

### 301. B. Arends: Über Licht-Absorption und Komplexbildung bei ungesättigten Verbindungen<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 20. Mai 1931.)

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung früherer Untersuchungen über den sehr auffälligen optischen Effekt, den vor allem Methylgruppen, aber auch andere einwertige Radikale im Absorptionsspektrum gewisser chromophorer Systeme auslösen. Die ersten Beobachtungen<sup>2)</sup> wurden an den Systemen  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_5$ , sowie  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot COOH$ , bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot COOH$  gemacht, bei denen die Einführung der Methylgruppen die Absorption nach Ultraviolett verschiebt.

Ähnlich wie Methylgruppen wirken auch Halogene<sup>3)</sup> und in der Seitenkette befindliche Alkoxygruppen, wie u. a. am System  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5):CH \cdot COOH$  festgestellt wurde<sup>4)</sup>.

Mit diesem Hypsochrom-Effekt vergleichbare optische Wirkungen wurden schließlich bei einem ganz anderen chromophoren System festgestellt; nämlich beim *N*-Dimethyl-anilin<sup>5)</sup>, wo die Einführung von Methyl in *ortho*-Stellung eine wesentliche Verschiebung nach kurzen Wellen hervorruft.

Parallel mit dem Hypsochrom-Effekt in der Absorption tritt häufig eine Änderung in den Refraktionswerten auf in dem Sinne, daß die bei den konjugierten Systemen beobachteten Exaltationen sich verringern<sup>6)</sup>.

Schließlich sind noch die Beziehungen zwischen der anomalen Absorption und der Komplexbildung der ungesättigten Verbindungen mit Nitrokörpern zu erwähnen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die früheren qualitativen Absorptionsmessungen in der Stilben- und Zimtsäure-Reihe durch quantitative Extinktionsmessungen ergänzt und im Anschluß daran die Zerfallskonstanten der Komplexe von einigen Stilbenen mit Trinitrophenol bestimmt.

Die Extinktionsmessungen wurden nach der Methode von V. Henri<sup>6)</sup> ausgeführt und in den Kurven die Abhängigkeit der Molar-extinktionen, definiert durch die bekannte Beziehung:

$$\epsilon = (1/c \cdot d) \cdot \log J^0/J,$$

von der Wellenlänge  $\lambda$  dargestellt.

#### I. Absorptionsmessungen in der Stilben-Reihe.

Stilben weist im langwelligen Ultraviolett ein breites Band bei  $\lambda = 2940 \text{ \AA}$  und  $\log \epsilon = 4.37$  auf. Das Minimum liegt bei  $\lambda = 2430$  und  $\log \epsilon = 3.40$ . An dieses Band schließt sich im kurzwelligen Ultraviolett noch ein zweites an, dessen Lage sich nicht genau festlegen ließ, da die Kurve im Gebiet von  $1900 \text{ \AA}$  abwärts wieder einen Anstieg aufweist. Das erwähnte zweite Maximum dürfte bei etwa  $\lambda = 2250 \text{ \AA}$  liegen,  $\log \epsilon = \text{ca. } 4.3$  (Figur 1)

<sup>1)</sup> Diese Arbeit bildet den wesentlichen Inhalt der bei der Philosophischen Fakultät in Münster eingereichten Dissertation von B. Arends [1925].

<sup>2)</sup> H. Ley, B. 50, 243 [1917].

<sup>3)</sup> H. Ley, B. 51, 1808 [1918].

<sup>4)</sup> H. Ley u. F. Rinke, B. 56, 771 [1923].

<sup>5)</sup> H. Ley u. G. Pfeiffer, B. 54, 363 [1921].

<sup>6)</sup> vgl. H. Ley u. F. Volbert, Ztschr. wiss. Photogr. 23, 41 [1924].

Die Einführung einer Substituenten in den Benzolkern oder in die Seitenkette hat auf den allgemeinen Verlauf der Absorptionskurve zwar keinen großen, aber immerhin charakteristischen Einfluß. Das Band und die Andeutung des zweiten Bandes bleiben erhalten, nur wird je nach Art und Stellung des Substituenten ein bathochromer oder hypsochromer Effekt erzielt.

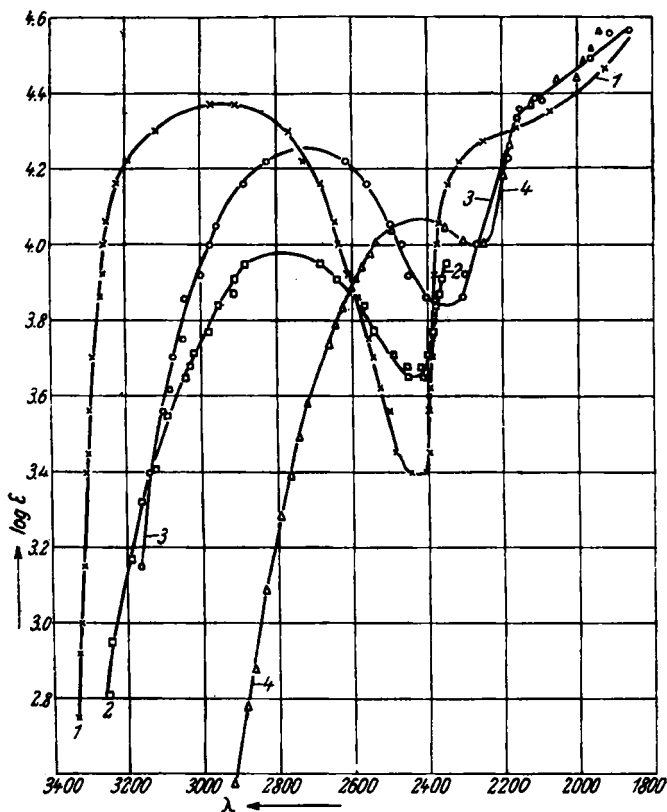


Fig. 1: 1) Stilben  
2) Iso-stilben  
3)  $\alpha$ -Methyl-stilben  
4)  $\alpha, \beta$ -Dimethyl-stilben } in  $C_2H_5.OH$ .

$\alpha$  Methyl-stilben: Das Maximum der Absorption liegt bei  $\lambda=2720$ ,  $\log \epsilon=4.26$ . Die Verschiebung beträgt somit etwa 220 Å nach kürzeren Wellen. Der Einfluß der Substitution zeigt sich ferner in einer Verringerung des Wertes für  $\epsilon_{\lambda, \lambda}$ . Nach dem Verlaufe der Extinktionskurve zu schließen, wird das zweite, kurzwelligere Band des Stilbens durch die Einführung des Methyls ebenfalls nach kurzen Wellen verschoben (Figur 1).

$\alpha, \beta$ -Dimethyl-stilben<sup>7)</sup>: Der Eintritt einer zweiten Methylgruppe in die Seitenkette erzeugt einen noch größeren Hypsochrom-Effekt. Das langwellige

<sup>7)</sup> Ein sehr reines Präparat vom *trans*-Dimethyl-stilben verdanken wir der Freundlichkeit von Hrn. Prof. Ott (B. 61, 2124 [1928]). Bei allen drei oben genannten Stilbenen handelt es sich um *trans*-Verbindungen.

