

- [13] R. G. HIRSKY, T. MIZOGUCHI & E. L. SMITH JR., J. org. Chemistry *32*, 97 (1967).  
 [14] L. KISFALUDY & M. LÖW, Acta chim. hung. *44*, 3 (1965).  
 [15] S. WINSTEIN, C. R. INDEGREEN, H. MARSHALL & L. L. INGRAHAM, J. Amer. chem. Soc. *75*, 147 (1953).  
 [16] S. GUTTMANN, «Peptides», Proceedings of the Fifth European Symposium, Oxford Sept. 1962, p. 48, Pergamon Press, Londres 1963.  
 [17] L. W. MAPSON & S. M. PARTRIDGE, Nature *164*, 479 (1949).  
 [18] Biochem. Prep. *6*, 35 (1958).  
 [19] P. BAUDET & E. CHERBULIEZ, Helv. *43*, 904 (1960).  
 [20] A. BERGER, M. SELA & E. KATCHALSKI, Analyt. Chemistry *25*, 1554 (1953).  
 [21] M. A. NYMAN & R. M. HERBST, J. org. Chemistry *15*, 108 (1950).  
 [22] R. A. BOISSONNAS, S. GUTTMANN, P. A. JAQUENOUD & J. P. WALLER, Helv. *39*, 1421 (1956).  
 [23] J. C. SHEEHAN & G. P. HESS, J. Amer. chem. Soc. *77*, 1067 (1955).  
 [24] H. BURCKHARDT, P. SCHELLENBERG & J. ULLRICH, Chem. Ber. *90*, 700 (1957).  
 [25] R. A. BOISSONNAS, S. GUTTMANN, P. A. JAQUENOUD & J. P. WALLER, Helv. *38*, 1941 (1955).  
 [26] P. QUITT, F. HOFFMANN-LA ROCHE S.A., Bâle, Communication personnelle.  
 [27] S. GOLDSCHMIDT & C. JUTZ, Chem. Ber. *26*, 111 (1953).  
 [28] B. ISELIN, Helv. *44*, 61 (1961).

## 2. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen

### Teil XIV<sup>1)</sup>: Die Konformation des Benzalanilins

von E. Haselbach und E. Heilbronner

Laboratorium für organische Chemie Eidg. Technische Hochschule, Zürich

(26. X. 67)

*Summary.* A re-evaluation of the electronic spectra of benzalaniline (II), 3,3-dimethyl-2-phenyl-indolenine (X), mono-aryl substituted azomethines (XI, XIV, XV) and trimethylindolenine (XII) as well as of their conjugate acids strongly supports the hypothesis of ISMAILSKI & SMIRNOV [14] and of EBARA [15] that benzalaniline exists in a preferred peri-perpendicular conformation. The same is true for N-phenylazomethines. The  $n \rightarrow \pi^*$  transition of a 'planar benzalaniline' has been located at  $27600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon \approx 60$ ).

In der Fig. 1 sind die Elektronenspektren des *trans*-Stilbens (I), des Benzalanilins (II) und des *trans*-Azobenzols (III) abgebildet.

Sieht man vom  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ab, der den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen im Elektronenspektrum von III vorgelagert ist, so sind die beiden Spektren von I und III einander sehr ähnlich. Im Gegensatz dazu weist das Spektrum von II eine völlig andere Struktur auf: Dort, wo I und III einen intensiven ersten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang besitzen (Bande **a**,  $30000\text{--}35000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon \approx 20000\text{--}30000$ ), findet man für II nur eine schwache Bande **a'** ( $\epsilon \approx 7000$ ). Hingegen tritt in der Lücke zwischen den Banden **a** und **b** von I und III ( $\tilde{\nu} \approx 40000 \text{ cm}^{-1}$ ) im Spektrum von II ein sehr intensiver Übergang **b'** auf ( $\epsilon \approx 20000$ ). Auch der weitere Verlauf von II ist von jenem der Kurven I und III deutlich verschieden. Analoge Beobachtungen wurden auch für die einander entsprechenden Benzologen [2] und für analog substituierte Derivate von I, II und III gemacht [3].

<sup>1)</sup> Teil XIII: HASELBACH & HEILBRONNER [1].

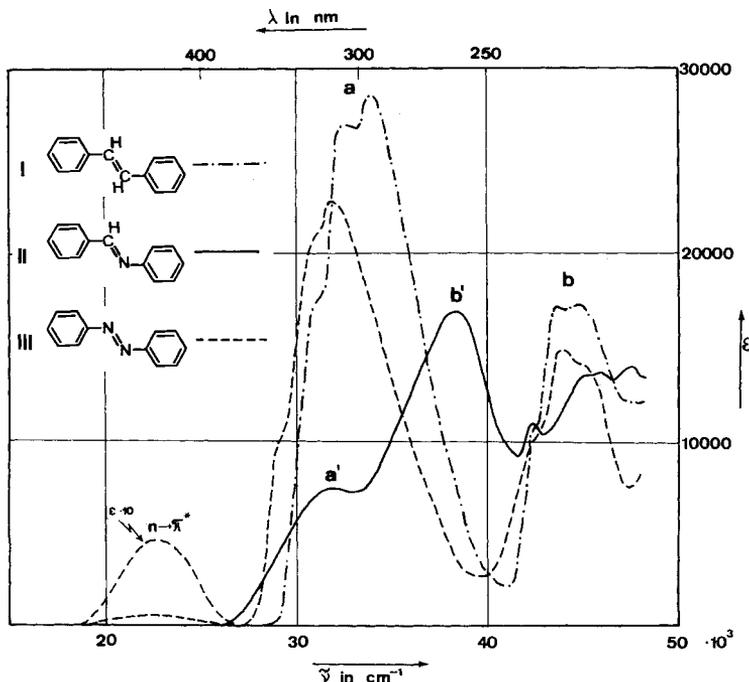


Fig. 1. *Elektronenspektren des trans-Stilbens (I), des Benzalanilins (II) und des trans-Azobenzols (III)*  
Lösungsmittel: Cyclohexan (vgl. Tab. 1)

Nimmt man für I, II und III die gleiche, in den obigen Formeln zum Ausdruck gebrachte Geometrie (*trans*-Konfiguration, planare Konformation) an, so ist dieser Unterschied in den Elektronenspektren von I, III einerseits und II andererseits überraschend, was erstmals von WIEGAND & MERKEL hervorgehoben worden ist [4]. Die beiden Verbindungen II und III sind bezüglich ihres  $\pi$ -Elektronensystems mit I isoelektronisch. Demnach sollte man die Energie der Zustände  $\Psi_j$  und die Übergangintensitäten für die Anregungen  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_j$  der Molekeln II und III aus jenen der Molekel I über eine Störungsrechnung herleiten können [5], in der die höhere Elektronegativität der Brückenorbitale berücksichtigt wird.

Ersetzt man im  $\pi$ -Elektronensystem eines der Kohlenstoff- $sp^2$ -Zentren  $\mu$  durch ein Heteroatom – im konkreten Fall durch ein elektronenaffineres  $sp^2$ -Stickstoffatom – so ändert sich das COULOMB-Integral  $\alpha_\mu = \alpha$  um den Betrag  $\delta\alpha_\mu = h_N \cdot \beta$  derart, dass  $\alpha'_\mu = \alpha_\mu + \delta\alpha_\mu = \alpha + h_N \beta$  wird, mit  $h_N > 0$  [5]. Die Anregungsenergie für den Übergang  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_j$  des so gestörten  $\pi$ -Elektronensystems beträgt dann in erster Näherung [6]:

$$\Delta E'_{0 \rightarrow j} = \Delta E_{0 \rightarrow j} + h_N \beta \Delta q_\mu,$$

wobei  $\Delta E_{0 \rightarrow j}$  die Anregungsenergie und  $\Delta q_\mu$  die Änderung der Ladungsordnung am Zentrum  $\mu$  des ungestörten Systems bei der elektronischen Anregung bedeuten.

