

27. Gustav Kortüm und Günter Dreesen: Über die Konstitutionsabhängigkeit der Schwingungsstruktur im Absorptionsspektrum von aromatischen Kohlenwasserstoffen

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 11. Oktober 1950)

Die mehrfachen Versuche, die Konstitutionsabhängigkeit der Schwingungsstruktur im Absorptionsspektrum aromatischer Kohlenwasserstoffe zu deuten, erweisen sich bei näherer Untersuchung durchweg als unbefriedigend. Hierher gehören Stoßverbreiterung, bzw. inter- und intramolekularer Starkeffekt. Rein phänomenologisch wurde die Konstitutionsabhängigkeit der Schwingungsstruktur mit der ebenen Anordnung der Moleküle bzw. mit der Verkürzung der Lebensdauer angeregter Zustände durch Energieübertragung auf schwingungsfähige Substituenten in Zusammenhang gebracht.

An Hand früherer und eigener Messungen wird gezeigt, daß für ein starres Molekülmodell das Auftreten von Schwingungsstruktur notwendig ist. Sie geht dagegen stets mehr oder weniger verloren, wenn durch Torsionsschwingungen einzelner Molekülteile gegeneinander Anregungszustände verschiedener Chromophore in Konkurrenz treten können. Die hierdurch bedingte verkürzte Lebensdauer eines angeregten Zustandes verursacht den Verlust an Schwingungsstruktur.

1.) Problemstellung

Es ist bekannt, daß die Absorptionsspektren der meisten organischen Verbindungen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich eine mehr oder weniger starke Verwaschung der Schwingungsstruktur zeigen, d. h. es treten bei vielen Verbindungen nur völlig strukturlose und oft stark verbreiterte Banden auf. Bei reinen Kohlenwasserstoffen und solchen Verbindungen, die sich diesen spektroskopisch sehr ähnlich verhalten, beobachtet man eine ausgesprochene Konstitutionsabhängigkeit der Schwingungsstruktur. Als Schulbeispiel kann das Stoffpaar Benzol-Diphenyl dienen. Verbindungen mit einem oder mehreren Fremdatomen verhalten sich dagegen oft wesentlich komplizierter und sollen in dieser Arbeit im allgemeinen nicht berücksichtigt werden.

Eine nähere Untersuchung der Struktureffekte (abgekürzt: St-Effekte) in Abhängigkeit von der Konstitution der Verbindungen wurde schon von einigen Autoren unternommen, ohne daß es bisher gelungen ist, eine befriedigende Deutung zu finden. Das Ziel vorliegender Arbeit war es, einen Beitrag zu diesem Problem zu leisten.

Um einen Überblick über das bereits vorhandene, sehr umfangreiche Material zu geben, soll zunächst auf eine Anzahl typischer Beispiele für verschiedene, hier wichtige Regelmäßigkeiten hingewiesen werden. Darauf folgt eine Diskussion der eigenen Meßergebnisse. Der nächste Abschnitt bringt eine Übersicht über die wesentlichen früheren Deutungsversuche, und schließlich soll der Versuch gemacht werden, die beobachteten Phänomene auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen, die ein tieferes Verständnis des Struktureffektes ermöglicht.

2.) Beispiele aus der Literatur

Auf Grund des großen Beobachtungsmaterials soll in erster Linie das Spektrum des Benzols und seiner einfachen Derivate besprochen werden. Nur in einzelnen Fällen werden auch andere aromatische Ringsysteme diskutiert.

Die einfachste Veränderung, die an einem aromatischen Ring vorgenommen werden kann, ist der Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Methylgruppen. Aus den systematischen Messungen von H. Conrad-Billroth¹⁾ an der Reihe der Methylbenzole gehen folgende Regelmäßigkeiten hervor: Die Rotverschiebung bei Einführung einer Methylgruppe beträgt etwa 700 cm^{-1} (Bathochrom-Effekt, R. N. Jones²⁾). Der Einbau einer zweiten Methylgruppe bringt bei der *ortho*- und *meta*-Verbindung eine weitere, aber kleinere, bei der *para*-Verbindung dagegen eine starke Rotverschiebung hervor (sog. Para-Effekt). Geht man in der Reihe weiter zu höhermethylierten Benzolen, so setzen sich diese Erscheinungen sinngemäß fort, und die *para*-Derivate 1.2.4- und 1.2.4.5- lassen wieder besonders große Effekte erkennen. Mit zunehmender Zahl der Substituenten beobachtet man allgemein auch eine Abnahme der Schwingungsstruktur (negativer St-Effekt), jedoch zeigen hier die *ortho*-Verbindungen einen stärkeren Verlust als ihre *meta*- und *para*-Isomeren. Beide Effekte laufen also nicht symbath. Das Endglied der Reihe, das Hexamethylbenzol zeigt bis auf einen kleinen Knick in der Kurve ein völlig strukturloses Spektrum.

Neben den Methylbenzolen sind die höheren Alkylbenzole von Interesse. Nach M. Pestemer u. O. Gübitz³⁾ bleibt mit zunehmender Kettenlänge des Substituenten Lage und Intensität der Absorption gegenüber dem Toluol im wesentlichen unbeeinflusst, die Schwingungsstruktur geht aber sehr schnell verloren. Weitere Beispiele für den Einfluß von Methylgruppen auf die Spektren aromatischer Ringe und eine sehr ausführliche Literaturzusammenstellung finden sich bei Jones^{2,4,5)}.

Bei der von Conrad-Billroth⁶⁾ vollständig gemessenen Reihe der Chlorbenzole folgt die Rotverschiebung der Spektren den gleichen Rechenregeln⁷⁾ wie bei den Methylbenzolen. Wenn man von der relativen Intensitätsänderung der Banden zueinander absieht, läßt sich hier jedoch kein ausgesprochener St-Effekt feststellen. Lediglich beim Hexachlorbenzol kann man eine Abschwächung erkennen, die allerdings in diesem Fall auf einer Überlagerung mit der stärker rotverschobenen zweiten Bande beruht⁸⁾. Auch hier laufen Bathochrom-Effekt und St-Effekt einander keineswegs parallel.

Im Anschluß an die alkylsubstituierten Aromaten seien Verbindungen von der Art des Hydrindens (I) erwähnt, bei denen wir es mit alicyclischer Sub-

1) Ztschr. physik. Chem. [B] **29**, 170 [1935]. 2) Journ. Amer. chem. Soc. **67**, 2127 [1945].

3) Monatsh. Chem. **64**, 426 [1934]. 4) Chem. Rev. **32**, 1 [1943].

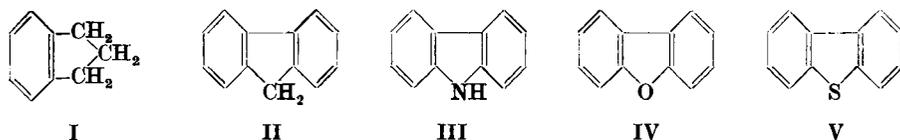
5) Chem. Rev. **41**, 353 [1947]. 6) Ztschr. physik. Chem. [B] **19**, 76 [1932].

7) Ztschr. physik. Chem. [B] **20**, 227 [1933].

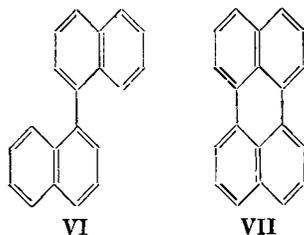
8) Dieses „Vorrücken“ der zweiten Bande scheint im Zusammenhang zu stehen mit der starken sterischen Beanspruchung des Systems durch die Häufung von Substituenten. Einige weitere Literaturbeispiele und vor allem das Spektrum des Tetraphenylmethans lassen ebenfalls einen solchen „sterischen Effekt 2. Ordnung“ erkennen.

stitution am aromatischen Ring zu tun haben. Der naheliegende Vergleich mit den zugehörigen Dimethylverbindungen ergibt einen eindeutigen positiven St-Effekt, soweit zuverlässige Literaturangaben zur Verfügung stehen. Das ist um so überraschender, als man nach den Ergebnissen von Pestemer und Gübitz³⁾ wegen der erhöhten Zahl der C-Atome im Substituenten eher einen Verlust an Schwingungsstruktur erwarten sollte. Das Hydrinden wurde von P. Ramart-Lucas und J. Hoch⁹⁾ mit dem *o*-Xylol verglichen, wobei klar zu erkennen ist, daß Lage und Intensität der Absorption durch die Cyclisierung unbeeinflußt bleiben, während die Schwingungsstruktur wesentlich verstärkt wird. Eine Reihe ähnlicher Beispiele wurde von Jones^{2,4)} zusammengestellt.

Einen ganz ausgeprägten positiven St-Effekt beobachtet man an verschiedenen Verbindungen, die sich vom Diphenyl ableiten lassen. Als reiner Kohlenwasserstoff ist hier vor allem das Fluoren (II)^{10,11)} zu erwähnen. Bemerkenswert ist dabei, daß Fluoren sich nicht nur durch Cyclisierung vom Diphenyl, sondern auch vom Diphenylmethan ableiten läßt. Während nun Diphenyl vollkommen strukturlose Absorption zeigt und Diphenylmethan nur wenig Schwingungsstruktur besitzt, tritt sie beim Fluoren stark hervor. Denselben Befund ergibt nach Ley und Spekker¹¹⁾ ein Vergleich der Spektren von Carbazol (III) mit Diphenylamin, Diphenylenoxyd (IV) mit Diphenyläther und Diphenylsulfid (V) mit Diphenylsulfid.