Band liegt bei etwa  $\lambda = 2410 \text{ \AA}$ ,  $\log \epsilon_{\max.} = 4.07$ . Die Intensität hat eine weitere Verringerung erlitten. Charakteristisch ist weiter, daß mit zunehmender Zahl der Methylene die Kurven flacher verlaufen (Figur 1).

Beim Monophenyl-stilben hat das Maximum der Absorption eine geringe Verschiebung nach rot erlitten. Charakteristisch ist die Abnahme des Wertes für die maximale Extinktion im Vergleich zu dem Werte des Stilbens und die Verbreiterung des Bandes, die sich bei kleinen  $\epsilon$ -Werten deutlich ausprägt. Die Messungen wurden hier in Chloroform ausgeführt (s. Figur 2).

Die Einführung einer weiteren Phenylgruppe verlegt den Verlauf der Absorption noch mehr in das langwellige Gebiet des Spektrums, wie die Absorptionskurve des Tetraphenyl-äthylens zeigt. Das Maximum liegt bei kleineren  $\epsilon$ -Werten, und die Tiefe des Bandes ist noch etwas stärker verringert als beim Monophenyl-stilben (Figur 2).

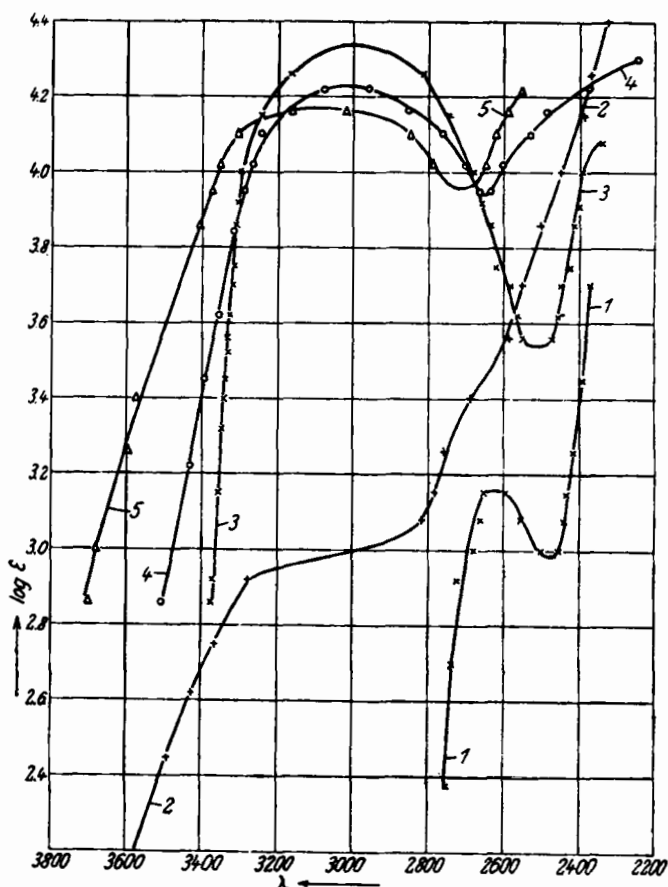


Fig. 2: 1) Tetraphenyl-äthan  
 2) Tetraphenyl-äthylen-dichlorid  
 3) Stilben  
 4) Phenyl-stilben  
 5) Tetraphenyl-äthylen  
 } in  $\text{CHCl}_3$ .

Zum Vergleich mit den eben beschriebenen Phenyl-Substitutionsprodukten des Stilbens sei hier noch das Tetraphenyl-äthan erwähnt, bei dem die ungesättigte Äthylen-Bindung fortfällt. Die Absorptionskurve ist nach bedeutend kürzeren Wellen und kleineren  $\epsilon$ -Werten hin verschoben. Das Maximum liegt bei  $\epsilon=3.16$  und  $\lambda=2620 \text{ \AA}$ , das Minimum bei  $\log \epsilon=2.98$  und  $\lambda=2480 \text{ \AA}$ . Der Gang der Absorptionskurve weist noch auf ein intensives Band bei kurzen Wellen hin, wo aber keine Messungen angestellt wurden (Figur 2).

Die Kurve des Tetraphenyl-äthylen-dichlorids weist gegenüber der des Tetraphenyl-äthans eine äußerst starke Rot-Verschiebung auf, die sich besonders im Gebiet kleinerer Extinktionswerte (unterhalb  $\log \epsilon=3.0$ ) zeigt. Hier beträgt der Abstand der beiden Kurven bis zu  $700 \text{ \AA}$ . Ein ausgesprochenes Maximum ist nicht vorhanden, dem Kurvenverlauf zufolge dürfte es bei  $\log \epsilon=3.0$ ,  $\lambda=3100 \text{ \AA}$  liegen. Vielleicht hängt der ungewöhnlich große Bathochrom-Effekt, den die Einführung von Halogen hier auslöst, mit der Anhäufung der Phenylgruppen im Molekül zusammen. Später ausgeführte Messungen mit einem frisch umkrystallisierten Präparat ergaben gegenüber der hier mitgeteilten eine geringe Verschiebung der Kurve um  $50 \text{ \AA}$  nach kurzen Wellen, doch blieb der Charakter der ursprünglichen Kurve erhalten. Diese Messungen sollen demnächst nochmals nachgeprüft werden (Fig. 2).

*p*-Methyl-stilben: Die Einführung eines Methyls in den Benzolkern in *p*-Stellung verändert die Absorption der Grundsubstanz nicht wesentlich. Wie zu erwarten, hat eine geringe Verschiebung der Absorption nach langen Wellen stattgefunden, die ungefähr  $40-50 \text{ \AA}$  beträgt. Zu den Messungen diente ein aus Benzyl-magnesiumchlorid und *p*-Toluylaldehyd dargestelltes<sup>8)</sup>, sehr reines Präparat (Fig. 3).

Eine andere, nach Anschütz<sup>9)</sup> dargestellte Probe von *p*-Methyl-stilben, die im festen und gelösten Zustande starke Fluoreszenz aufwies, ergab ein merklich anderes Absorptionsspektrum. Die Wellenlänge des Maximums weicht kaum von der des anderen Präparates ab, unterhalb  $\log \epsilon = 2.8$  zeigt sich aber eine erhebliche Verstärkung der Absorption, die auf Spuren einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung zurückzuführen ist, die durch Umkrystallisieren und Behandeln mit Tierkohle nicht zu entfernen waren. Auf diese Verunreinigung ist jedenfalls auch die Fluoreszenz des Präparates zurückzuführen (Fig. 3).

Es wurden ferner das *cis*-Dichlor-stilben (Schmp.  $143^{\circ}$ ) und das *cis*-Dibrom-stilben (Schmp.  $203^{\circ}$ ) untersucht (Fig. 3).

Sowohl das Dichlor- als auch das Dibrom-stilben zeigen, besonders deutlich in der Nähe der Maxima, eine größere Durchlässigkeit als der nicht-substituierte Kohlenwasserstoff. Eine ausgesprochene selektive Absorption ist nicht mehr zu beobachten. Infolgedessen ist die Deutung der Absorptionskurve auch schwieriger. Aus dem Verlauf der Kurven läßt sich ungezwungen ableiten, daß das Dichlor-stilben ein flaches Band bei etwa  $\lambda = 2700 \text{ \AA}$ , das Dibrom-stilben ein solches bei  $\lambda = 2900 \text{ \AA}$  besitzt. Diese Absorptionsmaxima entsprechen offenbar dem bei  $\lambda = 2780 \text{ \AA}$  liegenden Maximum des Iso-stilbens (s. unter III.), woraus in bezug auf die Chlorverbindung ganz deutlich der Hypsochrom-Effekt zu erkennen ist, der trotz der Einführung zweier, das Molekül „belastender“ Halogenatome eintritt. Für die Beurteilung des genannten Effektes ist ferner wichtig, daß die dem Absorptionsmaximum des

<sup>8)</sup> W. Mann, B. 14, 1646 [1881].

