt, verschieblich. Die Benzol-Derivate, die einen im zugänglichen Ultraviolett absorbierenden Chromophor enthalten, wie Benzoesäure-ester und Acetophenon, unterscheiden sich in ihrem Absorptions-

<sup>19)</sup> B. 59, 519 [1926].

<sup>20)</sup> B. 59, 1333 [1926].

typus und besonders in der Höhe von Band I nicht von denen, die wie Hexamethylbenzol usw. sicher keinen in dieser Spektralgegend absorbierenden Chromophor außer dem Benzol-Kern enthalten. Die beiden Banden der Carboxylgruppe verschwinden offenbar in der Benzol-Absorption, bzw. rücken außerhalb des zugänglichen Gebietes. Wir haben den Phenyl-essigsäure-ester nachgemessen und die Kurve bis  $199\text{ m}\mu$  verfolgt. Hier ist noch ein Meßpunkt bei  $\log K = 4.0$ , doch ist das Maximum der Kurve noch nicht erreicht, so daß es auch hier bei  $\log K = 4.1$  liegen dürfte. Das und der Befund an weiteren Benzol-Derivaten (s. weiter unten) macht es sehr wahrscheinlich, daß das hohe Band der Phenyl-essigsäure tatsächlich Benzol-Band I ist.

Teilweise zeigt auch Anilin eine Verschiebung nach kurzen Wellen, wie Tafel 7 zeigt, doch sind hier die Verhältnisse komplizierter. Das scheint allgemein bei Aminen der Fall zu sein; z. B. ist die Reihenfolge der Durchschnitte durch den ansteigenden Ast der Triäthylamin-Bande bei  $\log K = 1.0$  folgende: Acetonitril  $262\text{ m}\mu$ , Essigester und Äther  $261\text{ m}\mu$ , Hexan  $259\text{ m}\mu$ , Isobutylalkohol  $249.5\text{ m}\mu$ , Äthylalkohol  $248.5\text{ m}\mu$ , Methylalkohol  $244.5\text{ m}\mu$ , Wasser  $243\text{ m}\mu$ . Manche Kurven überschneiden sich, so daß die Reihenfolge nicht für jedes  $K$  gleich bleibt, ähnlich wie bei Anilin.

Wir müssen bei Anilin jedenfalls mit zwei Wirkungen rechnen; optische Veränderung durch reine Solvatation) und durch Salzbildung. Anilin in Schwefelsäure zeigt eine Kurve (Tafel 7), die nur noch die Bande II erkennen läßt, also die Kurve des Anilin-Sulfats! In Eisessig ist außer dem Salz auch noch ein Teil nur solvatisiertes Anilin vorhanden, wodurch eine Überlagerung der beiden Kurven entsteht. Wir werden auf die Verhältnisse bei Aminen noch besonders zurückkommen.

#### Optische Befunde und die Regeln der Benzol-Substitution.

Es zeigt sich also, daß 1. die Gruppen  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}$ ,  $-\text{CO.R}$ ,  $-\text{CN}$  die Bande I des Benzols nach langen Wellen verschieblich machen, 2. die Gruppen  $-\text{CH}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$  und wahrscheinlich auch  $-\text{NH}_2$  nach kurzen Wellen. Gruppe 1 sind aber solche Substituenten, die bei Halogenierung oder Nitrierung vorwiegend nach der *meta*-Stellung lenken, Gruppe 2 dagegen nach *para* und *ortho*.

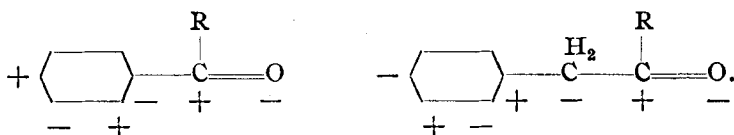
Nun fanden wir in der letzten Arbeit<sup>21)</sup>, daß die Banden negativer Molekülteile eines Dipols nach kurzen Wellen verschieblich sind (negative Banden), die positiver Teile nach langen (positive Banden). Im Carbonyl-Chromophor konnten wir die negative Bande mit Wahrscheinlichkeit Elektronen des Sauerstoffes zuordnen, die positive solchen des Kohlenstoffes. Es ist also ein positives Kohlenstoffatom mit dem verknüpfenden Kohlenstoffatom des Benzolrings verbunden, wodurch dieser negativ induziert werden wird. Gerade das nimmt aber Vorländer<sup>22)</sup> in seiner Erklärung der Benzol-Substitution an. Wird ein Kohlenstoffatom zwischen die Carboxylgruppe und

<sup>21)</sup> B. 59, 1331 [1926].

