

**480. A. Burawoy: Licht-Absorption und Konstitution,
I. Mittel.: Homöopolare organische Verbindungen.**

(Eingegangen am 4. November 1930.)

1. Über Chromophore.

In vorliegender Arbeit soll, gestützt auf optische Messungen, gezeigt werden, daß zwischen der Licht-Absorption und Konstitution organischer Verbindungen relativ einfache Beziehungen bestehen, wobei vorläufig nur die homöopolaren Verbindungen untersucht werden sollen. Dies war erst möglich auf Grund der wichtigen Feststellung, daß die Licht-Absorption organischer Verbindungen auf zwei wesentlich verschiedene Chromophor-Typen, Radikal-Atome bzw. Doppelbindungs-Gruppen einerseits, konjugierte Systeme andererseits, zurückzuführen ist.

Besonders bemerkenswert ist, daß die durch diese Chromophor-Arten hervorgerufenen Absorptionsbanden nicht nur verschiedenen Gesetzmäßigkeiten folgen, sondern sich bereits äußerlich durch ihre wesentlich verschiedene Persistenz unterscheiden; denn die Maxima des einen Banden-Typus befinden sich stets ungefähr oberhalb einer Schichtdicke von 50 mm einer $n/_{10\,000}$ -Lösung, die des anderen Typus unterhalb dieser empirisch festgestellten Grenze¹⁾.

Zuerst sei gezeigt, daß die Banden geringer Persistenz auf Gruppen mit Doppelbindungen wie C:C, C:O, N:N, N:O, NO:O zurückzuführen sind; denn solche Banden treten nach Tafel I in den Spektren des Trimethyl-äthylens, Ketens, Acetons, Azomethans, *tert.* Nitrosobutans, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{NO}$, und Nitro-methans auf, in welchen Verbindungen nur obige Gruppen die Licht-Absorption hervorrufen können. Der gleiche Banden-Typus wird auch durch die Gruppe C:S erzeugt, wie das Spektrum des Thio-benzophenons in Tafel I zeigt²⁾. Weiterhin verdanken auch die Triaryl-methyle, wie nach Tafel I aus dem Spektrum des Triphenyl-methyls in Chloroform-Lösung nach einer qualitativen Messung von R. Paul³⁾ hervorgeht und durch neuere quantitative Untersuchungen von K. Ziegler und L. Ewald⁴⁾ bestätigt wird, ihre Farbe Absorptionsbanden geringer Persistenz, die unstreitig auf das ungesättigte Methyl-Kohlenwasserstoffatom zurückzuführen sind.

Dies läßt vermuten, daß auch die Ursache der Licht-Absorption der obigen einfachen Chromophore in einer radikal-artigen Struktur der Doppelbindung zu suchen ist. Diese auf Grund der optischen Analogie gemachte Annahme steht in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß ebenso

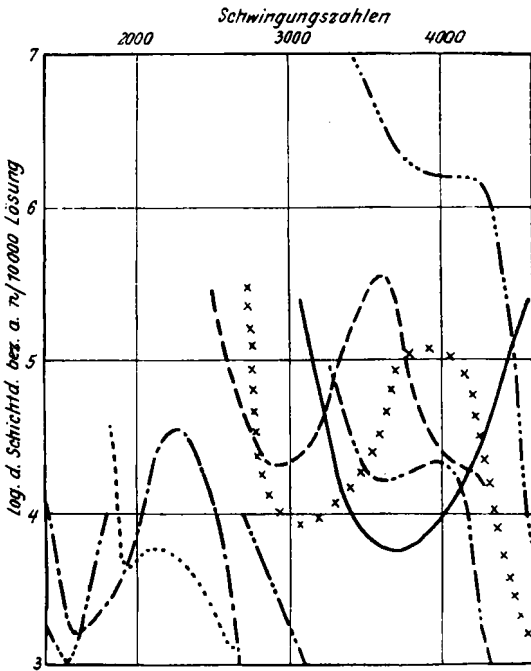
¹⁾ Die Spektren zahlreicher Verbindungen zeigen Banden beiderlei Art. Infolgedessen darf auch nicht von einem hypsochromen oder bathochromen Effekt irgendeiner konstitutionellen Veränderung auf die Licht-Absorption einer Verbindung gesprochen werden, sondern nur von einem solchen auf eine bestimmte Absorptionsbande derselben, worauf schon früher I. Lifschitz, Ztschr. physikal. Chem. **97**, 16 [1921], hingewiesen hat. Hierdurch wird auch verständlich, daß ohne optische Messungen und Feststellung dieser Banden-Verschiedenheit bisher keinerlei allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden konnten.

²⁾ Da aliphatische Thio-ketone nicht existenzfähig sind, so kann die Zugehörigkeit dieser Bande zur C:S-Gruppe nicht direkt nachgewiesen werden. Doch wird dies aus dem gesamten optischen Verhalten hervorgehen.

³⁾ Dissertat., Leipzig 1912.

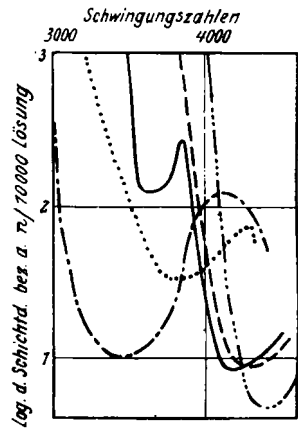
⁴⁾ A. **473**, 163 [1929].

wie die freien Radikale auch die Doppelbindungs-Gruppen sich durch große Polymerisations- und Additions-Fähigkeit auszeichnen, und wird noch dadurch bestätigt werden, daß Radikal-Atome und Doppelbindungs-Gruppen bei wechselnder Substitution sowohl optisch als auch chemisch gleiche, und zwar für sie charakteristische Gesetzmäßigkeiten zeigen⁵⁾. Danach sind die Banden geringer Persistenz auf radikal-artige Chromophore zurückzuführen. Sie sollen deshalb als Radikal- oder kurz R-Banden, die Chromophore als R-Chromophore bezeichnet werden.



Tafel 1.

- · — · — $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}(\text{CH}_3)$ n. A. Lüthy, Ztschr. physikal. Chem. **107**, 285.
- — — — — $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{O}$ n. J. Bielecki u. V. Henri, B. **46**, 3627.
- · — · — $\text{CH}_3\text{.N:N.CH}_3$ n. A. Hantzsch u. I. Lifschitz, B. **45**, 3011.
- · — · — $\text{CH}_3\text{.NO}_2$ n. A. Hantzsch, B. **45**, 85.
- · — · — $\text{C}_4\text{H}_9\text{.N:O}$ n. C. Baly u. H. Desch, Journ. chem. Soc. London **93**, 1755.
- · · · · $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ n. R. Paul.
- × × × $\text{H}_2\text{C}:\text{C}:\text{O}$ n. G. C. Lardy, Journ. Chim. Phys. **21**, 251.
- · — · — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{S}$

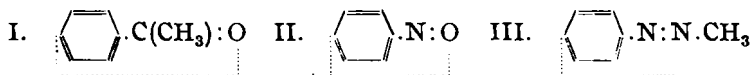


Tafel 2.

- · — · — $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:O}$ n. Baly u. Desch (l.c.)
- · · · · $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:N.CH}_3$ n. Hantzsch u. Lifschitz (l.c.)
- — — — — $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ in Hexan
- · — · — $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}$ n. G. Scheibe,
- $\text{.C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ } B. **58**, 596;
- · — · — $\text{H}_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)$ } B. **59**, 1333,
- $\text{.C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ } 2620

⁵⁾ Für eine radikal-artige Auffassung der Doppelbindung, d. h. Auflösung derselben in zwei in einem radikal-artigen 3-wertigen Zustand befindliche Atome, haben sich aus optischen Gründen neuerdings auch W. Dilthey und R. Wizinger (Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 321) ausgesprochen, auf deren Ausführungen hierüber verwiesen sei. Aus chemischen Gründen haben bereits u. a. H. Wieland, B. **53**, 1318 [1920], **55**, 1804 [1922], für die Chinone und Chinon-imine, H. Staudinger, B. **61**, 1836 [1928], und A. Schönberg, B. **62**, 195 [1929], für die Thio-ketone, P. Walden, „Die freien Radikale“, und St. Goldschmidt, A. **442**, 246 [1925], für die Nitrosoverbindungen, E. Bergmann, Ztschr. physikal. Chem. B. **8**, 135 [1930], für die Äthylen-Bindung eine radikal-artige Konstitution angenommen; vergl. hierzu auch die neuesten Arbeiten von E. Bergmann und Mitarbeiter, B. **63**, 2559, 2576 [1930].

Weit wichtiger als die R-Chromophore sind aber die Chromophore, die die Banden von großer Persistenz hervorrufen. Da die Spektren des Acetons, Azomethans, Nitro-methans, Ketens, Trimethyl-äthylens und Nitroso-butans solche Banden nicht zeigen, so sind diese auch nicht auf radikal-artige Gruppen zurückzuführen⁶⁾. Derartige Banden treten aber sofort auf, wenn zwei oder mehrere solche Gruppen in einer Verbindung in Konjunktion miteinander treten, also ein konjugiertes System erzeugen, wie dies nach Tafel 2 an den Spektren des Mesityloxyds, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}:\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{O}$, 2,3-Dimethyl-butadiens, $\text{H}_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$, Acetophenons (I), Nitroso-benzols (II) und Benzolazo-methans (III) zu erkennen ist⁷⁾.