<sup>9)</sup> B. 18, 1945 [1885].

Iso-stilbens entsprechende Extinktion durch die Einführung der beiden Halogenatome eine merkliche Verringerung erlitten hat. Das angedeutete

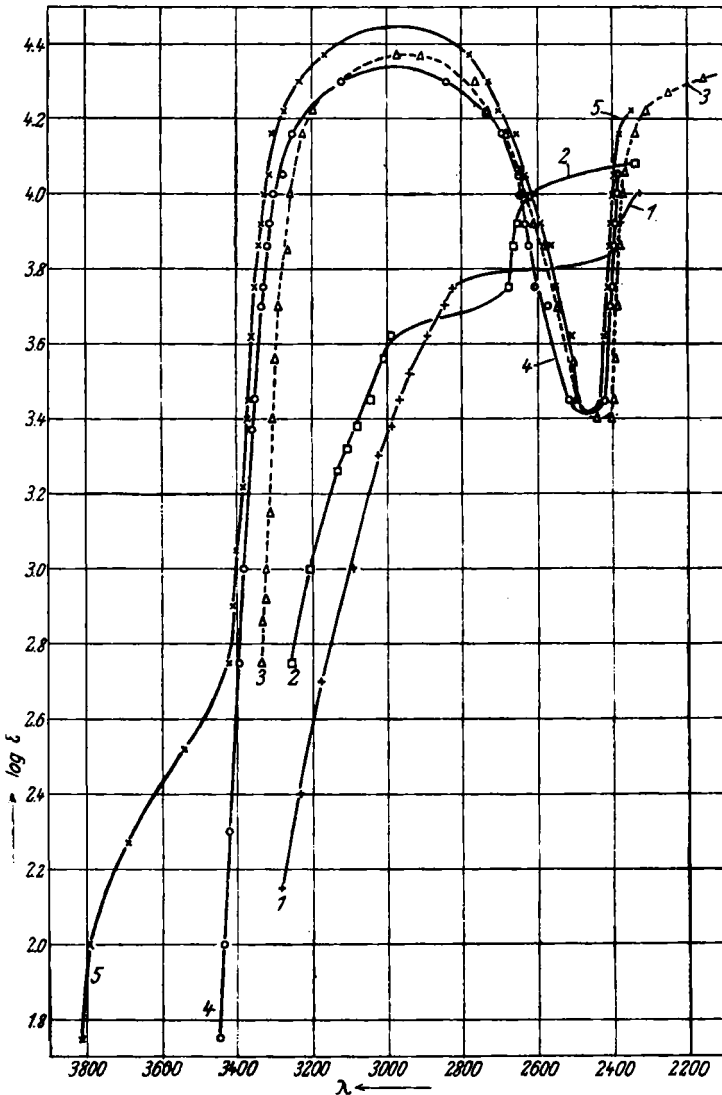


Fig. 3: 1) *cis*-Dichlor-stilben  
 2) *cis*-Dibrom-stilben  
 3) Stilben  
 4) *p*-Methyl-stilben  
 5) *p*-Methyl-stilben nach Anschütz } in  $C_2H_5.OH.$

zweite Band zeigt beim Bromderivat, im Gegensatz zur Chlorverbindung, eine wesentliche Rot-Verschiebung im Vergleich mit Iso-stilben.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß die beiden Halogenderivate tatsächlich optisch vergleichbar sind, da beide sterisch analog sind, nämlich die *cis*-Form<sup>10)</sup> darstellen.

## II. Zimtsäure und Substitutionsprodukte.

Die Absorptionskurve der Zimtsäure hat einen ähnlichen Verlauf wie die des Stilbens, doch ist das Maximum um etwa 260 Å nach kurzen Wellen hin verschoben. Dieses liegt bei  $\log \epsilon = 4.26$  und  $\lambda = 2680$ , das Minimum bei  $\log \epsilon = 3.38$  und  $\lambda = 2320$ . Die erhaltene Kurve stimmt gut mit der von V. Henri<sup>11)</sup> angegebenen überein.

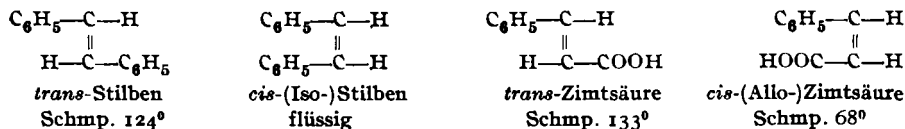
Bei größeren  $\epsilon$ -Werten zeigt sich, wie beim Stilben und seinen Substitutionsprodukten, die Andeutung eines zweiten Bandes im kurzwelligen Ultraviolett; das Maximum dürfte in der Nähe von  $\lambda = 2100$  Å liegen (Fig. 4).

Viel durchlässiger ist, wie zu erwarten war, die Lösung der Hydrozimtsäure,  $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$  (Fig. 4). Das Maximum liegt bei  $\log \epsilon = 2.27$  und  $\lambda = 2590$  Å, das Minimum bei  $\log \epsilon = 1.75$  und  $\lambda = 2350$  Å. Das Band ist zweifellos dem Benzolkern zuzuordnen, es tritt in gleicher Lage auch bei Phenyl-essigsäure<sup>12)</sup> auf. Ein zweites, intensiveres Band liegt bei  $\log \epsilon = 4.7$ ;  $\lambda = 1870$  Å.

Die Kurve der  $\alpha, \beta$ -Dichlor-hydro-zimtsäure weist bei  $\log \epsilon = 2.47$  eine Band-Andeutung auf. Das Maximum dürfte bei  $\lambda = 2650$  Å liegen, es ist also gegenüber dem der Hydrozimtsäure um etwa 50 Å nach langen Wellen verschoben. Ferner ist eine Verschmälerung des Bandes zu beobachten (Fig. 4).

III. Im Anschluß an diese Messungen sei kurz über Absorptionsmessungen bei einigen Stereoisomeren der Stilben- und Zimtsäure-Reihe berichtet.

Das langwellige Maximum des flüssigen Iso-stilbens<sup>13)</sup> liegt in alkohol. Lösung bei  $\lambda = 2780$  Å ( $\log \epsilon = 3.97$ ). Die Absorption wurde nur bis zur Wellenlänge 2350 Å verfolgt. Gegenüber der hochschmelzenden *trans*-Ver-



bindung, deren Maximum bei 2940 Å liegt, hat somit bei dem *cis*-Isomeren eine Verschiebung der Absorption um 160 Å nach kurzen Wellen stattgefunden, auch die Intensität des Bandes ist verringert. Aus dem Verlauf der Kurven läßt sich schließen, daß sich dieselben bei kleinen Extinktionswerten (etwa bei  $\log \epsilon = 2.3$ ) schneiden. Zwischen *cis*- und *trans*-Verbindung sind somit immerhin beträchtliche Unterschiede in der Absorption vorhanden (Fig. 1).