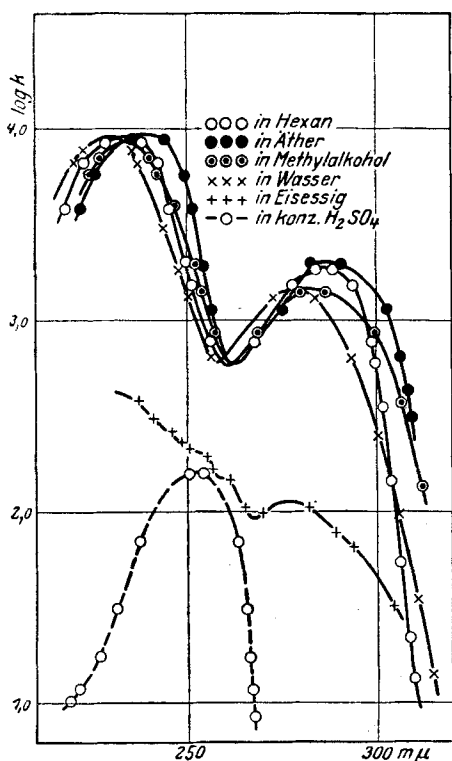
<sup>22)</sup> B. 52, 263 [1919]. Die Rolle des Lösungsmittels bei der Substitution darf bei einem Vergleich zwischen optischen und chemischen Befunden nicht vernachlässigt werden; vergl. z. B. die Nitrierung des Acetophenons in starker Salpetersäure, die nahezu 50% *m*- und 50% *o*-Derivat ergibt.



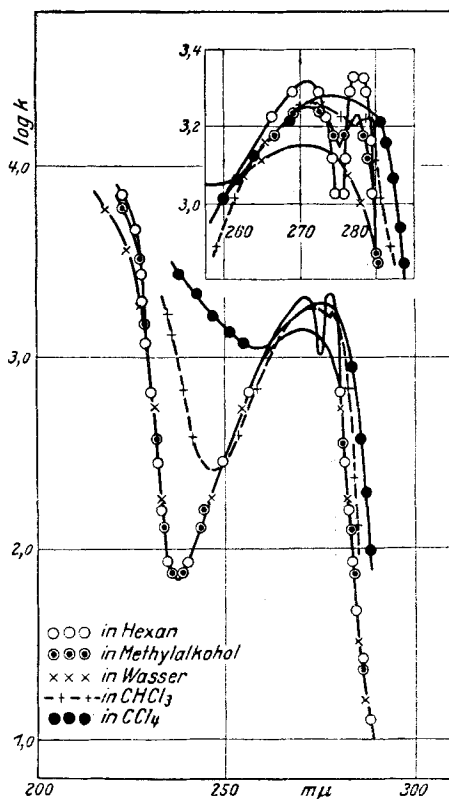
den Benzol-Kern geschoben, so wird das verknüpfende Benzol-Kohlenstoffatom positiv induziert:



Die Verschieblichkeit der Bande I der oben besprochenen Benzol-Derivate zeigt deutlich die Gegensätzlichkeit der positiven und negativen Substituenten. Eine sichere Zuteilung zu bestimmten Kohlenstoffatomen des Benzol-Kerns läßt sich dagegen nicht ausführen, bevor man nicht über die Entstehung der



Tafel 7. Anilin.

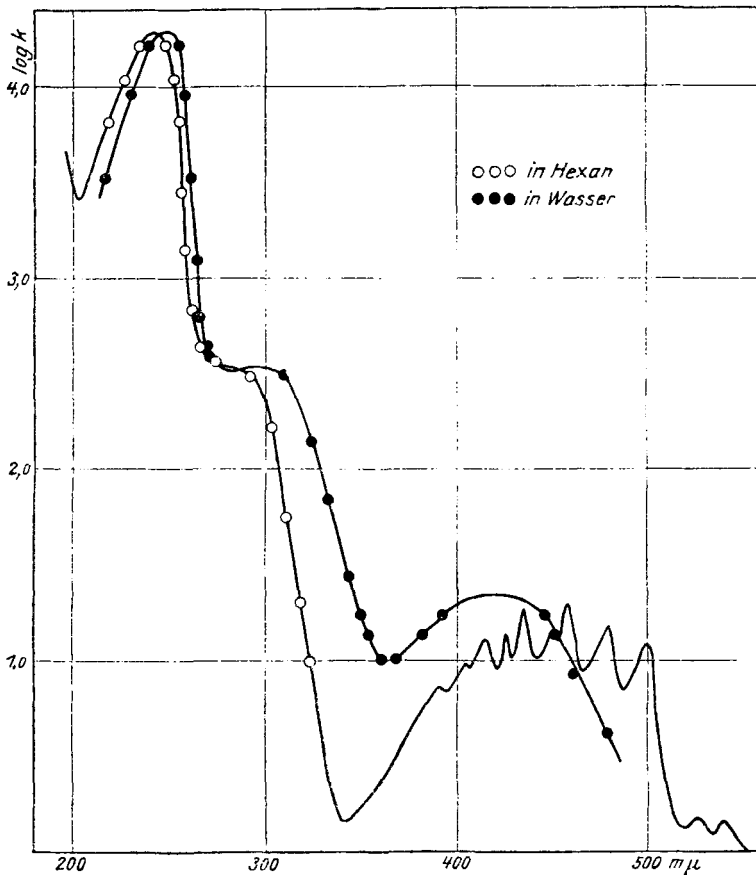


Tafel 8. Anisol.

Benzol- und Äthylen-Banden genauer orientiert ist. Hierzu ist insbesondere ein weiteres Vordringen in das Ultraviolett erforderlich, und wir haben diesbezügliche Versuche in Angriff genommen.

Wir haben zunächst bei weiteren Benzol-Derivaten geprüft, wie weit die Banden-Verschieblichkeit mit den Substitutions-Regelmäßigkeiten übereinstimmt. Dabei zeigte sich, daß eine Anzahl Substituenten, trotzdem sie z. B. die Dielektrizitätskonstante stark erhöht, keine Veränderlichkeit durch Lösungsmittel erzeugt.

Bei Anisol (Tafel 8) (D.-E. = 3.55, Benzol D.-E. = 2.29) ist kein Unterschied zwischen den Lösungsmitteln Hexan, Methylalkohol, Wasser. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff haben wie beim Hexamethylbenzol eine Ausnahmestellung. Hier bietet die kleine Dielektrizitätskonstante noch eine Erklärung. Beim Phenol ist eine Verschiebung nach Rot deutlich, wie aus der Aufnahme von Ley hervorgeht<sup>23)</sup>, doch können hier auch Änderungen

Tafel 9. *para*-Chinon.

im Dissoziationsgrad mitspielen. Die Verschiebung von Benzonitril-Band I (D.-E. = 26) ist schon verhältnismäßig sehr gering (2.5  $m\mu$  zwischen Hexan und Methylalkohol) gegenüber z. B. Nitrobenzol (D.-E. = 37.5) 9.5  $m\mu$ . Im Benzylcyanid, das sich entgegengesetzt verhalten sollte (D.-E. = 16.7), ist sie bereits so klein, daß sie nicht mehr mit Sicherheit festzustellen ist. Doch ist der Sinn eher nach Ultraviolett. Die Höhe von Band I, dessen Umkehr bei ca. 200  $m\mu$  liegt, scheint wieder  $\log K = 4.1$  zu sein. Sehr klein, 1–2  $m\mu$ , sind auch die Verschiebungen von Benzylalkohol und  $\beta$ -Phenyl-äthyl-

<sup>23)</sup> Ph. Ch. **94**, 406 [1920].

alkohol, beide nach kurzen Wellen. Doch sind hier nur die Banden II ganz gemessen<sup>24)</sup>.

Zum Vergleich ist auch die Kurve von *p*-Benzochinon (Tafel 9) von Interesse. Unsere Messung in Hexan ist in guter Übereinstimmung mit der von F. W. Klingstedt<sup>25)</sup>. In Wasser wird das Keton-Band wie bei Acetophenon und Phoron nach kurzen Wellen verschoben, die beiden anderen Bänder nach langen. Die Ähnlichkeit mit dem Benzol-Spektrum ist merkwürdig groß. Nur Band I erscheint etwas höher, und zwar merkwürdigerweise ebenso hoch wie das von Phoron mit zwei Äthylgruppen. In Methylalkohol war eine genaue Messung nicht möglich, da schon nach 10 Min. auf optischem Wege eine Zersetzung festzustellen war (Reduktion zum Hydrochinon und Chinhydrin-Bildung). Es ist daher zweifelhaft, ob die Messung von L. Light<sup>26)</sup> in Äthylalkohol fehlerfrei ist. Nach dieser erscheint Band II stark erhöht und I erniedrigt, was wir in Wasser nicht fanden<sup>27)</sup>.

Phenol eignet sich nicht zum Vergleich wegen der durch Dissoziation komplizierten Verhältnisse. Bei Phenyl-äthylalkohol und Benzylalkohol liegen Erfahrungen über Substitution nicht vor, bei den übrigen stimmen die optischen Gruppen mit den nach der chemischen Erfahrung gebildeten überein.

Beim Anilin ist bekannt, daß es in Eisessig in *para*-Stellung nitriert wird, während in Schwefelsäure der Eintritt in *meta*-Stellung erfolgt. Wie wir oben sahen, zeigt die optische Untersuchung, daß in Eisessig noch viel solvatisiertes Anilin vorhanden ist, in Schwefelsäure nur Ammoniumsalz. Der von Vorländer<sup>22)</sup> angenommene Umschlag der Ladung des Substituenten bei der Salzbildung ist also optisch festzustellen.

Ein direkter Vergleich läßt sich aber meist gar nicht ziehen, da bei der Substitution in Lösungsmitteln wie Schwefelsäure und konz. Salpetersäure gearbeitet wird, die, wie wir durch besondere Versuche feststellten, oft tiefgreifende optische Veränderungen hervorbringen, und bei denen man häufig Nebenreaktionen, wie Sulfierungen, beobachtet, die die optische Untersuchung stören. Zum exakten Vergleich, insbesondere ob die geringeren Verschieblichkeiten auch mit kleineren Reaktionsgeschwindigkeiten Hand in Hand gehen, müssen eigene Versuche angestellt werden.

Durch optische Untersuchung bestätigt sich also, daß in homöopolaren Molekülen asymmetrische Ladungsverteilung auftreten kann, und es läßt sich auch der Anschluß an chemische Erfahrungen gewinnen.

Die Einwirkung auf die optischen Eigenschaften ist sehr mannigfaltig, und es wird daher die Sammlung eines größeren Materials nötig sein. In einer folgenden Arbeit werden wir unsere Hypothese<sup>28)</sup> über die Ursache der Verschiebung durch neues Material stützen. Von besonderem Interesse wird die Verfolgung der Frage sein, warum deutlich polare Gruppen in manchen Fällen benachbarte symmetrische Chromophore in Dipole verwandeln können (= C:O), in anderen Fällen nicht (-O.R). Eine eingehende Vergleichung der optischen und elektrischen Methoden<sup>29)</sup> wird es erlauben, über den heutigen

<sup>24)</sup> Beim  $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol liegt wieder die Umkehrung von Band I bei 200  $\mu$  log K = 4.1 ca!

<sup>25)</sup> C. r. **176**, 1550. <sup>26)</sup> Ph. Ch. **122**, 414 [1925].

<sup>27)</sup> s. F. Backenköhler, Dissertat., Erlangen 1925.