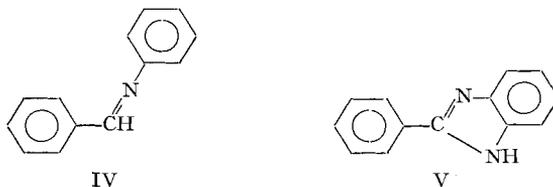
Nun gehört aber I zu den alternierenden Kohlenwasserstoffen, die sich dadurch auszeichnen, dass die Verteilung der  $\pi$ -Elektronen völlig ausgeglichen und unabhängig vom Zustand  $\Psi_j$  ist [7]: Die Ladungsordnungen  $q_\mu$  aller Zentren weisen sowohl für den Grundzustand  $\Psi_0$ , als auch für alle elektronisch angeregten Zustände  $\Psi_j$  den Betrag  $q_\mu = 1$  auf [8]. Da somit aus Gründen der Alternanz im vorliegenden, uns interessierenden Fall  $\Delta q_\mu = 0$  ist, bleiben bei dem genannten Ersatz von Kohlenstoff durch Stickstoffzentren alle Übergangsenergien  $\Delta E_{0 \rightarrow j}$  in erster Näherung unverändert. Hingegen können die Intensitäten der betreffenden Banden (d. h. ihre  $\epsilon$ -Werte, oder genauer, ihre Oszillatorstärken), gemessen durch das Quadrat des Übergangsintegrals  $\langle \Psi_0 | \vec{m} | \Psi_j \rangle$ , deutliche Änderungen erfahren. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn beim Ersatz

der C- durch N-Atome die Symmetrie des Systems erniedrigt wird (z. B. von  $C_{2h}$ (I) nach  $C_s$ (II)) und dadurch im höher symmetrischen System wirksame Übergangverbote aufgehoben werden.

Die grosse Ähnlichkeit der Spektren von I und III scheint diese Voraussage der MO-Theorie zunächst zu bestätigen. Für die im Elektronenspektrum von II beobachteten Abweichungen müsste man dann den Verlust der  $C_{2h}$ -Symmetrie verantwortlich machen, indem die Abnahme der Intensität der längstwelligen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande **a'** bei  $30\,000\text{ cm}^{-1}$  auf die Asymmetrie der C=N-Bindung und die damit verknüpfte Reduktion in der Kopplung mit den beiden Phenylkernen zurückgeführt wird. Das Auftreten der neuen Bande **b'** bei  $37\,000\text{ cm}^{-1}$  würde hingegen durch die Aufhebung einer symmetriebedingten Auswahlregel erklärt, welche in I und III den Übergang vom Grundzustand  $\Psi_0$  zu einem anderen, bezüglich des Symmetriezentrums  $i$  ebenfalls geraden angeregten Zustand verbietet. Diese Ansicht wurde z. B. von JAFFÉ, SI-JUNG YEH & GARDNER [9] vertreten, die eine Zuordnung der Banden in den Spektren von I, II und III auf Grund eines HMO-Modells vorschlugen. Die entsprechende Deutung im Rahmen eines Mehr-Elektronenverfahrens (CI-Methode nach PARISER-PARR-POPLE [10]) stammt von SAUPE [11]. Auch Berechnungen nach dem MIM-Verfahren [12] schienen, zumindest in qualitativer Hinsicht, eine plausible Erklärung der beobachteten Spektren zu liefern [2]. Gestützt wurde diese Interpretation vor allem dadurch, dass die Dipolmoment-Messungen von FEICHTMAYR & WÜRSTLIN [13], die an einem umfangreichen Material durchgeführt worden sind, auf eine planare Konformation des *trans*-konfigurierten  $\pi$ -Elektronensystems von II hinzudeuten scheinen.

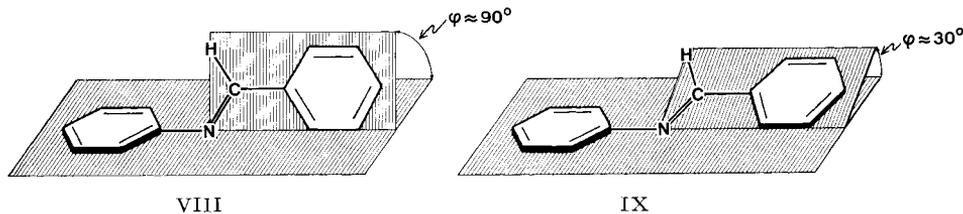
Eine prinzipiell verschiedene Möglichkeit der Deutung besteht nun darin, für das abweichende spektroskopische Verhalten des Benzalanilins eine andere Geometrie dieser Molekel verantwortlich zu machen.

Der erste Vorschlag in dieser Richtung stammt bereits von WIEGAND & MERKEL [4], die für II eine Struktur mit einem *sp*-hybridisierten Stickstoffatom und demnach mit kollinearer C=N-C<sub>ar</sub>-Gruppierung postulierten. Das gesamte System wurde als koplanar angenommen, so wie es in Formel IV zum Ausdruck kommt. In der gleichen Arbeit wird auch erstmals zum Vergleich das Spektrum einer Verbindung herangezogen, in welcher das  $\pi$ -Elektronensystem Phenyl-N=C durch Überbrückung flach gehalten wird: Es wurde gezeigt, dass das Spektrum des 2-Phenylbenzimidazols (V) demjenigen des 2-Phenylindens ähnlicher ist als dem Spektrum des Benzalanilins.



Die Idee einer unterschiedlichen Geometrie von II, relativ zu der von I und III, wurde von IZMAILSKI & SMIRNOV [14] und unabhängig davon von EBARA [15] aufgegriffen. Gestützt auf die ihnen zur Verfügung stehenden experimentellen Daten kamen diese Autoren zum Schluss, dass Benzalanilin eher als substituiertes Anilin denn als Aza-Homologes des Stilbens zu betrachten ist und deshalb die der Formel VIII entsprechende Konformation einnehmen sollte.

Gleichzeitig wurde von EBARA die oben erwähnte, auf Symmetrieargumenten basierende Interpretation des Spektrums von II [9] entkräftet. Er wies darauf hin, dass Azoxybenzol die gleiche Symmetrie ( $C_s$ ) wie ein Benzalanilin der Geometrie II besitzt und dass sein Elektronen-



spektrum praktisch deckungsgleich mit dem des höher symmetrischen Azobenzols ( $C_{2h}$ ) ist, obschon die durch den Sauerstoff hervorgerufene Asymmetrisierung der zentralen Brücke durchaus mit jener vergleichbar ist, wie sie in II vorliegt.

Zusätzliche experimentelle Hinweise verdankt man BROCKLEHURST [16], der neben V auch noch die Verbindungen 2-Phenylbenzthiazol (VI) und 2-Phenylbenzoxazol (VII) in die Betrachtung einbezog. Ihre Spektren sind wiederum denjenigen von I und III ähnlicher als dem Spektrum von II. Im Gegensatz zu den oben zitierten Arbeiten von ISMAILSKI & SMIRNOV

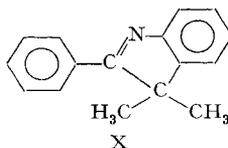


und von EBARA wurde jedoch das abweichende spektroskopische Verhalten von II auf eine nur *kleine* Ausdehnung des dem N-Atom benachbarten Phenylringes zurückgeführt (IX). Die Auswirkung einer solchen geringen Verdrillung auf die Übergangsmomente sollte sich folgerichtig über eine Störungsrechnung – ausgehend von dem planaren System als Basis – diskutieren lassen. Dies wurde von SMITH [17] im Rahmen eines einfachen HMO-Modells durchgeführt. Bezogen auf die in IX dargestellte Geometrie wird das Spektrum des Benzalanilins dahingehend interpretiert, dass die längstwellige Schulter bei  $30000\text{ cm}^{-1}$  zwar dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des gesamten,  $14\pi$ -Elektronen umfassenden Systems entspricht, aber wegen der leichten Verdrillung des N-ständigen Phenylringes in der Intensität reduziert ist. Die intensive Bande bei  $40000\text{ cm}^{-1}$  wird dann dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Benzal-Teilsystems zugeschrieben, welches mit dem anderen, aus der Ebene gedrehten Phenylkern nur wenig koppelt.

Schliesslich haben FAVINI & GAMBA [18] eine ausgedehnte theoretische Untersuchung vorgenommen, in deren Verlauf versucht wurde, die Konformation minimaler Energie des Benzalanilins *a priori* zu berechnen. Sie finden in Übereinstimmung mit BROCKLEHURST und mit SMITH, dass diese Konformation etwa IX entsprechen sollte.

### Experimentelle Resultate

In Anbetracht der grundsätzlich verschiedenen Deutungsversuche von ISMAILSKI & SMIRNOV [14] und von EBARA [15] einerseits sowie von BROCKLEHURST [16], SMITH [17] und FAVINI & GAMBA [18] andererseits, schien es von Interesse, ein überbrücktes Benzalanilinsystem in die Betrachtung einzubeziehen, welches im Gegensatz zu den genannten Molekeln V, VI und VII anstelle eines Heteroatoms ein rein aliphatisches Zentrum in der Brücke besitzt. Eine solche Verbindung ist das schon lange bekannte 3,3-Dimethyl-2-phenyl-indolenin (X) (vgl. präparativer Teil). (Besässe die Molekel nur eine nicht alkylsubstituierte Methylenbrücke, so würde mit Sicherheit eine Tautomerisierung zum 2-Phenylindol stattfinden.)