In allen Fällen zeigen die Spektren der cyclisierten Derivate ausgesprochene Schwingungsstruktur, während die entsprechenden nicht cyclischen Verbindungen ein strukturloses Spektrum besitzen. — α,α' -Dinaphthyl (VI) läßt



nach M. Pestemer und J. Cecelsky¹²⁾ einen ähnlichen Cyclisierungseffekt erkennen, wenn man es mit dem „cyclischen“ Perylen (VII) vergleicht. Es soll jedoch nicht übersehen werden, daß im Perylen ein neuer Benzolring vorliegt und damit ein völlig neuer Chromophor entstanden ist. Trotzdem ist bemerkenswert, daß Perylen ganz ausgeprägte Schwingungsstruktur besitzt, während α,α' -Dinaphthyl genau wie Diphenyl ein völlig strukturloses Spektrum hat.

Sind mehrere Chromophore unabhängig voneinander am Zustandekommen des Spektrums beteiligt, so verhalten sich diese in erster Näherung

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 2, 327 [1935].

¹⁰⁾ F. A. Askew, Journ. chem. Soc. London 1935, 512.

¹¹⁾ H. Ley u. H. Spekker, Ztschr. wiss. Phot. 38, 13, 96 [1939].

¹²⁾ Monatsh. Chem. 59, 113 [1932].

additiv. Als einfachstes Beispiel kann man das Diphenylmethan nennen. Das Spektrum zeigt erwartungsgemäß eine Verdoppelung des Toluolspektrums. Die Lage der einzelnen Teilbanden ist nahezu unverändert, jedoch ist die Schwingungsstruktur gegenüber dem Toluol (und erst recht gegenüber dem Benzol selbst) stark verwaschen. H. Ley und H. Dirking¹³⁾ haben am Dibenzyl und Dibenzyläthylen nahezu übereinstimmende Spektren gefunden und damit den Beweis erbracht, daß eine isolierte Doppelbindung die Additivität nicht beeinflußt. In neuerer Zeit hat vor allem Jones¹⁴⁾ einige schöne Beispiele für die Additivität an nichtkonjugierten Verbindungen gegeben. Allgemein beobachtet man, daß mit der Häufung voneinander unabhängiger Chromophore die Schwingungsstruktur mehr und mehr geschwächt wird. Eine Gegenüberstellung additiver Spektren mit denen der Alkylbenzole (Pestemer³⁾) zeigt, daß für die Struktureffekte nicht konjugierter Verbindungen weniger die Art des Substituenten als seine Masse von Bedeutung ist. Von diesem Gesichtspunkt aus hätte man also beispielsweise das Spektrum des Diphenylmethans mit dem verdoppelten Spektrum des Hexyl- oder Heptylbenzols zu vergleichen. Soweit das die Genauigkeit der vorliegenden Messungen erlaubt, ist die Übereinstimmung recht gut.

Während die Spektren des Dibenzyls, Tetraphenyläthans und ähnlicher Verbindungen leicht auf das Spektrum des Benzols zurückgeführt werden können (s. oben), erhalten wir ein völlig verändertes Bild, wenn die Chromophore z. B. durch eine Äthylenbindung miteinander konjugiert sind. Die Spektren von *trans*-Stilben und Tetraphenyläthylen sind sowohl in Lage als auch in Intensität und Form von Grund auf verschieden von den Spektren der entsprechenden nichtkonjugierten Verbindungen. Es liegt nun nahe, die Ursache in der Konjugation zu suchen, den zunächst rein chemischen Begriff in physikalischem Sinne zu erweitern und von einer Konjugation der einzelnen Chromophore zu sprechen (Konjugations-Effekt, Jones²⁾). Durch diese Konjugation werden die beteiligten Chromophore in vielen Fällen ganz, in anderen mehr oder weniger ihrer Individualität beraubt, und es ist sicherlich nicht verfehlt, wenn man bei der Diskussion der Spektren annimmt, daß aus zwei oder mehreren einzelnen Chromophoren ein neuer, gemeinsamer entstanden ist, für dessen Elektronenterme und Übergänge keine unmittelbaren Beziehungen zu den entsprechenden Größen der Komponenten bestehen. Aus den systematischen Arbeiten von Hausser, Kuhn und Mitarbb.^{15,16)} geht hervor, daß Lage und Intensität der Polyenspektren in erster Linie durch die Zahl der Doppelbindungen bedingt ist, wenn man für die Endgruppen bestimmte, sog. Farbäquivalente dazu schlägt. Das Farbäquivalent der Phenylgruppe ist z. B. 1.5, d. h. der Phenylrest kann in seinem Einfluß auf das Spektrum des Polyens $1\frac{1}{2}$ Doppelbindungen gleichgesetzt werden. Diese einfachen zahlenmäßigen Zusammenhänge stehen in scharfem Gegensatz zu den Veränderungen im Spektrum, die mit der Aufhebung der Konjugation verbunden sind.

¹³⁾ B. 67, 1331 [1934]. ¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 67, 2021 [1945].

¹⁵⁾ K. W. Hausser, Ztschr. techn. Physik 14, 10 [1934].

¹⁶⁾ K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, K. H. Kreuchen, M. Hoffer, A. Deutsch, G. Seitz u. E. Kuhn, Ztschr. physik. Chem. [B] 29, 363 [1935].

Für das hier zur Diskussion stehende Problem interessieren besonders die Spektren des Diphenyls und der Polyphenyle, da hierbei Phenyl- bzw. Phenylengruppen direkt miteinander in Konjugation treten. Vergleicht man das Spektrum des Diphenyls mit dem des Diphenylmethans, was sicherlich richtiger ist als ein Vergleich mit dem des Benzols selbst, so beobachtet man eine fast 100fache Intensitätserhöhung und ein vollständiges Verschwinden jeder Struktur, auch im Gaszustand. Allerdings ist die Lage der Absorption nahezu unverändert. Jedoch beweisen die Spektren der *para*-Polyphenyle¹⁷⁾, daß das Diphenyl als Anfangsglied einer homologen Reihe betrachtet werden kann, in der eine systematische Rotverschiebung und Intensitätserhöhung beobachtet wird. Nach den an den Polyenen gewonnenen Erkenntnissen ist das bei der Häufung konjugierter Chromophore nicht anders zu erwarten. Da bei den *meta*-Polyphenylen keine fortlaufende Konjugation möglich ist, zeigen die Spektren dieser Verbindungen¹⁷⁾ auch keine Rotverschiebung, sondern lediglich eine Intensitätserhöhung mit zunehmender Anzahl von Phenylengruppen.

Bei konjugierten Verbindungen tritt im allgemeinen ein fast vollständiger Verlust an Schwingungsstruktur ein, vor allem wenn man noch die große Anzahl der konjugierten Verbindungen hinzuzieht, die Fremdatome enthalten. Jedoch machen die Diphenylpolyene^{15,16)} eine bemerkenswerte Ausnahme. Bereits das erste Glied der Reihe, das Stilben, läßt eine ganz schwache Andeutung einer Schwingungsstruktur erkennen. Mit zunehmender Kettenlänge tritt sie immer mehr hervor und wird zu einem charakteristischen Merkmal der ganzen Reihe. Wie die Spektren der Tetraphenylpolyene und der Furylpolyencarbonsäuren¹⁶⁾ weiterhin zeigen, läßt sich der gleiche Effekt auch in anderen Polyenreihen auffinden, sofern man genügend lange Ketten untersucht. Im ersten Fall tritt Struktur beim Pentaen, im zweiten Fall beim Trien auf.

Sehr aufschlußreich über die Natur mancher Spektren sind die Effekte, die durch das Vorhandensein einer sterischen Hinderung im Molekül zustande kommen. Zu erwähnen sind hier vor allem die Messungen von W. L. Pickett, G. F. Walter und H. France¹⁸⁾, die u. a. die Spektren folgender Verbindungen miteinander vergleichen: Mesitylen, Dimesitylen, symm. Trichlorbenzol, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-diphenyl und Diphenyl. Wie schon früher erwähnt wurde, lassen sich die Spektren der beiden Benzol-Derivate in Form, Lage und Intensität in konsequenter Weise aus dem Benzolspektrum ableiten. Genau das gleiche gilt aber auch für die erwähnten Diphenyl-Derivate. Die beobachtete Intensitätserhöhung gegenüber den Benzol-Derivaten beträgt etwas mehr als das Doppelte. Das entspricht, wie auch die gemessene kleine Rotverschiebung, dem bekannten Para-Effekt. Bemerkenswert ist weiterhin, daß der St-Effekt bei den Chlor-Derivaten unwesentlich ist, während Dimesitylen gegenüber dem Mesitylen einen starken Strukturverlust erkennen läßt. Auch das entspricht durchaus den beschriebenen Regelmäßigkeiten, wenn man berücksichtigt, daß die vicinale Substitution bei den Methylbenzolen einen besonders großen negativen St-Effekt zeigt. Aus diesem Befund folgt, daß wir es mit einer unverfälschten Additivität zu tun haben, d. h. daß die

¹⁷⁾ A. E. Gillam u. D. H. Hey, Journ. chem. Soc. London 1939, 1170.

