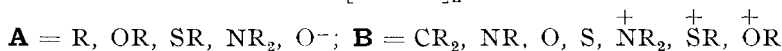
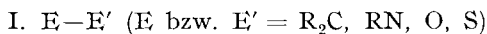


42. A. Burawoy: Licht-Absorption und Konstitution, VII. Mitteil.¹⁾: Zur Wirkungsweise positiver Gruppen.

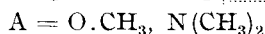
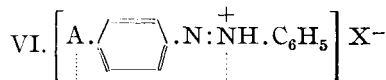
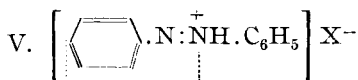
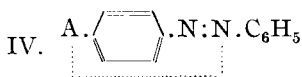
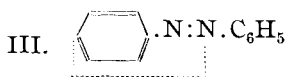
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 1. Dezember 1932.)

Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution organischer Verbindungen haben ergeben, daß für das Auftreten von Absorptionsbanden im Spektralgebiet von ca. 200–800 m μ entweder das Vorhandensein ungesättigter Atome von Monoradikalen (z. B. der Methyl-Kohlenstoffatome der Triaryl-methyle) und von in einem biradikal-artigen Zustand befindlichen Doppelbindungen (I) (R-Chromophore) oder das Vorhandensein konjugierter Systeme (K-Chromophore), worunter alle unter Formel II wiedergegebenen Systeme zu verstehen sind, erforderlich ist. Es konnte gezeigt werden, daß die Absorptionsbanden der konjugierten Systeme (K-Banden), die uns im folgenden interessieren, einerseits mit der Länge, andererseits mit dem polaren Charakter der chromophoren konjugierten Systeme nach rot verschoben werden.



Die positiven Gruppen (NR₂, OR, SR) wirken bathochrom im wesentlichen nur, wenn sie Endglieder des die Absorptionsbande hervorrufenden konjugierten Systems sind (II, A = NR₂, OR, SR). Und zwar wirkt die positivere Aminogruppe stets wesentlich stärker bathochrom als eine Hydroxylgruppe. Ihre bathochrome Wirkung beruht offensichtlich im wesentlichen auf ihrer Fähigkeit, die Polarität des chromophoren konjugierten Systems zu verstärken. Dies gilt sowohl für homöopolare, als auch für heteropolare Verbindungen, d. h. für Ionen. An einem Beispiel, bei dem auch die Analogie zwischen homöopolaren Verbindungen und Ionen deutlich hervortritt, sei dies erläutert.

Die K-Bande wandert in der Reihe der Verbindungen Azobenzol (III), *p*-Methoxy-azobenzol (IV, A = OCH₃), *p*-Dimethylamino-azobenzol (IV, A = N(CH₃)₂)²⁾ ebenso nach rot wie die K-Bande der entsprechenden Salze in der Reihe Azobenzol-Salz (V), *p*-Methoxy-azobenzol-Salz (VI, A = OCH₃), *p*-Dimethylamino-azobenzol-Salz (VI, A = N(CH₃)₂)^{3), 4)}.



¹⁾ I. Mitteil.: B. **63**, 3155 [1930]; II. Mitteil.: B. **64**, 462 [1931]; III. Mitteil.: B. **64**, 1635 [1931]; IV. Mitteil.: B. **65**, 947 [1932]; V. Mitteil. (nachtr.): B. **65**, 941 [1932]; VI. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] **135**, 145 [1932].

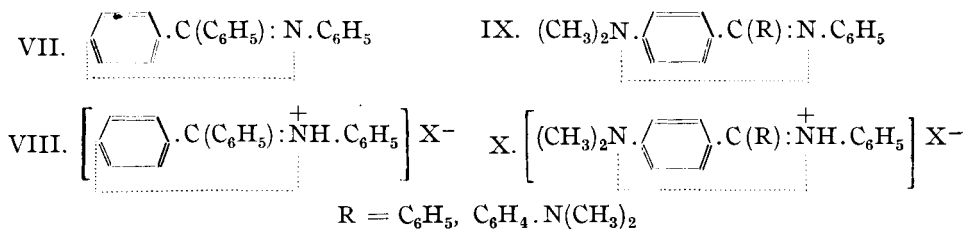
²⁾ Spektren s. I, Tafel 9.

³⁾ Spektren s. II, Tafel 4.

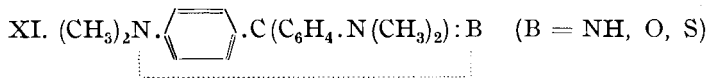
⁴⁾ Weitere Beispiele s. I, Tafel 9, 16, 17, 18; II, Tafel 6, 15, 16.