Danach ist im Mesityloxyd und Phoron die tiefe Bande nicht der Äthylengruppe zuzusprechen, wie G. Scheibe⁸⁾ neuerdings annimmt; denn diese ruft nach Tafel 1 gleichfalls eine R-Bande hervor. Auch sind die tiefen Banden des Acetophenons, Nitroso-benzols und Benzolazo-methans nicht etwa dem Benzolring zuzuschreiben, da auch diesem eine Bande von relativ geringer Persistenz zukommt, die nach Tafel 2 im Spektrum des Acetophenons noch zu erkennen ist⁹⁾.

Ebenso zeigen nach Tafel 3 auch die Spektren von Amylnitrit, R.O.N:O, und Diäthyl-nitrosamin, R₂N.N:O, besonders deutlich die von Thio-acetamid, H₂N.C(CH₃):S, und Dithio-essigsäure-äthylester, R.S.C(CH₃):S, derartige Banden. Danach können auch positive (auxochrome) Gruppen, wie O.R, NR₂, S.R, die in Konjunktion mit Doppelbindungs-Gruppen treten, ein konjugiertes System ausbilden¹⁰⁾. Die auf konjugierte Systeme zurückzuführenden Banden von großer Persistenz sollen kurz als K-Banden, die konjugierten Systeme auch als K-Chromophore bezeichnet werden.

Im folgenden wird die Zurückführung der Licht-Absorption homöopolarer organischer Verbindungen auf Radikal-Atome bzw. Radikal-Gruppen einerseits, konjugierte Systeme andererseits durch die Untersuchung ihrer Gesetzmäßigkeiten bestätigt werden,

⁶⁾ Solche Banden treten allerdings auch hier im weitesten Ultraviolett bei Wellenlängen kleiner als 200 m μ auf. Doch dürften diese auf Elektronen gesättigter Bindungen zurückzuführen sein, worauf schon J. Stark, J. d. R. **9**, 27 [1912] und M. Gelbke, J. d. R. **10**, 1 [1913], hingewiesen haben.

⁷⁾ Konjugierte Systeme sollen in dieser Arbeit stets durch eine punktierte Linie zwischen ihren Endatomen gekennzeichnet werden. ⁸⁾ B. **58**, 586 [1925].

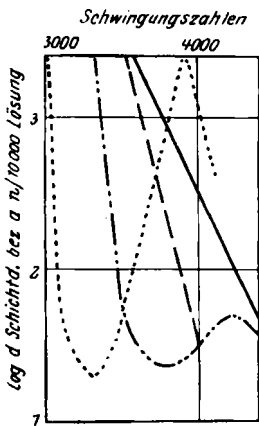
⁹⁾ Auf diese Benzol-Bande, die in den Spektren des Benzols und seiner einfachsten Derivate auftritt, wird in vorliegender Arbeit nicht eingegangen werden, da sie, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird, ein von den sonstigen R-Banden abweichendes, doch den Ausführungen dieser Arbeit nicht widersprechendes Verhalten zeigt.

¹⁰⁾ Dies ist bereits u. a. von K. v. Auwers, B. **47**, 1284 [1914], H. Decker, B. **38**, 2495 [1905], H. Kauffmann, Die Valenzlehre, Stuttgart 1911, W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **112**, 1 [1926], E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 538 [1928], angenommen worden.

2. Radikal-(R-)Chromophore.

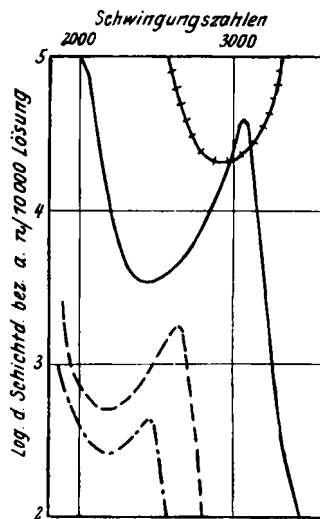
Zuerst sei die optische Wirkung der Substitution der R-Chromophore durch Kohlenwasserstoffreste betrachtet. Nach den optischen Messungen von V. Henri¹¹⁾, F. O. Rice¹²⁾ und K. L. Wolff¹³⁾ wird die R-Bande der aliphatischen Ketone um so stärker nach Rot verschoben, je länger die Kohlenstoffkette des aliphatischen Substituenten ist und je näher die neu eingeführten Methylene dem Carbonyl-C-Atom sind, d. h. u. a. in der Reihe $\text{CH}_3 < \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 < \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 < \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 < \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Wesentlich stärker bathochrom, und zwar in der Reihe $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 < \alpha$ -Naphthyl zunehmend, wirken aromatische Substituenten oder andere Doppelbindungs-Systeme¹⁴⁾. Nach Tafel 4 wandert die R-Bande vom Azome-



Tafel 3.

—	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{O}$	} n. C. Baly u.
- - -	$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{N} : \text{O}$	
- · - · -	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{S}$	
· · · · ·	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{S}$	
	alles in Alkohol	



Tafel 4.

+++	$\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$	} in $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$
- - - - -	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$	
- - - - -	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	} in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
- · - · -	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	

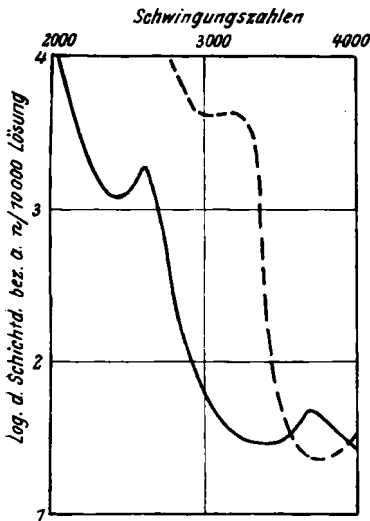
¹¹⁾ B. 46, 3627 [1913], 47, 1690 [1914].

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 42, 727 [1920].

¹³⁾ Ztschr. physikal. Chem. B, 2, 39 [1929].

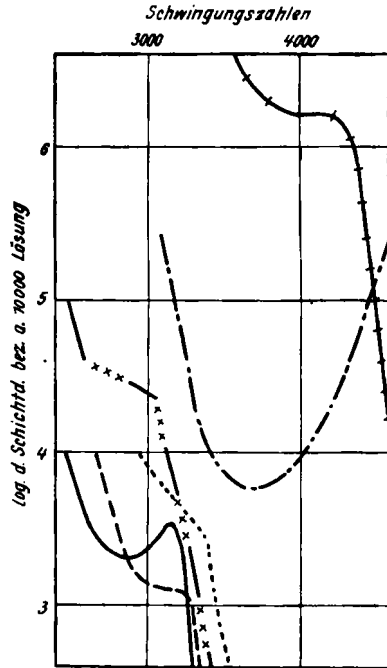
¹⁴⁾ Hier sei bemerkt, daß die R-Banden trotz der hierbei gleichzeitig eintretenden Persistenz-Vergrößerung niemals die Persistenz einer K-Bande erreichen. Weiterhin bestehen zwischen den Gesetzmäßigkeiten der Wellenlängen- und Persistenz-Verschiebungen keinerlei Beziehungen; denn wie aus den in den Tafeln 6, 8, 9, 10, 12 wiedergegebenen Spektren zu erkennen ist, treten Persistenz-Vergrößerungen ebenso oft auch mit hypsochromen Banden-Verschiebungen auf. Diese beiden Möglichkeiten der Banden-Verschiebung sind bisher von den meisten Autoren nicht auseinandergelassen worden, was auch zu irrigen Schlüssen geführt hat. Es möge deshalb besonders betont sein, daß die vorliegenden Untersuchungen nur den Gesetzmäßigkeiten der Wellenlängen-Verschiebungen gelten, zumal über die Gesetzmäßigkeiten der Persistenz-Verschiebungen und die Ursachen der Persistenz-Unterschiede bisher fast nichts bekannt ist, mit Ausnahme der empirisch festgestellten Verschiedenheit der R- und K-Banden, für die ich keine theoretische Erklärung geben kann.

than, $\text{CH}_3\text{.N:N.CH}_3$, zum Benzolazo-methan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:N.CH}_3$, vom Azobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:N.C}_6\text{H}_5$, zum Benzolazo-biphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N:N.C}_6\text{H}_5$, nach Tafel 5 vom Thio-acetamid, $\text{CH}_3\text{.C(NH}_2\text{):S}$, zum Thio-benzamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(NH}_2\text{):S}$, nach Tafel 6 vom Trimethyl-äthylen zum α, α -Diphenyl-äthylen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:CH}_2$, und $\alpha, \alpha, \epsilon, \epsilon$ -Tetramethyl- γ -methylen- α, δ -penta-dien, $[(\text{CH}_3)_2\text{C:CH}]_2\text{C:CH}_2$, vom Aceton zum Benzophenon und Phoron, $[(\text{CH}_3)_2\text{C:CH}]_2\text{C:O}$ nach Rot. Ein Vergleich der R-Banden des Acetophenons, Benzophenons und β -Benzpinakolins, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.C(C}_6\text{H}_5\text{):O}$, in Tafel 7 zeigt weiterhin, daß der Triphenylmethylrest stärker bathochrom wirkt als der Phenylrest.



