

# Über den Einfluß der Stellung von Substituenten auf die Ultraviolettabsorption des Benzolchromophors

(3. Mitteilung)

Von

M. PESTEMER und H. FLASCHKA

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. 1. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 27. 1. 1938)

Der Einfluß der Stellung einer Aminogruppe auf die durch Konjugation mit einem zweiten Chromophor besonders stark beeinflusste höherfrequente Bande *B* des Benzolchromophors erweist sich unabhängig von der Art des konjugierten Chromophors gleichsinnig bei sechs verschiedenen Systemen. Der Einfluß auf die niederfrequente Bande *A* gleichsinnig, wenn eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolkern auftritt, nicht aber bei Konjugation mit einem Jod-Atom, bzw. einem Sauerstoff-Ion. In überschüssiger Säure als Lösungsmittel wird durch Neutralisation der Aminogruppe ihr Substituenteneinfluß auf die Absorptionsbande zum Verschwinden gebracht.

Diese Mitteilung schließt sich an die Arbeiten von M. PESTEMER, T. LANGER und F. MANCHEN<sup>1</sup> (I.) sowie von M. PESTEMER und E. MAYER-PITSCH<sup>2</sup> (II.) an, in denen der Einfluß verschiedener Substituenten in Abhängigkeit von ihrer Stellung (*o*-, *m*-, *p*-) auf die Absorption eines Benzolchromophors, der einmal mit einer Carbonyl-, dann mit einer Äthylengruppe oder mit einem zweiten Benzolkern als zweiten Chromophor konjugiert ist, untersucht wurde. Die übersichtlichsten Kurven wurden bei diesen Substanzen mit einer Aminogruppe als Substituenten in wechselnder Stellung erhalten. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit nur mehr der Einfluß dieses Substituenten untersucht. Als chromophore Systeme wählten wir das Benzolsulfonation, das Phenolation und das Jodbenzol. Es sollte nämlich untersucht werden, wie sich der Benzolkern als Chromophor verhält, wenn er mit einem Atom (Jod) oder einem Ion ( $\text{—O}^-$  bzw.  $\text{—SO}_3^-$ ) konjugiert ist, anstatt mit den Doppelbindungsgruppen bzw. einem zweiten Benzolkern, wie in

<sup>1</sup> M. PESTEMER, T. LANGER und F. MANCHEN, *Mh. Chem.* **68** (1936) 326; bzw. *S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b)*, **145** (1936) 546 (zitiert als Arbeit I).

<sup>2</sup> M. PESTEMER und E. MAYER-PITSCH, *Mh. Chem.* **68** (1936) 326; bzw. *S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b)*, **146** (1937) 104 (zitiert als Arbeit II).

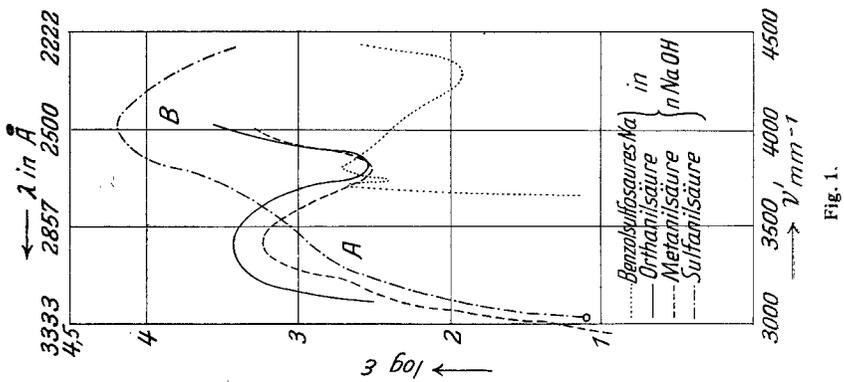


Fig. 1.

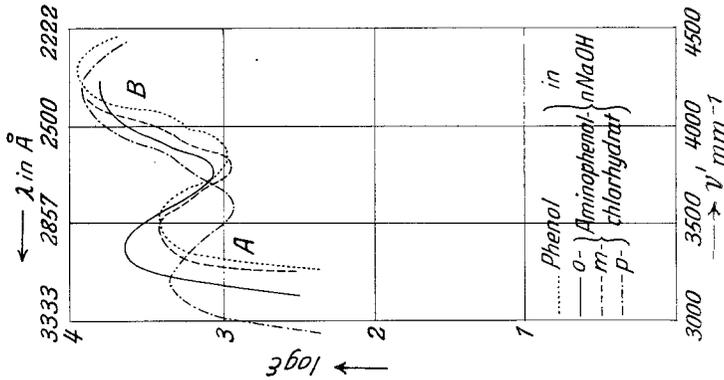


Fig. 2.