<sup>10)</sup> Beilstein, II. Bd., S. 270 u. 272.

<sup>11)</sup> Etudes de Photochimie, S. 138; s. auch H. Ley u. R. Dreinhöfer, Ztschr. wiss. Photogr. 20, 134 [1930].

<sup>12)</sup> H. Ley u. H. Hünecke, B. 59, 510 [1926].

<sup>13)</sup> Wir verdanken das Präparat Hrn. Prof. E. Ott, der uns ferner reine Präparate von *trans*-Dichlor-zimtsäure, *cis*-Dibrom-zimtsäure und Allo-zimtsäure zur Verfügung stellte.

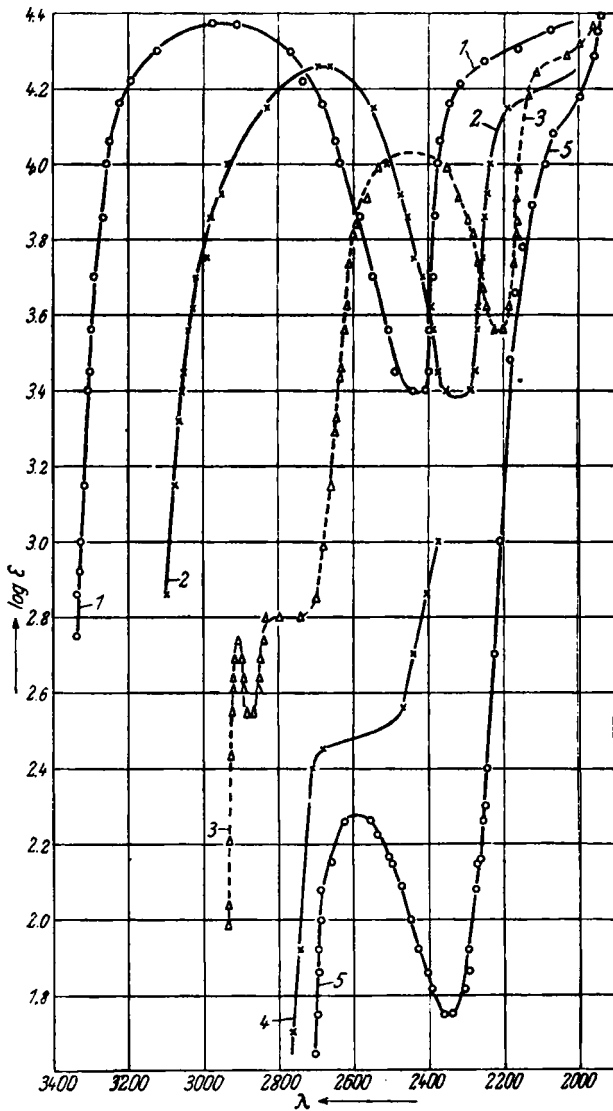


Fig. 4: 1) Stilben  
 2) Zimtsäure  
 3) Styrol  
 4) Dichlor-hydro-zimtsäure  
 5) Hydro-zimtsäure

} in  $C_2H_5.OH.$

Wesentlich geringer sind diese Unterschiede bei den stereoisomeren Zimtsäuren (Fig. 5). Hier wurde die Allo-zimtsäure (Schmp.  $68^{\circ}$ ) mit der gewöhnlichen Zimtsäure (Schmp.  $133^{\circ}$ ) verglichen. Nach den Untersuchungen von Stoermer und Heymann<sup>14)</sup> ist erstere die *cis*-, letztere die

<sup>14)</sup> B. 45, 3099 [1912].

*trans*-Verbindung. Diese vergleichenden Messungen wurden von uns in Methylalkohol durchgeführt, doch sind die Abweichungen gegenüber Äthylalkohol nicht groß.

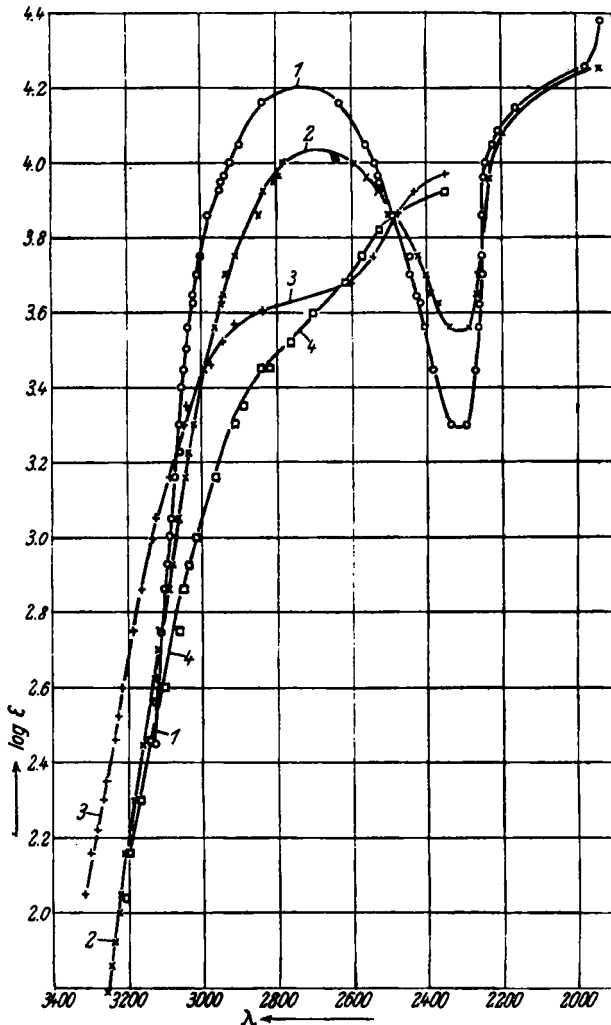


Fig. 5: 

1) Zimtsäure	}	in $\text{CH}_3\text{OH}$ .
2) Allo-zimtsäure		
3) (Allo-)cis-Dibrom-zimtsäure		
4) trans-Dibrom-zimtsäure		

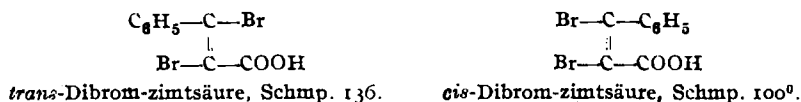
In Methylalkohol liegt das Band der gewöhnlichen Zimtsäure bei  $\lambda = 2720$  Å,  $\log \epsilon = 4.20$ , das der Allo-säure bei etwa  $2680$  Å ( $\log \epsilon = 4.03$ ). Wie bei dem vorigen Isomeren-Paar zeigt die *cis*-Verbindung eine deutliche Verbreiterung des Bandes, so daß wieder bei kleinen Extinktionswerten eine Überschneidung der Kurven stattfindet. Im kurzwelligen Ultraviolett ist die



Absorption der beiden Zimtsäuren völlig identisch. Auch die Allo-säure besitzt eine zweite Band-Andeutung bei  $\lambda = 2100 \text{ \AA}$  ( $\log \epsilon = \text{etwa } 4.20$ ). Analog dem Stilben weisen die Kurven unterhalb  $\lambda = 1950 \text{ \AA}$  wieder einen Anstieg auf.