Tafel 5.

— — — $\text{CH}_3\text{.C(NH}_2\text{):S}$ } in $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}$
 — — — $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(NH}_2\text{):S}$ }



Tafel 6.

+++ $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C:CH(CH}_3)$ in Hexan u. A. Lüthy (l. c.)
 xxx $[(\text{CH}_3)_2\text{C:CH}]_2\text{C}$ } n. I. Lifschitz,
 $:\text{CH}_2$ } Rec. Trav.
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:CH}_2$ } chim. Pays-Bas 43, 403
 - - - $(\text{CH}_3)_2\text{C:O}$ n. J. Bielecki u. V. Henri (l. c.)
 - - - $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:O}$
 — — — $[(\text{CH}_3)_2\text{C:CH}]_2\text{C:O}$ alles in $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}$

Dementsprechend ist auch Fulven gelb, Diphenyl-fulven rot; Thio-benzophenon blau, Thio-dibiphenylketon grünblau; Nitroso-butan blau, Nitroso-benzol grün¹⁵⁾; Keten farblos, Diphenyl-keten orange¹⁶⁾ und ganz analog auch Triphenyl-methyl gelb, Diphenyl-monobiphenyl-methyl orange, Diphenyl-mono- α -naphthyl-methyl rot¹⁷⁾, wobei die Farbe dieser Verbindungen von R-Banden herrührt.

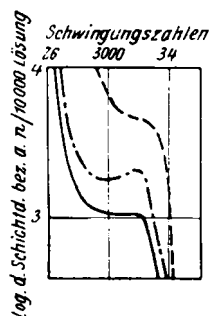
Bemerkenswerterweise wirken Kohlenwasserstoff-Substituenten um so stärker bathochrom, je größer ihre Affinitäts-Beanspruchung, d. h. ihre

¹⁵⁾ Opt. gemessen von C. Baly, Journ. chem. Soc. London 93, 1747 [1908].

¹⁶⁾ Opt. gemessen von G. C. Lardy, Journ. Chim. phys. 21, 251 [1924].

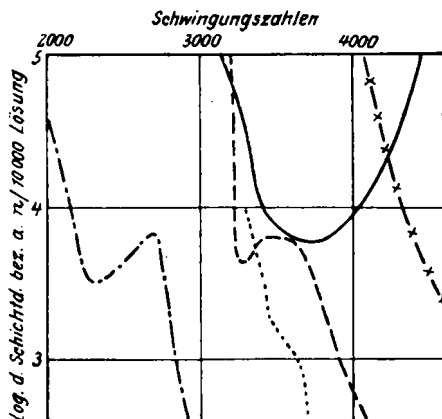
¹⁷⁾ P. Walden, Die freien Radikale.

sättigende Wirkung auf die R-Chromophore, ist. So nimmt die Reaktionsfähigkeit¹⁸⁾ der Ketone gegenüber Hydroxylamin, Phenyl-hydrazin und Bisulfit, wie auch ihre Assoziationsfähigkeit¹⁹⁾ u. a. in der Reihe der Substituenten $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_3\text{H}_7 < \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 < \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3 < \text{C}_6\text{H}_5$, die Assoziationsfähigkeit²⁰⁾ der freien Methyl- in der Reihe Methyl < Phenyl < Biphenyl < α -Naphthyl ab. Und die aliphatischen Nitrosoverbindungen, Thio-ketone, Ketene, Imine polymerisieren sich wesentlich leichter als die teilweise sich nicht polymerisierenden Nitroso-benzol, Thio-benzophenon, Diphenyl-keten und Benzophenon-imin. Endlich ist die Affinitäts-Beanspruchung des Triphenyl-methyls größer als die des Phenyls; denn β -Benzpinakolin bildet kein Phenyl-hydrazon²¹⁾ im Gegensatz zum Benzophenon, Pentaphenyl-äthyl ist gesättigter als Triphenyl-methyl²²⁾, da es im Gegensatz zu diesem monomolekular ist, und Hexaphenyl-butin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C}::\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, ist beständiger (gesättigter) als Tolan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}::\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ²³⁾,²⁴⁾.



Tafel 7.

- - - - $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 : \text{O}$
 ——— $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 : \text{O}$
 n. H. Ley, B. **56**, 777
 - · - · - $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 : \text{O}$
 alles in CHCl_3



Tafel 8.

- $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{O}$ } n. Bielecki u.
 - x - x $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ } Henri (l. c.)
 - · - · - $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S})_2\text{C} : \text{S}$ n. v. Halban,
 Ztschr. Elektrochem. **29**, 445
 - · - - - $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O})_2\text{C} : \text{S}$ n. A. Hantzsch,
 B. **46**, 3670.
 · · · · · $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C} : \text{S}$
 alles in $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$

¹⁸⁾ P. Petrenko-Kritschenko, A. **341**, 154 [1905]; B. **39**, 1452 [1906].

¹⁹⁾ K. L. Wolff, l. c. ²⁰⁾ P. Walden, l. c. ²¹⁾ Beilstein-Handbuch III, 265.

²²⁾ W. Schlenk u. H. Mark, B. **55**, 2285 [1922].

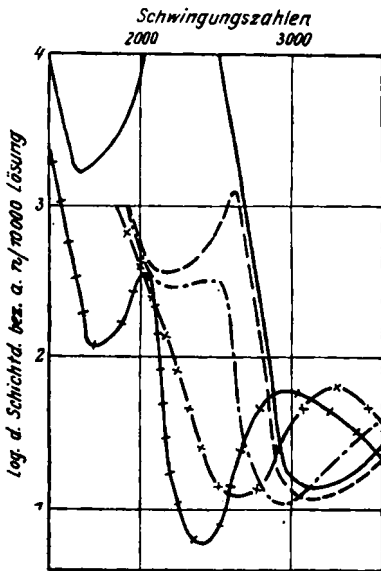
²³⁾ H. Wieland u. H. Kloss, A. **470**, 201 [1929].

²⁴⁾ Allen Doppelbindungs-Gruppen ist mit den Radikalen gemeinsam auch die Anlagerungs-Fähigkeit von Alkalimetallen. Im Gegensatz zu den obigen Reaktionen lagern aber nach W. Schlenk u. E. Bergmann, A. **463**, 1 [1928], **479**, 42 [1930], phenyl-substituierte Doppelbindungs-Gruppen Alkalimetall leichter an als aliphatisch substituierte. Diese Erscheinung dürfte durch die aciditäts-steigernde Wirkung des Phenyls hervorgerufen sein, da im Gegensatz zu den obigen Anlagerungs-Reaktionen die Addition von Alkalimetall zu heteropolaren Verbindungen führen dürfte (s. hierzu K. Ziegler u. A. Wollschitt, A. **479**, 123 [1930]). Nicht der Sättigungsgrad, sondern der elektrochemische Charakter der Radikale dürfte für die Alkalimetall-Anlagerung entscheidend sein. Diese Erscheinung findet ihre Analogie in der Anlagerung von Brom an die Äthylen-Bindung; denn während bereits Tetraphenyl-äthylen kein Brom mehr anlagert, vermag die noch stärker gesättigte Doppelbindung im Tetraamino-tetraphenyl-äthylen infolge der basizitäts-erhöhenden Wirkung der Aminogruppen sehr leicht Brom unter Bildung der tief farbigen echten Salze anzulagern (R. Wizinger, B. **60**, 1377 [1927]; W. Madelung u. M. Oberwegner, B. **60**, 2469 [1927]). — Auf das Verhalten der Ketene, die sich gleichfalls an phenyl-substituierte Doppelbindungs-Gruppen leichter als an aliphatisch substituierte anlagern, werde ich an anderer Stelle eingehen.