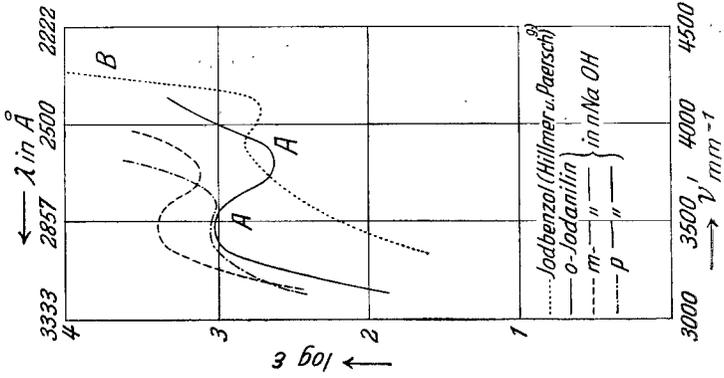


Fig. 3.

<sup>9</sup> A. HILLMER und E. PAERSCH, Z. physik. Chem. A. 161 (1932) 46.

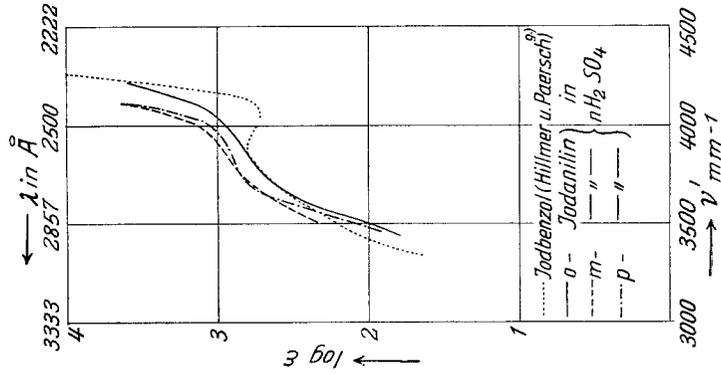


Fig. 6.

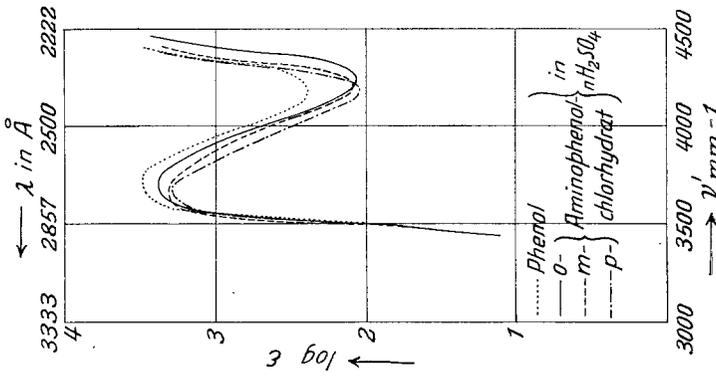


Fig. 5.

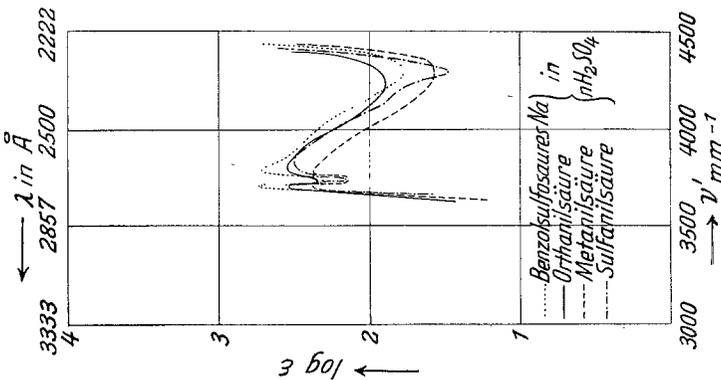


Fig. 4.