Qualitativ sind Zimtsäure und Allo-zimtsäure früher von Stobbe in alkohol. Lösung gemessen worden, der hinsichtlich der Lage der Bänder wesentlich größere Unterschiede fand. Nach Stobbe<sup>15)</sup> liegen die Absorptionsmaxima der Zimtsäure bei  $2780 \text{ \AA}$  (gegenüber  $2680 \text{ \AA}$  nach Messungen von Henri und unsern eigenen), der Allo-zimtsäure bei  $2630 \text{ \AA}$ . Die Differenz beträgt somit etwa  $150 \text{ \AA}$ . Diese verhältnismäßig große Abweichung dürfte zum größten Teile durch die Unsicherheiten der Grenzabsorptions-Methode bedingt sein. Daß nach unseren Messungen die optische Differenz bei den stereoisomeren Stilbenen stärker hervortritt als bei den Zimtsäuren, hängt vielleicht mit dem symmetrischen Bau des Moleküls der ersten Verbindung zusammen.

Von stereoisomeren Substitutionsprodukten wurden *cis*- und *trans*-Dibrom-zimtsäure:



in methyalkoholischer Lösung untersucht, deren Raumformeln durch die Untersuchungen von Stoermer<sup>16)</sup> sichergestellt sind (Fig. 5). Im langwelligen Ultraviolett sind die absorptiometrischen Unterschiede beträchtliche, und zwar absorbiert zum Unterschied von den nicht-substituierten Säuren die *trans*-Dibrom-säure schwächer als die *cis*-Verbindung, worauf schon die Farbe der Verbindungen hinweist: Die *cis*-Verbindung ist im Gegensatz zu der farblosen *trans*-Säure gelb. Die Absorptionsmaxima der beiden Isomeren sind nicht deutlich ausgeprägt. Infolge der spezifischen Wirkung der Bromatome ist auch der Hypsochrom-Effekt nicht mehr zu erkennen.

Versuche bei der *cis*- (Schmp.  $121^0$ ) und *trans*-Dichlor-zimtsäure (Schmp.  $100^0$ ) ergaben dieselben Resultate. Auch hier absorbiert die *cis*-Form stärker als die *trans*-Verbindung. Ausgeprägte Maxima sind auch bei den Chlor-Derivaten nicht vorhanden; der Wiederaufstieg der Kurven erfolgt bei wesentlich kürzeren Wellen als bei den Brom-zimtsäuren (unterhalb  $2200 \text{ \AA}$ ). Gegenüber den Zimtsäuren weisen die Chlor-Substitutionsprodukte in der Nähe des Maximums eine Ultraviolett-Verschiebung auf; da aber eine Verbreiterung des Bandes vorliegt, schneiden sich die Kurven bei kleineren Extinktionswerten.

Das obige Resultat steht mit dem Befunde von I. Errera<sup>17)</sup> in Übereinstimmung, daß von den Dihalogen-Derivaten des Äthylens,  $\text{CHX}:\text{CHX}$ , die *cis*-Verbindungen stärker absorbieren als die Isomeren.

#### IV. Allgemeines.

In besonders deutlicher Form tritt der Hypsochrom-Effekt bei dem System: Stilben,  $\alpha$ -Methyl- und  $\alpha, \beta$ -Dimethyl-stilben auf, sowie bei den analogen Derivaten der Zimtsäure<sup>18)</sup>. Er möge deshalb beim

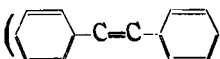
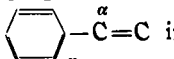
<sup>15)</sup> B. 48, 504 [1910].

<sup>16)</sup> B. 46, 1249 [1913].

<sup>17)</sup> Journ. Phys. Rad. [6] 7, 215 [1926].

<sup>18)</sup> H. Ley u. F. Rinke, B. 56, 771 [1923].

Stilben etwas genauer besprochen werden. Die Deutung des Absorptionsspektrums des Stilbens, d. h. die Zuordnung der einzelnen Banden zu Elektronengruppen bestimmter Atomgruppen, kann noch nicht als völlig geklärt betrachtet werden. Es ist wohl sicher, daß das kurzwellige Band, das bei etwa 2200 Å angedeutet ist, Benzolkernen zugehört. Für Benzol fand Henri<sup>19)</sup> zwischen 2070 und 1930 Å drei intensive Banden ( $\log \epsilon$  etwa 3.9), die wahrscheinlich im Stilben zu einem Band verschmolzen und nach rot verschoben sind.

Die Zuordnung des langwelligen Bandes des Stilbens (und der Zimtsäure) läßt sich nicht mit Sicherheit bestimmen; sie gehört sicher nicht der Äthylengruppe an, wie zeitweilig angenommen wurde<sup>20)</sup>. Nach I. Lifschitz<sup>21)</sup> stellt das langwellige Band eine nach rot verschobene Benzolabsorption dar; es ist die Vorstellung durchaus plausibel, daß durch die Nahewirkung der Äthylengruppe die Elektronen des Benzolkerns eine starke Deformation erfahren, der die Verschiebung der Absorption entspricht. Eine andere Annahme<sup>22)</sup> macht für die langwellige Absorption einen neuen Chromophor verantwortlich, nämlich die durch direkte Verkettung der beiden Benzolkerne mit der Äthylengruppe entstehenden konjugierten Systeme ( im Stilben,  im Styrol). Infolge von Substitution von Wasserstoffatomen des Äthylens durch andere Gruppen — beim Styrol in  $\alpha$ -Stellung — vor allem Methylen, würde die Lockerung von Elektronen dieser Systeme verringert und die Verschiebung der Absorptionsmaxima nach kurzen Wellen verständlich werden. Daß solche Ultraviolettverschiebungen durch Einführung von Methylen auch bei Abwesenheit von Benzolgruppen in aliphatischen konjugierten Systemen ( $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{O}$  und  $\text{CH}_3:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{O}$ ) auftreten können, ist von Lüthy<sup>23)</sup> gezeigt worden.

In diesem Zusammenhang soll noch auf die Verbreiterung der Bande durch Einführung von Substituenten in die Seitenkette hingewiesen werden, die zugleich mit der Ultraviolettverschiebung der Bande eintritt, und die ausbleibt, falls das Alkyl in den Benzolkern eingeführt wird (vergl. die Kurven des  $\alpha$ -Methyl und  $p$ -Methylstilbens). Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine Dämpfungs-Erscheinung, hervorgerufen durch direkte Angliederung einer an sich nicht absorbierenden Gruppe an das chromophore System. Somit wäre auch plausibel gemacht, daß die Äthylengruppe, in Form der konjugierten Bindung, direkt an der Ausbildung der langwelligen Bande des Stilbens beteiligt ist<sup>24)</sup>. Der Hypsochrom-Effekt stände danach mit einer Art von sterischen Hinderung in Beziehung, wie sie besonders deutlich beim  $N$ -Dimethyl-anilin und seinen *ortho*- und *diortho*-Substitutionsprodukten ausgebildet ist.

Daß der Eintritt von Substituenten mit stärkerer Eigenabsorption, wie Phenylen, in die Seitenkette des Stilbens die Absorption nach rot verschiebt

<sup>19)</sup> Journ. Phys. Rad. [6] 3, 181 [1922].

<sup>20)</sup> H. Ley, B. 50, 243 [1917].

<sup>21)</sup> I. Lifschitz, Spektroskopie, S. 260; hier wurden allerdings die Betrachtungen am Styrol angestellt, bei dem aber ein mit dem Stilben durchaus vergleichbares Verhalten vorliegt.