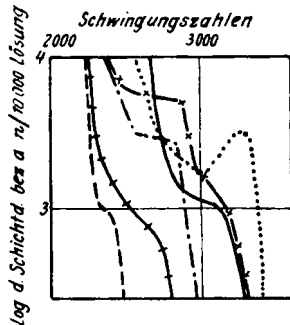
Besonders charakteristisch ist die Wirkung der Substitution der R-Chromophore durch die positiven (auxochromen) Gruppen S.R, O.R, NR₂; denn weder bei direkter Substitution, noch bei ihrer Bindung an aromatische Substituenten wirken diese Gruppen auf R-Banden bathochrom. Im ersteren Falle wirken sie in der Reihe S.R < O.R < NR₂ zunehmend hypsochrom. Beispielsweise wandert nach Tafel 8 die R-Bande vom Aceton zur Essigsäure, vom Trithio-kohlensäure-äthylester²⁵⁾, (H₅C₂.S)₂C:S, zum Thion-kohlensäure-äthylester, (H₅C₂.O)₂C:S, und Thio-harnstoff, (H₂N)₂C:S, nach Ultraviolett. Dementsprechend verhalten sich auch folgende, optisch nur teilweise gemessenen Verbindungen:

- | | |
|---|---|
| H ₃ C.C(C ₆ H ₅):S blauviolett | (H ₃ C) ₃ C.N:O blau (Max. bei ca. 1500) ²⁷⁾ |
| H ₅ C ₂ .S.C(C ₆ H ₅):S rot (Max. bei ca. 2150) ²⁶⁾ | H ₅ C ₂ .S.N:O rot |
| H ₅ C ₂ .O.C(C ₆ H ₅):S tiefgelb | H ₁₁ C ₅ .O.N:O gelblich (Max. bei ca. 2850) ²⁷⁾ |
| H ₂ N.C(C ₆ H ₅):S gelb (Max. bei ca. 2500) | (H ₃ C) ₂ N.N:O gelblich (Max. bei ca. 2950) ²⁷⁾ |

Wesentlich ist die Feststellung, daß positive Gruppen auch in Bindung an aromatische Substituenten stets nur einen geringen, im allgemeinen hypsochromen Effekt auf R-Banden hervorrufen, wie ein Vergleich der Spektren des Thio-benzophenons und *p,p'*-Tetramethyldiamino-thiobenzophenons, des Azobenzols, *p*-Methoxy-azobenzols und *p*-Amino-azobenzols in Tafel 9, des Dibenzal-acetons und Dianisal-acetons, des Benzophenons und *p*-Me-



- Tafel 9.
- (C₆H₅)₂C:S
 - +++ [(CH₃)₂N.C₆H₄]₂C:S
 - C₆H₅.N:N.C₆H₅
 - .-.- C₆H₅.N:N.C₆H₄.OCH₃
 - x-x C₆H₅.N:N.C₆H₄.NH₂
- } in Äther



- Tafel 10.
- +++ Dibenzal-aceton
 - Dianisal-aceton
 - x-x Benzil
 - .-.- Anisil
 - Benzophenon
 - *p*-Methoxy-benzophenon
- alles in Äther

²⁵⁾ Ein Vergleich mit Thio-aceton ist, da dieses nicht existenzfähig ist, nicht möglich. ²⁶⁾ Nach A. Hantzsch u. W. Bucorius, B. 59, 793 [1926]. ²⁷⁾ Nach E. C. C. Baly u. C. H. Desch, Journ. chem. Soc. London 93, 1747 [1908].

thoxy-benzophenons, des Benzils und *p, p'*-Dimethoxy-benzils in Tafel 10 ergibt. Desgleichen sind nach H. Wieland²⁸⁾ die Radikale des Krystallvioletts und Malachitgrüns nur orangegelb, also nicht wesentlich andersfarbig als das Triphenyl-methyl selbst²⁹⁾.

Kurz sei noch auf die chemische Wirkung positiver Gruppen auf R-Chromophore hingewiesen. Nicht nur, wie bekannt ist³⁰⁾, bei direkter Substitution, sondern auch in Bindung an aromatische Substituenten rufen diese Gruppen eine Sättigung der R-Chromophore hervor³¹⁾, wobei die Wirkung einer Aminogruppe größer als die einer Hydroxylgruppe, die der *o*-Substitution größer als die der *p*-Substitution ist. So nimmt die Dissoziationsfähigkeit der Hexaaryl-äthane³²⁾ Ar₃C·C·Ar₃ in der Reihe der Substituenten Phenyl < *p*-Anisyl < *o*-Anisyl, die der Tetraaryl-hydrazine³³⁾, Ar₂N·N·Ar₂, in der Reihe C₆H₅ < *p*-C₆H₄·OR < *p*-C₆H₄·NR₂ zu. Nitroso-benzol ist im festen Zustand dimolekular, *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin dagegen monomolekular. Die Fähigkeit der Aldehyde zur Autoxydation, Benzoin-Bildung und Reaktion mit Hydroxylamin, Phenyl-hydrazin nimmt vom Benzaldehyd zum *p*-Methoxy-, *o*-Methoxy- und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd ebenso ab³⁴⁾, wie die der Benzile zu Reaktionen mit Keton-Reagenzien vom Benzil zu *p, p'*-Dialkoxy- und *o, o'*-Dialkoxy-benzil³⁵⁾. Endlich lagert Thio-benzophenon leichter Diphenyl-diazomethan an als *p, p'*-Dimethoxy- und *p, p'*-Tetramethyldiamino-thio-benzophenon³⁶⁾. Durch die gleichmäßige optische und chemische Wirkungsweise positiver Gruppen wird erneut die gleichartige Struktur der Radikale und Doppelbindungsgruppen bestätigt.

Weiterhin ist charakteristisch der Einfluß der Lösungsmittel auf R-Banden; denn im Gegensatz zu den noch zu besprechenden K-Banden werden R-Banden stets annähernd mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels nach Ultraviolett verschoben. Dies ist in Tafel 11 an den Spektren der Lösungen des *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilins in Äther und Methylalkohol, in Tafel 12 an den Spektren der Lösungen des *p, p'*-Tetramethyldiamino-thiobenzophenons, *p*-Methoxy-benzophenons und Dibenzal-acetons in Äther und Alkohol bzw. Chloroform zu erkennen.

Diese überraschende Ultraviolett-Verschiebung von Banden ist bereits u. a. von G. Scheibe³⁷⁾, H. Ley³⁸⁾, A. Hantzsch³⁹⁾ und St. Goldschmidt⁴⁰⁾ in den Spektren verschiedener Ketone und Chinone, von

²⁸⁾ B. 55, 1816 [1922].

²⁹⁾ Auf diese bisher unverständliche, schwach hypsochrome Wirkung der positiven (auxochromen) Gruppen in Bindung an einen aromatischen Rest haben schon H. Staudinger u. J. Siegwart, *Helv. chim. Acta* 3, 836 [1920], beim Thio-benzophenon, H. Schönberg u. O. Kraemer, B. 55, 1174 [1922], beim Benzil hingewiesen. E. Bergmann (l. c.) hat inzwischen diese Erscheinung mit dem radikal-artigen Charakter der Doppelbindung in Beziehung gebracht, welche Vermutung durch die vorliegende Untersuchung ihre volle Bestätigung findet.

³⁰⁾ P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, 1922/27; H. Staudinger, *Die Ketene*, 1912.

³¹⁾ Auf das andersartige Verhalten gegenüber der Ketten-Anlagerung wird an anderer Stelle eingegangen werden. ³²⁾ P. Walden, l. c.

³³⁾ H. Wieland, B. 48, 1078, 1098, 1112 [1915]; s. a. *Die Hydrazine* 1913.

³⁴⁾ Petrenko-Kritschenko, A. 341, 166 [1905]; H. Staudinger, B. 46, 3530, 3535 [1913]. ³⁵⁾ A. Schönberg u. O. Kraemer, B. 55, 1174 [1922].

³⁶⁾ H. Staudinger u. J. Siegwart, *Helv. chim. Acta* 3, 833 [1920].

³⁷⁾ G. Scheibe, B. 58, 586 [1925].

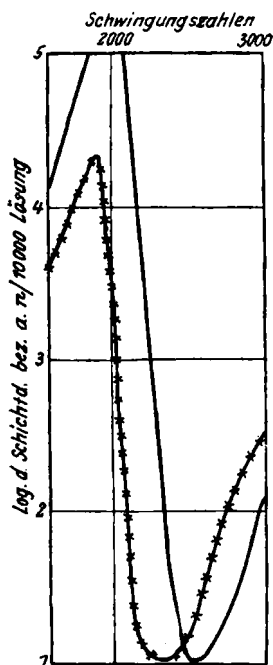
³⁸⁾ H. Ley u. H. Hünecke, B. 59, 510 [1926].

³⁹⁾ A. Hantzsch u. W. Bucorius, B. 59, 793 [1926].

⁴⁰⁾ St. Goldschmidt u. F. Graef, B. 61, 1858 [1928].

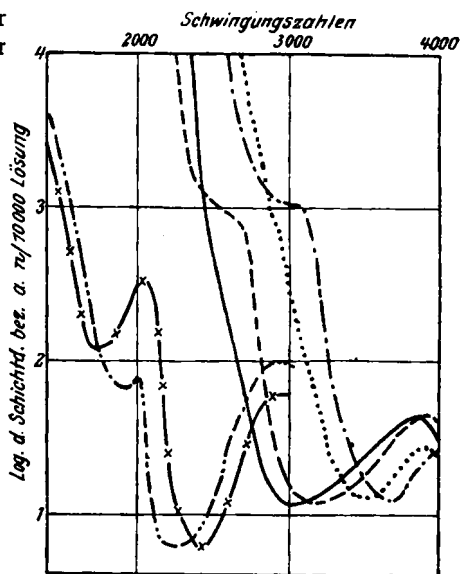
A. Hantzsch⁴¹⁾ auch im Spektrum des Imino-kohlensäure-äthylesters, $(R.O)_2C:NH$, beobachtet worden. Wie aus den in den zitierten Arbeiten wiedergegebenen Spektren hervorgeht, handelt es sich auch hierbei stets um R-Banden.

Auch für die Beziehungen der R-Chromophore untereinander



Tafel 11.

p-Nitroso-dimethylanilin
 — in Äther
 -x-x in Methylalkohol



Tafel 12.