Die Elektronenspektren von X, I und III (charakteristische Daten siehe Tab. 1) zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung der Bandenlagen im Gebiete von  $32000\text{ cm}^{-1}$ . Die Extinktion der Bande bei  $32400\text{ cm}^{-1}$  ist im Spektrum von X etwas niedriger als in denen der Verbindungen I und III. Dieser Effekt lässt sich auch beim Vergleich des Spektrums von I mit dem der analog überbrückten Molekel



2-Phenylinden feststellen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die Überbrückung das Übergangsmoment (infolge der veränderten Geometrie des  $\pi$ -Systems) verringert wird. Ausserdem wird die Elektronegativität des Stickstoffzentrums beeinflusst (siehe die eingangs erwähnte störungstheoretische Behandlung der Asymmetrie der C=N-Gruppierung). Die Lage dieser Banden wird jedoch durch die Brückenbildung kaum beeinflusst (I: 33900  $\text{cm}^{-1}$ , 2-Phenylinden: 32700  $\text{cm}^{-1}$ ).

Einen weiteren interessanten Aspekt liefert die Fig. 2. Während sich die Spektren der freien Basen II und X deutlich unterscheiden, erhält man bei der Aufnahme in konz. Schwefelsäure für die konjugaten Säuren der beiden Systeme im wesentlichen das gleiche Spektrum. Dies bedeutet, dass durch die Protonierung des einsamen Elektronenpaares in II diese Molekel ganz offensichtlich planarisiert wird, wodurch das so resultierende  $\pi$ -Elektronensystem mit dem der konjugaten Säure von X identisch wird. Diese schon von BROCKLEHURST [16] vermutete Tatsache lässt sich damit erklären, dass das einsame Elektronenpaar durch die Protonierung der Kon-

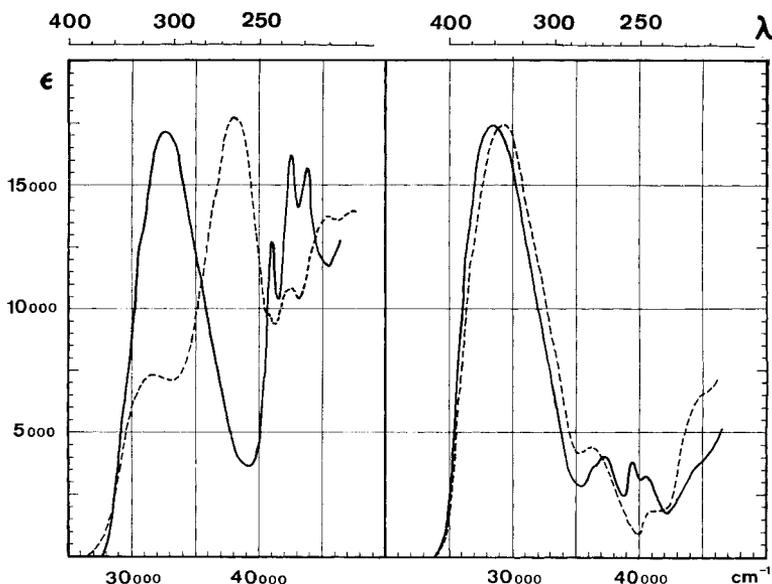


Fig. 2. *Elektronenspektren des Benzalanilins (II) und des 3,3-Dimethyl-2-phenyl-indolenins (X) in Cyclohexan (links) und konz. Schwefelsäure (rechts)*

----- Benzalanilin, ——— 3,3-Dimethyl-2-phenyl-indolenin

jugation mit dem  $\alpha$ -ständigen Phenylkern entzogen wird, wodurch die Bevorzugung der verdrehten Konformation verlorengeht.

In dem Spektrum von X, welches in Cyclohexan aufgenommen wurde, stellt man einen Ausläufer an der langwelligen Seite der Bande bei 32400  $\text{cm}^{-1}$  fest. Die Vermutung, dass es sich dabei um den bisher noch nicht beobachteten  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang einer aromatischen SCHIFF'schen Base handelt, wird dadurch gestützt, dass in dem Spektrum, welches anhand einer Lösung in Feinsprit aufgenommen wurde, dieser Ausläufer bei höheren Wellenzahlen, d. h. hypsochrom verschoben, auftritt. Es entspricht dies der Regel, dass  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, im Gegensatz zu

Tabelle 2. Charakteristische Daten der Elektronenspektren der Verbindungen XI bis XV und des Indens  
Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ , Wellenlängen  $\lambda$  in nm. Werte in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen.

Verbindung	Lsgm. a)	Neutrale Verbindung			Konjugate Säure in konz. Schwefelsäure					
		$\tilde{\nu}$	$\lambda$	$\epsilon$	$\tilde{\nu}$	$\lambda$	$\epsilon$			
XI 	Chx.	$\tilde{\nu}$	34 500	35 800	39 800	(46 700)	48 100	33 900	(44 400)	45 500
		$\lambda$	289	279	251	(214)	208	295	(225)	220
		$\epsilon$	1 180	1 870	18 400	(18 400)	27 000	17 300	(5 900)	7 870
XII 	Chx.	$\tilde{\nu}$	(32 570)	39 500	45 100	47 000	48 100	34 800	41 800	42 900
		$\lambda$	(307)	253	222	213	208	287	239	233
		$\epsilon$	(120)	6 730	15 200	20 200	21 000	6 490	5 840	6 320
XIII 	Chx.	$\tilde{\nu}$	(33 800)	35 000	35 800	(41 700)	(45 500)	33 700	(42 400)	43 300
		$\lambda$	(296)	286	279	(240)	(220)	297	(236)	231
		$\epsilon$	(2 500)	3 030	2 980	(4 400)	(10 940)	3 670	(1 670)	1 740
XIV 	FS.	$\tilde{\nu}$	25 100	38 200	42 400	46 700	29 900	(38 900)	44 900	48 200
		$\lambda$	398	262	236	214	334	(257)	223	208
		$\epsilon$	110	8 800	43 800	11 000	8 050	(4 380)	6 220	5 480
XV 	FS.	$\tilde{\nu}$	34 600	35 600	40 600					
		$\lambda$	289	281	246					
		$\epsilon$	400	710	12 600					
d) 	FS.	$\tilde{\nu}$	(34 500)	(35 100)	35 700	40 200	45 500			
		$\lambda$	(290)	(285)	280	249	220			
		$\epsilon$	(140)	(240)	480	9 330	9 340			

a) Lösungsmittel: Chx. = Cyclohexan; FS. = Feinsprit.

b) Vgl. [20]; c) vgl. [21]; d) vgl. [19].

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen, mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels und insbesondere in solchen, welche Wasserstoffbrücken zu bilden vermögen, hypsochrom verschoben werden. Der Schwerpunkt des Übergangs konnte durch Bandensubtraktion bei ca.  $27600\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert werden. Seine Extinktion dürfte ca.  $\epsilon \approx 60$  betragen.

Die Ansicht von BROCKLEHURST [16], von SMITH [17] und von FAVINI & GAMBA [18], dass die dominierende Bande im Spektrum des Benzalanilins bei  $38200\text{ cm}^{-1}$  einem Übergang im Benzal-Teilsystem zuzuordnen ist, veranlasste uns,  $\beta$ -Methylstyrol (XV) und seine iso- $\pi$ -elektronischen Aza-Derivate XI bis XIV zu untersuchen (siehe Tab. 2).

Die gleichen, wie in der Stilbenreihe auf MO-Modellen basierenden Argumente lassen auch hier wiederum vermuten, dass der sukzessive Ersatz der Kohlenstoff- durch Stickstoff-Zentren im alternierenden  $\pi$ -System des Styrols auf die Lage des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges keinen grossen Einfluss haben sollte, solange das System eben bleibt. Tatsächlich besitzen diese Verbindungen, mit Ausnahme des Isobutylyliden-*p*-toluidins (XIII) (diese Verbindung mit einer *para*-ständigen Methylgruppe wurde im Hinblick auf NMR.-spektroskopische Untersuchungen gewählt), ihre längstwellige  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption in der Gegend von  $40000\text{ cm}^{-1}$ , wobei mit zunehmender Zahl an Stickstoffzentren ebenfalls wieder eine Rotverschiebung erfolgt. Das abweichende Verhalten der Verbindung XIII findet seine Erklärung wiederum darin, dass sie – analog zum Benzalanilin – in  $\alpha$ -Stellung zum Phenylkern ein einsames Elektronenpaar besitzt. Auch hier ist die energetisch günstigste Konformation der Molekel diejenige, in welcher der Phenylring aus der Ebene der  $\text{C}=\text{N}-\text{C}_{\text{ar}}$ -Bindung ausgedreht ist, was eine Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares des N-Atoms in den  $\alpha$ -ständigen Phenylkern ermöglicht. Im 2,3,3-Trimethylindolenin (XII) wird durch die Überbrückung das  $\pi$ -System in eine Ebene gezwungen, so dass diese Verbindung als planarisiertes Isobutylylidenanilin (bzw. XIII) betrachtet werden kann. Sein Elektronenspektrum entspricht wiederum den Spektren der anderen, auch offenkettig ebenen Systemen XI, XIV und XV.