<sup>22)</sup> H. Ley, B. 51, 1817 [1918].

<sup>23)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 107, 285 [1923].

<sup>24)</sup> s. hierzu auch A. Burawoy, B. 63, 3155 [1930].

und den Hypsochrom-Effekt zum Verschwinden bringt, ist schon früher erwähnt worden<sup>25)</sup>.

Der Rückgang der Lockerung der Elektronen des konjugierten Systems durch Einführung von Substituenten in die Seitenkette zeigt sich auch in der geringen Tendenz zur Bildung von Komplexen dieser Stilben-Derivate, die im nächsten Abschnitt behandelt wird.

Es hat ein Interesse, das Spektrum des Stilbens,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ , mit dem des Styrols,  $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$ , zu vergleichen, das in seinen  $\alpha$ -Substitutionsprodukten, z. B.  $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH_2$ , ebenfalls einen deutlichen Hypsochrom-Effekt erkennen läßt (Fig. 4). Styrol hat mehrere Gebiete selektiver Absorption; im kurzwelligen Gebiet —  $\lambda$  etwa 2100 Å — ist eine Bande angedeutet, die bei gleicher Intensität auch im Stilben vorhanden und dem Benzolkern zuzuschreiben ist. Die Bande bei  $\log \epsilon = 4.03$ ,  $\lambda = 2450$  Å dürfte dem konjugierten System  $C_6H_5 \cdot C : C$  und damit der Bande bei 2940 Å des Stilbens entsprechen. Daneben zeigt sich beim Styrol noch ein Bandensystem zwischen 2800 und 2900 Å geringerer Intensität ( $\log \epsilon = 2.73 - 2.80$ ), das vielleicht den Charakter einer Nebenbande zur Bande 2450 Å besitzt, und das, wie später zu zeigen ist, in den Derivaten des Styrols, wie  $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH_2$  u. a., nur ganz andeutungsweise zu erkennen ist.

#### V. Komplexverbindungen der Stilbene mit Pikrinsäure.

An Stelle der früher untersuchten Komplexe mit Trinitro-benzol<sup>26)</sup> wurden jetzt diejenigen mit Pikrinsäure untersucht und ihre Zerfallskonstanten bestimmt. Die Farben dieser „Pikrate“ sind denen der entsprechenden Trinitro-benzol-Verbindungen ganz analog, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Die Lösungen sind in bezug auf beide Komponenten je 0.05-molar.

*p*-Methyl-stilben + Pikrinsäure: orangegelb  
 Stilben + Pikrinsäure: intensiv gelb  
*p*-Chlor-stilben + Pikrinsäure: intensiv gelb  
 $\alpha$ -Methyl-stilben + Pikrinsäure: hellgelb  
 Phenyl-stilben + Pikrinsäure: hellgelb  
 Dichlor-stilben + Pikrinsäure: fast farblos  
 Dibrom-stilben + Pikrinsäure: fast farblos  
 Tetraphenyl-äthylen + Pikrinsäure: fast farblos  
 Dibenzyl + Pikrinsäure: farblos.

Die Berechnung der Zerfallskonstanten K dieser Komplexe wurde auf zwei voneinander unabhängigen Wegen vorgenommen, und zwar: A. nach der Methode von Behrend<sup>27)</sup> durch Messung der Löslichkeits-Veränderungen in heterogenen Systemen, B. an Hand photometrischer Bestimmungen der Konzentrationen in homogenen Systemen.

#### A. Löslichkeits-Messungen.

Bei den Messungen, die in chloroformischer Lösung bei 17.5° durchgeführt wurden, war Trinitro-phenol alleiniger Bodenkörper.

<sup>25)</sup> B. 51, 1817 [1918].

<sup>26)</sup> H. Ley, B. 50, 243 [1917].

<sup>27)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 9, 405 [1892], 10, 265 [1892].

Die Löslichkeit der Pikrinsäure ( $C_N$ ) wurde als konstant angesehen. Wird die erhöhte Löslichkeit bei Zusatz von Stilben von der Konzentration  $C_s$  mit  $C'_N$  bezeichnet, so ist die Konzentration des Komplexes  $C_{Ns} = C'_N - C_N$ . Unter der Voraussetzung, daß im Komplex die Anzahl der Moleküle des Stilbens und des Nitrokörpers die gleiche ist — eine Annahme, die durch die photometrischen Messungen bestätigt wurde — kann die Zerfallskonstante aus der Gleichung:

$$K = \frac{C_N [C_s - (C'_N - C_N)]}{C'_N - C_N}$$

errechnet werden.

Die Konzentration der bei 17.5° gesättigten Lösung der Pikrinsäure betrug im Mittel vieler Versuche  $C_N = 0.1157$  Mol. (0.2651 g in 10 ccm  $\text{CHCl}_3$ ). Die Versuche zur Errechnung der Zerfallskonstanten der Stilben-Pikrinsäure-Komplexe ergaben bei wechselnden Konzentrationen  $C_s$  an Stilben die folgenden Resultate:

1. Stilben und Pikrinsäure.

$C'_N$	$C_s$	$C_{Ns}$	$C'_s$	k
0.1313	0.1601	0.0156	0.1445	1.07
0.1281	0.1320	0.0124	0.1196	1.11
0.1253	0.1076	0.0096	0.0980	1.18
0.1205	0.050	0.0048	0.0452	1.09
Mittelwert k =				1.11

2. *p*-Methyl-stilben + Pikrinsäure.

$C'_N$	$C_s$	$C_{Ns}$	$C'_s$	k
0.1304	0.1405	0.0147	0.1258	0.99
0.1264	0.1097	0.0107	0.0990	1.07
0.1244	0.0875	0.0087	0.0788	1.05
0.1220	0.0623	0.0063	0.0560	1.02
Mittelwert k =				1.03

3. *p*-Chlor-stilben + Pikrinsäure.

$C'_N$	$C_s$	$C_{Ns}$	$C'_s$	k
0.1283	0.1307	0.0126	0.1181	1.09
0.1247	0.0954	0.0090	0.0864	1.11
0.1221	0.0763	0.0064	0.0699	1.27
0.1208	0.0551	0.0051	0.050	1.13
Mittelwert k =				1.15

Unerwarteterweise wurde bei analogen Versuchen mit  $\alpha$ -Methylstilben und mit Phenylstilben eine Löslichkeits-Verminderung der Pikrinsäure festgestellt, die zwar bedeutend kleiner war als die Löslichkeits-Vermehrung bei den vorhergehenden Versuchen, die sich aber doch mit Bestimmtheit feststellen ließ, und zwar nahm sie mit steigender Konzentration des Stilben-Körpers zu. Nimmt man an, daß die Löslichkeits-Verminderung proportional der Konzentration des betreffenden Stilbens sei, so muß der Quotient  $(C_N - C'_N)/C_s \cdot C_N = \sigma = \text{konstant sein}^{28)}$ . Setzt man die

<sup>28)</sup>  $C'_N$  ist in diesem Falle die durch Zugabe des in  $\alpha$ -Stellung substituierten Stilbens verminderte Löslichkeit der Pikrinsäure.

