

Über den Einfluß von Substituenten auf die UltraviolettabSORption zweier konjugierter Benzolchromophore

Von

M. PESTEMER und E. MAYER-PITSCH

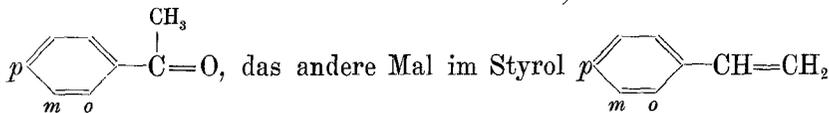
Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 5 Figuren im Text

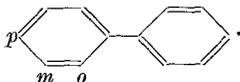
(Eingegangen am 30. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 3. 1937)

Es werden die gemessenen Absorptionskurven von *o*-, *m*- und *p*-Amino-, *o*-, *m*- und *p*-Nitro-, sowie *o*- und *p*-Cyan-diphenyl in verschiedenen Lösungsmitteln wiedergegeben. Aus der Abhängigkeit der Absorptionsbanden von der Art und Stellung der Substituenten wird auf ihre Zugehörigkeit zum Benzolchromophor geschlossen.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an die Veröffentlichung von M. PESTEMER, T. LANGER und F. MANCHEN¹ an, in der der Einfluß je einer NH₂-, NO₂- und CN-Gruppe in Abhängigkeit von ihrer Stellung (*o*-, *m*-, *p*-) auf die Absorption eines Benzolchromophors, der einmal im Acetophenon mit einem >C=O -Chromophor:



mit einem >C=C< -Chromophor konjugiert ist, besprochen wurde. Nunmehr untersuchten wir den Einfluß der gleichen Gruppen auf einen Benzolkern, der im Diphenyl mit einem zweiten konjugiert ist:



Im großen und ganzen zeigen die Absorptionskurven der untersuchten Substanzen eine weitgehende Ähnlichkeit mit den analogen in der vorhergehenden Arbeit besprochenen. Man muß bei den Betrachtungen jedoch berücksichtigen, daß bei Styrol und Acetophenon die Gliederung der Benzolabsorptionskurve in

¹ M. PESTEMER, T. LANGER und F. MANCHEN, Mh. Chem. 68 (1936) 326 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 145 (1936) 546.

eine bei niedrigeren Wellenzahlen und Extinktionskoeffizienten liegende mit *A* zu bezeichnende Bande und eine höhere, bei höheren Wellenzahlen liegende Bande *B* erhalten bleibt, während beim Diphenyl, das in Fig. 1 nach den Messungen von M. PESTEMER und L. WILIGUT² wiedergegeben ist, beide Banden zu einer einzigen hohen verschmolzen sind.

Ihr Maximum ist infolge der Verschmelzung mit der *A*-Bande einerseits höher, andererseits nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben als bei den *B*-Banden von Styrol und Acetophenon.

Bei den *Amino-diphenylen* (Fig. 1) jedoch tritt die *A*-Bande der *o*- und *m*-Körper in ganz gleicher Weise wie bei den analogen Styrol- und Acetophenon-Derivaten (Fig. 3 und 4 bei PESTEMER, LANGER und MANCHEN¹) nach niedrigeren Wellenzahlen heraus und auch die Reihenfolge der Verschiebung, gemessen an den ansteigenden Ästen der *A*-Bande, ist die gleiche *o* > *m* > *p*.

in bathochromer Richtung. Bei den *p*-Derivaten bleibt die Analogie ebenfalls erhalten, hier erleidet die *B*-Bande eine so starke bathochrome Verschiebung, daß sie wiederum mit der *A*-Bande verschmilzt.