Dibenzal-aceton
 — in Äther
 — in Alkohol
p-Methoxy-benzophenon
 - - - in Äther
 in Alkohol
p,p'-Tetramethyldiamino-thiobenzophenon
 -x-x in Äther
 — in Chloroform

gelten einfache Gesetzmäßigkeiten: Daß die Gruppen N:N und N:O stärker absorbieren als C:N und C:O, dürfte auf den ungesättigten Charakter des N^{III}-Atoms zurückzuführen sein; das N^V-Atom der Nitrogruppe absorbiert keineswegs stärker als die Carbonylgruppe, wie nach Tafel I die Spektren des Nitro-methans und Acetons zeigen. Dementsprechend ist auch bei den freien Radikalen Triphenyl-methyl, $C(C_6H_5)_3$, gelb, Diphenyl-stickstoff⁴²⁾, $N(C_6H_5)_2$, grün, während Diphenyl-stickstoffoxyd⁴³⁾, $O:N(C_6H_5)_2$, wiederum nur rot ist.

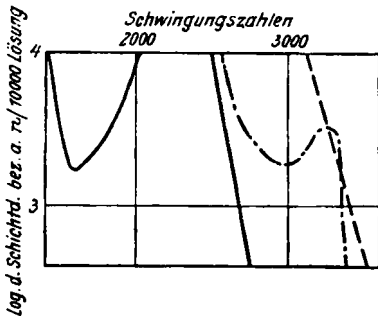
Wesentlich ist aber vor allem, daß die Absorption in der Reihe der Chromophore $C:NH < C:O < C:S$ und $N:N.CH_3 < N:O$, also mit dem negativen Charakter des zweiten variierenden Atoms zunimmt.

⁴¹⁾ A. Hantzsch, Ztschr. physikal. Chem. **149**, 161 [1930].

⁴²⁾ H. Wieland, A. **392**, 156 [1912]; B. **45**, 2600 [1912].

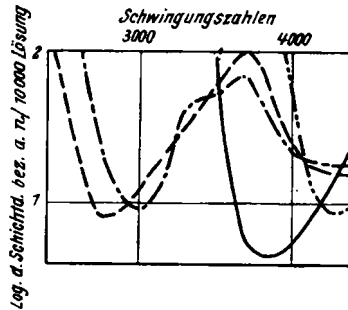
⁴³⁾ H. Wieland u. M. Offenbacher, B. **47**, 2113 [1914].

So wandert nach Tafel 13 die R-Bande in der Reihe Benzophenon-imin, $(C_6H_5)_2C:NH$, Benzophenon, $(C_6H_5)_2C:O$, und Thio-benzophenon, $(C_6H_5)_2C:S$, nach Rot, wobei die R-Bande des Imins zwar durch ihre K-Bande überdeckt wird, doch sicher weiter im Ultraviolett liegt als die des Benzophenons. Desgleichen ist Benzolazo-methan, $C_6H_5.N:N.CH_3$, gelb, Nitroso-benzol $C_6H_5.N:O$, grün; Chinon-diimin farblos, Chinon gelb, deren Farbe auf eine R-Bande zurückzuführen ist.



Tafel 13.

— (C₆H₅)₂C:S } in (C₂H₅)₂O
 - - - (C₆H₅)₂C:O }
 - · - (C₆H₅)₂C:NH in CHCl₃



Tafel 14.

- · - p-Dimethylamino-benzaldehyd
 - - - p-Dimethylamino-benzophenon
 in C₂H₅.OH
 —··· Mesityloxyd } in Hexan
 ————— Phoron } n. G. Scheibe (l.c.)

Da aber auch die Absorptionsbande der freien Radikale, deren Chromophor kein zweites Atom enthält, eine R-Bande ist⁴⁴⁾, so ist ausschlaggebend für die R-Banden-Absorption der Radikal-Charakter des Chromophors, während der durch das zweite Atom entstehende polare Gegensatz der Chromophor-Atome nur eine variierende, also untergeordnete Wirkung auf den Absorptionsgrad ausübt. Dies geht u. a. schon aus der stärkeren Absorption der Gruppen N:O und N:N gegenüber den Gruppen C:O und C:N hervor, obgleich bei letzteren der polare Gegensatz der Atome größer ist.

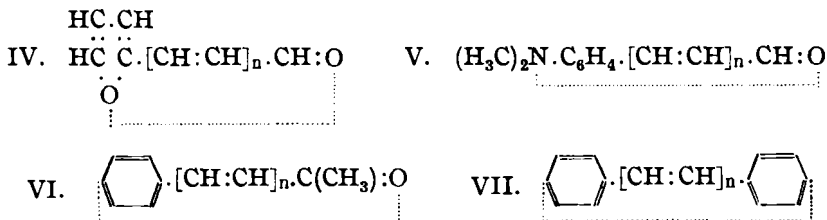
Endlich ermöglicht die radikal-ähnliche Struktur der R-Chromophore, deren Sättigungsgrad durch den Grad der Polymerisations- und Additions-Fähigkeit bestimmt wird, eine Nachprüfung der Beziehungen zwischen Sättigungsgrad und Licht-Absorption. Danach besteht im Gegensatz zu der verbreiteten Annahme zwischen Licht-Absorption und ungesättigtem Charakter kein Parallelismus. Denn bei Substitution durch Kohlenwasserstoffreste verstärkt sich die Licht-Absorption sogar gesetzmäßig, je gesättigter der R-Chromophor ist. Demgegenüber wirken positive Gruppen bei direkter Substitution zwar stark sättigend auf R-Chromophore, gleichzeitig aber

⁴⁴⁾ Als einatomiger R-Chromophor ist auch das homöopolar gebundene Jodatome anzusehen; denn die diesem zugehörigen Absorptionsbanden besitzen, wie nach H. Ley und K. v. Engelhardt, Ztschr. anorgan. Chem. 72, 60 [1911], das Spektrum des Jodmoleküls, nach G. Scheibe, B. 58, 586 [1925], die Spektren des Jodmethyls und Jodoforms zeigen, eine relativ geringe Persistenz und werden annähernd mit der Dielektrizitätskonstante des Mediums nach Ultraviolett verschoben.

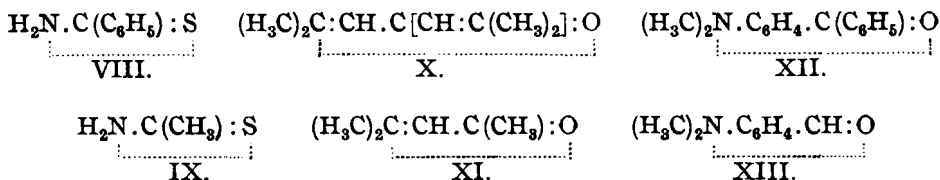
stark hypsochrom, während sie in Bindung an aromatische Substituenten wiederum Sättigung ohne wesentliche Absorptions-Änderung hervorrufen. Schließlich ist die C:NH-Gruppe trotz ihrer schwächeren Absorption ungesättigter als die Carbonylgruppe.

3. K-Chromophore (konjugierte Systeme).

Nunmehr seien die Gesetzmäßigkeiten der Licht-Absorption der konjugierten Systeme untersucht. Zuerst sei darauf hingewiesen, daß die K-Banden bei Einführung von Vinylengruppen in konjugierte Systeme, d. h. mit der Länge derselben, nach Rot wandern. Dies geht nach den Messungen von W. König⁴⁵⁾ und C. Baly⁴⁶⁾ aus den Spektren des Furfurols (IV, $n = 0$), *p*-Dimethylamino-benzaldehyds (V, $n = 0$) und Acetophenons (VI, $n = 0$) und ihrer Vinylen-Homologen ($n = 1, 2, 3$) hervor. Auch vertieft sich nach R. Kuhn⁴⁷⁾ durch Einführung derartiger Gruppen in das Stilben (VII, $n = 1$) die Farbe von farblos nach bläulich kupferrot beim Diphenyl-hexadecaocetaen (VII, $n = 8$)⁴⁸⁾.



Anschließend sei gezeigt, daß ein aromatischer Rest oder ein anderes Doppelbindungs-System bei der Substitution eines K-Chromophors ebenso wie bei der eines R-Chromophors stärker farbvertiefend wirkt als ein aliphatischer Rest. So absorbiert z. B. nach Tafel 5 Thio-benzamid (VIII) stärker als Thio-acetamid (IX), nach Tafel 14 Phoron (X) bzw. *p*-Dimethylamino-benzophenon (XII) stärker als Mesityloxyd (XI) bzw. *p*-Dimethylamino-benzaldehyd (XIII).

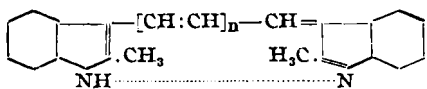


⁴⁵⁾ B. 58, 2559 [1925], 61, 2074 [1928].

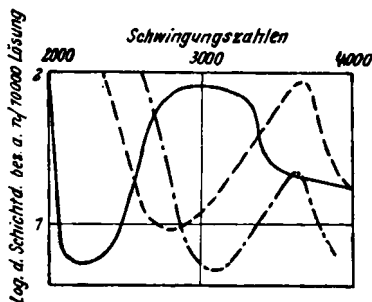
⁴⁶⁾ E. C. C. Baly u. K. Schaefer, Journ. chem. Soc. London 93, 1808 [1908].

⁴⁷⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 87 [1928].