den Arbeiten I und II. Dazu wurden die Absorptionskurven im Quarzultraviolett von folgenden Substanzen aufgenommen: *o*-, *m*-, *p*-Jodanilin, Phenol, *o*-, *m*-, *p*-Aminophenolchlorhydrat, benzol-

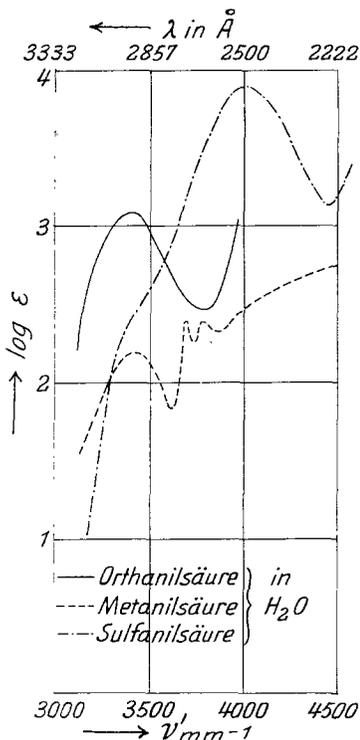


Fig. 7.

nieder- und eine höherfrequente, mit *A* und *B* bezeichnet, die nach den Arbeiten I und II verschiedenen Anregungszuständen des Benzolchromophors zuzuordnen sind. Von der Bande *B* konnte mit unserer Meßanordnung in einigen Fällen nur der ansteigende Ast, nicht aber das Maximum gemessen werden. Den nichtsubstituierten Grundkörpern Benzolsulfonat, Phenolat und Jodbenzol (Kurven in Fig. 1—3), ist mit den Grundkörpern Acetophenon, Styrol und Diphenyl der Arbeiten I und II gemeinsam, daß beide Banden des Benzols durch Konjugation mit dem zweiten Chromophor nach niedrigeren Frequenzen verschoben werden. Beim Phenolat und beim Sulfonat geschieht dies in verhältnismäßig geringem Maße, entsprechend der schwachen chromophoren Wirksamkeit der  $\text{HSO}_3^-$  bzw.  $\text{HO}^-$ -Ionen, deren Eigenabsorption bereits im Schumannultraviolett liegt.

Vollkommen gleichmäßig verhält sich die durch die Konju-

saures Natrium und *o*-, *m*-, *p*-Aminobenzolsulfonsäure. Als Lösungsmittel wurden 1-normale Natronlauge verwendet, um bei Ionisation das Gleichgewicht vollkommen auf die Seite des Anions zu verschieben, weiters 1-normale Schwefelsäure, um im Gegensatz dazu die Absorption der undissoziierten Verbindungen kennen zu lernen und zu untersuchen, ob auch bei diesen Substanzen die Wirkung der Aminogruppe auf den Chromophor durch ihre Ab sättigung mit überschüssiger Säure aufgehoben wird. Fallweise wurde außerdem reines Wasser als Lösungsmittel genommen. Die Messungen sind in Fig. 1—7, die Lagen der Bandenmaxima in Tab. 1 wiedergegeben.

In den Kurven kommen zwei Banden zum Ausdruck, eine

gation besonders stark nach niedrigeren Frequenzen (bathochrom) verschobene Bande *B* bei allen sechs in dieser Reihe untersuchten konjugierten Systemen gegen den Einfluß einer im Benzolkern substituierten Aminogruppe (vgl. Fig. 1, 2 und 3; Abt. I: Fig. 3 und 4, Abt. II: Fig. 1). Diese verschiebt an sich wiederum bathochrom, und zwar in der Reihenfolge  $p \gg m > o$ . Der KAUFMANNschen Regel entsprechend ist die verschiebende Wirkung in *p*-Stellung weitaus stärker, als in *m*-; die Wirkung in *m*- hingegen nur etwas — manchmal kaum feststellbar — stärker als in *o*-Stellung. Es tritt also der individuelle Charakter des dem Benzolkern konjugierten Chromophors auf die gerade durch die Konjugation stark beeinflusste Bande *B* gegenüber der Tatsache der Konjugation als solcher in den Hintergrund. Dieser Befund deckt sich mit einem Ergebnis der Arbeit von W. AUMÜLLER, H. FROMHERZ und C. O. STROTHER<sup>3</sup>, daß die Effekte bei der gegenseitigen Beeinflussung von Br- und J-Chromophoren die gleichen sind, wie bei der von Doppelbindungen, es also nicht auf die spezifische Konjugation derselben ankommt.