Bei den *Nitro-diphenylen* (Fig. 2) ergibt sich das gleiche Bild, nur ist die Reihenfolge der Verschiebung hier allgemein *p* > *o* > *m*-, offenbar infolge der besonders starken bathochromen

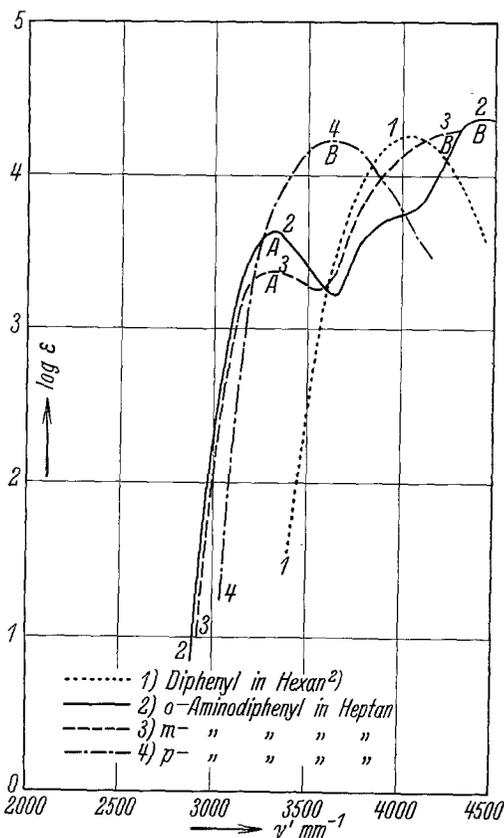


Fig. 1.

² M. PESTEMER und L. WILIGUT, Mh. Chem. 66 (1935) 119 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 144 (1935) 251.

schoben, die A-Bande hingegen stark nach niedrigeren Wellenzahlen, so daß die beiden Banden deutlich auseinandertreten.

Aus den soeben im einzelnen aufgezeigten Analogien zwischen den verschiedenen Systemen eines Benzolchromophors in Konjugation mit einem zweiten Chromophor erhält die Zuordnung der Banden A und B zu denselben Banden des reinen Benzols, wie sie in der vorigen Arbeit getroffen wurde, eine weitere Stütze. Für die B-Bande im besonderen folgt, daß ihre Struktur weder durch den C=C- noch den C=O-Chromophor als solchen, sondern ausschließlich durch die Wirkung der Konjugation des Benzolchromophors bestimmt wird. Die Zuordnung der A-Bande zu der A-Bande des reinen Benzols läßt sich noch durch eine weitere Überlegung beweisen. Bei den Amino-Styrolen und Amino-diphenylen nämlich, wo weder eine C=O- noch eine NO₂-

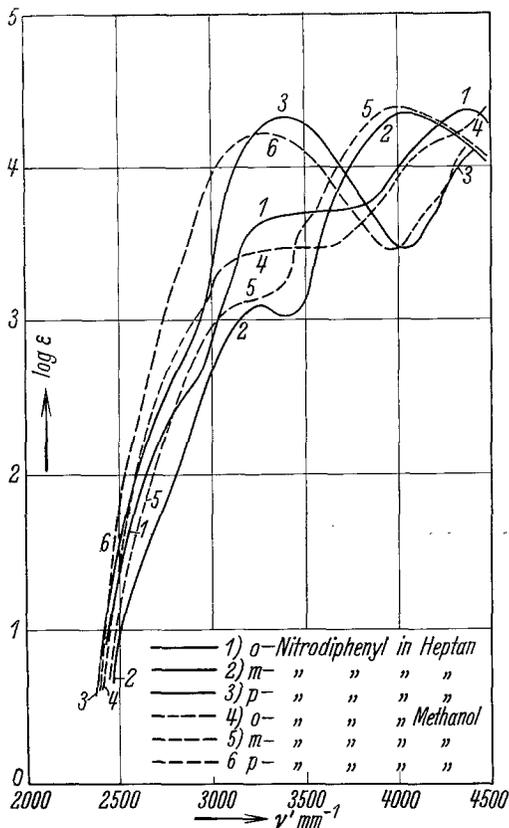


Fig. 3.

Gruppe mit Eigenabsorption in diesem Gebiet vorhanden ist, muß die Höhe der Bande ausschließlich durch die Absorption des Benzolchromophors bestimmt sein. Bei Betrachtung in gleichem Lösungsmittel sollten daher analog gebaute Amino-diphenyle die doppelte Extinktion aufweisen wie die Amino-Styrole, da ja in den Diphenylen zwei, in den Styrolen nur ein Benzolchromophor vorhanden ist, d. h. die Logarithmen der maximalen Extinktionskoeffizienten sollten sich gerade um $\log 2 = 0.301$ unterscheiden. Praktisch weist nach Tabelle 1 *o*-Amino-Styrol in Äther mit $\log \epsilon_{\max.} = 3.35$ gegen *o*-Amino-diphenyl in Äther mit $\log \epsilon_{\max.} = 3.64$ eine Differenz von 0.29, *m*-Amino-Styrol in Äther

mit $\log \varepsilon_{\max.} = 3.13$ gegen *m*-Amino-diphenyl mit $\log \varepsilon_{\max.} = 3.46$ eine Differenz von 0.33 auf, die also mit dem theoretischen Wert ziemlich übereinstimmen. Die Abweichungen können, soweit sie die Fehlergrenze von etwa ± 0.01 überschreiten, wohl auf die

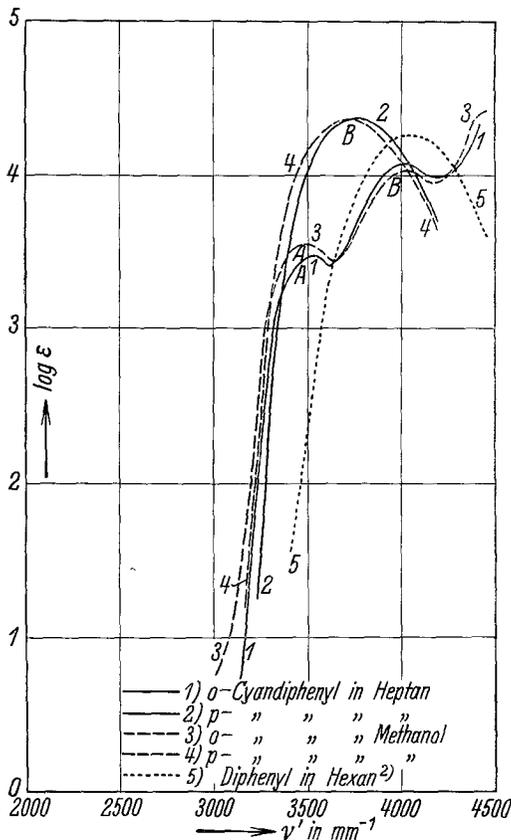


Fig. 4.

Durch die Anlagerung von HCl hat also die Aminogruppe ihren Substituenteneinfluß verloren. Beim *o*-Amino-diphenyl ist in wässriger Salzsäure der charakteristische Substituenteneinfluß auf die A-Bande, nämlich eine starke bathochrome Verschiebung, ebenfalls verlorengegangen, jedoch ist die B-Bande deutlich hypsochrom gegen die des reinen Diphenyls verschoben. Nun liegt beim nicht konjugierten Benzolchromophor die B-Bande, wie aus den Arbeiten von LEY mit DIRKING und WINGCHEN³

Verschiedenheit des innermolekularen Potentials zurückgeführt werden.

Die Amino-diphenyle (Fig. 5) zeigen den gleichen Halochromieeffekt wie die Amino-Styrole und -Acetophenone (Fig. 14 und 15 bei P., L. u. M.). Das *m*- und *p*-Derivat in wässriger Salzsäure aufgenommen unterscheidet sich vollkommen von der Lösung in organischen Lösungsmitteln und hat nahezu die gleiche Absorptionsbande wie das Diphenyl in Hexan, jedenfalls weist es davon keine größeren Abweichungen auf, als einem Lösungsmittel-einfluß entspricht.

³ H. LEY und H. WINGCHEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 501. — H. LEY und H. DIRKING, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1331.

hervorgeht, bei weitaus höheren Wellenzahlen und wird erst unter dem Einfluß der Konjugation mit einem zweiten Chromophor, wie z. B. beim Diphenyl, stark bathochrom verschoben. Es erscheint nun verständlich, daß diese

Konjugation eines Benzolkerns mit einem zweiten Benzolkern als konjugierten Chromophor infolge der durchaus verschiedenen räumlichen Verhältnisse gestört wird, während sie bei der C=C- bzw. C=O-Gruppe als konjugierten zweiten Chromophor nicht beeinflußt wird, wenn am ersten Benzolkern in Orthostellung eine mit HCl neutralisierte NH₂-Gruppe steht. Damit wäre erklärt, daß die B-Bande bei den Chlorhydraten des *o*-Amino-Acetophenons bzw. -Styrols vollkommen die Lage des Stammkörpers einnimmt, während sie beim *o*-Amino-diphenyl-Chlorhydrat nicht so weit bathochrom verschoben ist wie beim Diphenyl selbst.

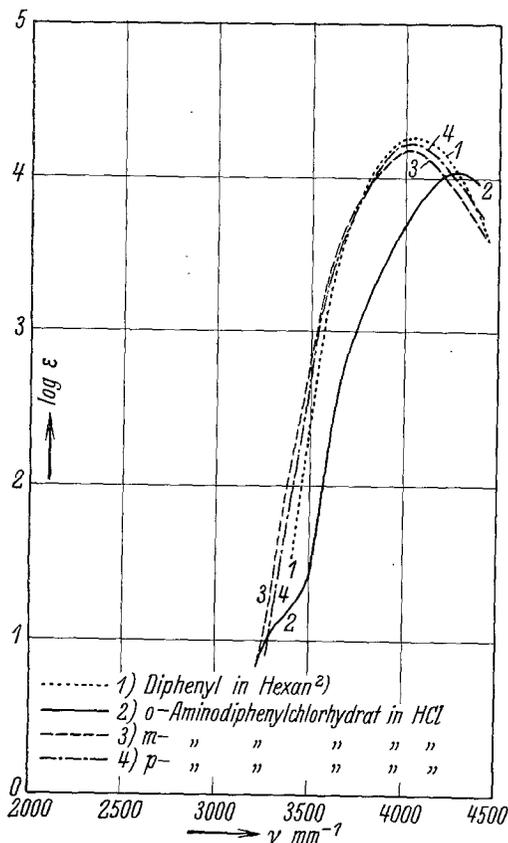


Fig. 5.

Acetophenons bzw. -Styrols vollkommen die Lage des Stammkörpers einnimmt, während sie beim *o*-Amino-diphenyl-Chlorhydrat nicht so weit bathochrom verschoben ist wie beim Diphenyl selbst.

Experimenteller Teil.

Die Aufnahmen der Absorptionskurven erfolgte wie bei den anderen Arbeiten aus unserem Institut nach einer Vergleichsspektrenmethode mit rotierendem Sektor. Kontrollmessungen mit Kaliumchromat als Testsubstanz zeigten, daß bei Agfa-Chromo-Isolarplatten die Extinktion des Sektors ausgedrückt durch den Logarithmus des Quotienten $\frac{360^\circ}{\text{Sektorwinkel}}$ richtig wiedergegeben wird.

Die Lage der Absorptionsmaxima der von uns in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchten Substanzen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.
Lage der Banden-Maxima $\nu' \text{ nm}^{-1}$
($\log \epsilon$).

Substanz	Konzentrationen in Milli-Molen je Liter	Lösungsmittel	Benzolbanden		gemessen von	Zitat
			A	B		
Diphenyl	17'19, 1'95	Hexan	—	4030 (4'27)	Pestemer u. Wili- gut	2)
	1'903	Methanol	—	4030 (4'29)		
o-Amino-diphenyl	3'17, 0'0643	Äther	3280 (3'64)	4430 (4'31)	Diese Arbeit	
	17'06, 0'341	Heptan	3312 (3'64)	4440 (4'40)		
	16'7, 0'334	Methanol	3342 (3'55)	4510 (4'38)		
m-Amino-diphenyl	5'26, 0'1052	Äther	3225 (3'46)	4240 (4'35)		
	5'87, 0'117	Heptan	3320 (3'38)	4320 (4'31)		
p-Amino-diphenyl	3'48, 0'0696	Heptan	—	3635 (4'24)		
	5'94, 0'1188	Methanol	—	3607 (4'26)		
o-Cyan-diphenyl	11'88, 0'2376	Heptan	3530 (3'48)	4010 (4'08)		
	13'25, 0'265	Methanol	3480 (3'55)	4035 (4'03)		
p-Cyan-diphenyl	3'37, 0'0674	Heptan	—	3760 (4'38)		
	3'61, 0'0722	Methanol	—	3705 (4'37)		
o-Nitro-diphenyl	14'74, 0'2547	Heptan	—	4395 (4'38)		
	14'42, 0'288	Methanol	—	—		
m-Nitro-diphenyl	13'16, 0'263	Heptan	3155 (3'10)	4045 (4'36)		
	12'00, 0'240	Methanol	—	4000 (4'38)		
p-Nitro-diphenyl	16'12, 0'322	Heptan	—	3400 (4'33)		
	13'15, 0'263	Methanol	—	3276 (4'23)		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Substanz	Konzentrationen in Milli-Molen je Liter	Lösungsmittel	Benzolbanden		gemessen von	Zitat
			A	B		
<i>o</i> -Amino-diphenyl-Chlorhydrat	9'10, 0'182	Salzsäure (0'1 mol.)	—	4270 (4'05)	Diese Arbeit	
<i>m</i> -Amino-diphenyl-Chlorhydrat	8'58, 0'1716	Salzsäure (0'1 mol.)	—	4025 (4'19)		
<i>p</i> -Amino-diphenyl-Chlorhydrat	7'45, 0'149	Salzsäure (0'1 mol.)	—	4017 (4'23)		

Zum Schluß sei noch kurz die präparative Herstellung der Substanzen besprochen.

Nitriert man Diphenyl in Eisessig, so erhält man *o*- und *p*-Nitro-diphenyl⁴. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich ein Teil der *p*-Verbindung in langen Nadeln ab. Von diesen wird abgegossen und die Mutterlauge mit Wasser versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Die weitere Trennung erfolgte nach den Angaben THEO VAN HOVE'S⁵, indem man mit viel Wasser ein rotes Öl aus der Mutterlauge fällt. Das Öl wird mit Sodalösung gewaschen, in Äther gelöst und von den roten Nebenprodukten getrennt. Der überschüssige Äther wird teilweise abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Sdp._{15 mm} 171—174°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigten die hellgelben Tafeln einen konstanten Schmp. von 34°.

In Methanol gelöst erleidet das *o*-Nitro-diphenyl durch Belichtung eine Umlagerung⁶, so daß nach jeder Belichtung die Küvette neu gefüllt werden mußte.

o-Amino-diphenyl erhält man nach FR. FICHTER und A. SULZBERGER⁷ durch Reduktion der Nitroverbindung mit Stannochlorid. Sdp._{30 mm} 188—190°. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert zeigte es einen konstanten Schmp. von 46'5°.

Zur Gewinnung des Chlorhydrates wird das Amin in Äther gelöst und trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Der Äther wird bei normaler Temperatur im Vakuum verdunstet und der Rückstand mehrmals aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkristallisiert. (Weiße Nadeln.)

Zur Feststellung der Reinheit der Substanz wurde nach weiterem Umkristallisieren nochmals die UV-Absorption aufgenommen. Der Wert des Maximums blieb innerhalb der Fehlergrenze konstant.

⁴ H. HÜBNER und H. LÜDDENS, Liebigs Ann. Chem. **209** (1881) 341.

⁵ THEO VAN HOVE, Bull. Acad. roy. Belg., classe des sciences [5] 8 505—530; vgl. Chem. Zbl. **1923** I 311.

⁶ Auf diese photochemische Umlagerung des *o*-Nitro-Diphenyls weist auch ROBERT-E. STEIGER, Helv. chim. Acta **16** (1933) 793, hin.

⁷ FR. FICHTER und A. SULZBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904) 879.

o-Cyan-diphenyl wurde ausgehend vom Flouren über die *o*-Phenyl-Benzoesäure⁸ gewonnen. Die Weiterverarbeitung zum *o*-Phenyl-Benzamid bzw. zum gesuchten *o*-Cyan-diphenyl erfolgte nach der Vorschrift von W. SCHLENK und E. BERGMANN⁹. Die Reinigung erfolgte durch zweimalige Sublimation bei einer Badtemperatur von 80°. (Schmp. 351°). Blaßgelbe Nadeln.

m-Nitro-diphenyl erhält man nach BLAKEY und SCARBOROUGH¹⁰ durch Diazotieren von *m*-Nitranilin und Kuppeln mit Benzol. Die hellgelben Blättchen zeigten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Schmp. 585°.

m-Amino-diphenyl wurde durch Reduktion des Nitrokörpers mit Stannochlorid gewonnen¹⁰. Nach der Isolierung des Amins mit Wasserdampf ließ es sich nicht vom Wasser trennen; es wurde daher ausgeäthert, mit Ätznatron getrocknet und der überschüssige Äther abdestilliert. Zur Reinigung wurde das Amin in gleicher Weise wie das *o*-Amino-diphenyl in das Chlorhydrat übergeführt. Nach achtmaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure zeigte es optische Konstanz. Das so gereinigte Chlorhydrat wurde mit Natronlauge zersetzt, mit Äther ausgezogen, mit Ätzkali getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum zur Aufnahme verwendet. (Schmp. 310°). Weiße Nadeln.

Die Darstellung des *p*-Nitro-diphenyls wurde bereits beim *o*-Derivat beschrieben. Aus Alkohol umkristallisiert zeigte es einen Schmp. von 1125°.

p-Amino-diphenyl wurde durch Reduktion der Nitroverbindung mit Stannochlorid gewonnen¹¹. Zur Reinigung wurde das Amin im Vakuum destilliert und hierauf aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Blättchen zeigten einen konstanten Schmp. von 530°. Das *p*-Amino-diphenyl-Chlorhydrat erhielten und reinigten wir wie es beim *o*-Derivat beschrieben ist.

p-Cyan-diphenyl wurde durch Diazotieren des Amins und Eingießen in eine Kaliumkupfercyanürlösung nach J. KAISER¹² gewonnen. Zur Reinigung wurde es zwei Mal aus Ligroin umkristallisiert und noch zwei Mal bei einer Badtemperatur von 160° sublimiert. Die weißen Nadeln zeigten einen Schmp. von 86°.

⁸ C. GRAEBE und A. SC. RATEANU, Liebigs Ann. Chem. 279 (1894) 257.

⁹ W. SCHLENK und E. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. 464 (1928) 33.

¹⁰ W. BLAKEY und H. A. SCARBOROUGH, J. chem. Soc. London 128 II (1927) 3000.

¹¹ W. SCHLENK, Liebigs Ann. Chem. 368 (1909) 303.

¹² J. KAISER, Liebigs Ann. Chem. 257 (1890) 100.