Der Einfluss der Überbrückung auf die Bandenlage eines bereits planaren Systems ist auch in dieser Verbindungsreihe klein, wie ein Vergleich der längstwelligsten Maxima in den Spektren des  $\beta$ -Methylstyrols ( $40600\text{ cm}^{-1}$ ) und des Indens ( $40200\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt.

Es ist nicht überraschend, dass die Protonierung von XI und XII aus den gleichen Gründen wie im Falle des Benzalanilins und des 3,3-Dimethyl-2-phenylindolenins (X) wieder zu konjugaten Säuren führt, deren Elektronenspektren, wie Fig. 3 zeigt, sich weitgehend gleichen. Erstaunlich ist indes, dass die protonierte Form des *p*-Toluylaldehyd-isopropylimids (XI), bei der das N-Atom in  $\beta$ -Stellung zum Phenylring steht, ebenfalls bei  $34000\text{ cm}^{-1}$  absorbiert. Diese bemerkenswerte Tatsache, nämlich dass der Ersatz des  $\alpha$ - oder des  $\beta$ -ständigen Kohlenstoff-Zentrums im isokonjugierten Modell von XI bzw. XIII durch dasjenige des viel elektronenaffineren NH-Zentrums die gleiche Verschiebung bewirkt, darf als Hinweis dafür gewertet werden, dass bereits ein Störungsverfahren 1. Ordnung für die theoretische Behandlung der ebenen Systeme durchaus gerechtfertigt ist.

Interpretiert man das Spektrum des Isobutylyliden-*p*-toluidins (XIII) analog jenem des Benzalanilins, im Sinne des Modells, welches von BROCKLEHURST, von

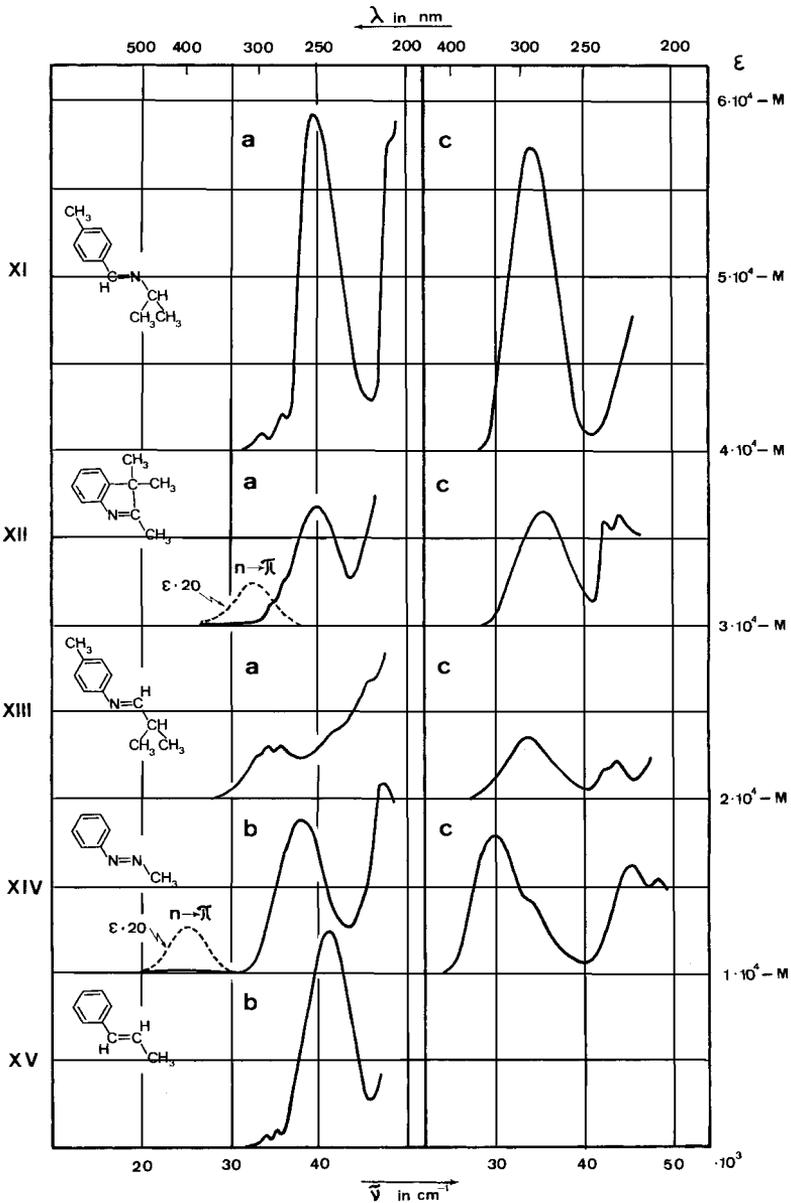


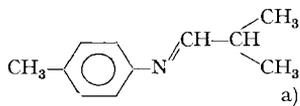
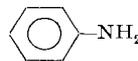
Fig. 3. Elektronenspektren des  $\beta$ -Methylstyrols, des Indens sowie der Azastyrol-Derivate *p*-Toluyaldehyd-isopropylimid (XI), Isobutyliden-*p*-toluidin (XIII), 2,3,3-Trimethylindolenin (XII) und Benzol-azo-methan (XIV) in neutraler (links) und saurer Lösung (rechts)

Lösungsmittel: Cyclohexan (a), Äthanol (b), konz. Schwefelsäure (c). – Charakteristische Daten siehe Tab. 2

Die einzelnen Spektren sind um folgende Beträge gegeneinander verschoben: XI  $M = 4 \cdot 10^4$ , XII  $M = 3 \cdot 10^4$ , XIII  $M = 2 \cdot 10^4$ , XIV  $M = 1 \cdot 10^4$ , XV  $M = 0$

SMITH und von FAVINI & GAMBA vorgeschlagen wurde, so sollte man im uns interessierenden Bereich zwei Banden erwarten: 1. eine  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des Gesamtsystems bei  $40000\text{ cm}^{-1}$  mit einer wegen der nicht ebenen Konformation etwas reduzierten Intensität und 2. eine  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande, die dem Übergang einer Molekel vom Typus  $R-C=N-R'$  entspricht ( $R, R' = \text{aliphatische Reste}$ ). Da die Gruppierung  $C=N$  zum Beispiel in Isopropyliden-isopropylimin ihre längstwellige, dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnete Bande bei  $58200\text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 7000$ ) besitzt, konnte dieser Teil der Voraussage nicht verifiziert werden. Andererseits ist jedoch auch in der Gegend von  $40000\text{ cm}^{-1}$  keine Bande zu erkennen. Dies scheint ein Hinweis darauf zu sein, dass XIII sehr stark verdrillt ist. Dann wäre nämlich die Kopplung der Teilsysteme Phenyl und  $C=N$  so schwach, dass nicht mehr von einem gesamten, durchkonjugierten  $\pi$ -System gesprochen werden kann. Man würde nun vielmehr ein Spektrum erwarten, das dem stark anilinähnlichen Charakter einer solchermassen verdrillten Molekel XIII entspricht. Wie Tab. 3 zeigt, besteht zwischen den Spektren von XIII und Anilin tatsächlich sowohl in Lage wie in der Extinktion der Banden eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 3. Vergleich der beiden längstwelligen Banden des Isobutyliden-p-toluidins (XIII) und des Anilins

Wellenzahlen $\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ , Wellenlängen $\lambda$ in nm.			
 a)	$\tilde{\nu}$	35 300	45 500
	$\lambda$	286	220
	$\epsilon$	3 030	10 900
 b)	$\tilde{\nu}$	35 300	42 700
	$\lambda$	286	234
	$\epsilon$	1 900	9 100

a) in Cyclohexan; b) in Isooctan (vgl. [22]).

Abschliessend sei noch erwähnt, dass auch im Spektrum von XII wie bei X ein  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei  $32600\text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 120$ ) beobachtet werden konnte.