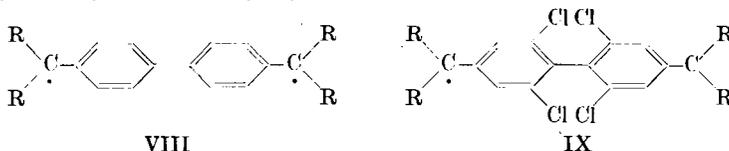
¹⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2296 [1936].

beiden Benzolringe im Dimesitylen und Hexachlordiphenyl nicht miteinander konjugiert sind und unabhängig voneinander absorbieren¹⁹⁾. Da aber diese Verbindungen nicht eben gebaut sein können, wird der grundsätzliche Unterschied ihrer Spektren gegenüber dem Diphenylspektrum in einen unmittelbaren Zusammenhang mit dem sterischen Bau gebracht, und man kann zunächst feststellen, daß das Auftreten der typischen Diphenyl-Absorption an die Bedingung geknüpft ist, daß das Molekül eine ebene Anordnung einnehmen kann. Zum gleichen Ergebnis gelangen auch M. T. O'Shaughnessy und W. H. Rodebush²⁰⁾. Die Autoren zeigen, daß bereits beim 2.2'-Dimethyldiphenyl wesentliche Abweichungen aus der ebenen Lage auftreten müssen – in vollständiger Übereinstimmung mit dem Spektrum dieser Verbindung.

Am Beispiel des 9.10-Diphenyl-anthracens beweist Jones^{2,21)}, daß eine Verdrehung um etwa 57° aus der ebenen Anordnung vollständig ausreicht, um den sterischen Effekt (abgekürzt: S-Effekt, Jones²⁾) zu erzeugen. Auf Grund der sehr zahlreichen denkbaren mesomeren Grenzstrukturen bei dieser Verbindung müßte ihr Spektrum von dem des Anthracens sehr wesentlich verschieden sein, während man in Wirklichkeit eine bessere Übereinstimmung als beim 9.10-Dimethyl-anthracen findet. Die erwartete Konjugation ist also auch hier durch Verdrehung aus der ebenen Lage unmöglich gemacht.

Ein weiteres wichtiges Beispiel für den S-Effekt bilden die Stilbene und verwandte Verbindungen. Nach Jones²²⁾ ist es auf Grund der sterischen Verhältnisse nicht möglich, daß mehr als zwei Phenylreste in der Ebene der Äthylenbindung liegen, was zur Folge hat, daß die Spektren von *trans*-Stilben, Triphenyl- und Tetraphenyläthylen sich nur unwesentlich unterscheiden. Die Bande wird lediglich verbreitert. Da weiterhin im asymm. Diphenyläthylen nur eine Phenylgruppe in der Ebene der Doppelbindung liegen kann, beobachtet man hier das Spektrum des Styrols, jedoch ohne jede Struktur. Das gleiche gilt auch für das α,β -Dimethylstilben, während *iso*-Stilben und α -Methylstilben eine Mittelstellung einnehmen²³⁾. Am Beispiel einiger Mesitylen-

¹⁹⁾ Zu genau dem gleichen Ergebnis gelangte man auch auf Grund von magnetischen Untersuchungen an Diphenyl-Derivaten und 2.4.2'.4'-tetra-substituierten Verbindungen. So ist die Verbindung VIII ein Biradikaloid, da die beiden freien Elektronen durch die Diphenylbindung miteinander gekoppelt sind (chinoide Struktur). Verbindung IX ist



dagegen ein echtes Biradikal, weil keine Konjugation mehr stattfinden kann. Die einsamen Elektronen sind völlig unabhängig voneinander, genau wie in zwei einzelnen Triphenylmethylradikalen. Vergl. hierzu E. Müller, Fortschr. chem. Forsch. 1, 325 [1949].

²⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2906 [1940].

²¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 1658 [1941].

²²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **65**, 1818 [1943].

²³⁾ Es muß betont werden, daß diese Untersuchungen auf B. Arends²⁴⁾ zurückgehen; allerdings hat dieser die Zusammenhänge noch nicht so klar erkannt und spricht von „Dämpfungserscheinungen“ infolge sterischer Hinderung. ²⁴⁾ B. **64**, 1936 [1931].

Derivate des Äthylens haben W. H. Rodebush und J. Feldmann²⁵⁾ ebenfalls den Einfluß des sterischen Baus auf das Absorptionsspektrum festgestellt. Da ein in der Ebene der Äthylenbindung liegender Mesitylenrest durch seine weitreichenden Methylgruppen auch einen transständigen Substituenten sterisch zu beeinflussen vermag, können keine zwei Mesitylenreste genau in der Ebene der Doppelbindung stehen. Dem entspricht auch, daß alle referierten Spektren mehr auf der Seite des Styrols als auf der des Stilbens liegen. Bemerkenswert ist übrigens, daß es dabei fließende Übergänge gibt²⁶⁾.

3.) Eigene Messungen

Es war beabsichtigt, an Hand von möglichst genauen Messungen die besprochenen Effekte näher zu präzisieren. Dabei sollte vor allem klaggestellt werden, ob und wie sich die Häufung von Chromophoren im Molekül in der Schwingungsstruktur der Spektren bemerkbar macht. Die angeführten Gesetzmäßigkeiten der Additivität konnten dabei aufs beste bestätigt werden. Die Tetraphenylpolyene schließen sich dem von Hausser und Mitarbb. festgestellten Verhalten der Diphenylpolyene an. Ein wesentlicher Unterschied liegt nur darin, daß die Schwingungsstruktur erst bei größerer Kettenlänge beobachtet wird.

Die Spektren von Toluol, Diphenylmethan, Triphenylmethan, Tetraphenylmethan und Tetraphenyläthan wurden erneut vermessen (Lösungsmittel Cyclohexan); Lage und Intensität der wichtigsten Teilbanden sind in der Tafel I

Tafel I. Lage und Intensität der Banden

Verbindung	1. Bande	2. Bande	3. Bande	4. Bande	5. Bande	6. Bande	
Toluol ^{1, 3, 27)}	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	2.37 37 285	2.21 37 780	2.41 38 230	2.33s 38 480	2.27 39 210	2.11 40 200
Diphenylmethan ^{11, 17)} ..	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	2.61 37 150		2.67 38 100	2.66 38 450	2.63 39 400	
Triphenylmethan ¹⁷⁾	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	2.81 37 100		2.92 38 100		2.86 39 050	
Tetraphenyläthan ²⁴⁾ . . .	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	2.95 36 950		3.10 37 930			
Tetraphenylmethan ¹⁷⁾ ..	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	2.94s 36 700		3.11 38 150			
Diphenylmethan Gassp.	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	2.06 37 400	2.15 37 900	2.20 38 350	2.20 38 600		
Triphenylamin in konz. Schwefelsäure	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$		2.83 38 300	2.89 39 200	2.86 40 100		

Ausführliche Literatur-Zusammenstellung s. Fußn. 4).

²⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 68, 896 [1946].

²⁶⁾ Eine exakte Bestimmung des sterischen Baus derartiger Verbindungen mittels der van der Waals'schen Radien ist nicht möglich, da man mit einer Unsicherheit von etwa 0.2–0.3 Å rechnen muß. Dazu kommt, daß Änderungen des Valenzwinkels auch nur qualitativ berücksichtigt werden können.

²⁷⁾ K. L. Wolf u. W. Herold, Ztschr. physik. Chem. [B] 13, 201 [1931].

zusammengestellt. Wie man aus der Abbild. 1 entnehmen kann, ist die Additivität in der Reihe Toluol, Diphenylmethan, Triphenylmethan, Tetraphenyläthan sehr streng. Die Rotverschiebung ist außerordentlich geringfügig und beträgt vom ersten bis zum letzten Glied insgesamt nur 400 cm^{-1} und ist somit wesentlich kleiner als die Rotverschiebung, die das Benzolspektrum bei Einführung einer Methylgruppe erfährt (etwa 700 cm^{-1}). Ebenso ist der

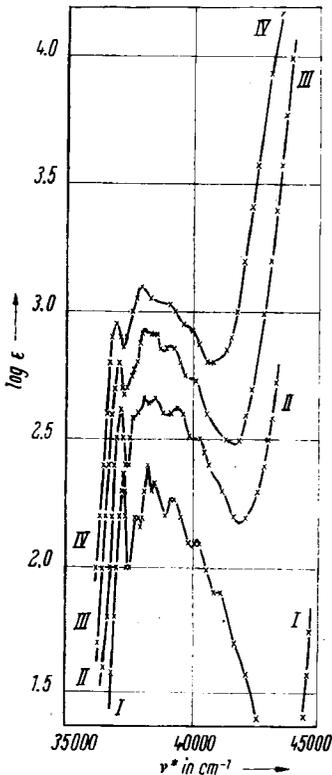


Abbildung 1. Ultraviolett-Absorptionsspektren von: I: Toluol, II: Diphenylmethan, III: Triphenylmethan, IV: Tetraphenyläthan, Lösungsmittel: Cyclohexan

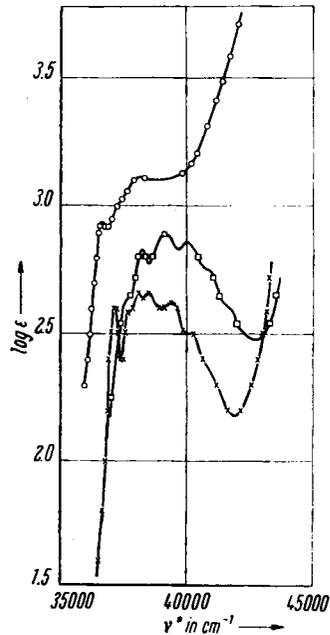


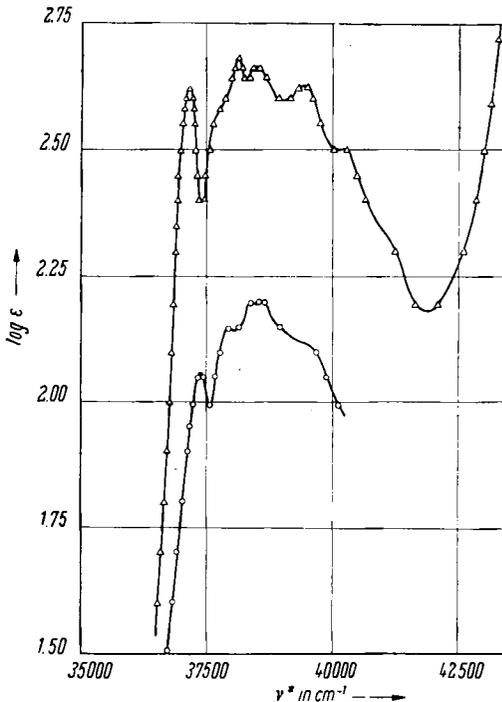
Abbildung 2. Ultraviolett-Absorptionsspektren von: Diphenylmethan x-x-x, Tetraphenylmethan o-o-o, Lösungsmittel: Cyclohexan; Triphenylamin □-□-□, Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure

Verlust an Schwingungsstruktur in der Reihe klein, verglichen wiederum mit dem Effekt, den eine Methylgruppe am Benzol hervorbringt. Es besteht aber immerhin ein systematischer Gang mit zunehmender Zahl der Phenylreste, und es fällt auch auf, daß der Sprung zwischen Toluol und Diphenylmethan besonders groß ist. Die Intensität der Absorption ist, soweit man hier überhaupt exakte Angaben machen kann, immer ein wenig größer als es der Additivität entspricht. Beim Tetraphenyläthan beträgt sie rund das Fünffache

von der des Toluols. Diese geringe Intensitätserhöhung ist auch früher schon beschrieben worden und scheint von ziemlich allgemeiner Bedeutung zu sein.

Eine, wenn auch bescheidene Sonderstellung nimmt das Tetraphenylmethan ein (Abbild. 2). Durch das deutlich erkennbare Vorrücken der zweiten Bande verschwindet die Schwingungsstruktur fast vollkommen und das Hauptmaximum verläuft so flach, daß es kaum noch zu erfassen ist. Man muß dieses Verhalten wohl in Zusammenhang bringen mit der starken sterischen Beeinflussung der Phenylreste untereinander²⁸⁾.

In der Abbild. 3 ist das Lösungsspektrum des Diphenylmethans in Cyclohexan bei Zimmertemperatur mit dem Gasspektrum der Verbindung bei 146° verglichen. Man erkennt daraus, daß der mögliche Gewinn an Details beim

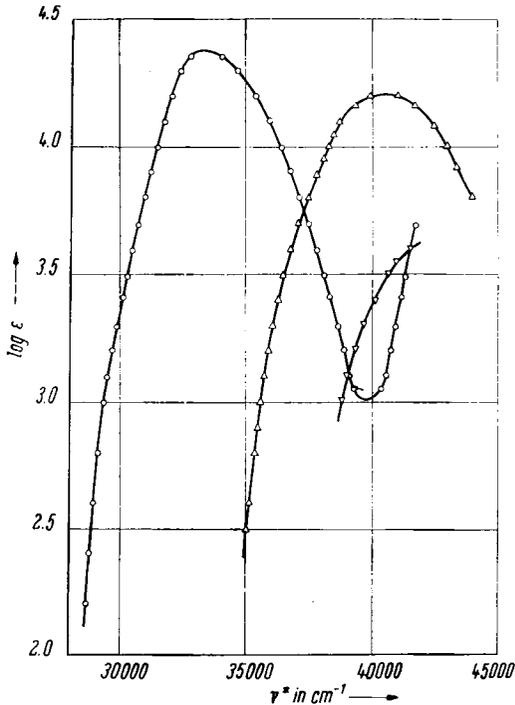


Abbild. 3. Ultraviolett-Absorptionsspektren von Diphenylmethan in Cyclohexan Δ - Δ - Δ und von Diphenylmethan in der Gasphase bei 146° O - O - O

Übergang von der Lösung in die Gasphase durch den Einfluß der erhöhten Temperatur bereits beträchtlich überkompensiert ist. Diese Tatsache beweist, daß eine Untersuchung schwer flüchtiger Stoffe im Gaszustand gegenüber der in unpolaren Lösungsmitteln keinen Gewinn bringt, solange man mit der Schichtdicke nicht zu sehr großen Werten gehen kann. Die beobachtete Intensitätsverminderung und die kleine UV-Verschiebung des Gasspektrums entsprechen durchaus den allgemeinen Erfahrungen.

²⁸⁾ Vergl. hierzu Fußn. 8).

In der Abbild. 2 sind die Spektren von Triphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure²⁹⁾ und von Diphenylmethan miteinander verglichen. Wenn auch an die Genauigkeit der Messungen am Triphenylamin keine allzu großen Anforderungen gestellt werden können, so genügen sie doch bei weitem, um die enge Verwandtschaft der Spektren erkennen zu lassen. Es ist damit ein neuer Beweis erbracht, daß das koordinativ vierwertige Stickstoffatom einem vierfach substituierten Kohlenstoffatom durchaus gleichwertig ist^{4,30)}. Dabei dürften die beobachteten Abweichungen sicherlich nicht auf die positive Ladung des Triphenylammonium-Ions, sondern weit eher auf den verschiedenen Lösungsmiteleinfluß zurückzuführen sein.



Abbild. 4. Ultraviolett-Absorptionsspektren von: Triphenylamin O—O—O, Diphenyl Δ — Δ — Δ , Lösungsmittel: Cyclohexan; Diphenyl in der Gasphase bei 108° ∇ — ∇ — ∇

Um einen unmittelbaren Vergleich der bisher besprochenen Spektren mit denen der konjugierten Systeme Diphenyl³¹⁾ und Triphenylamin²⁹⁾ ziehen zu können, wurden die Spektren dieser Verbindungen erneut gemessen. Sie sind in der Abbild. 4 wiedergegeben. Das Gasspektrum des Diphenyls wurde eben-

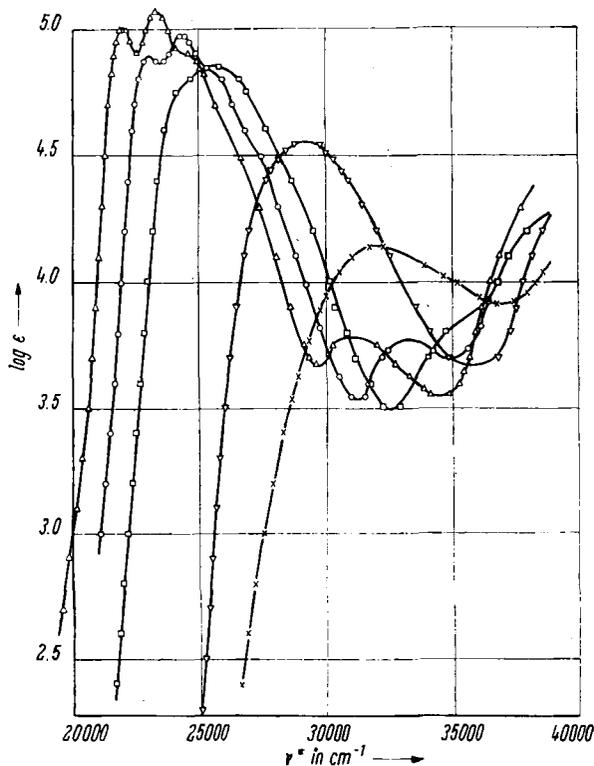
²⁹⁾ J. Lifschitz, J. Zimmermann, H. Lourie u. G. A. ten Bokkel-Huinink, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **43**, 403 [1924].

³⁰⁾ G. Kortüm, *Ztschr. physik. Chem. [B]* **42**, 39 [1939].

³¹⁾ Literatur s. Fußn. ^{11,12,17,18,20,21)}; M. Pestemer u. E. Mayer-Pitsch, *Monatsh. Chem.* **70**, 104 [1937].

falls mit aufgenommen, um seine völlige Strukturlosigkeit zu dokumentieren. Eine genaue Festlegung des Maximums erschien in diesem Zusammenhang nicht wichtig.

Während das Spektrum des Tetraphenyläthylens^{11, 22, 24)} bereits bekannt war, wurden die der folgenden Verbindungen erstmalig gemessen: Tetraphenylbutadien, -oktatetraen, -dekapentaen, -dodekahexaen (Lösungsmittel Cyclohexan). Die wichtigsten Zahlenwerte sind in der Tafel 2 angegeben, die Spektren selbst sind in der Abbild. 5 zusammengestellt. Die typischen Eigenschaften der homologen Reihe, systematische Rotverschiebung und Intensitätserhöhung, sind daraus sofort zu erkennen. Besonders wichtig ist jedoch der



Abbild. 5. Ultraviolett-Absorptionsspektren von: Tetraphenyläthylen x-x-x, Tetraphenylbutadien ∇-∇-∇, Tetraphenyl-oktatetraen □-□-□, Tetraphenyl-dekapentaen o-o-o, Tetraphenyl-dodekahexen Δ-Δ-Δ, Lösungsmittel: Cyclohexan

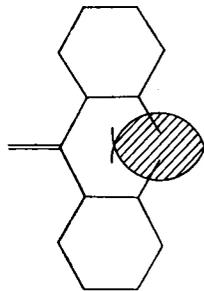
Vergleich mit den Diphenylpolyenen. In der Tafel 2 sind die von Hausser, Kuhn und Mitarbb.¹⁶⁾ angegebenen Lagen der zweiten Teilbande und ihre Intensitäten mit aufgeführt (Spalte 6). Da die Verfasser die Diphenylpolyene jedoch nicht in Hexan gemessen haben, wurden die angegebenen Werte für die benzolische Lösung (nach der Tafel 10, Fußn. ¹⁶⁾, S. 442) umgerechnet.