⁴⁸⁾ Dementsprechend ist auch nach W. König, Ztschr. angew. Chem. 38, 743 [1925],

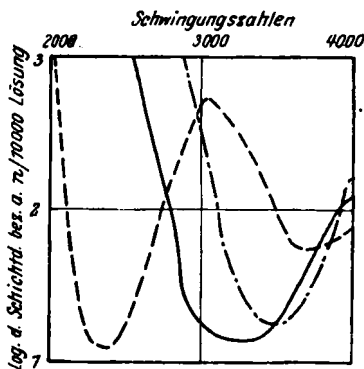
die Farbe der Verbindung  bei $n = 0, 1, 2$ gelb, orange und rot.

Ausschlaggebend für den Grad der K-Banden-Absorption ist aber neben der Länge vor allem die polare Struktur der konjugierten Systeme⁴⁹⁾, denn die Licht-Absorption konjugierter Systeme nimmt mit ihrem Polaritätsgrad zu. Wie aus den Spektren des *p, p'*-Tetramethyldiamino-benzophenon-imins (XIV), -benzophenons (XIV) und -thiobenzophenons (XIV) in Tafel 15, des Benzolazo-methans (XV) und Nitroso-benzols



Tafel 15.

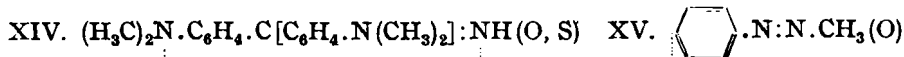
- [(CH₃)₂N.C₆H₄]₂C:S
 - - - [(CH₃)₂N.C₆H₄]₂C:O
 - · - · [(CH₃)₂N.C₆H₄]₂C:NH
 alles in C₂H₅.OH



Tafel 16.

- - - C₆H₅.N:O
 — HO.C₆H₄.N:O
 - · - · (CH₃)₂N.C₆H₄.N:O
 alles in C₂H₅.OH
- } n. C. Baly,
 } l. c.

(XV) in Tafel 2 hervorgeht, wird die K-Bande in genannter Reihenfolge der Verbindungen nach Rot verschoben, d. h. je negativer das variierende Endatom eines konjugierten Systems ist.

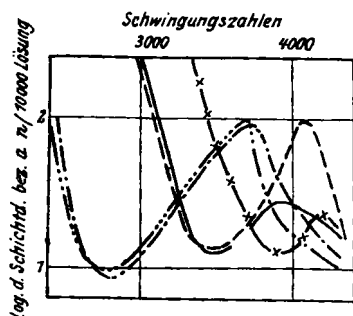


Dementsprechend ist auch die bathochrome Wirkung der positiven Gruppen auf ihre Fähigkeit, die Polarität einer Chromophor-Gruppe zu verstärken, zurückzuführen; denn positive Gruppen wirken bathochrom nur, wenn sie in Konjunktion mit dem die

⁴⁹⁾ Bereits J. Thiele, A. 306, 89 [1899], hat angenommen, daß die nach ihm an den Enden eines konjugierten Systems auftretenden Partialvalenzen polar sind. Neuerdings haben W. König, Journ. prakt. Chem. [2] 112, 1 [1926], E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. 34, 538 [1928], und, allerdings in wesentlich anderem Sinne auch W. Dilthey u. R. Wizinger, Journ. prakt. Chem. 118, 121 [1928], die Bedeutung der Polarität für die Licht-Absorption erkannt. Besonders hingewiesen sei aber auf die zahlreichen und grundlegenden Arbeiten von A. Hantzsch über Licht-Absorption und Konstitution, die die Voraussetzung zu den Entwicklungen von W. König und E. Weitz, sowie denen der vorliegenden Arbeit gegeben haben; denn die polare Bindung ist im Grunde nur eine Deutung der nach A. Hantzsch für das Auftreten der Licht-Absorption wichtigen Konjunktion, die in den von diesem Autor gegebenen Konjunktions-Formeln, für welche sich vor allem auch I. Lifschitz, Spektroskopie und Colorimetrie (Bredigs Handbuch, Bd. V, Leipzig 1927), eingesetzt hat, zum Ausdruck kommt.

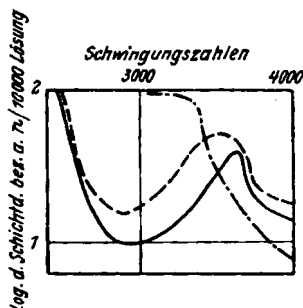
Licht-Absorption verursachenden konjugierten System treten bzw. ein solches herausbilden, also nur dann, wenn sie wie die negativen Endatome Endglieder eines Chromophor-Systems sind⁵⁰⁾.

Daß bei der Konjunktion mit einer Doppelbindungs-Gruppe, d. h. durch Herausbildung eines konjugierten Systems, im Spektrum eine neue K-Bande auftritt, ist bereits gezeigt worden. Weiterhin wandert die K-Bande u. a. in der Reihe der Verbindungen Nitroso-benzol (XVI), *p*-Nitroso-phenol (XVII), *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin (XVIII) nach Tafel 16, Azobenzol, *p*-Methoxy-azobenzol, *p*-Amino-azobenzol (XVI–XVIII) nach Tafel 9, Benzophenon (XIX), *p*-Methoxy-benzophenon (XX), *p*-Dimethylamino-benzophenon (XXI) nach Tafel 17, Benzophenon-anil (XIX), *p*-Dimethylamino-benzophenon-anil (XXI)



Tafel 17.

- x-x- $(C_6H_5)_2C:O$
 - — — $CH_3O.C_6H_4.C(C_6H_5):O$
 - - - - $(CH_3O.C_6H_4)_2C:O$
 - . . . $(CH_3)_2N.C_6H_4.C(C_6H_5):O$
 - . . . $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:O$
- alles in $CH_3.OH$



Tafel 18.

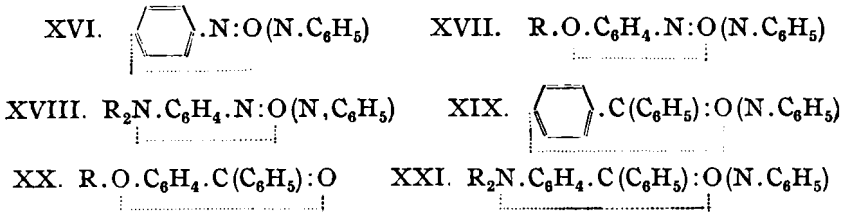
- - - - $C_6H_5.C(C_6H_5):N.C_6H_5$
 - - - - $(CH_3)_2N.C_6H_4.C(C_6H_5):N.C_6H_5$
 - — — $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:N.C_6H_5$
- alles in $CH_3.OH$

nach Tafel 18 nach Rot, wobei erwartungsgemäß die schwächer positive Hydroxylgruppe stets wesentlich schwächer bathochrom wirkt als eine Aminogruppe⁵¹⁾.

⁵⁰⁾ In dieser Arbeit wird auf die optische Wirkung der in *o*- und *m*-Stellung eines Phenylrestes befindlichen positiven Gruppen nicht eingegangen, da das vorliegende experimentelle Material zu gering ist.

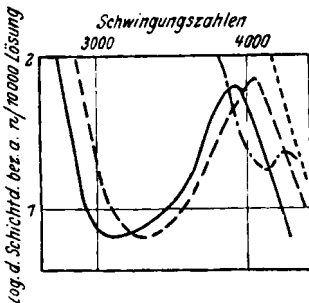
⁵¹⁾ Anomal scheint sich hingegen die S.R-Gruppe zu verhalten; denn diese nach den Untersuchungen von K. Brand, Journ. prakt. Chem. [2] 109, 1 [1925], über die Basizität der Triarylmethyl-salze, am schwächsten positive Gruppe wirkt stärker bathochrom als eine Hydroxylgruppe. So ist Indigo blau, Dithio-indigo rot und Diox-indigo gelb, deren Absorptionsmaxima nach P. Friedländer u. K. Kunz, B. 55, 1598 [1922], bei $\lambda = 605, 540, \text{ca. } 430 \text{ m}\mu$ liegen. Dieses Verhalten der S. R-Gruppe ist vielleicht auf den ungesättigten Charakter des Schwefelatoms gegenüber dem Sauerstoffatom zurückzuführen, der optisch bereits in der wesentlich stärkeren Absorption der aliphatischen Thio-äther gegenüber den entsprechenden Sauerstoff-äthern, chemisch in der Fähigkeit des Schwefelatoms, 6-wertig zu werden, hervortritt.

Die obige Deutung der Wirkung positiver Gruppen wird besonders überzeugend gestützt durch die Feststellung, daß positive Gruppen bei

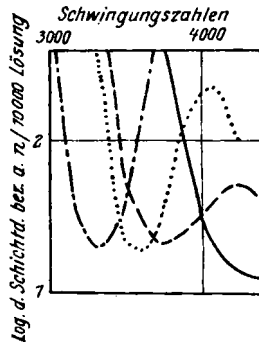
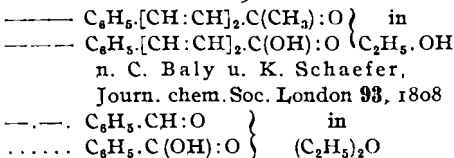


Substitution von R-Chromophoren und bei Substitution von K-Chromophoren (in Verzweigungen konjugierter Systeme), d. h. wenn sie nicht Endglieder der Chromophor-Gruppe sind, auch nicht auf die dieser zugehörige Bande bathochrom wirken. Vielmehr wirken sie hierbei, wie für die R-Chromophore bereits ausgeführt ist, stets bei direkter Substitution stark hypsochrom, in Bindung an aromatische Substituenten fast gar nicht, meist schwach hypsochrom⁵²⁾.