Ein spezifischer Einfluß innermolekularer Kräfte, die von Doppelbindungen ausgehen, scheint jedoch bei der Abhängigkeit der Bande *A* von der Stellung der Aminogruppe vorzuliegen. Bei Acetophenon, wo die C=O, bei Styrol, wo die C=C sowie beim Diphenyl, wo die Bindungen des zweiten Benzolkerns dem Benzolchromophor konjugiert sind, verschiebt eine eingeführte Aminogruppe nach niedrigeren Frequenzen in der Reihenfolge  $o > m > p$ . Die Aminobenzolsulfonate (Aminobenzolsulfonsäuren in 1 *n* NaOH, Fig. 1) zeigen dasselbe Verhalten, ebenso die von DEDE und ROSENBERG<sup>4</sup> untersuchten Aminobenzoate (Aminobenzoessäuren in 0,1 *n* NaOH). Da die Phenolate eine andere Reihenfolge ( $p \gg o > m$ ) für die Verschiebung der *A*-Bande durch die Einführung einer Aminogruppe zeigen (Fig. 2) und die Aminojodbenzole praktisch keinen Unterschied in der Wellenzahl des Maximums der Bande *A* erkennen lassen (Fig. 3), dürfte die Reihenfolge  $o > m > p$  der Konjugation von Doppelbindungen mit dem Benzolkern zuzuordnen sein, da solche auch im Sulfonation sowie im ionisierten Carboxyl vorhanden sind.

Der Einfluß von Säureüberschuß im Lösungsmittel bringt bei allen sechs untersuchten Systemen die Wirkung der einge-

<sup>3</sup> W. AUMÜLLER, H. FROMHERZ und C. O. STROTHER, Z. physik. Chem. **37** (1937) 30.

<sup>4</sup> L. DEDE und A. ROSENBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **67** (1934) 147.

fürten Aminogruppe zum Verschwinden. Der Typus der Absorptionskurven der aminosubstituierten Körper gleicht in überschüssiger Säure vollkommen dem der nicht substituierten Substanz im gleichen Lösungsmittel<sup>5</sup>. (Fig. 4, 5, 6; Abt. I, Fig. 14 und 15; Abt. II, Fig. 5). Um qualitativ einen Einblick zu bekommen, ob die Stellung der Aminogruppe auf die Abhängigkeit der Dissoziation dieser Amine von der Wasserstoffionkonzentration einen Einfluß hat, nahmen wir die Aminosulfonsäuren ohne Zusatz eines Fremdelektrolyten in Wasser auf (Fig. 7). Tatsächlich besteht ein solcher Einfluß, da die Absorptionskurven der drei verschiedenen Aminosulfonsäuren in Wasser durchaus verschiedene Mittellagen zwischen dem Spektrum der in überschüssiger Schwefelsäure undissoziierten Säure und dem Sulfonation in überschüssiger Lauge einnehmen. Dieses Ergebnis schließt sich vollkommen an die Befunde von DEDE und ROSENBERG<sup>4</sup> über die Abhängigkeit der Absorptionsspektren von *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenol und der *o*-, *m*-, *p*-Aminobenzoesäure von der Wasserstoffionkonzentration an. In weiteren Messungen wollen wir versuchen, die charakteristische Verschiedenheit der Absorptionsspektren der von uns untersuchten Aminoverbindungen in Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration in quantitative Beziehung zu ihren Dissoziationsgraden zu bringen.

### Experimenteller Teil.

*Phenol.* Das Phenol (technisch) wurde durch Destillation gereinigt. Die bei Sdp.<sub>740</sub> = 183° übergehende Fraktion wurde im Vakuum erstarren gelassen.

Von *o*-, *m*-Aminophenol (Dr. FRAENKEL und Dr. LANDAU) (rein) und *p*-Aminophenol (Merck puriss.) wurden durch Lösen in Salzsäure die Chlorhydrate gebildet und deren Lösung je dreimal mit Tierkohle gekocht und filtriert, wodurch die farbigen Oxydationsprodukte zum Großteil verschwanden. Sodann wurden die Lösungen (ebenfalls unter Zugabe von Tierkohle) eingedampft, filtriert und stehen gelassen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und je dreimal aus verdünnter Säure umkristallisiert. Die so gewonnenen rein weißen Kristalle der Aminophenolchlorhydrate wurden im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Wir verwendeten die Chlorhydrate, weil sich die reinen Aminophenole durch Oxydation allzubald verfärbten.