Tafel 2. Lage und Intensität der Banden von Tetraphenylpolyenen und Diphenylpolyenen

Zahl der Doppelbindungen n		Differenzen $\Delta \nu^* = \nu^*_{\text{Max}}$ (Diphenylpolyen) - ν^*_{Max} (Tetraphenylpolyen) (bez. auf die zweite Bande)	1. Bande der Tetraphenylpolyene	2. Bande der Tetraphenylpolyene	2. Bande der Diphenylpolyene	Differenzen $\Delta \nu^* = \nu^*_{(n-1)} - \nu^*_n$ bez. auf die zweite Bande der Diphenylpolyene
1	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	1000	—	4.15 (32000)	4.39 (33000)	—
2	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	1400	—	4.545 29200	4.60 30600	2400
3	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	—	—	—	4.87 28600	2000
4	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	1200	—	4.86 25500	4.93 26700	1900
5	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	1200	4.88 23050	4.975 24300	4.97 25500	1200
6	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	1250	5.00 21900	5.07 23250	5.05 24500	1000
7	$\log \epsilon$ $\nu^* \text{ cm}^{-1}$	—	—	—	5.13 23600	900

Diese Umrechnung schließt natürlich eine gewisse Unsicherheit mit ein. Die zweite Teilbande wurde deshalb zum Vergleich herangezogen, weil sie in allen Fällen die intensivste ist. Man muß natürlich beachten, daß der Vergleich zwischen dem Maximum einer homogenen Bande und dem intensivsten Maximum einer mehrfach aufgespaltenen Bande ebenfalls nur eine Näherung ist. Demgegenüber ist jedoch die etwa konstante Differenz von etwa 1200 cm^{-1} zwischen den Tetraphenyl- und Diphenylpolyenen bemerkenswert.

Sie steht durchaus im Einklang mit der schon früher erwähnten Tatsache, daß wegen sterischer Hinderung an jedem Ende nur ein Phenyl-Rest mit der Polyenkette in Konjugation stehen kann (s. Abbild. 6). Wäre das nicht der Fall, so müßte der Unterschied in der spektralen Lage im Anfang der Reihe viel größer sein und mit zunehmender Kettenlänge schnell abnehmen³²⁾. Die konstante Verschiebung gleicht eher z. B. dem Einfluß der Methylgruppe am Benzolring.



Abbild. 6. Räumlicher Bau der α, α' -Diphenyläthylengruppe (schematisch). Die schraffierte Fläche ist der Bereich, in dem sich die beiden ortho-ständigen Wasserstoffatome der Phenylreste bei ebener Anordnung überlagern müßten

³²⁾ Wollte man, wie Hausser es sonst tun konnte, einen Phenylrest $1\frac{1}{2}$ Doppelbindungen gleichsetzen, dann müßte man das Tetraphenyläthylen mit dem Diphenyloktatetraen vergleichen; die Maxima dieser Verbindungen differieren aber um 5300 cm^{-1} .

Wesentlich auffälliger als die Rotverschiebung ist der beträchtliche Verlust an Schwingungsstruktur gegenüber den Diphenylpolyenen. Er gibt sich bei den niederen Gliedern der Reihe nicht nur in der völligen Strukturlosigkeit der Banden, sondern auch noch in ihrer merklichen Verbreiterung bzw. dem damit verbundenen relativ flachen Bandenanstieg zu erkennen. Erst beim Oktatetraen beobachtet man eine ganz schwache Inflexion der Kurve. Beim fünften und sechsten Glied der Reihe treten dann zwei Teilbanden auf, die immer noch relativ breit sind. Eine dritte Teilbande kündigt ihr Auftreten durch eine deutliche Inflexion an. Die Verbreiterung der Banden bei den ersten Gliedern der Tetraphenylpolyene findet ihren Ausdruck auch in einer kleinen, aber deutlichen Erniedrigung des Maximums (s. Tafel 2) gegenüber den Diphenylpolyenen.

4.) Frühere Deutungsversuche

In Abschnitt 2 wurde dargelegt, daß in verschiedenen Fällen Feinstruktur-effekte beobachtet werden, die ausgesprochen konstitutionsabhängig sind und bestimmten Regelmäßigkeiten folgen. Es ist mehrfach versucht worden, diese Effekte auf eine mit der Konstitutionsänderung verbundene Variation der äußeren Einflüsse zurückzuführen, jedoch soll hier zunächst gezeigt werden, daß diese Auffassung zumindest bei reinen Kohlenwasserstoffen nicht zutreffend sein kann. Auch die Übertragung der aus Lösungsmiteleinflüssen gezogenen Schlüsse auf innermolekulare Verhältnisse erscheint bedenklich. Eine von Merkel und Wiegand angegebene Beziehung zwischen Feinstruktur und ebenem Bau der Moleküle und der sog. „loose-bolt“-Effekt werden anschließend besprochen.

a) Stoßverbreiterung und Stark-Effekt

Wie schon Henri festgestellt hat, beeinflussen unpolare Lösungsmittel wie Hexan, Heptan und Cyclohexan die Absorptionsspektren organischer Verbindungen – verglichen mit ihren Gasspektren – im allgemeinen nur sehr wenig. Das gilt in besonderer Weise für die reinen Kohlenwasserstoffe und andere „einfache“ Verbindungen, wenn wir damit solche bezeichnen wollen, die den Kohlenwasserstoffen in ihrem spektroskopischen Verhalten verwandt sind. Mit diesem Befund scheidet aber die Möglichkeit aus, das Zustandekommen strukturloser Lösungsspektren als normale Stoßverbreiterung anzusehen. Wegen der Gleichartigkeit der Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoffen (Dispersionskräfte) wäre es allerdings auch ohne Kenntnis der Gasspektren nur schwer verständlich, warum die Stoßverbreiterung teilweise so stark konstitutionsabhängig sein sollte. Daß in vielen Fällen auch polare Lösungsmittelmoleküle nicht zu „wirksamen“ Stößen befähigt sind, beweist die meist recht geringe Beeinträchtigung der Schwingungsstruktur durch Alkohol, Methanol u. ä. So haben die Spektren von Kohlenwasserstoffen^{3,30)} selbst in Wasser oder Alkohol noch eine völlig unbeeinflusste Schwingungsstruktur. Man verzichtet deshalb in der Regel auch auf eine Untersuchung in der Gasphase, zumal man dann gewöhnlich bei wesentlich erhöhten Temperaturen arbeiten muß.

Nun hat es sich aber in einer Reihe anderer Fälle gezeigt, daß polare Lösungsmittel die in Hexan beobachtete Schwingungsstruktur völlig unterdrücken können. Ein typisches Beispiel ist das Phenol. Nach Wolf und Herold²⁷⁾ ist sein Spektrum in Methanol homogen, in Heptan dagegen beobachtet man deutlich die Schwingungsstruktur des Benzolchromophors. Wolf, Scheibe³³⁾ und andere Autoren führen das auf die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Dipolen des Phenols und der benachbarten Methanolkole zurück und sprechen von einer Art Stark-Effekt³⁴⁾. An einen derartigen Effekt müßte man aber vernünftigerweise die Forderung stellen, daß er in einem direkten Zusammenhang mit der Stärke der elektrischen Felder steht. Das ist jedoch, wie die Spektren der Chlorbenzole und vor allem die der Aminhydrochloride^{22,30)} lehren, keineswegs der Fall.

Wolf und Herold²⁷⁾ haben den Versuch unternommen – in Analogie zu dem Einfluß polarer Lösungsmittel auf polare Verbindungen – elektrostatische Wechselwirkungen im Innern der Moleküle zur Deutung gewisser St-Effekte heranzuziehen. Mit Hilfe der Theorie der alternierenden Polaritäten begründen die Verfasser den allgemeinen Strukturverlust monosubstituierter Benzol-Derivate. Bei Disubstitutionsprodukten soll der St-Effekt davon abhängen, welches Ladungsvorzeichen die Substituenten haben und in welcher Stellung sie am Ring sitzen. Wenn nun aber die Polarität des Substituenten die Ursache der St-Effekte ist, so müßte man genau wie oben die Forderung stellen, daß ein unmittelbarer Zusammenhang mit den Dipolmomenten besteht.

Tafel 3. Dipolmomente

	Chlorbenzol	Toluol	Phenol	Anisol	Phenetol	Anilin
μ (Debye):	1.55	0.4	1.56	1.23	1.28	1.53

Nach Wolf nimmt die Schwingungsstruktur in den Spektren der Benzol-Derivate in der Reihenfolge der Substituenten $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{NH}_2$ ständig ab, während die Dipolmomente von Chlorbenzol und Anilin, dem ersten und letzten Glied der Reihe also, nahezu gleich groß sind³⁵⁾. Die Annahme eines innermolekularen Stark-Effektes zur Deutung der Schwingungsstruktur-Verluste führt deshalb offenbar zu Widersprüchen.

b) Schwingungsstruktur und ebener Bau des Moleküls

In neuerer Zeit haben E. Merkel und Chr. Wiegand^{36,37,38)} darauf hingewiesen, daß zwischen dem ebenen Bau eines Moleküls und dem Auftreten von Schwingungsstruktur eine Beziehung besteht. Als Beispiele für eben

³³⁾ G. Scheibe u. W. Frömel, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 9/4, 141 [1936].

³⁴⁾ Es wird in diesem Zusammenhang vielfach die Möglichkeit einer Verwaschung der Schwingungsfrequenz diskutiert. Scheibe selbst (Fußn. ³³⁾) entkräftet jedoch diese Vorstellung durch die Bemerkung, daß die Ramanfrequenzen auch in Lösungen völlig scharf und in ihrer Lage nur sehr wenig beeinflussbar sind.

³⁵⁾ O. Fuchs u. K. L. Wolf, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 6/1 B [1935].