Werte der Konzentrationen in die obige Gleichung ein, so ergeben die Messungen des  $\alpha$ -Methylstilbens folgende Resultate:

$C_s$	$C'_N$	$C_N - C'_N$	$\sigma$
0.1643	0.1113	0.0040	0.23
0.1044	0.1128	0.0029	0.24
0.0901	0.1130	0.0027	0.26
0.0625	0.1140	0.0017	0.24

Eine gleiche Übereinstimmung der  $\sigma$ -Werte wurde auch beim Phenylstilben gefunden:

$C_s$	$C'_N$	$C_N - C'_N$	$\sigma$
0.1024	0.1129	0.0028	0.24
0.0691	0.1135	0.0022	0.28

Diese Löslichkeits-Verminderung kann, wie besondere Versuche ergaben, nicht mit einer Ausfällung der Pikrate zusammenhängen.

Ähnliche Ergebnisse fanden H. Ley und R. Grau<sup>20)</sup> bei Komplexen aus Trinitrobenzol mit *N*-Dimethyl-*o*-toluidin, sowie mit *N*-Dimethyl-1.3.4- und -1.3.2-xylydin.

Es wurde daraufhin die Löslichkeits-Beeinflussung der Pikrinsäure bei Gegenwart von Dibenzyl geprüft. Da diese Verbindung eine gesättigte Seitenkette besitzt, wird sie mit Pikrinsäure keine Komplex-Bildung eingehen. Die Lösung ist farblos. Daher sollte man, auf Grund der Resultate bei den immerhin noch gelb gefärbten Lösungen der in  $\alpha$ -Stellung substituierten Stilbene, hier eine noch größere Löslichkeits-Verminderung der Pikrinsäure erwarten als bei jenen Verbindungen.

Die Untersuchungen zeigten jedoch, daß bei Gegenwart dieses Kohlenwasserstoffs die Löslichkeits-Verhältnisse der Pikrinsäure nicht gestört werden:

$C_s$	$C_N$	$C'_N$
0.1643	0.1157	0.1165
0.1480	0.1157	0.1148
0.1135	0.1157	0.1151

Die Lösung von Zimtsäure-äthylester mit Pikrinsäure hat einen schwach gelblichen Ton. Die Messungen zeigten eine Löslichkeits-Erhöhung, die aber bedeutend geringer ist als bei dem System Stilben-Pikrinsäure. Infolgedessen traten die Versuchsfehler stärker in Erscheinung. Es wurden folgende Resultate erhalten:

$C'_N$	$C_s$	$C_{Ns}$	$C'_s$	$k$
0.1210	0.1649	0.0053	0.1596	3.47
0.1220	0.1604	0.0063	0.1541	2.82
0.1198	0.1154	0.0041	0.1113	3.14
Mittelwert $k =$				3.14

#### B. Photometrische Bestimmung der Zerfallskonstanten.

Die Zerfallskonstanten der Stilben-Pikrinsäure-Komplexe wurden ferner an Hand spektral-photometrischer Messungen aus den spezifischen Extinktionskoeffizienten  $\alpha$  und  $\alpha'$  zweier Lösungen I und II von Stilben und Pikrin-

<sup>20)</sup> B. 58, 1769 [1925].

säure in Chloroform bestimmt, und zwar waren in Lösung I die Konzentrationen von Stilben (S) und von Pikrinsäure (N) die gleichen, während in Lösung II die eine Komponente in  $n$ -fachem Überschuß vorhanden war<sup>30)</sup>.  $n$  war in den vorliegenden Messungen = 3.

Bezeichnet man den Zerfallsgrad der Lösung I mit  $x$ , den der Lösung II mit  $x'$ , so ist:

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{1-x'}{1-x}$$

Unter der Annahme, daß die Zusammensetzung des Komplexes  $N_s$  beträgt, ist nach dem Massenwirkungs-Gesetz für Lösung I:

$$x = -\frac{k \cdot v}{2} + \sqrt{k \cdot v + \left(\frac{k \cdot v}{2}\right)^2} \quad (1)$$

für Lösung II:

$$x' = -\frac{k \cdot v + n}{2} + \sqrt{k \cdot v + \left(\frac{k \cdot v + n}{2}\right)^2} \quad (2)$$

Durch Einsetzen verschiedener, beliebiger Werte von  $x$  bei einer bestimmten Verdünnung  $v$  wurden die entsprechenden Werte von  $k \cdot v$ ,  $x'$  und  $1-x'/1-x$  erhalten und graphisch aufgetragen. Es läßt sich dann aus jedem experimentell gefundenen Werte  $\alpha'/\alpha$  das zugehörige  $x$  und daraus der  $k$ -Wert berechnen.

An Hand des gefundenen  $x$ -Wertes der Lösung I ist nun für eine Lösung von der anfänglichen Konzentration  $C_s$  an Stilben und  $C_N$  an Pikrinsäure bei einer Extinktion  $\alpha'$  die Konzentration des Komplexes:

$$C_{N_s} = \alpha' \cdot \frac{1-x}{v \cdot \alpha} = \alpha' \cdot \gamma;$$

und die Zerfallskonstante:

$$k = \frac{(C_s - \alpha' \cdot \gamma) \cdot (C_N - \alpha' \cdot \gamma)}{\alpha' \cdot \gamma}$$

Da angenommen werden kann, daß sich die Extinktion der Lösungen additiv zusammensetzt aus den Extinktionen des Komplexes und der freien Pikrinsäure, wurde zur Erzielung genauerer Werte bei den gefundenen

Werten die Eigen-Extinktion der Pikrinsäure in Abrechnung gebracht. Die spezifische Extinktion einer 0.05-molaren Pikrinsäure-Lösung beträgt bei der Wellenlänge  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ , die auch für sämtliche Extinktionsmessungen der Komplexe benutzt wurde,  $\alpha = 0.005$ .

Die  $\alpha$ -Werte der folgenden Tabellen sind Mittelwerte aus verschiedenen Messungen.

Es wurden folgende  $k$ -Werte für die Zerfallskonstante im Stilben-Pikrinsäure-Komplex gefunden:

$C_N$	$C_s$	$\alpha$	$C_{N_s}$	$C'_N$	$C'_s$	$k$
0.05	0.20	0.2758	0.0067	0.0433	0.1933	1.25
0.05	0.05	0.0766	0.00186	0.0481	0.0481	1.25
0.10	0.05	0.1400	0.0034	0.0966	0.0466	1.32
0.10	0.067	0.1532	0.0037	0.0963	0.0630	1.64
0.05	0.10	0.1350	0.0033	0.0467	0.0967	1.38
0.067	0.067	0.1113	0.0027	0.0640	0.0640	1.52

Mittelwert von  $k$  beträgt 1.36

<sup>30)</sup> Über das Prinzip der Messungen s. H. Ley u. R. Grau, B. 58, 1769 [1925].

<sup>31)</sup> Der  $\alpha$ -Wert ist durch die bekannte Beziehung  $I = I_0 \times 10^{-\alpha \cdot d}$  definiert, wo  $I_0$  die Intensität des eintretenden,  $I$  die des austretenden Lichts der Wellenlänge  $\lambda$  bedeutet,  $\alpha$  ist die spezifische Extinktion der Lösung,  $d$  die Schichtdicke in cm.

Die Versuche 3 und 5 bestätigen die Annahme, daß der Komplex in den Lösungen die Zusammensetzung NS und nicht etwa S.nN oder N.nS besitzt, da bei vertauschten Konzentrationen von N und S der  $\alpha$ -Wert konstant bleibt.