Die Aminophenolchlorhydrate sollten in 1 *n* Natronlauge gelöst und die dabei gebildeten Phenolate aufgenommen werden. Die Verminderung der NaOH-Konzentration fällt nicht ins Gewicht, da die Einwaage von 0'0728 g Aminophenolchlorhydrat zu 50 cm<sup>3</sup> 1 *n* NaOH in einem Verhältnis steht, das die Basizität des Lösungsmittels kaum beeinflussen kann.

<sup>5</sup> In Fig. 6 sind die Spektren der aminosubstituierten Jodbenzole in Schwefelsäure dem Spektrum der Grundsubstanz Jodbenzol, in Hexan gelöst, gegenübergestellt. Trotz der verschiedenen Lösungsmittel sind Typus und Lage der Absorptionskurven auch hier in guter Übereinstimmung.

Tabelle 1, Lage der Bandenmaxima  
(Die Ziffern bedeuten  $\nu$  in  $mm^{-1}$ , die Ziffern in Klammern  $\log \epsilon$ )

Fig.	Substanz	Lösungsmittel	Benzolbande	
			A	B
1	Benzolsulfosaures Natrium	1'0 <i>n</i> NaOH	3715, 3800 (2'67), (2'70)	—
4	Benzolsulfosaures Natrium	1'0 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3710, 3790 (2'73), (2'73)	—
1	Orthanilsäure . . . . .	1'0 <i>n</i> NaOH	3400 (3'43)	—
7	Orthanilsäure . . . . .	Wasser	3400 (3'09)	—
4	Orthanilsäure . . . . .	1'0 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3710, 3800 (2'54), (2'54)	—
1	Metanilsäure . . . . .	1'0 <i>n</i> NaOH	3420 (3'21)	—
7	Metanilsäure . . . . .	Wasser	3440, 3700, 3790 (2'20)(2'40)(2'40)	—
4	Metanilsäure . . . . .	1'0 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3710, 3790 (2'37), (2'37)	—
1	Sulfanilsäure . . . . .	1'0 <i>n</i> NaOH	verwaschen	4020(4'21)
7	Sulfanilsäure . . . . .	Wasser	verwaschen	4020(3'85)
4	Sulfanilsäure . . . . .	1'0 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3710, 3845 (2'51), (2'50)	—
2	Phenol . . . . .	1'0 <i>n</i> NaOH	3515 (3'43)	4230(3'92)
5	Phenol . . . . .	1'0 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3730 (3'50)	—
2	<i>o</i> -Amino-phenol-chlorhydrat .	1'0 <i>n</i> NaOH 0'8 % Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	3370 (3'65)	—
5	<i>o</i> -Amino-phenol-chlorhydrat .	1'0 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3710 (3'30)	—
2	<i>m</i> -Amino-phenol-chlorhydrat	1'0 <i>n</i> NaOH 0'8 % Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	3450 (3'43)	—
5	<i>m</i> -Amino-phenol-chlorhydrat	1'0 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3700 (3'35)	—
2	<i>p</i> -Amino-phenol-chlorhydrat	1'0 <i>n</i> NaOH 0'8 % Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	3200 (3'36)	4200 (3'93)
5	<i>p</i> -Amino-phenol-chlorhydrat	1'0 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3710 (3'26)	—
3	<i>o</i> -Jod-anilin . . . . .	1'0 <i>n</i> NaOH (Alkoholzusatz)	3470 (3'07)	—
6	<i>o</i> -Jod-anilin . . . . .	1'0 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	verwaschen	—
3	<i>m</i> -Jod-anilin . . . . .	1'0 <i>n</i> NaOH (Alkoholzusatz)	3490 (3'42)	—
6	<i>m</i> -Jod-anilin . . . . .	1'0 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	verwaschen	—
3	<i>p</i> -Jod-anilin . . . . .	1'0 <i>n</i> NaOH (Alkoholzusatz)	~ 3490 (3'09)	—
6	<i>p</i> -Jod-anilin . . . . .	1'0 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	verwaschen	—

Die Hauptschwierigkeit bei der Aufnahme der Absorptionskurven lag in der leichten Oxydierbarkeit der Substanzen. Während sich die trockenen Chlorhydrate gut hielten, gaben die beim Auflösen in Natronlauge entstandenen Phenolate sofort eine Braunfärbung, die auf rasch gebildete Oxydationsprodukte zurückzuführen ist. Der Versuch, diese Verfärbung durch Verwendung von Natronlauge, die aufgekocht und unter Durchleiten von Wasserstoff abgekühlt wurde, brachte nicht den erhofften Erfolg. Wohl trat die Verfärbung später und schwächer auf, ganz jedoch war sie nicht zu vermeiden. Eine solche schwach gefärbte Lösung wurde auch aufgenommen und zeigte gegen eine klare nach dem unten erläuterten Verfahren gewonnene Lösung keinen Unterschied. Trotz dieses an der *p*-Verbindung gemachten Versuches schalteten wir die Verfärbung durch Zugabe von Natriumsulfit aus. Wie die Absorptionskurve dieses Salzes<sup>6</sup> zeigt, ist in den unteren Wellenzahlbereichen keine Beeinflussung der Phenolatkurven zu befürchten, wohl aber wird es unmöglich, die Kurven in einem Wellenzahlbereich über  $4100\text{ mm}^{-1}$  auszumessen. Die Eigenabsorption von Natriumsulfit wurde kompensiert, indem es in gleicher Konzentration in der Vergleichsküvette entgegengeschaltet wurde. Die Herstellung der Lösung erfolgte also durch Einwiegen von  $0,0728\text{ g}$  Aminophenolchlorhydrat in einem  $50\text{ cm}^3$  Maßkolben und Zugabe einer 1,6% igen Natriumsulfitlösung. (Diese experimentell ermittelte Mindestkonzentration war zur Verhinderung der Verfärbung nötig. Die Endkonzentration war 0,8%). Sodann wurde der Kolben mit  $2\text{ n}$  NaOH auf  $50\text{ cm}^3$  aufgefüllt. Entgegengeschaltet wurde ein Gemisch aus gleichen Teilen  $2\text{ n}$  NaOH und 1,6% Natriumsulfitlösung. Für die Aufnahme der Substanzen in Schwefelsäure war kein Zusatz von Natriumsulfit nötig.

*Orthanil- und Metanilsäure* (Dr. FRAENKEL und Dr. LANDAU) wurden je einmal in wäßriger Lösung mit Tierkohle gekocht, filtriert und sodann dreimal aus heißem Wasser umkristallisiert. Die abgesaugten Kristalle wurden mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Orthanilsäure kristallisierte hierbei in rhomboederähnlichen Kristallen, Metanilsäure in Nadeln, welches beide die wasserfreien Kristallformen der Säuren darstellen.

*Sulfanilsäure* (I. G. technisch rein) wurde nach der im FIERZ-DAVID<sup>7</sup> gegebenen Anleitung als p. A.-Präparat dargestellt.

*Benzolsulfosaures Natrium* wurde nach GATTERMANN<sup>8</sup> hergestellt. Das dort einmal angegebene Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wurde dreimal wiederholt.

*o-, m-, p-Jodanilin* (Dr. FRAENKEL und Dr. LANDAU, reinst) bereiteten durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser Schwierigkeiten bei der Herstellung der Lösungen. Durch einen Zusatz von 6 bis  $10\text{ cm}^3$  (optisch reinen) Äthylalkohols in  $100\text{ cm}^3$  Lösungsmittel konnten sie jedoch in Lösung gebracht werden.

Angaben über die von uns angewandte Methode der photographischen Spektralphotometrie (Scheibemethode) finden sich im experimentellen Teil der Arbeit II. Alle Substanzen wurden mit einer Konzentration von  $0,0100$  Molen im Liter der betreffenden Lösung aufgenommen.

<sup>6</sup> L. LORENZ und R. SAMUEL, Z. physik. Chem. B. 14 (1931) 219.

<sup>7</sup> FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 2. Aufl. 1922 (Springer, Berlin) S. 244.

<sup>8</sup> GATTERMANN-WIELAND, Praxis des organ. Chem. 24. Aufl. (W. de Gruyter, Berlin-Leipzig 1936), S. 192.