³⁶⁾ Naturwiss. 34, 122 [1947]. ³⁷⁾ Ztschr. Naturforsch. 3b, 93 [1948].

³⁸⁾ Chr. Wiegand u. E. Merkel, A. 557, 242 [1947].

gebaute Moleküle erwähnen die Verfasser die bereits besprochenen cyclischen Diphenyl-Derivate, wie Fluoren, Carbazol usw.; als Beispiel für ein nicht eben gebautes Molekül wird das Diphenyl selbst angeführt³⁹⁾. Diese Annahme ist nach den Ausführungen von S. 187 offenbar nicht haltbar, denn Diphenyle mit Orthosubstituenten zeigen das charakteristische Diphenylspektrum nicht mehr.

Damit scheint die Merkelsche Auffassung zu versagen, es wird sich jedoch zeigen, daß ihr eine richtige Beobachtung zugrunde liegt.

c) Der „loose-bolt“-Effekt

In einigen bereits erwähnten systematischen Arbeiten hat sich Jones^{2,4,14)} sehr eingehend mit den Spektrenregelmäßigkeiten bei Kohlenwasserstoffen befaßt. Bezüglich des St-Effektes in methylsubstituierten Aromaten stellt er in einer der Arbeiten²⁾ zusammenfassend fest: „According to Lewis and Calvin⁴⁰⁾, the loss of fine structure resolution, frequently observed when chromophoric groups are loaded with saturated substituents, results from the facilitation of a rapid dissipation of the energy of electronically activated system among the several vibrationally activated states. These authors liken this to the effect produced by loose bolts in the moving parts of a machine.“ Entsprechend begründet Jones den Cyclisierungseffekt „by tightening up the bolts.“ Nach diesen Formulierungen kann man offenbar an eine Linienverbreiterung denken, die durch eine wesentliche Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Elektronenzustandes infolge sehr schneller Energieabgabe an die Schwingung (des „Bolzens“) zustande kommt. Bekanntlich sind mittlere Linienbreite und mittlere Lebensdauer eines angeregten Zustandes nach der Heisenbergschen Unschärfe-Relation einander umgekehrt proportional.

Trotzdem erscheint das Bild des „lockeren Bolzens“ nicht sehr befriedigend. Abgesehen davon, daß dieser Mechanismus der „Energiezerstreuung“ noch sehr problematisch ist, kann man nicht ohne weiteres einsehen, warum ein Cl-Substituent nicht den gleichen Effekt zeigen soll wie eine Methylgruppe, wenn man das sonst analoge Verhalten der Chlor- und Methylbenzole beachtet. Außerdem kann man von einer „Festziehung des Bolzens“ beim Vergleich von *o*-Xylol und Hydrinden eigentlich nicht sprechen, da die Zahl der Normalschwingungen im Hydrinden nicht verkleinert, sondern vergrößert wird, und die Schwingungsfrequenzen selbst nur wenig beeinflussbar sind. Schließlich ist noch zu bedenken, daß das Auftreten von Schwingungsstruktur in Tieftemperaturspektren, das, soweit diese bekannt sind, in allen Fällen beobachtet wird, in gewissem Widerspruch zum „loose-bolt“-Effekt steht, wenn man berücksichtigt, daß sich der weitaus größte Teil der Moleküle sowohl bei der Temperatur der flüssigen Luft wie bei Zimmertemperatur im Schwingungsgrundzustand befindet. Der Mechanismus der Lichtabsorption sollte deshalb in diesem Temperaturintervall nur unwesentlich variieren.

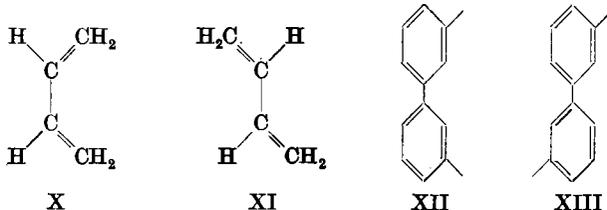
³⁹⁾ Die von Merkel als Beweis hierfür zitierten Röntgenstrukturanalysen von I. L. Karle und L. O. Brockway (Journ. Amer. chem. Soc. 66, 1974 [1944]) machen einen Winkel von etwa 20° wahrscheinlich. Es wird später gezeigt werden, daß sich dieses Ergebnis durchaus mit der Annahme eines „ebenen“ Baus verträgt.

⁴⁰⁾ G. N. Lewis u. M. Calvin, Chem. Rev. 25, 273 [1939].

5.) Ebene Anordnung und Torsionsschwingung

Im Abschnitt 2 wurde begründet, daß eine Konjugation zwischen den beiden Benzolringen im Diphenyl und das damit verbundene Auftreten der charakteristischen Diphenyl-Absorption nur dann beobachtet wird, wenn das Molekül die Möglichkeit hat, eine ebene Struktur einzunehmen. Daraus folgt ohne jeden Zweifel, daß die ebene Lage bevorzugt ist, d. h., daß sie sich durch ein Minimum an potentieller Energie auszeichnet.

Diese Tatsache ergibt sich auch ohne Kenntnis des spektroskopischen Verhaltens aus unserem Wissen über die Natur der Konjugation. Der mit ihr verbundene Energiegewinn, die sog. Resonanzenergie beruht bekanntlich darauf, daß die Diphenylbindung in gewissem Maße Doppelbindungscharakter annimmt. Ebenso aber, wie jede Doppelbindung nur bei ebener – oder doch wenigstens annähernd ebener – Struktur des Moleküls existenzfähig ist, trifft das auch für die durch Konjugation veränderte Einfachbindung zu. In völliger Übereinstimmung mit den Ausführungen von Pauling⁴¹⁾ müßte es somit im einfachen Falle des Butadiens eine *cis-trans*-Isomerie geben (X u. XI), jedoch ist die Stabilisierung der ebenen Anordnung nicht groß genug, um eine relativ schnelle Isomerisierung zu verhindern. Im unsubstituierten Diphenyl sind die beiden pseudo-isomeren Formen identisch, nicht dagegen im *m,m'*-disubstituierten Diphenyl. Jedoch erfolgt auch hier die Umwandlung von der pseudo-*cis*- (XII) in die pseudo-*trans*-Form (XIII) so leicht, daß die beiden Verbindungen



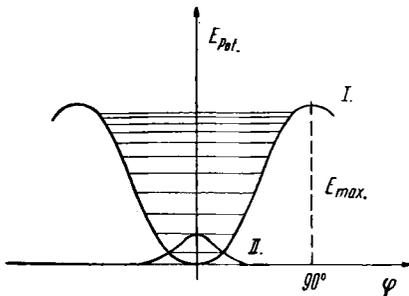
nicht isoliert werden können. Aus dem Gesagten ergibt sich für die potentielle Energie des Butadiens und Diphenyls in Abhängigkeit vom Winkel φ der Doppelbindungs-(Ring-)Ebenen zueinander eine Kurve, die schematisch in der Abbild. 7 Nr. I dargestellt ist^{42,43)}. Die potentielle Energie des Mini-

⁴¹⁾ L. Pauling, The nature of the chemical bond, 2. Aufl. 1940, S. 217 usw.

⁴²⁾ Die Kurve I muß beim Diphenyl wahrscheinlich durch eine Kurve der Form II etwas korrigiert werden, was der geringen sterischen Behinderung der 4 *o*-ständigen Wasserstoffatome bei ebener Anordnung entspricht. Dadurch entstehen zwei flache Minima, die allerdings nur unwesentlich vom Wert $\varphi = 0$ abweichen können. Wäre die Abweichung groß, wie etwa bei dem von Pauling zitierten *cis*-Azobenzol (nach Messungen von Hartley), so würde die Konjugation wesentlich geschwächt oder aufgehoben werden, wie es aus der Superposition entsprechender Potentialkurven ohne weiteres folgt.

⁴³⁾ Anmerkung bei der Korrektur (4. 12. 1950): Wie uns nachträglich bekannt wird, hat J. Guy (Journ. chim. physique 46, 469 [1949]) bereits versucht, den Verlauf der Resonanzenergie als Funktion des Torsionswinkels φ näherungsweise zu berechnen. Er findet dabei eine Kurve, die sich von der unseren nur durch ein flacheres Maximum unterscheidet.

mums wurde willkürlich gleich Null gesetzt. Die gleiche Abhängigkeit der potentiellen Energie vom Winkel φ besteht natürlich auch bei einer echten Doppelbindung, das Minimum liegt jedoch wesentlich tiefer.



Abbild. 7. Potentialkurve im Diphenyl (Grundzustand) I. Kurve der Konjugationsenergie II. Kurve der sterischen Hinderung

führt. Θ_{red} ist das auf die Diphenylbindung als Drehachse reduzierte Trägheitsmoment der beiden Phenylringe. Diese Torsionsschwingung muß jedoch wie jede periodische Bewegung gequantelt sein, und es ergeben sich die Energiewerte $E_{\text{Tors.}}(\nu)$ in Abhängigkeit von der Quantenzahl ν zu:

$$E_{\text{Tors.}}(\nu) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{\Theta_{\text{red}}}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = h \nu_{\text{Tors.}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right). \quad (2)$$

Gleichung 1 und 2 sind jedoch nur für genügend kleine Amplituden gültig. Für größere Werte von $\Delta\varphi$ wird das Richtmoment kleiner und nimmt für $\Delta\varphi = 90^\circ$ den Wert 0 an (labile Gleichgewichtslage). Das folgt unmittelbar aus dem Maximum der potentiellen Energie für diesen Zustand. Entsprechend der Abnahme von D rücken die Energieniveaus mit höheren Quantenzahlen ν immer mehr zusammen, um dann oberhalb der Maximalenergie E_{max} den Gesetzen der Rotation zu folgen. Die Verdichtung der Termfolge entspricht also direkt dem Übergang von der Torsionsschwingung in den Zustand der „freien“ Rotation.

Diese Überlegungen sind nicht nur auf das Diphenyl anwendbar, sondern in gleicher Weise auch auf jede Doppelbindung und jede andere Bindung mit Doppelbindungscharakter. Im Falle des Diphenyls ist nur noch hinzuzufügen, daß die Energie E_{max} , die zur „freien“ Rotation mindestens aufgewandt werden muß, verhältnismäßig leicht durch die Temperaturbewegung geliefert werden kann, d. h. daß sie nicht wesentlich größer sein kann als kT .

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß der Befund der Röntgenstrukturanalyse von I. L. Karle und L. O. Brockway⁴⁴⁾ durchaus mit unserer Vorstellung vereinbar ist. Wegen der Symmetrie des Diphenyls sind ja positive und negative Abweichungen aus der ebenen Lage nicht unterscheidbar, m. a. Worten, die Amplitude φ geht ohne Vorzeichen in die Messung ein. Da weiterhin die Verweilzeit des Moleküls bei maximaler Amplitude am größten ist, muß die Röntgenstrukturanalyse zwangsläufig einen von 0 verschiedenen Wert für φ ergeben, wenn das Molekül eine Torsionsschwingung ausführt.

⁴⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 66, 1974 [1944].

6.) Torsionsschwingung und Lebensdauer angeregter Zustände

Es wurde mehrfach erwähnt, daß die Elektronenzustände des Diphenyl-Chromophors dem Gesamtmolekül zuzuordnen sind und sich nicht auf einen der beiden Benzolringe lokalisieren lassen (Diphenylanregung). Ist die Konjugation dagegen infolge einer genügend großen Verdrehung aus der ebenen Lage aufgehoben, so absorbieren die beiden Phenylreste unabhängig voneinander, und die Elektronenzustände beziehen sich lediglich auf einen der beiden Reste (Phenylanregung).

Nach der oben diskutierten Annahme müssen infolge der Torsionsschwingung als Vorstufe der „freien“ Rotation auch im „ebenen“ Diphenyl sehr oft Zustände auftreten, in denen das Molekül so weit aus der coplanaren Lage verdreht ist, daß die Konjugation weitgehend gestört ist. Im angeregten Zustand des Moleküls wäre das gleichbedeutend mit einer Überlagerung der Diphenylanregung durch die Phenylanregung. Das könnte zu einem strahlungslosen Übergang vom einen Zustand in den andern führen, wobei vor allem wichtig erscheint, daß die Häufigkeit, mit der dieses Ereignis zu erwarten ist, d. h. die mittlere Lebensdauer eines Anregungszustandes, in der Größenordnung der Torsionsschwingungsfrequenz liegt. Eine Abschätzung ergibt hierfür Werte zwischen 10^{12} und 10^{13} sec^{-1} . Daraus folgt nach der Heisenbergschen Unschärfe-Relation eine Halbwertsbreite der Spektrallinien von 10^{12} bis 10^{13} Hertz ($\frac{1}{3} \cdot 10^2$ bis $\frac{1}{3} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) gegenüber der normalen von 10^8 Hertz ($\frac{1}{3} \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$). Dieses Phänomen würde zu einer Erklärung des diffusen Diphenylspektrums völlig ausreichen, jedoch bedarf der angedeutete Mechanismus noch eines exakten Beweises auf anderem Wege, wobei vor allem die genaue Kenntnis der Potentialkurven notwendig ist. Ein Zusammenhang mit dem „loose-bolt“-Effekt ist unverkennbar. Der Unterschied besteht eigentlich nur darin, daß nach unserer Ansicht der „Bolzen“ rotiert, während man bisher offenbar nur an die Translationsschwingung gedacht hat, bei der ein strahlungsloser Übergang zwischen zwei verschiedenen Anregungszuständen (Diphenyl- und Phenylanregung) nicht vorstellbar ist.

7.) Anwendungsmöglichkeiten dieser Vorstellung

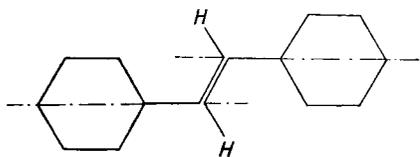
Nach Gleichung 2 besteht zwischen dem Richtmoment D und den Torsionsschwingungsquanten derselbe Zusammenhang wie bei der Translationsschwingung zwischen Richtkraft und Schwingungsquanten. Danach wird mit zunehmendem Richtmoment die thermische Anregbarkeit der Schwingung erschwert, und somit die Möglichkeit einer Aufhebung der Konjugation vermindert. Diphenyl-Derivate mit extrem hohem Richtmoment sind nun aber die Verbindungen vom Typ des Fluorens. An eine Störung der Konjugation durch Verdrehung der Benzolringe gegeneinander ist hier nicht mehr zu denken. Damit entfällt die Möglichkeit der Konkurrenz verschiedener Elektronenanregungszustände, die nach den vorangehenden Ausführungen als die eigentliche Ursache für den Schwingungsstrukturverlust des Diphenyls angesehen wird.

Ebenso wie rotationsbehinderte konjugierte Verbindungen das Auftreten von Schwingungsstruktur erwarten lassen, trifft das auch für rotationsbehinderte nicht konjugierte Verbindungen wie das oben erwähnte Hexachlor-diphenyl und 9.10-Diphenyl-anthracen zu. Der Grund ist *vice versa* derselbe wie oben: die möglichen Abweichungen aus der nicht ebenen Lage sind nicht groß genug, um eine merkliche Konkurrenz der konjugierten Form zu erlauben.

Die oben diskutierte Merkelsche Auffassung wäre demnach dahingehend zu ergänzen, daß nicht die ebene Struktur an sich, sondern die Starrheit des Moleküls für das Auftreten von Schwingungsstruktur maßgebend ist. So sind die aromatischen Systeme wie Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chrysen, Perylen usw. eben und starr, so daß die auffallend gut ausgebildete Schwingungsstruktur dieser Verbindungen als Beweis für unsere Ansicht herangezogen werden kann.

Am Beispiel des Stilbens wurde gezeigt, daß auch die Konjugation zwischen Äthylen- und Phenylgruppen vom sterischen Bau des Moleküls abhängt. Auch hier ist die ebene Anordnung eindeutig bevorzugt, aber keineswegs starr. Nun ist aber bekannt, daß mit zunehmender Kettenlänge der Polyene die Bindungsverhältnisse immer mehr verwaschen werden und die Einfachbindungen einen wachsenden Betrag an Doppelbindungscharakter annehmen. Im Sinne unserer Vorstellungen bedeutet das eine Vergrößerung des Richtmomentes, eine erschwerte Anregbarkeit der Torsionsschwingung und damit eine Zunahme der Schwingungsstruktur. Der experimentelle Befund an den Diphenylpolyenen und den Furylpolyencarbonsäuren¹⁸⁾ stimmt hiermit völlig überein.

Man muß jedoch berücksichtigen, daß eine Veränderung im Bau der konjugierten Kette nicht nur einen Einfluß auf das Richtmoment, sondern auch auf das Trägheitsmoment hat. Das wird besonders deutlich, wenn man das Spektrum des Stilbens mit dem des Styrols vergleicht. In der Abbild. 8 sind die beiden möglichen Achsen der Torsionsschwingung bzw. Rotation am Stilben schematisch angegeben (gestrichelt). Das reduzierte Trägheitsmoment berechnet sich in diesem Fall aus den Trägheitsmomenten der Phenyl- und der Phenyläthylengruppe, bezogen auf die Einfachbindung als Achse. Im Styrol fällt jedoch der eine Phenylrest weg und statt der Phenyläthylengruppe geht nur noch die Äthylengruppe (bzw. davon nur drei H- und ein C-Atom) in die Rechnung ein. Das Trägheitsmoment wird somit wesentlich verkleinert. Nach



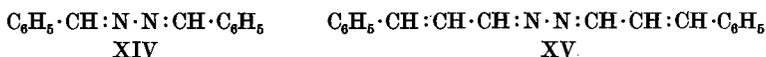
Abbild. 8 Torsionsschwingungsachsen des Stilbens

Gleichung 2 ist das wiederum gleichbedeutend mit einer erschwerten Anregbarkeit und einer Zunahme der Schwingungsstruktur.

In Übereinstimmung mit dieser Annahme zeigt das Spektrum des Styrols ausgeprägte Struktur. „Belastet“ man das Styrol jedoch durch eine, an der Konjugation nicht beteiligte Gruppe (z. B. die Phenylgruppe im asymm. Diphenyläthylen), so geht die Schwingungsstruktur infolge der Vergrößerung des Trägheitsmomentes wieder verloren²⁴⁾.

Von besonderem Interesse dürften in diesem Zusammenhang die Spektren der Tetraphenylpolyene sein. In Abschnitt 3 wurde gezeigt, daß zwei der vier Phenylreste relativ wenig zur Absorption beitragen und – aus sterischen Gründen – nicht oder nur unwesentlich mit der Polyenkette in Konjugation treten können. Sie wirken deshalb am Molekül in erster Linie als „Ballast“, d. h. sie vergrößern das Trägheitsmoment. Das bedeutet, um es noch einmal ausführlich zu formulieren, eine Verkleinerung der Torsionsschwingungsquanten, erleichterte Anregbarkeit der Drehschwingung (um die verschiedenen „Einfach“-Bindungen) und damit im angeregten Zustand des Moleküls verstärkte „Konkurrenz“ verschiedener Elektronenzustände für das ganz oder nur teilweise konjugierte Molekül. Daraus folgt der Verlust an Schwingungsstruktur. Erst beim Tetraphenyl-dekapentaen vermag die verstärkte Konjugation die Kette in ihrem sterischen Bau so weitgehend zu stabilisieren, daß Schwingungsstruktur auftritt, sie ist jedoch, verglichen mit dem Diphenyl-dekapentaen, noch schwach ausgebildet.

Eine gewisse Sonderstellung unter den Polyenen nehmen die Azine und Azomethine ein. Soweit man aus den vorliegenden Untersuchungen von L. N. Ferguson und G. E. K. Branch⁴⁵⁾ und insbesondere von Rădulescu⁴⁶⁾ entnehmen kann, zeigen sie keine Schwingungsstruktur. Der Vergleich von Dibenzalazin (XIV), Dicinnamal-azin (XV) und Bis-[5-phenyl-pentadienal]-azin (XVI) mit den entsprechenden Diphenylpolyenen (Rădulescu) zeigt in Intensität und Lage nicht wesentlich veränderte Spektren, jedoch sind die der Azine völlig strukturlos.



XIV

XV



XVI

Das läßt sich aus dem bisher Gesagten nur schwer verstehen. Trotzdem besteht auch in diesem Falle eine bemerkenswerte Analogie. Wie man weiß, sind *cis-trans*-isomere Stickstoffverbindungen von der Art der Äthylenverbindungen nur in seltenen Fällen bekannt, da die Formen $=\text{N}'$ und $=\text{N}\backslash$ leicht ineinander umwandelbar sind. Die Isomerisierung kann ohne Aufhebung der Doppelbindung durch eine Knickschwingung erfolgen, und es ist anzunehmen, daß diese Umwandlung vor allem bei schweren Substituenten mit etwa derselben Leichtigkeit vor sich geht wie beispielsweise die Umwandlung von *cis*- in *trans*-Butadien. Dafür spricht auch das Ergebnis spektroskopischer und thermischer Untersuchungen am Benzal-anilin von Chr. Wiegand und E. Merkel⁴⁷⁾. Während das Spektrum des 2-Phenyl-benzimidazols (XVII) eine auffallende Ähnlichkeit mit dem des Stilbens zeigt, ist die Übereinstimmung beim Benzal-anilin wesentlich schlechter. Die Verfasser schließen deshalb auf einen „gestreckten“ Bau der Verbindung (XVIII).

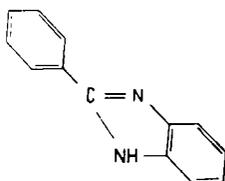
Wahrscheinlicher ist jedoch, daß *cis*- und *trans*-Form so leicht ineinander übergehen, daß sie beide beim Zustandekommen des Spektrums mitwirken.

⁴⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **66**, 1467 [1944].

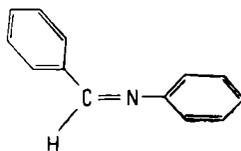
⁴⁶⁾ D. Rădulescu u. Mitarb., B. **64**, 2223 [1931].

⁴⁷⁾ A. **550**, 175 [1942].

Danach wäre bei den Azinen und Azomethinen ebenso wie bei allen andern strukturlosen Spektren, die bisher besprochen wurden, die mangelnde Starrheit des sterischen Baues für den Verlust der Schwingungsstruktur verantwortlich.



XVII



XVIII

Die Veränderung, die eine Einfachbindung zwischen zwei Doppelbindungen erfährt, ist eine geläufige Tatsache, dagegen ist es weniger bekannt, daß eine schwache Konjugation auch in einer Gruppierung wie $C:C\cdot CH_3$ stattfindet. Aus den quantentheoretischen Untersuchungen von R. S. Mulliken, C. A. Rieke und W. G. Brown⁴⁸⁾ geht hervor, daß auch die CH_3 -quasi-Dreifachbindung die Fähigkeit hat, einen kleinen Betrag ihrer bindenden Ladung an eine benachbarte $C-C$ -Einfachbindung abzugeben. Dabei werden die $C-H$ -Bindungen etwas gelockert und die $C-C$ -Bindung gefestigt. Der zweite Effekt überwiegt jedoch den ersten, so daß das Ergebnis ein kleiner Energiegewinn ist. Im obigen Beispiel des Propens haben wir somit zwei Elektronen spendende Gruppierungen vor uns und eine Elektronen aufnehmende Gruppierung. Der Effekt ist somit grundsätzlich der gleiche wie in der Gruppe $C:C:C:C$, jedoch ist er wesentlich schwächer, und die Verfasser bezeichnen ihn deshalb als Konjugation zweiter Ordnung oder Hyperkonjugation. Schließlich findet auch zwischen zwei CH_3 -quasi-Dreifachbindungen, also etwa im Äthan eine gewisse Wechselwirkung statt, die gegenüber der Hyperkonjugation wiederum klein ist und als „Hyperkonjugation zweiter Ordnung“ angesprochen wird. Diese letzte „overall conjugation“ ist in spektroskopischer Hinsicht wenig interessant, die Hyperkonjugation erster Ordnung jedoch scheint von großer Bedeutung für die Erklärung der Spektren „nicht konjugierter“ Verbindungen zu sein.

Jones²⁾ hat darauf bereits hingewiesen und den Bathochrom-Effekt als Folge der Hyperkonjugation bezeichnet. Danach ist die Methylgruppe – im Toluol z.B. – nicht ein bloßes Anhängsel, sondern sie beeinflusst den Elektronenzustand im Benzol qualitativ in derselben Weise wie eine Doppelbindung, jedoch ist der Effekt weit schwächer.

Wenn man annimmt, daß auch die sterische Konfiguration einen gewissen Einfluß auf die Hyperkonjugation hat⁴⁹⁾, so leuchtet es sofort ein, daß er ebenfalls viel kleiner sein muß als bei der Konjugation. Immerhin müßten wir aber erwarten, daß eine räumlich nicht starre Konstitution einen Verlust

⁴⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 63, 41 [1941].

⁴⁹⁾ Man beachte in diesem Zusammenhang das Potentialminimum des Äthans, das sich nur schwer auf eine mögliche sterische Behinderung der Wasserstoffatome zurückführen läßt, zumal man noch nicht weiß, ob diese im Minimum tatsächlich auf Lücke stehen; vergl. dazu W. J. Taylor, Journ. chem. Physics 16, 257 [1948].

an Schwingungsstruktur bedingt, eine starre dagegen einen Gewinn. In der Tat läßt diese Anschauung eine zwanglose Deutung der im ersten Abschnitt beschriebenen Regelmäßigkeiten zu. Die Cyclisierung bedeutet ja auch im Falle nicht konjugierter Verbindungen eine Stabilisierung, während umgekehrt eine Vergrößerung des Substituenten (z. B. in der Reihe der Alkylphenyle) die Einnahme einer bestimmten räumlichen Konfiguration erschwert. Überträgt man diese Vorstellung auch auf die Chlorbenzole, so führt die Unmöglichkeit einer Rotation des Substituenten sofort zu dem Ergebnis, daß kein Schwingungsstrukturverlust erwartet werden kann. Nun ist zwar, soweit uns bekannt, in diesem Fall noch nicht von einer Hyperkonjugation gesprochen worden, die völlig analoge Rotverschiebung der Absorption bei den Chlor- und Methylbenzolen macht sie jedoch sehr wahrscheinlich.

Auch der besonders große Schwingungsstrukturverlust der *o*-Dimethylverbindungen läßt sich leichter dadurch erklären, daß man die Rotation der Methylgruppe und nicht ihre Schwingungsfähigkeit zur Deutung heranzieht. Das Molekülmodell ergibt nämlich, daß zwei *ortho*-ständige Methylgruppen mit ihren Wasserstoffatomen gleichsam wie zwei Zahnräder ineinandergreifen, so daß ihre Torsionsschwingungen nicht voneinander unabhängig sind.

Experimentelles

Alle Spektren wurden nach der Poolschen Sektormethode⁵⁰⁾ mit dem Spektrographen 110c von Fuess bzw. dem Zeiss'schen Gitterspektrographen für Chemiker photographisch aufgenommen. Als Lichtquelle diente eine Wasserstoff-Punktlampe, zur Ausmessung der Spektren ein lichtelektrischer Plattenmeßapparat⁵¹⁾, als Lösungsmittel in den meisten Fällen Cyclohexan, das nach der üblichen Reinigung bis 44000 cm^{-1} völlig durchlässig war. Die untersuchten Stoffe wurden durch mehrfaches Umkristallisieren und Sublimieren i. Hochvak. bis zur optischen Konstanz gereinigt.

Tetraphenyl-oktatetraen und Tetraphenyl-dekapentaen wurden nach G. Wittig und A. Klein⁵²⁾, Tetraphenyl-dodekahexaen nach G. Wittig und R. Wietbrock⁵³⁾, Tetraphenylmethan nach F. Ullmann und A. Münzhuber⁵⁴⁾ hergestellt.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sind wir für die Überlassung des Zeißspektrographen zu größtem Dank verpflichtet. Hrn. Prof. Wittig haben wir für die Überlassung bzw. Herstellung der zum Teil kostbaren Präparate zu danken.

⁵⁰⁾ H. von Halban, G. Kortüm u. B. Szigeti, *Ztschr. Elektrochem.* **42**, 628 [1936].

⁵¹⁾ G. Kortüm, *Kolorimetrie und Spektralphotometrie*, Springer-Verlag, 2. Aufl. Berlin (1948).

⁵²⁾ B. **69**, 2087 [1936].

⁵³⁾ A. **529**, 162 [1937].

⁵⁴⁾ B. **36**, 404 [1903].