In Übereinstimmung hiermit wirken positive Gruppen in Verzweigungen konjugierter Systeme, d. h. wenn sie nicht dem die Absorptionsbande hervorrufenden konjugierten System angehören, dessen Polarität also nicht verstärken, auch nicht bathochrom, sondern stets bei direkter Substitution stark hypsochrom, bei indirekter Substitution, d. h. durch Vermittlung eines aromatischen Substituenten, fast gar nicht, im allgemeinen schwach hypsochrom.

So wird u. a. die K-Bande des Benzophenon-anils (VII) wie auch die des Benzophenon-anil-Salzes (VIII) zwar beim Übergang zum *p*-Dimethylamino-benzophenon-anil (IX, R = C₆H₅) bzw. dessen Salz (X, R = C₆H₅) wesentlich nach rot verschoben; Einführung der zweiten Dimethylaminogruppe im *p, p'*-Tetramethyldiamino-benzophenon-anil (IX, R = C₆H₄.N(CH₃)₂) bzw. seinem Salz (X, R = C₆H₄.N(CH₃)₂) ruft hingegen keinen weiteren bathochromen Effekt hervor^{5), 6)}.



Weiterhin wandert bei den konjugierten Systemen homöopolarer Verbindungen die zugehörige K-Bande nach rot in der Reihe der Endgruppen C:NH, C:O, C:S (II, B = NH, O, S) u. a., z. B. vom *p, p'*-Tetramethyldiamino-benzophenon-imin (XI, B = NH) zum -benzophenon (XI, B = O) und -thiobenzophenon (XI, B = S)⁷⁾, also offensichtlich je negativer die variierenden Endatome sind.



In den Kationen treten an Stelle der Gruppen C:NH, C:O, C:S die Gruppen C:⁺NH₂, C:⁺OH, C:⁺SH (II, B = ⁺NH₂, ⁺OH, ⁺SH) u. a., wie deutlich bereits an den oben gegebenen Beispielen (III–VI und VII–X) zu erkennen ist. Die Atome N, O, S dieser Gruppen sind positiv geladen, besitzen also keine positiven Eigenschaften mehr, die mit der Fähigkeit zum Übergang in den sog. 5(4)-wertigen Zustand verbunden sind. Sie haben vielmehr die gleichen Eigenschaften wie die Atome N, O, S der Gruppen C:NH, C:O, C:S in homöopolaren Verbindungen. Ist diese Analogie nicht formell, sondern tatsächlich, so ist zu erwarten, daß diese positiv geladene Aminogruppe (richtiger das positiv geladene N-Atom der Aminogruppe) im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen stets schwächer bathochrom wirkt als eine Hydroxylgruppe an gleicher Stelle, ebenso wie in homöopolaren

⁵⁾ Spektren s. I, Tafel 18; II, Tafel 6.

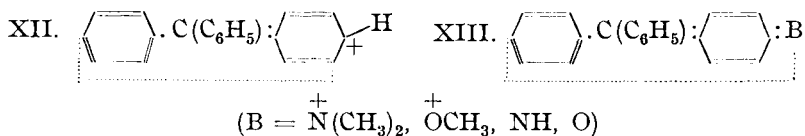
⁶⁾ Weitere Beispiele s. I, S. 3168–3169; II, S. 469–471.

⁷⁾ Spektren s. I, Tafel 15.

Verbindungen auch eine C:NH-Gruppe schwächer bathochrom wirkt als eine C:O-Gruppe. Dies konnte auch in allen bisher untersuchten Fällen bestätigt werden⁸⁾.

Gegen dieses letztere Ergebnis meiner Untersuchungen wenden sich in einer soeben erschienenen Mitteilung W. Dilthey und R. Wizinger⁹⁾. Zuerst sei gegenüber der unrichtigen, irreführenden Bemerkung dieser Autoren: „Kein Farbstoff-Chemiker wird die Feststellung Burawoys, daß in Kationen eine OR-Gruppe in aromatischer Bindung stärker bathochrom wirkt als eine NR₂-Gruppe, als richtig hinnehmen. Es ist natürlich unmöglich, hier das ganze entgegenstehende Material anzuführen“, ausdrücklich betont: Erscheinungen, die der Folgerung widersprechen, daß eine positiv geladene, d. h. im „5-wertigen“ Zustand befindliche Aminogruppe schwächer bathochrom wirkt als eine entsprechende positiv geladene Hydroxylgruppe¹⁰⁾, sind in der Literatur bisher nicht bekannt.