Dasselbe Ergebnis lieferten die Untersuchungen des *p*-Methyl-stilben-Komplexes der nächsten Tabelle.

C <sub>N</sub>	C <sub>S</sub>	$\alpha$	C <sub>NS</sub>	C' <sub>N</sub>	C' <sub>S</sub>	k
0.025	0.025	0.0812	0.00045	0.02455	0.02455	1.34
0.025	0.100	0.3117	0.00173	0.02327	0.09827	1.32
0.050	0.050	0.300	0.00166	0.04834	0.04834	1.41
0.025	0.050	0.1736	0.00096	0.0240	0.0490	1.22
0.050	0.025	0.1675	0.00093	0.0491	0.02407	1.27
0.067	0.050	0.2162	0.0012	0.0321	0.0488	1.30
Mittelwert von k =						1.31

Ähnliche Resultate lieferten auch die Untersuchungen des *p*-Chlor-stilben-Pikrinsäure-Komplexes:

C <sub>N</sub>	C <sub>S</sub>	$\alpha$	C <sub>NS</sub>	C' <sub>N</sub>	C' <sub>S</sub>	k
0.05	0.05	0.056	0.0025	0.0475	0.0475	0.90
0.05	0.20	0.196	0.00875	0.04125	0.19125	0.90
0.05	0.067	0.072	0.0032	0.0468	0.0635	0.93
0.05	0.10	0.1037	0.00463	0.04537	0.0954	0.93
0.067	0.10	0.1281	0.00572	0.06095	0.0943	1.00
0.067	0.067	0.1084	0.00484	0.0618	0.0618	0.79
Mittelwert von k beträgt						0.91

Die Messungen der Lösungen von  $\alpha$ -Methyl-stilben mit Pikrinsäure ergaben folgende Werte:

C <sub>N</sub>	C <sub>S</sub>	$\alpha$	C <sub>NS</sub>	C' <sub>N</sub>	C' <sub>S</sub>	k
0.05	0.20	0.0777	0.00106	0.04894	0.19894	9.12
0.05	0.05	0.0182	0.00025	0.04975	0.04975	9.9
0.10	0.10	0.0731	0.001	0.0990	0.0990	9.8
0.067	0.067	0.032	0.00044	0.0662	0.0662	9.9
0.067	0.10	0.0489	0.00067	0.0993	0.0660	9.75
0.10	0.05	0.0377	0.00052	0.0495	0.0995	9.74

Bei den geringen Extinktionen der Komplexe werden die Ablesefehler die Genauigkeit der Resultate stark herabsetzen. Vor allem ist dies bei den Messungen des  $\alpha$ -Methyl-stilbens zu berücksichtigen. Es läßt sich aber mit Sicherheit aus den optischen Messungen sowohl wie aus den Löslichkeits-Versuchen erkennen, daß eine Substitution im Benzolkern wohl die Farbtiefe der Komplexe beeinflusst, auf den Zerfallsgrad aber nur einen geringen Einfluß ausübt. Eine Substitution in der Äthylengruppe hingegen drückt die Neigung zur Komplexbildung auf ein Minimum herab.

Aus den bei den photometrischen Messungen erhaltenen Werten von C<sub>NS</sub> und  $\alpha$  lassen sich die Molar-Extinktionen ( $\epsilon$ ) der Komplexe errechnen, die einen Überblick über die Farbtiefe der Komplexe geben. Wie die folgende Tabelle zeigt, in welcher die Konzentrationen C<sub>S</sub> und C<sub>N</sub> je 0.05 betragen,

	C <sub>NS</sub>	$\alpha$	$\epsilon$
Stilben-Komplex . . . . .	0.0019	0.0766	40.3
<i>p</i> -Methyl-stilben-Komplex . . . . .	0.0017	0.300	176.5
<i>p</i> -Chlor-stilben-Komplex . . . . .	0.0025	0.056	22.4
$\alpha$ -Methyl-stilben-Komplex . . . . .	0.00025	0.018	72.0

ruft also nicht nur eine in den Benzolkern, sondern auch eine in die Äthylen-Bindung eingeführte Methylgruppe — bei der Wellenlänge  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$  — eine Farbvertiefung des Komplexes hervor, soweit die große Unsicherheit der Messungen des  $\alpha$ -Methyl-stilben-Komplexes diesen Schluß rechtfertigt. Halogen in *p*-Stellung schwächt dagegen die Farbe.

Hrn. Prof. Dr. H. Ley, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei der Ausführung bereitwilligst mit seinem Rat unterstützte, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

### 302. W. W. Ipatiew jun. und W. I. Tichomirow: Verdrängung des Antimons aus den Lösungen seiner Salze durch Wasserstoff unter Druck.

(Eingegangen am 11. Dezember 1930.)

Aus den Arbeiten von Ipatiew und Nikolajew<sup>1)</sup> ist bekannt, daß Wasserstoff unter 250 Atm. bei 350° aus einer Antimonsulfat-Lösung Antimontrisulfit zur Abscheidung bringt; Antimontrioxyd wird zu Antimonwasserstoff und metallischem Antimon reduziert. Saures Kalium-pyroantimoniat wird durch Wasserstoff bis zum Metall reduziert, wobei in Lösung nur Kaliumhydroxyd verbleibt. Gänzlich unbekannt ist dagegen geblieben, wie Antimontrichlorid mit Wasserstoff unter Druck reagiert. Deshalb wurde die vorliegende Untersuchung unternommen.

Das Antimon steht in der Spannungsreihe hinter dem Wasserstoff, d. h. es gehört zu den Metallen, die edler als Wasserstoff sind, und muß sich deshalb vom gasförmigen Wasserstoff verdrängen lassen. Aus den vorhandenen Angaben über das Potential des Antimons folgt, daß bereits ein Wasserstoff-Druck von einigen Tausendstel Atm. das Antimon aus seinen sauren Lösungen zu verdrängen imstande ist. Das Potential des Antimons ist bekanntlich um ca. 0.1 Volt positiver als das des Wasserstoffs, wenn die Ionenkonzentrationen des Wasserstoffs und des Antimons normal sind und der Wasserstoff-Druck 1 Atm. beträgt. Es muß also der Prozeß der Antimon-Verdrängung durch Wasserstoff bei sehr kleinen Wasserstoff-Drucken spontan verlaufen. Leider sind die Angaben über das normale Potential des Antimons nicht ganz zuverlässig, so daß nur orientierende Berechnungen angestellt werden können. Das Antimon bildet ein in Wasser gut lösliches Chlorid, mit Alkalimetallen gibt es Verbindungen, in denen es zum Bestande des Anions gehört. Diese Verbindungen sind auch sehr gut löslich. Gut löslich ist auch die unter dem Namen Brechweinstein bekannte Antimonverbindung, in der sich das Antimon im Komplex mit der Weinsäure befindet.

In allen diesen gut löslichen Verbindungen ist das Antimon Träger verschiedener Funktionen. In den Chloriden verhält es sich vorwiegend wie ein Metall, in den Alkalimetallsalzen dagegen, in denen es zum Bestande des Anions gehört, ist es Träger von Eigenschaften der Nichtmetalle. Ganz eigenartig verhält es sich im Brechweinstein. Es war also zur genauen Untersuchung der Reaktion der Antimon-Verdrängung aus den Lösungen durch

<sup>1)</sup> B. 59, 1425 [1926].