### Theoretische Untersuchungen

Ein Hinweis auf die Grösse des Verdrillungswinkels des N-ständigen Phenylringes in Benzal-anilin (II), d. h. auf die Konformation dieser Verbindung (VIII oder IX), kann aus folgenden Überlegungen gewonnen werden:

Für kleine Verdrillungen eines Molekelsystems gilt, dass die Störung des untersten anti-bindenden ( $\epsilon_a$ ) und obersten bindenden ( $\epsilon_b$ ) Eigenwertes in erster Näherung der Bindungsordnung  $p_{\mu\nu}$  der entsprechenden Bindung zwischen den Zentren  $\mu$  und  $\nu$  proportional ist:

$$\delta\epsilon_a = 2c_{a\mu}c_{a\nu}\delta p_{\mu\nu}; \quad \delta\epsilon_b = 2c_{b\mu}c_{b\nu}\delta p_{\mu\nu}.$$

Die dadurch verursachte Änderung  $\delta\Delta E$  derjenigen Anregungsenergie  $\Delta E$ , die man für die ebene Konformation berechnet, beträgt [23]:

$$\delta\Delta E = 2\delta p_{\mu\nu}(c_{a\mu}c_{a\nu} - c_{b\mu}c_{b\nu}) = 2\delta p_{\mu\nu}\Delta p_{\mu\nu}.$$

Es lassen sich grundsätzlich drei Fälle unterscheiden:

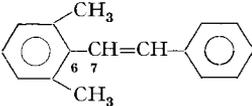
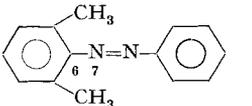
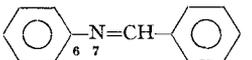
1.  $\Delta p_{\mu\nu} > 0 \rightarrow \delta\Delta E > 0 \rightarrow$  hypsochrome Bandenverschiebung;
2.  $\Delta p_{\mu\nu} = 0 \rightarrow \delta\Delta E = 0 \rightarrow$  keine Bandenverschiebung;
3.  $\Delta p_{\mu\nu} < 0 \rightarrow \delta\Delta E < 0 \rightarrow$  bathochrome Bandenverschiebung.

Stützt man sich im Rahmen einer einfachen HMO-Rechnung auf den einen oder anderen der beiden folgenden Parametersätze:

Parametersatz	$\alpha_N$	$\beta_{C-N}$	$\beta_{C-C}$	$\beta_{C=N}$	$\beta_{C=C}$	$\beta_{N=N}$
A	$\alpha + 0,5\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$
B	$\alpha + 0,5\beta$	$\beta/\sqrt{2}$	$\beta/\sqrt{2}$	$\sqrt{1,75}\beta$	$\sqrt{1,5}\beta$	$\sqrt{2}\beta$

so findet man, wie aus Tab. 4 zu entnehmen ist, dass die Werte  $\Delta p_{\mu\nu}$  für Stilben, Azobenzol und Benzalanilin alle positiv und etwa gleich gross sind. Dies bedeutet, dass in allen drei Verbindungen bei kleiner, das  $\pi$ -Elektronensystem grundsätzlich nicht verändernder Schwächung der Bindung C(6)–C(7) bzw. C(6)–N(7), d. h. infolge ihrer Verdrillung, eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Bande vorausgesagt wird. Dies ist in der Tat für gewisse Stilben- und Azobenzol-Derivate der Fall. So konnte am 2,6-Dimethylstilben gezeigt werden, dass bei dieser Molekel eine Ausdringung des substituierten Phenylringes um etwa  $40^\circ$  eine hypsochrome Verschiebung ( $\Delta\lambda_{\max}$ ) von  $-21$  nm relativ zum  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Stilbens verursacht wird. Ähnlich verhält sich 2,6-Dimethylazobenzol, für welches die Erniedrigung der Intensität der längstwelligsten Bande auf eine Verdrillung von  $45^\circ$  hindeutet, die ebenfalls von einer hypsochromen Verschiebung von  $-18$  nm begleitet ist (siehe Tab. 4).

Tabelle 4. Sterisch bedingte Verschiebungen des längstwelligsten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges als Folge mangelnder Koplanarität im Spektrum des 2,6-Dimethylstilbens (relativ zu Stilben) und 2,6-Dimethylazobenzols (relativ zu Azobenzol), im Vergleich zur Lage der längstwelligsten Bande des Benzalanilins (relativ zu 3,3-Dimethyl-2-phenyl-indolenin (X))

Verbindung	Experiment		Theorie		
	$\Delta\lambda_{\max}$ (nm)	$\varphi$	$\frac{\Delta\lambda_{\max}}{\varphi}$	$\Delta p_{67}$ mit Parametersatz A	B
	$-21$	$40^\circ$	$-0,5$	$+0,190$	$+0,232$
	$-16$	$45^\circ$	$-0,35$	$+0,160$	$+0,198$
	$+7$			$+0,189$	$+0,217$

Die Bestimmung der sterisch bedingten hypsochromen Verschiebung im Spektrum des 2,6-Dimethylazobenzols erfolgte durch Vergleich der in Tab. 5 zitierten Spektren von achtzehn methylsubstituierten Azobenzolderivaten. Dabei ist der bathochrome Effekt einer nicht sterisch gehinderten Methylgruppe im Betrag von  $+7$  nm berücksichtigt worden. Der Verdrillungswinkel  $\varphi$  lässt sich in erster Näherung aus den  $\epsilon$ -Werten der längstwelligsten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des Azobenzols ( $\epsilon_0$ ) und des 2,6-Dimethylazobenzols ( $\epsilon$ ) nach der Formel  $\cos \varphi = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0}$  berechnen [24]. Dehnt man diese Betrachtungen auf Benzalanilin aus, so stellt man fest, dass der in [16], [17] als klein postulierte und in [18] zu etwa  $30^\circ$  berechnete Verdrillungswinkel  $\varphi$  des N-ständigen Phenylringes nicht mit dem errechneten Wert  $\Delta p_{67}$  und der gemessenen, leicht bathochromen Verschiebung von  $+7$  nm der längstwelligsten Schulter (relativ zum planaren 3,3-Dimethyl-2-Phenyl-indolenin) zu vereinbaren ist. Vor allem aber ist die Annahme einer nur geringen Verdrillung ( $\varphi < 30^\circ$ ) unvereinbar mit der grundsätzlich verschiedenen Struktur des Spektrums von II, verglichen mit demjenigen von X. Der grosse Unterschied in der Intensität der längstwelligsten und vor allem der ihr folgenden Bande lässt sich nicht durch eine geringfügige Ände-



Tatsächlich kann das Spektrum von II gut unter Annahme einer orthogonalen Konformation ( $\varphi = 90^\circ$ ) interpretiert werden. Die Molekel II würde damit ihrer Struktur nach eher einem substituierten Anilin (XVI) entsprechen, dessen N-Atom  $sp_2$ -hybridisiert ist und das mit einem 8-Azastyrol-Derivat (XI) am N-Atom allenartig verknüpft ist. Das Spektrum wäre dann als eine Überlagerung der – eventuell leicht gestörten – Spektren der zueinander orthogonal stehenden  $\pi$ -Elektronensysteme vom Typus XVI und XI zu deuten.

Wie die Fig. 4 zeigt, stimmt diese Interpretation recht gut mit dem für II beobachteten Spektrum überein. (Der Einfluss der nichtkonjugierenden Substituenten (=C-Phenyl) im Anilinring und des nicht-konjugierenden Phenylringes im Styrol-Derivat wurde beide Male dem bathochromen Effekt eines aliphatischen Restes (Methyl bzw. Isopropyl) gleichgesetzt.) Der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des «planaren» Benzalanilins (X) geht somit in XI für  $\varphi = 90^\circ$  in den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei etwa  $40000 \text{ cm}^{-1}$  über, während der in X verbotene  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zur Ladungstransfer-Bande des Anilinsystems bei  $33000 - 36000 \text{ cm}^{-1}$  wird.

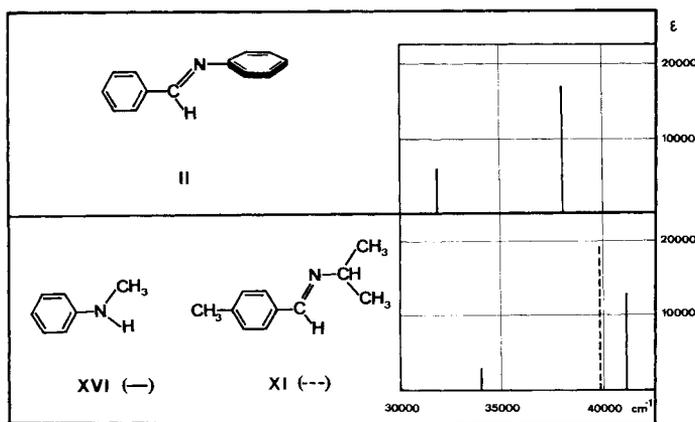
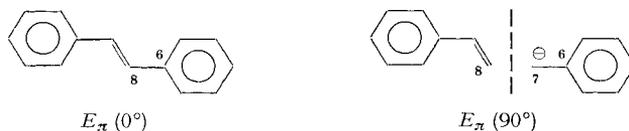


Fig. 4. Das Elektronenspektrum des Benzalanilins (II) im Vergleich zur Überlagerung der Spektren des *p*-Tolylaldehyd-isopropylimids (XI) und des *N*-Methylanilins (XVI)  
Lösungsmittel: Cyclohexan

An dieser Stelle sei kurz erwähnt, welche Voraussagen die HMO-Theorie über die Bevorzugung der einen oder anderen Konformation zu liefern imstande ist. Ausgangspunkt der Berechnung sind die isokonjugierten Systeme des Stilbens für die planare Konformation und die des Styrols und Benzyl-Anions für die orthogonale Konformation.



Der Einfluss des Stickstoffatoms auf die Gesamt- $\pi$ -Elektronenenergien  $E_\pi(0^\circ)$  und  $E_\pi(90^\circ)$  kann über eine Störungsrechnung berücksichtigt werden. Es zeigt sich, dass nicht nur der Betrag der Differenz  $\Delta E_\pi = E_\pi(90^\circ) - E_\pi(0^\circ)$ , sondern sogar ihr Vorzeichen von der Wahl der Parameter  $h_{\dot{N}(8)}$ ,  $h_{\dot{N}(7)}$  und  $k_{C(6)-\dot{N}(7)}$  abhängt (vgl. Tab. 6, in der einige typische Ergebnisse angegeben sind). Ausgehend von qualitativ-theoretischen Betrachtungen würde man erwarten, dass der Einbau einer Nitrogruppe in die *p*-Stellung des Anilinringes in der Verbindung II die Konformation mit  $\varphi \approx 90^\circ$  deutlich stabilisiert. Es ist demzufolge überraschend, dass bei Verwendung der für die Nitrogruppe üblichen Parameter [5] kein signifikanter Effekt in dieser Richtung berechnet wird. Es ist kaum anzunehmen, dass HMO-Modelle oder entsprechende andere Ein-

Tabelle 6. Differenz zwischen den  $\pi$ -Elektronenenergien  $E_\pi(90^\circ)$  und  $E_\pi(0^\circ)$  für verschiedene Sätze von Störparametern zur Berücksichtigung des N-AOs, ausgehend von den isokonjugierten  $\pi$ -Systemen Styrol/Benzyl-Anion ( $h_{\dot{N}(7)}$ ,  $k_{C(6)-\ddot{N}(7)}$ ) und Stilben ( $h_{\dot{N}(8)}$ )

Parametersatz (in $\beta$ -Einheiten)			$\Delta E_\pi = E_\pi(90^\circ) - E_\pi(0^\circ)$ (in $\beta$ -Einheiten)	Stabilere Konformation	
$h_{\dot{N}(7)}$	$h_{\dot{N}(8)}$	$k_{C(6)-\ddot{N}(7)}$		$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 90^\circ$
		0	+0,0888		×
1,5 <sup>a)</sup>	0,5 <sup>a)</sup>	-0,1	-0,0345	×	
		-0,2 <sup>a)</sup>	-0,1504	×	
		0	+0,1046		×
		-0,1	-0,0187	×	
		-0,2 <sup>a)</sup>	-0,1346	×	
isokonjugiert			+0,2671		×

a) Vgl. [5].

elektronenmodelle dazu geeignet sind, zuverlässige Voraussagen über die Konformation des Benzalanilins zu liefern. Die relativ kleinen Unterschiede in den  $\pi$ -Elektronenenergien (vgl.  $\Delta E_\pi$  in Tab. 6) werden wohl weitgehend durch die sterischen Faktoren dominiert.

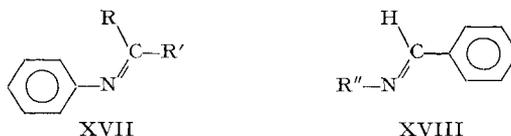
### Diskussion der Ergebnisse

Aus den vorliegenden Resultaten kann mit hoher Wahrscheinlichkeit gefolgert werden, dass Benzalanilin zumindest in Lösung in der schon von ISMAILSKI & SMIRNOV [14] und von EBARA [15] postulierten Konformation VIII vorliegt, in welcher der N-ständige Phenylyring praktisch senkrecht («periperpendikular») auf der Ebene des Benzal-Teilsystems steht. Eine RÖNTGEN-Strukturanalyse des kristallinen Benzalanilins steht noch aus. Hingegen scheint die grosse Ähnlichkeit zwischen den Reflexionsspektren einerseits (die an Verreibungen solcher Kristalle mit Bariumsulfat aufgenommen wurden) und den oben wiedergegebenen Lösungsspektren andererseits darauf hinzudeuten, dass II auch im Kristall weitgehend in der periperpendikularen Konformation vorliegt.

Sowohl Stilben als auch Azobenzol sowie einige ihrer Derivate können durch Belichtung in die stabilen *cis*-Konfigurationen übergeführt und diese isoliert werden [25]. Im Gegensatz dazu konnte FISCHER zeigen [26], dass *cis*-Benzalanilin, welches aus *trans*-Benzalanilin durch Bestrahlung erzeugt wird, selbst bei  $-80^\circ$  nur im Absorptionsspektrum als kurzlebige Verbindung beobachtet werden kann. In Übereinstimmung damit fanden ANDERSON & WETTERMARK [27] für die Aktivierungsenergie der *cis-trans*-Rückisomerisierung den Wert von  $E_a(\text{II}) = 14\text{--}17$  kcal/Mol, während die entsprechenden Aktivierungsenergien für Stilben (I) und Azobenzol (III) die Werte  $E_a(\text{I}) = 45$  kcal/Mol und  $E_a(\text{III}) = 23$  kcal/Mol annehmen [25]. Die Halbwertszeit der Reaktion *cis*(II)  $\rightarrow$  *trans*(II) beträgt nach [27] bei Zimmertemperatur rund eine Sekunde. Dass es sich dabei um eine *cis*  $\rightarrow$  *trans*-Isomerisierung handelt, und nicht um den Übergang in eine Form mit beispielsweise linearer Anordnung der C=N-C<sub>ar</sub>-Gruppierung, geht aus einer Arbeit von CURTIN & HAUSER [28] hervor. Dort wurde gezeigt, dass die beiden Methoxygruppen des *p,p'*-Dimethoxybenzophenonanils bei  $25^\circ$  im Kernresonanzspektrum zu zwei getrennten

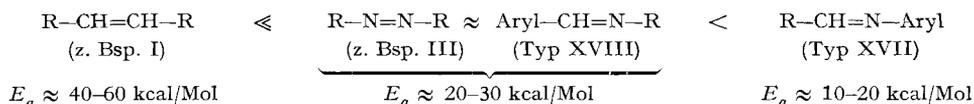
Signalen Anlass geben, die durch Erhöhung der Temperatur auf etwa 50° zur Koaleszenz gebracht werden können.

Die Erfahrung zeigt, dass die niedrige Aktivierungsenergie  $E_a(\text{II})$ , welche für die *cis* → *trans*-Isomerisierung von II gefunden wurde, allen Verbindungen vom Typus XVII gemeinsam ist, während Verbindungen vom Typus XVIII stabile *cis*- und *trans*-Isomere liefern [29] [30]. Dabei können in XVII R und R' aliphatische



oder aromatische Gruppen sein, während in XVIII R'' nur für eine aliphatische Gruppe (= SCHIFF'sche Base eines aliphatischen Amins), OH (= Oxim) oder NH<sub>2</sub> (= Hydrazon) stehen soll.

Zusammenfassend findet man demnach die folgende Sequenz zunehmender *cis-trans*-Isomerisierungsgeschwindigkeiten [28] [30]:



Diese Erfahrungstatsache hat es nahegelegt, für Azoverbindungen und SCHIFF'sche Basen einen Isomerisierungsmechanismus vorzuschlagen, der sich prinzipiell von demjenigen unterscheidet, den man für 1,2-disubstituierte Äthylene findet [28] [31]. Während letztere sich bekanntlich dadurch isomerisieren, dass die Doppelbindung (z. B. in I) einer «out of plane»-Rotation unterworfen wird, soll der Isomerisierungsmechanismus der SCHIFF'schen Basen in einer «in plane»-Inversion bestehen, wie er in Fig. 5 angedeutet ist. Dieser Mechanismus, zusammen mit der Annahme einer periperpendikularen Konformation der Verbindungen vom Typ XVII, liefert eine durchaus befriedigende Erklärung der beobachteten Tatsachen

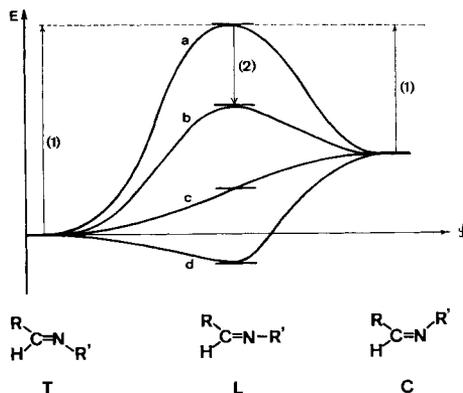


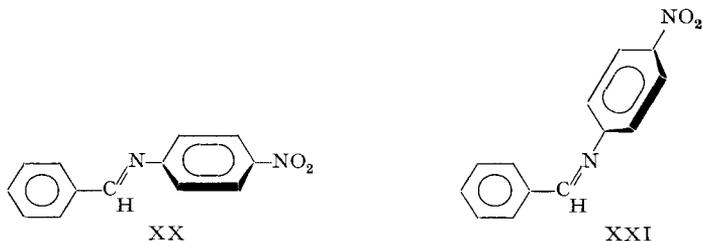
Fig. 5. Reaktionsprofil für die Isomerisierung einer SCHIFF'schen Base von der *trans*- zur *cis*-Konfiguration (T bzw. C) über einen linearen Übergangszustand (L)

und dadurch eine indirekte Rechtfertigung der postulierten Konformation: Die Energie des «linearen» Übergangszustandes L, bezüglich der Isomeren T bzw. C (siehe Fig. 5), wird vor allem durch die beiden folgenden Beiträge bestimmt: 1. Übergang der gewinkelten in eine lineare C=N-C<sub>ar</sub>-Gruppierung, d. h. Rehybridisierung am Stickstoffzentrum von  $sp^2$  nach  $sp$ , und 2. erhöhte Konjugation im Übergangszustand zwischen dem einsamen  $p$ -Elektronenpaar mit einem  $\pi$ -System, welches das Kohlenstoffatom C enthält.

In den Verbindungen vom Typ XVIII wird die energetische Lage des Übergangszustandes einzig durch den erstgenannten Beitrag festgelegt. Das Experiment zeigt, dass die erwähnte Umhybridisierung rund 20 bis 30 kcal/Mol erfordert. Systeme vom Typ XVII müssen demnach Übergangszustände liefern, die infolge des konjugativen Beitrags um Beträge tiefer liegen, die mit wachsender Konjugationsfreudigkeit des Arylrestes auch noch von eventuell vorhandenen Substituenten abhängen, indem diese sich im linearen Übergangszustand stärker auf die Konjugation mit dem  $2p$ -AO des Stickstoffs auswirken als auf ein einsames  $sp^2$ -AO im *cis*- oder im *trans*-Isomeren.

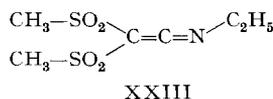
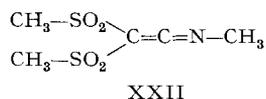
Basierend auf dieser Überlegung sollte man deshalb im Falle des Benzalanilins erwarten, dass sich ein Substituent im Phenylkern  $\alpha$ -ständig zum Stickstoffatom der Brücke stärker auf  $E_a$  auswirkt als im Kern  $\alpha$ -ständig zum Kohlenstoffatom. Dies wurde durch WETTERMARK, WEINSTEIN, SOUSA & DOGLIOTTI [32] bestätigt. Beim Auftragen der gemessenen Aktivierungsenergien für die *cis-trans*-Umlagerung substituierter Benzalaniline gegen die HAMMETT'schen  $\sigma$ -Werte der entsprechenden Substituenten findet man einen  $\rho$ -Wert von 2,00 für Substituenten im Ring am Stickstoffatom und einen solchen von nur 0,4 im anderen Fall. Ähnliche Ergebnisse wurden von CURTIN, GRUBBS & McCARTY [30] bei Untersuchungen über die Substituentenabhängigkeit der *cis-trans*-Isomerisierung substituierter Benzophenonanile gefunden.

Extrapoliert man den hier skizzierten Mechanismus auf Verbindungen vom Typ XVII, in denen der Arylrest mit starken Akzeptorgruppen substituiert ist, so könnte man erwarten, dass der stabilisierende Konjugationsbeitrag im linearen Übergangszustand so stark anwächst, dass L tiefer als C zu liegen kommt. In diesem Fall würde man keine *trans-cis*-Isomerisierung mehr beobachten können. (Schliesslich wäre noch in Betracht zu ziehen, dass L sogar noch tiefer als T zu liegen kommt, wodurch die entsprechende Verbindung im Grundzustand die Struktur L, d. h. eine lineare Anordnung der C=N-C<sub>ar</sub>-Gruppierung aufweisen würde.) Tatsächlich ist in der Reihe der substituierten Benzalaniline für Benzal-*p*-nitroanilin (XIX) keine *trans-cis*-Isomerisierung mehr festzustellen [32]. Es ist somit nicht von der Hand

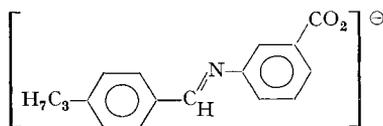


zu weisen, dass in diesem Fall das Reaktionsprofil in den Bereich der Kurven c und d (Fig. 5) zu liegen kommt und dass XIX somit eine Struktur besitzt, die zwischen den Geometrien XX und (im Extremfall) XXI liegt. Allerdings ist zu beachten, dass bei der von WETTERMARK verwendeten experimentellen Anordnung (Blitzlichtphotolyse) die unterste Grenze bei einer Geschwindigkeitskonstanten von  $\approx 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  für die Rückreaktion liegt, entsprechend einer Aktivierungsenergie von etwa 10 kcal/Mol. Demzufolge besteht die Möglichkeit, dass im Falle des Benzal-*p*-nitroanilins die *cis-trans*-Isomerisierungsbarriere noch positiv, aber kleiner ist als obiger Wert, da auch in diesem Fall ein *cis*-Isomeres nicht mehr nachgewiesen werden könnte.

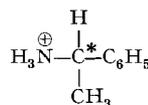
In diesem Zusammenhang ist auch eine von WHEATLEY [33] und von DALY [34] beschriebene Beobachtung von Interesse, derzufolge die beiden *N*-Alkyl-2,2-dimethylsulfonyl-vinylidenamine XXII und XXIII im Kristall die folgenden C=N-R-Winkel



besitzen: XXII ( $R = \text{CH}_3$ ),  $\sphericalangle \text{C}=\text{N}-\text{R} = 180^\circ$ ; XXIII ( $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ),  $\sphericalangle \text{C}=\text{N}-\text{R} = 144^\circ$ . Dies zeigt, dass im vorliegenden Fall offensichtlich die geringen Packungsenergien genügen, um die Molekel in die eine oder andere Konformation (entsprechend T, C bzw. L) zu zwingen. Zumindest darf aus diesem Resultat geschlossen werden, dass der Energieaufwand zur Linearisierung am Stickstoffzentrum minim ist, wenn eine genügende Konjugation des einsamen *2p*-AO's gewährleistet wird. Dass eine Rehybridisierung am Stickstoff mit kleinen Energieänderungen verbunden ist, geht auch aus den theoretischen Untersuchungen von KOEPL, SAGATYS, KRISHNAMURTHY & MILLER [31] hervor. Als Beispiel dafür sei daran erinnert, dass die im Ammoniak beobachtete Inversionsbarriere 6 kcal/Mol beträgt [35] und dass sie sich im Anilin auf 0,3 kcal/Mol erniedrigt [36]. Schliesslich ist die Aminogruppe in *p*-Nitroanilin praktisch eben [37].



XXIV



**Anmerkung.** – Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit ist von MINKIN, ZHDANOV, MEDVANTZEVA & OSTROUMOV [38] über das Problem der Konfiguration und Konformation des Benzalanilins berichtet worden. Ausgehend von theoretischen Berechnungen und unter Berücksichtigung der sterischen Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-ständigen Protonen des Anilins und dem Wasserstoffatom der CH=N-Brücke, kommen diese Autoren zum Schluss, dass der Winkel für die Verdrehung des N-ständigen Phenylringes aus der Ebene der Restmolekel etwa  $40\text{--}60^\circ$  beträgt. Ein Beweis für die nichtplanare Konformation von II fanden sie in einer neuartigen Atropisomerie *meta*-substituierter Benzalaniline: Salze vom Typ XXIV, d. h. mit optisch aktiven Kation-Komponenten ((+)- bzw. (-)- $\alpha$ -Phenyl-äthylamin), gelöst in Dioxan, zeigen Mutarotation. Dieses Ergebnis wird dahingehend gedeutet, dass die Anion-Komponente von XXIV Atropisomerie aufweisen muss, was eine koplanare Anordnung der Phenylringe im Benzalanilin-Gerüst ausschliesst.

### Präparativer Teil

*3,3-Dimethyl-2-phenyl-indolenin (X)* wurde nach der Methode von LEUCHS, HELLER & HOFFMANN [39] dargestellt. Das Rohprodukt wurde mehrmals an neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) mit Hexan als Eluiermittel chromatographiert. Im Gegensatz zu den Angaben der Literatur [3] kristallisiert das zunächst flüssige, farblose Produkt in derben weissen Nadeln vom Smp. 47° (aus Hexan in der Kälte). Mikroanalyse und NMR.-Spektren sind mit der angenommenen Struktur vereinbar.

Während allgemein SCHIFF'sche Basen, im speziellen Benzalanilin, in sauren wässrigen Lösungen ausserordentlich hydrolyseempfindlich sind [40] [41], ist X diesbezüglich bemerkenswert stabil. So wurde eine Substanzprobe nach 48stündigem Erhitzen auf 75° in 30-Vol.-proz. Schwefelsäure quantitativ zurückgewonnen; nach Neutralisierung der Lösung und Aufarbeitung durch Ausschütteln in Äther, zeigte ein NMR.-Spektrum des öligen Rückstandes nur Spuren von Verunreinigungen an. Infolge der Säurebeständigkeit von X konnte der  $pK$ -Wert der Base durch Titration in 0,1N Salzsäure (Lösungsmittelsystem: Methylcellosolve/Wasser, 4:1) bestimmt werden:  $pK = +2,6$ .

*2,3,3-Trimethylindolenin (XII)*. Das Handelsprodukt (ALDRICH CHEMICALS Co., Inc.) wurde zweimal an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) mit Hexan als Eluiermittel chromatographiert. Mikroanalyse und NMR.-Spektrum sind mit der angenommenen Struktur vereinbar (vgl. [42]).

*Isobutyliden-p-toluidin (XIII)*. Bei der Darstellung dieser Verbindung (vgl. [43] für die Synthese des Isobutylidenanilins) ist zu beachten, dass einerseits ein polymeres Nebenprodukt mit gleichem Sdp. entsteht und andererseits XIII äusserst lichtempfindlich ist. Das Rohprodukt wurde deshalb unter grösstmöglichem Lichtabschluss durch dreimalige Destillation im Hochvakuum über eine 20-cm-VIGREUX-Kolonnen gereinigt. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit wurde auf Grund ihres einfachen NMR.-Spektrums als reines Isobutyliden-*p*-toluidin erkannt (Sdp. 98°/2 Torr). Die Verbindung ist unter Lichtausschluss und in der Kälte stabil.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 3745 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS. Sie wurde ferner von der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, unterstützt.

Wir danken Herrn PETER SCHILLER, dipl. chem. ETH, für die im Rahmen seiner Diplomarbeit geleisteten experimentellen Beiträge zur vorliegenden Arbeit.

### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. HASELBACH & E. HEILBRONNER, Tetrahedron Letters Nr. 46, 4531 (1967).
- [2] J. SCHULZE, F. GERSON, J. N. MURRELL & E. HEILBRONNER, Helv. 44, 428 (1961).
- [3] G. RIEZEBOS & E. HAVINGA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 80, 446 (1961); P. H. GORE & O. H. WHEELER, J. org. Chemistry 26, 3295, 3298 (1961); F. GERSON & E. HEILBRONNER, Helv. 45, 52 (1961).
- [4] C. WIEGAND & E. MERKEL, Liebigs Ann. Chem. 550, 175 (1942).
- [5] A. STREITWIESER JR., «Molecular Orbital Theory», John Wiley & Sons, New York 1961, pp. 110, 135.
- [6] H. C. LONGUET-HIGGINS & R. G. SOWDEN, J. chem. Soc. 1952, 1404.
- [7] C. A. COULSON & H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. [A] 192, 16 (1947).
- [8] C. A. COULSON & G. S. RUSHBROOKE, Proc. Cambridge philos. Soc. 36, 193 (1940).
- [9] H. H. JAFFÉ, SI-JUNG YEH & R. W. GARDNER, J. molec. Spectroscopy 2, 120 (1958).
- [10] R. G. PARR, «Quantum Theory of Molecular Electronic Structure», W. A. Benjamin Inc., New York 1963.
- [11] A. SAUPE, Z. Naturforsch. 18a, 336 (1963).
- [12] H. C. LONGUET-HIGGINS & J. N. MURRELL, Proc. phys. Soc. [A] 48, 601 (1955).
- [13] F. FEICHTMAYR & F. WÜRSTLIN, «Festschrift C. WURSTER», Ludwigshafen 1960.
- [14] V. A. ISMAILSKI & E. A. SMIRNOV, Ž. obšč. Chim. USSR 26, 3389 (1956).
- [15] N. EBARA, Bull. chem. Soc. Japan 33, 534 (1960).
- [16] P. BROCKLEHURST, Tetrahedron 18, 299 (1962).
- [17] W. F. SMITH, Tetrahedron 19, 445 (1963).
- [18] G. FAVINI & A. GAMBA, J. Chim. physique 1965, 995.
- [19] «Org. Electronic Spectral Data», Interscience Publishers Inc., New York.

- [20] F. GERSON, unveröffentlichte Resultate.  
 [21] Mme RAMART-LUCAS & Mlle P. AMAGAT, Bull. Soc. chim. France [4] 51, 119 (1932).  
 [22] J. BURGERS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1958, 491.  
 [23] E. HELBRONNER & R. GERDIL, Helv. 39, 1996 (1956).  
 [24] E. HASELBACH, Dissertation Eidg. Techn. Hochschule, Nr. 3968, Zürich 1967.  
 [25] E. FISCHER, Fortschritte chem. Forschung [7] 3, 605 (1967).  
 [26] E. FISCHER & Y. F. FREI, J. chem. Physics 27, 808 (1957).  
 [27] D. G. ANDERSON & G. WETTERMARK, J. Amer. chem. Soc. 87, 1433 (1965).  
 [28] D. Y. CURTIN & J. W. HAUSSER, J. Amer. chem. Soc. 83, 3474 (1961).  
 [29] S. C. BELL, G. L. CONKLIN & S. J. CHILDRRESS, J. Amer. chem. Soc. 85, 2868 (1963).  
 [30] D. Y. CURTIN, E. J. GRUBBS & C. G. MCCARTHY, J. Amer. chem. Soc. 88, 2775 (1966).  
 [31] G. W. KOEPL, D. S. SAGATYS, G. S. KRISHNAMURTHY & S. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 89, 3396 (1967).  
 [32] G. WETTERMARK, J. WEINSTEIN, J. SOUSA & L. DOGLIOTTI, J. chem. Physics 69, 1584 (1965).  
 [33] P. J. WHEATLEY, Acta crystallogr. 7, 68 (1954).  
 [34] J. J. DALY, J. chem. Soc. 1967, 2801.  
 [35] R. R. NEWTON & L. H. THOMAS, J. chem. Physics 16, 310 (1948).  
 [36] D. G. LISTER & J. K. TYLER, Chem. Commun. 1966, 153.  
 [37] «Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions», The Chemical Society, London 1958, M. 199.  
 [38] V. I. MINKIN, Y. A. ZHDANOV, E. A. MEDYANTSEVA & Y. A. OSTROUMOV, Tetrahedron 23, 3651 (1967).  
 [39] H. LEUCHS, A. HELLER & A. HOFFMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 877 (1929).  
 [40] K. BRAND, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 3460 (1909).  
 [41] A. V. WILLI, Helv. 39, 1193 (1956).  
 [42] G. PLANCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1496 (1898).  
 [43] E. FRIEDJUNG & G. MOSSLER, Mh. Chem. 22, 469 (1893).

### 3. Zur informationstheoretischen Deutung der thermodynamischen Mischungsfunktionen einiger einfacher Gittermodelle<sup>1)</sup>

von B. Milićević

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, Zentrale für Applikationstechnik

(28. X. 67)

*Summary.* The thermodynamic functions of mixing for some simple lattice models (perfect, athermal, and simple mixtures) have been derived by means of SHANNON's uncertainty measure and the fundamental ideas of JAYNES' information-theoretical formalism.

Der sogenannte JAYNES'sche Formalismus [1], in welchem das SHANNON'sche informationstheoretische Unschärfemass [2] eine grundlegende Rolle spielt, wird mit der Zeit für statistisch-thermodynamische Zwecke immer häufiger verwendet [3]. Die Informationstheorie verschafft uns dabei, neben konzeptueller Klarheit in bezug auf den thermodynamischen Begriff der Entropie, auch die Möglichkeit zu weitgehenden Vereinfachungen formeller und sachlicher Natur.

Im Gegensatz zu diesem ganz allgemeinen JAYNES'schen Formalismus, welcher im Anhang zu Vergleichszwecken kurz zusammengefasst ist, werden im folgenden ther-

<sup>1)</sup> In gekürzter Form an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (30. IX. 1967) in Schaffhausen vorgetragen.