Als Beispiel ist von mir angeführt worden, daß nach den quantitativen Messungen von K. Brand¹¹⁾, die durch Messungen nach der halb-quantitativen Hartley-Baly-Methode bestätigt werden, erwartungsgemäß das Maximum der K-Bande vom Triphenyl-carbonium-Ion (XII) zum Mono-*p*-dimethylamino-triphenyl-carbonium-Ion (XIII, B = $\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_2$) und Mono-*p*-methoxy-triphenyl-carbonium-Ion (XIII, B = $\overset{+}{O}\text{CH}_3$) nach rot wandert, also die Dimethylaminogruppe schwächer bathochrom wirkt als eine Methoxygruppe an gleicher Stelle; denn hier sind die positiven Gruppen positiv geladen und haben infolgedessen ebenso die Eigenschaften von negativen auxochromen Atomen¹²⁾ wie auch die Atome N und O der Gruppen C:NH und C:O in dem analog konstituierten, homöopolaren Fuchson-imin (XIII, B = NH) und Fuchson (XIII, B = O).



Gegenüber diesen eindeutigen Tatsachen weisen nunmehr W. Dilthey und R. Wizinger darauf hin, daß im festen Zustand das Perchlorat des Mono-*p*-dimethylamino-triphenylmethyls einen violettroten Strich mit leichtem Bronzeglanz, dagegen das Mono-*p*-methoxy-triphenyl-carboniumperchlorat nur einen rotstichig orangefarbenen Strich besitze, also offensichtlich das erstere tieferfarbig ist als das letztere. Sie meinen nun: „Es fragt sich nun, ob der Farbvergleich der festen Salze oder derjenige der Absorption in Lösung das richtige Bild vermittelt“, und gelangen zu dem Schluß: „Durch direkten Vergleich der analysierten, reinen Perchlorate steht aber jetzt schon fest, daß auch in diesem Falle die Dimethylaminogruppe stärker bathochrom wirkt als die Methoxygruppe“.

⁸⁾ s. II, S. 465-467.

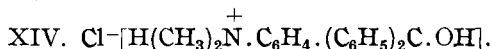
⁹⁾ W. Dilthey u. R. Wizinger, B. **65**, 1329 [1932].

¹⁰⁾ Dies ist stets für die erste, in ein Kation eingeführte, positive Gruppe der Fall, die in diesem Fall stets Sitz der positiven Ladung ist.

¹¹⁾ K. Brand, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 1 [1925].

¹²⁾ Auxochrome Atome sind die Endatome der konjugierten Systeme (K-Chromophore); s. Begründung II, S. 489.

Das Ergebnis der optischen Untersuchung soll nach ihnen deshalb nicht einwandfrei sein, weil „Mono-*p*-dimethylamino-triphenyl-carboniumperchlorat in wasser-haltiger Lösung einen deutlich sichtbaren hypsochromen Effekt erleidet, der durch Hydratation über ein Aquosalz zum Ammonium-Salz des Carbinols (XIV) hinleitet“.



Zuerst ist nicht verständlich, warum Wasser angeblich zwar auf Mono-*p*-dimethylamino-triphenyl-carbonium-Ion, nicht aber auf Mono-*p*-methoxy-triphenyl-carbonium-Ion hypsochrom wirken soll. Daß dies durchaus nicht der Fall ist, geht schon daraus hervor, daß auch in wäßriger Lösung, aber auch in allen anderen Lösungen, das erstere Ion dem Auge tieferfarbig (etwas rötlicher) erscheint als das letztere.

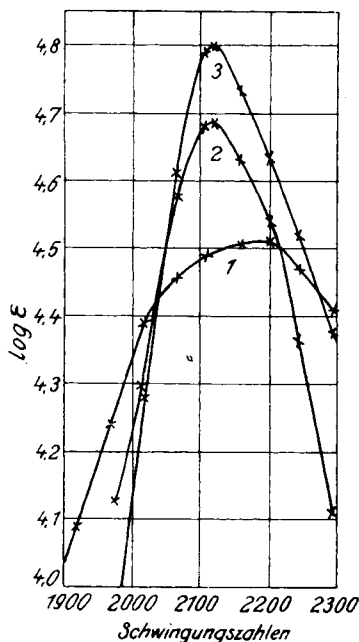
Daß im übrigen ein Teil des Mono-*p*-dimethylamino-triphenyl-carbinols bei den von A. Hantzsch¹³⁾ und K. Brand¹¹⁾ gemessenen Lösungen als Ammonium-Salz in Lösung sich befindet, ist für unseren Vergleich ohne Bedeutung, da dieses farblose Ammonium-Salz des Carbinols erst im kurzwelligeren Ultraviolett absorbiert, also auf die Absorptionsbande des farbigen Carbonium-Ions ohne Einfluß ist. Diese erleidet vielmehr nur eine Abnahme ihrer Intensität. Aber nicht die Intensität, sondern nur die Lage der Absorptionsbande in einem bestimmten Wellenlängen-Gebiet, die im wesentlichen durch das Maximum gekennzeichnet ist, ist für unsere Frage von Bedeutung.