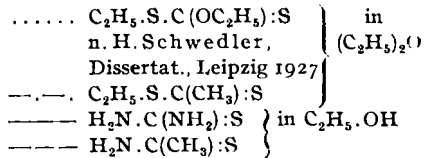
So wandert z. B. nach Tafel 19 die K-Bande vom Benzaldehyd zur Benzoesäure, vom Cinnamyliden-aceton zur Cinnamyliden-essigsäure, nach Tafel 20 vom Thio-acetamid, H₂N.C.(CH₃):S, zum Thio-



Tafel 19.



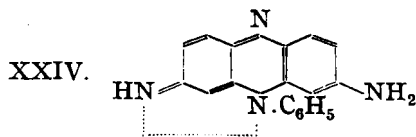
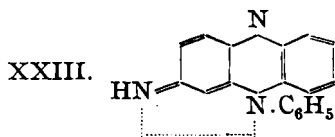
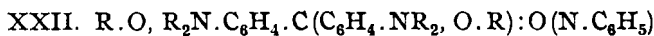
Tafel 20.



⁵²⁾ Im Gegensatz zu der allgemein angenommenen, auf H. Kauffmann zurückgehenden Auffassung, daß positive (auxochrome) Gruppen bei direkter Bindung an Chromophore im Sinne O. N. Witts, d. h. im wesentlichen an alle Doppelbindungsgruppen, stets hypsochrom, dagegen in Bindung an aromatische Reste bathochrom wirken, können danach positive Gruppen einerseits auch in Bindung an einen aromatischen Rest hypsochrom, andererseits aber auch bei direkter Bindung an Chromophore im Sinne O. N. Witts bathochrom wirken, indem sie hierbei die Entstehung eines konjugierten Systems und somit das Auftreten einer neuen Bande, nämlich einer K-Bande, hervorrufen. Da nach den Ausführungen dieser Arbeit diese Gruppen ebensooft hypsochrom wie bathochrom wirken, so ist die irreführende Bezeichnung „auxochrome“ Gruppen vermieden worden.

harnstoff, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{S}$, vom Dithio-essigsäure-äthylester, $\text{H}_5\text{C}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{S}$, zum Xanthogensäure-äthylester, $\text{H}_5\text{C}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{S}$, nach Ultraviolett.

Weiterhin sind nach Tafel 17 und 18 die K-Banden des *p*, *p'*-Dimethoxybenzophenons (XXII), *p*, *p'*-Tetramethyldiamino-benzophenons (XXII) bzw. *p*, *p'*-Tetramethyldiamino-benzophenon-anils (XXII) trotz Einführung einer zweiten positiven Gruppe nicht wesentlich verschoben gegenüber den K-Banden des *p*-Methoxy-benzophenons (XX), *p*-Dimethylamino-benzophenons (XXI) bzw. *p*-Dimethylamino-benzophenon-anils (XXI). Ähnlich ist nach F. Kehrman⁵³⁾ die Base des Aposafranins (XXIII) blutrot, die des Phenosafranins (XXIV) trotz Einführung einer zweiten positiven Gruppe nur gelbrot.



Diese optische Indifferenz positiver Gruppen in Bindung an aromatische Substituenten von R-Chromophoren und K-Chromophoren dürfte auf zwei sich gegenseitig aufhebende Wirkungen zurückzuführen sein. Einerseits nimmt bekanntlich bei Substitution durch eine positive Gruppe die Affinitätsbeanspruchung eines aromatischen Restes zu, wodurch, wie früher ausgeführt, ein bathochromer Effekt eintreten sollte⁵⁴⁾, andererseits dürfte aber das negative Endatom der die Absorption verursachenden Chromophor-Gruppe zum geringen Teil auch in Valenz-Ausgleich mit dieser ihr nicht angehörenden positiven Gruppe treten, wodurch die Polarität der Chromophor-Gruppe geschwächt und ein hypsochromer Effekt eintreten wird. Die sich ergebende Änderung der Absorption ist, da sie die Differenz dieser beiden entgegengesetzten Wirkungen ist, sehr gering. Und da bei direkter Substitution eines Chromophor-Systems durch eine diesem nicht angehörende positive Gruppe der erstere bathochrome Effekt fehlt, so ist auch die hierbei stets eintretende stark hypsochrome Wirkung verständlich.

Danach beruht diese hypsochrome Wirkung positiver Gruppen im wesentlichen auf einer Polaritäts-Schwächung des die Bande hervorrufenden Chromophor-Systems. Demzufolge nimmt sie auch, wie bei der Untersuchung der R-Chromophore gezeigt ist, mit ihrem positiven Charakter, also in der Reihe $\text{S}\cdot\text{R} < \text{O}\cdot\text{R} < \text{NR}_2$, zu.

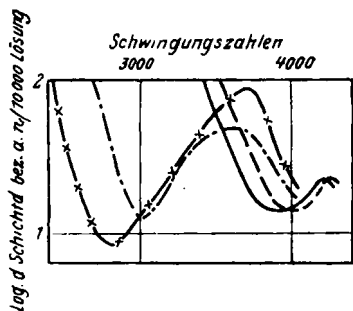
Endlich wird die Annahme, daß sich die Licht-Absorption mit dem Polaritätsgrad (Dipol) des konjugierten Systems verstärkt, durch die Erscheinung der Solvatochromie⁵⁵⁾ bestätigt. Denn alle K-Banden werden

⁵³⁾ A. 414, 131 [1918].

⁵⁴⁾ In Übereinstimmung hiermit nimmt beispielsweise nach A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. 63, 1766 [1930], die bathochrome Wirkung einer Aminogruppe mit zunehmender Affinitäts-Beanspruchung ihrer Substituenten, und zwar in der Reihe $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_3\text{H}_7$, und $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{R} (p) < \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NR}_2 (p)$, zu.

⁵⁵⁾ A. Hantzsch, B. 55, 953 [1922].

(im Gegensatz zu den R-Banden) mit dem Dipol, also annähernd mit der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel, d. h. in der Reihe ihrer ionisierenden Wirkung, nach Rot verschoben. Dies zeigt z. B. ein Vergleich der Spektren der ätherischen und (methyl)alkoholischen Lösungen des *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilins nach Tafel 11, des Dibenzal-acetons, *p*-Methoxy-benzophenons und *p*, *p'*-Tetramethyldiamino-thiobenzophenons nach Tafel 12, des Benzophenons und *p*-Dimethylamino-benzophenons nach Tafel 21.



Tafel 21.

Benzophenon
 ---- in Äther
 ——— in Methylalkohol
p-Dimethylamino-benzophenon
 -.-.- in Äther
 -x-x-x in Methylalkohol

Und da die Fähigkeit zur Solvatbildung nicht nur in den Dipol-Eigenschaften der Lösungsmittel-Moleküle, sondern auch in denen der gelösten Verbindungen zu suchen ist, so nimmt die absorptions-ändernde Wirkung der Lösungsmittel auch mit dem Dipol des K-Chromophors zu⁵⁶⁾. So ist nach Tafel 21 der Solvatochromie-Grad des Benzophenons wesentlich kleiner als der des *p*-Dimethylamino-benzophenons. Desgleichen absorbieren Fuchson, $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$, und Azobenzol in allen Lösungsmitteln fast gleich, während *p*, *p'*-Tetramethyldiamino-fuchson und *p*-Dimethylamino-azobenzol nach

A. Hantzsch⁵⁷⁾ einen sehr starken Lösungsmittel-Effekt zeigen.

Ähnlich den Lösungsmitteln, aber wesentlich stärker, wirken auch gewisse Pseudosalze wie $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$; denn im Gegensatz zu der Ansicht P. Pfeiffers⁵⁸⁾, daß Metallsalz-Anlagerung der Halochromie-Salzbildung zur Seite zu stellen sei, absorbieren nach A. Hantzsch⁵⁹⁾ die $SnCl_4$ -Additionsprodukte der Ketone in Chloroform anders als die entsprechenden Halochromie-Salze, und zwar ähnlich, aber wesentlich stärker, als die freien Ketone. Danach ist auch die nach den bisherigen Vorstellungen unerklärliche Feststellung A. Schönbergs⁶⁰⁾, daß die $HgCl_2$ - und $HgBr_2$ -Additionsprodukte der blauen Thio-ketone und gelben Thio-pyrone nur rotgelb bzw. farblos, also hellerfarbig, sind, auf die Gesetzmäßigkeit zurückzuführen, daß Solvatbildung die R-Banden nach Violett verschiebt; denn die tiefe Farbe der Thio-Verbindungen ist auf die Thio-carbonylgruppe, also auf R-Banden, zurückzuführen.

Eine gewisse Schwierigkeit bereitet die Erklärung dieser Ultraviolett-Verschiebung der R-Banden. Im Sinne von A. Hantzsch⁶¹⁾ kann diese auf eine Sättigung des R-Chromophors infolge der Solvatbildung zurückzuführen sein, da im Gegensatz zu den K-Chromophoren bei den R-Chromophoren der ungesättigte Charakter ausschlaggebend ist. Hierfür spricht die Tatsache, daß nach K. L. Wolff (l. c.) die Größe des Solvatochromie-Effekts

⁵⁶⁾ s. hierzu G. Scheibe, B. 58, 586 [1925].

⁵⁷⁾ A. Hantzsch, B. 52, 509 [1919]; A. Hantzsch u. W. Voigt, B. 62, 969 [1929].

⁵⁸⁾ Organische Molekülverbindungen [1922/27].

⁵⁹⁾ B. 55, 953 [1922].

⁶⁰⁾ B. 58, 1793 [1925].

⁶¹⁾ B. 59, 806 [1926].

bei den aliphatischen Ketonen mit dem Sättigungsgrad der Carbonylgruppe abnimmt⁶²⁾.

Zum Schluß sei schon hier bemerkt, daß auch die heteropolaren organischen Verbindungen, d. h. ihre Ionen, ganz ähnliche Gesetzmäßigkeiten der Licht-Absorption zeigen, worüber demnächst berichtet werden wird.

Die optischen Messungen dieser Arbeit sind im sichtbaren Spektralgebiet mit dem König-Martens-Spektralphotometer, im Ultraviolett nach der für die Zwecke der vorliegenden Arbeit völlig genügenden Methode von Hartley-Baly ausgeführt worden. Die den Arbeiten von G. Scheibe, A. Lüthy, J. Bielecki, G. Lardy und v. Halban entnommenen Extinktionskurven des Trimethyl-äthylens, Acetons, Ketens, Acetophenons, Mesityloxyds, Phorons, 2,3-Dimethyl-butadiens und Trithio-kohlensäure-äthylesters sind umgerechnet worden, wobei der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten ϵ dem Logarithmus τ der Schichtdicke einer $n/_{10000}$ -Lösung entspricht. Da bekanntlich die Extinktionskurven eine gegenüber den Absorptionskurven nach Hartley-Baly größere Persistenz besitzen (schätzungswise um $\log 0.4$), so liegt für die ersteren die Grenze zwischen R- und K-Banden ungefähr bei $\log \epsilon = 3.6$ (entsprechend einer Schichtdicke von 25 mm einer $n/_{10000}$ -Lösung), was aber für diese Arbeit unwesentlich ist.

Zusammenfassung.

Die Lichtabsorption organischer homöopolarer Verbindungen läßt sich zurückführen auf zwei Chromophor-Typen: 1. Radikal-artige Chromophore, wie die ungesättigten Atome freier Radikale und Doppelbindungs-Gruppen (R-Chromophore); 2. Konjugierte Systeme (K-Chromophore). Die durch diese zwei Chromophor-Arten hervorgerufenen Absorptionsbanden (R- bzw. K-Banden) unterscheiden sich bereits äußerlich durch ihre wesentlich verschiedene Persistenz; die Maxima des einen Banden-Typus befinden sich stets ungefähr oberhalb, die des anderen Typus unterhalb einer Schichtdicke von 50 mm einer $n/_{10000}$ -Lösung.

Die bathochrome Wirkung von Kohlenwasserstoffresten bei der Substitution der R-Chromophore nimmt im allgemeinen mit ihrer Affinitäts-Beanspruchung, d. h. ihrer sättigenden Wirkung zu; bei den aliphatischen Substituenten mit der Länge der Kohlenstoffkette und der Näherung der eingeführten Methylene, bei den stärker wirkenden aromatischen Substituenten und anderen Doppelbindungs-Systemen in der Reihe $C_6H_5 < CH:C(CH_3)_2 < C_6H_4 < C_6H_3 < \alpha$ -Naphthyl $< C(C_6H_5)_2$. — Positive (auxochrome) Gruppen wirken auf R-Banden niemals bathochrom, bei direkter Substitution stark, in Bindung an aromatische Substituenten schwach hypsochrom. Hierbei tritt stets eine Sättigung des R-Chromophors ein. — R-Banden werden (im Gegensatz zu den K-Banden) stets annähernd mit der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel nach Ultraviolett verschoben. — Ausschlaggebend für die R-Banden-Absorption ist der Radikal-Charakter der R-Chromophore. Doch wirkt bei den Doppelbindungs-Gruppen das zweite Atom variierend, und zwar verstärkt sich die Absorption mit zunehmendem Polaritätsgrad, d. h. in der Reihe $C:NH < C:O < C:S$ bzw. $N:N; N:O$. — Zwischen Sättigungsgrad und Licht-Absorption besteht kein Parallelismus. — Die Absorption der polar konstituierten konjugierten Systeme nimmt einerseits mit der Länge derselben, andererseits mit ihrem Polaritätsgrad zu, d. h. je negativer bzw. positiver ihre Endatome sind.

Die bathochrome Wirkung der positiven (auxochromen) Gruppen ist auf ihre Fähigkeit, die Polarität einer Chromophor-Gruppe zu verstärken, zurückzuführen; denn sie wirken bathochrom nur, wenn sie in Konjunktion mit dem die Licht-Absorption ver-

⁶²⁾ Diese Erklärung kann allerdings kaum als völlig genügend angesehen werden. Aber auch die von G. Scheibe, B. 58, 586 [1925], gemachte Annahme, daß die nach Ultraviolett verschieblichen Banden auf negative, die nach Rot verschieblichen Banden auf positive Molekülteile zurückzuführen sind, dürfte nach der Zurückführung der Banden auf Radikal-Chromophore und konjugierte Systeme kaum aufrecht zu erhalten sein. Es sei denn, man sehe rein formell die ersteren als negative, die letzteren als positive Molekülteile an.

ursachenden konjugierten System treten, bzw. ein solches herausbilden, also nur dann, wenn sie, wie die negativen Endatome, Endglieder eines Chromophor-Systems sind. In allen anderen Fällen: bei Substitution von R-Chromophoren und bei Substitution von K-Chromophoren, d. h. wenn sie nicht Endglieder der die Absorptionsbande hervorruhenden Chromophor-Gruppe sind, wirken sie stets bei direkter Substitution stark hypsochrom, in Bindung an aromatische Substituenten fast gar nicht, meist schwach hypsochrom.

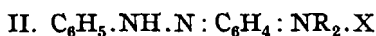
Die Ursache der Solvatochromie beruht auf einer Polaritäts-Veränderung der K-Chromophore (konjugierten Systeme); denn die diesen zugehörigen Banden (K-Banden) werden annähernd mit der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel, d. h. mit ihrer ionisierenden Wirkung, nach Rot verschoben, wobei die Wirkung der Lösungsmittel mit dem Polaritätsgrad des K-Chromophors zunimmt. — Es wird die hypsochrome Wirkung der positiven Gruppen in Verzweigungen der Chromophore und die Ultraviolett-Verschiebung der R-Banden beim Lösungsmittel-Effekt zu deuten versucht.

Die vorliegende Arbeit ist im Chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt worden. Ich erlaube mir, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. A. Hantzsch, dessen weitgehendes Entgegenkommen diese Untersuchung ermöglicht hat, für seine Anregung, Hrn. Prof. Dr. B. Helferich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen allerherzlichsten Dank auszusprechen.

481. A. Hantzsch und A. Burawoy: *Erwiderung an A. Thiel.*

(Eingegangen am 10. November 1930.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ haben wir u. a. gezeigt, daß in den Lösungen der Salze aller *p*-Amino-azobenzole in 2-*n*. HCl Gleichgewichte zwischen gelben azoiden Salzen (I) und roten chinoiden Salzen (II) bestehen.



Nach A. Thiel²⁾ soll dies nicht richtig sein. Aber seine Einwände erledigen sich durch die Feststellung, daß unsere den gelben Salzen geltenden Ausführungen von A. Thiel auf die viel stärker absorbierenden freien Amino-azobenzol-Basen bezogen werden. Doch trifft die naheliegende Annahme, A. Thiel hätte unsere Ausführungen mißverstanden, nicht zu; denn er schreibt in seiner Entgegnung: „A. Hantzsch und A. Burawoy benutzen die Ergebnisse der aus meinem Institut hervorgegangenen Untersuchungen in dem Sinne, daß in den sauren, roten Lösungen dieser Stoffe teilweise recht erhebliche Mengen von Salzen der gelben, azoiden Form vorhanden seien.“ Etwas weiter heißt es: „Nach unseren Erfahrungen kann der Gelbgehalt wäßriger, stark saurer, roter Methylgelb-Lösungen nur ganz geringfügig sein, während die genannten Autoren in 2-*n*. Salzsäure 30–40% gelbes Methylgelb-Salz annehmen.“

Am Schluß unserer Untersuchung wiesen wir darauf hin, daß auch die von A. Thiel beobachtete Erscheinung, daß sich nach völliger Bildung des Monohydrochlorids (nachdem also keine freie Base mehr vorhanden war) durch weiteren Zusatz von Säure die Bande des roten Salzes noch vertieft, also die Konzentration der roten Salze zunimmt, durch eine von der

¹⁾ B. 63, 1760 [1930].

²⁾ B. 63, 2453 [1930].