<sup>28)</sup> B. **58**, 599 [1925], **59**, 1331 [1926].

<sup>29)</sup> Auch die Überführungszahlen lassen sich hierzu heranziehen, wie H. Ulrich, Fortschr. d. Chem., Phys. u. physik. Chem., Bd. **18**, Heft 10, S. 47 [1926], zeigte.

Stand erheblich hinausgehende Konstitutionsbilder der Moleküle zu entwerfen.

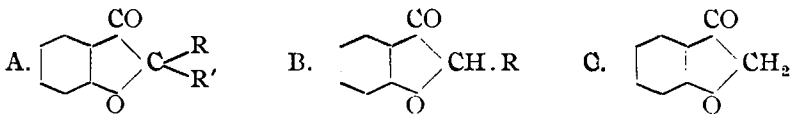
Über die Meßmethode, insbesondere bei Verwendung stark absorbierender Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff) siehe die Arbeit von G. Rößler<sup>30)</sup>. Die näheren Angaben über die Reinigung der verwendeten Substanzen siehe die Dissertationen von Backenköhler und Rosenberg<sup>31)</sup>. Die oberhalb 0° schmelzenden Substanzen wurden durch mehrmalige Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt. Dabei wurden möglichst im zugänglichen Ultraviolett nicht absorbierende Lösungsmittel verwendet. Die übrigen Substanzen wurden durch Destillation mit Kolonne teilweise im Vakuum und Stickstoff-Strom (Benzylalkohol) gereinigt. Es wurde immer auf die Erreichung optischer Konstanz gesehen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die unsere Arbeiten unterstützte, sagen wir unsern verbindlichsten Dank.

#### 421. K. v. Auwers und H. Lorenz: Über Ringsprengung bei Cumaranon-Derivaten.

(Eingegangen am 8. Oktober 1926.)

In einer Reihe von Arbeiten<sup>1)</sup> hat der eine von uns mit seinen Mitarbeitern gezeigt, daß auf die Festigkeit des Heteroringes in Cumaranon-Substituenten in beiden Molekülhälften einen großen Einfluß haben. Es hatte sich u. a. ergeben, daß Cumaranone vom Typus A, in denen R und R' Alkyle sind, allen bisher angewendeten Spaltungsmitteln widerstehen, Cumaranone mit einem Alkyl im Furanring (B) besonders leicht spaltbar sind, und Verbindungen vom Schema C in der Mitte stehen.



Bemerkenswerterweise sind aber nicht alle in 2-Stellung doppelt substituierten Cumaranone so beständig wie ihre Dialkyl-Derivate. Ersetzt man nämlich eines der beiden Alkyle durch Cl, Br, OH, OR oder OAc, so erhält man Substanzen, die ebensowenig widerstandsfähig sind wie die 2-Monoalkyl-cumaranone. Da die aufgeführten Substituenten sämtlich „negativen“ Charakter besitzen, schien es von Interesse, zu prüfen, wie „positive“ Radikale die Festigkeit des Heteroringes beeinflussen. Wir haben deshalb eine Reihe von Cumaranon-Substanzen dargestellt, in denen R Methyl, R' aber der Rest einer aromatischen Base, NH.Ar, ist.

Als Ausgangsmaterialien wählten wir das 2,5-Dimethyl- (I) und das 2,4,6-Trimethyl-cumaranon (II) als Vertreter zweier Typen von ungleicher Widerstandsfähigkeit, denn Methyl in *para*-Stellung zum Furan-Sauerstoff schwächt die Haltbarkeit des Ringes, während *meta*-ständiges umgekehrt wirkt. Beide Cumaranone wurden zunächst in ihre 2-Brom-Derivate übergeführt, die sich zwar an feuchter Luft leicht verändern, aber in reinem Zustande unter gutem Verschuß genügend lange aufbewahrt

<sup>30)</sup> B. 59, 2606 [1926]. <sup>31)</sup> Erlangen, 1925 und 1926.

<sup>1)</sup> Literatur siehe A. 421, 108 [1919]; ferner B. 52, 94 [1919], 53, 2271 [1920]; J. pr. [2] 106, 231 [1923].