Um aber auch diese Komplikationen auszuschließen, habe ich das Spektrum des Mono-*p*-dimethylamino-triphenyl-carboniumperchlorats in Essigsäure-anhydrid gemessen. Hier ist der Einfluß von Wasser und somit auch etwaige Bildung des farblosen Ammonium-Salzes des Carbinols ausgeschlossen. Dementsprechend ist die Intensität der Absorptionsbande (der Extinktionskoeffizient) wesentlich größer als bei allen bisher untersuchten Lösungen. Auch konnte durch den Nachweis der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die untersuchten $n_{/10000}$ - und $n_{/100000}$ -Lösungen ein etwaiger hypsochromer Effekt des Lösungsmittels ausgeschlossen werden, wie ihn W. Dilthey und R. Wizinger für das Nitro-benzol zu Unrecht ad hoc behauptet haben. Weiterhin konnte mit Hilfe einer Osramlampe als Lichtquelle das Spektrum bis zur Schwingungszahl 2300 gemessen werden, wobei die Absorption bei der Schwingungszahl 2293 (der blauen Quecksilber-Linie) mit Hilfe einer Quecksilber-Uviolampe als Lichtquelle kontrolliert und bestätigt werden konnte. Während K. Brand das Maximum der Bande nicht erreicht hat, dieses aber nach seinen Messungen bei größeren Schwingungszahlen als 2173 liegen mußte, war es mir somit möglich, das Maximum bei der Schwingungszahl 2200 zu bestimmen.

Auch das Spektrum des Mono-*p*-methoxy-triphenyl-carbonium-Ions in Eisessig-Salzsäure, Eisessig-Schwefelsäure und in konz. Schwefelsäure ist von mir gemessen worden. Stets liegt das Maximum zwischen 2110 und 2120, während K. Brand in guter Übereinstimmung hiermit in Eisessig-Salzsäure 2127 findet. In Tafel 1 ist das Spektrum der $n_{/100000}$ -Lösung in Eisessig-Schwefelsäure und in konz. Schwefelsäure aufgezeichnet.

¹³⁾ A. Hantzsch, B. 52, 509 [1919].

Der Vergleich der Spektren in Tafel I bestätigt erneut an den Spektren der reinen Ionen, daß der Schwerpunkt der Absorptionsbande, das Maximum,

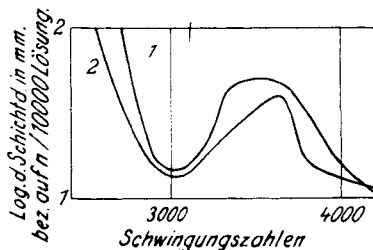


Tafel 1.

Mono-*p*-dimethylamino-triphenyl-carboniumperchlorat: 1: in Essigsäure-anhydrid
 Mono-*p*-methoxy-triphenyl-carbonium-sulfat: 2: in Eisessig-Schwefelsäure 3:
 in konz. Schwefelsäure

beim Mono-*p*-dimethylamino-triphenyl-carbonium-Ion bei kürzeren Wellenlängen liegt. Damit ist der einzige Einwand von W. Dilthey und R. Wizinger als unberechtigt nachgewiesen¹⁴).

Eine Diskrepanz zwischen der von W. Dilthey und R. Wizinger hervorgehobenen, mir keineswegs neuen Tatsache, daß Mono-*p*-dimethylamino-triphenyl-carboniumperchlorat dem Auge tieferfarbig erscheint als Mono-*p*-meth-



Tafel 2.

1: $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 : \text{O}$
 2: $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 beide in Äther

oxy-triphenyl-carboniumperchlorat und dem Verhalten der Spektren besteht im übrigen keineswegs; denn die Bande des erstereu Ions ist wesentlich breiter (dafür von geringerer Intensität) als die des letzteren Ions. Zwar liegt der Schwerpunkt der Absorption, das Maximum der Bande, bei kürzeren Wellen; doch absorbiert es sowohl im Rot, aber auch im Ultraviolett bei größeren Konzentrationen wesentlich stärker und ruft infolgedessen die tiefere Farbe hervor. Es zeigt sich hier erneut, wie irreführend Schlüsse aus der Farbe einer Verbindung ohne optische Messungen im allgemeinen sind.

Daß die Bandenmaxima der beiden Ionen nur einen Unterschied von ca. 80 Schwingungszahlen zeigen, ist auf die bathochrome Wirkung der den

¹⁴) Besonders überzeugend ist obige Feststellung, wenn man zum Vergleich die optische Wirkung der ungeladenen positiven Gruppen OR und NR₂ an den Enden eines chromophoren konjugierten Systems (II, A = OR, NR₂) heranzieht. Hierbei wirkt stets eine NR₂-Gruppe wesentlich stärker bathochrom als eine OR-Gruppe (s. hierzu Anm. 2—4).

Stickstoff der Aminogruppe substituierenden Methylgruppen zurückzuführen. Die geringere bathochrome Wirkung der $\overset{+}{\text{NR}}_2$ -Gruppe gegenüber einer $\overset{+}{\text{OR}}$ -Gruppe ist streng nur zu erwarten, wenn $\text{R} = \text{H}$ ist, wie auch $\text{C}:\text{NH}$ schwächer bathochrom wirkt als eine $\text{C}:\text{O}$ -Gruppe. Tritt an die Stelle des H-Atoms ein Alkyl- oder gar ein Arylrest, so wird deren bathochrome Wirkung den schwächeren Effekt der positiv geladenen Aminogruppe teilweise, in besonderen Fällen sogar ganz aufheben, wie doch auch z. B. die $\text{C}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe im allgemeinen kaum schwächer bathochrom wirkt als eine $\text{C}:\text{O}$ -Gruppe. Dies ist in Tafel 2 an den Spektren des *p*-Dimethylamino-benzophenons und seines Anils gezeigt¹⁵⁾. Dementsprechend absorbiert auch *p*-Amino-triphenyl-carbonium-Ion noch bei wesentlich geringeren Wellenlängen als sein dimethyliertes Derivat, nämlich nach einer optischen Untersuchung von R. Meyer und O. Fischer¹⁶⁾ nur bei ca. 2280. Dieser bathochrome Effekt der Kohlenwasserstoff-Substitution auf den Stickstoff der Aminogruppe ist schon deshalb nicht zu vernachlässigen, weil eine derartige Substitution des Sauerstoffs der Hydroxylgruppe optisch von wesentlich geringerer Wirkung ist. So liegt das Bandenmaximum des *p*-Oxy-triphenyl-carbonium-Ions bei ca. 2120, fällt also praktisch zusammen mit dem des *p*-Methoxy-triphenyl-carbonium-Ions.

Auf die sonstigen Ausführungen von W. Dilthey und R. Wizinger kann im Hinblick auf die den Zeitschriften heute auferlegte Beschränkung nicht eingegangen werden, zumal sie sachlich ohne Bedeutung sind. Die Ausführungen meiner früheren Arbeiten bleiben nach wie vor hiervon vollkommen unberührt.

43. A. Schönberg, E. Petersen u. H. Kaltschmitt: Über die Einwirkung von Natrium auf Thionaphthen und auf Thio-acetale (1. Mitteil. über metallorganische Verbindungen).

[Aus d. Organ. Laborat. (Abteil. Franklinstr.) d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 7. Dezember 1932; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Januar 1933.)

Unsere bisherigen Kenntnisse über die Natriumverbindungen des Thionaphthens verdanken wir in der Hauptsache R. Weissgerber und O. Kruber¹⁾. Diese Autoren erhitzen Thionaphthen mit Natriumamid auf 120° und erhielten ein amorphes, gelbbraunes Pulver, welches sich als ein untrennbares Gemisch des 2-Natrium- und des 2,3-Dinatriumthionaphthens erwies²⁾. Über die Einwirkung von Natrium selbst wird berichtet, daß es mit Thionaphthen beim Erhitzen auf höhere, nicht genau angegebene Temperatur, sehr heftig reagiert unter Aufspaltung des heterocyclischen Ringes und Herausnahme des Schwefels als Schwefelnatrium. Unter mil-

¹⁵⁾ Ähnlich verhalten sich u. a. auch die K-Banden des *p*-Dimethylamino-azobenzols, $\text{R}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ (II, Tafel 11), und des *p*-Nitroso-dimethyl-anilins, $\text{R}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{O}$ (II, Tafel 12), des Azobenzols, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ (I, Tafel 9), und des Nitroso-benzols, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{O}$ (I, Tafel 2).

¹⁶⁾ R. Meyer u. O. Fischer, B. **46**, 70 [1913].

¹⁾ B. **53**, 1551 [1920].

²⁾ Bezifferung

des Thionaphthens:

