

# Über die UltraviolettabSORption mehrfach bromierter Kohlenwasserstoffe

Von

M. PESTEMER und H. DUFTSCHMID

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der  
Universität Graz

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. 12. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 5. 12. 1940)

Nach Untersuchungen von AUMÜLLER, FROMHERZ und STROTHER<sup>1</sup> an Dijodiden und Dibromiden setzt sich die Absorption der Moleküle additiv aus der Adsorption der chromophoren Gruppen (C-Br, C-J) zusammen, wenn diese durch mindestens eine CH<sub>2</sub>-Gruppe getrennt sind. Stehen die Chromophore in Nachbarestellung, so beeinflussen sie sich gegenseitig. Es tritt eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen und eine Erhöhung des Extinktionskoeffizienten über den additiven Betrag ein. Dieses Verhalten ist vollkommen analog dem der Chromophore mit Doppelbindung wie  $>C=C<$  oder  $>C=O$ . Hieraus schließen diese Autoren, daß für gegenseitige Beeinflussung nicht die Fähigkeit der Chromophore maßgebend ist, eine konjugierte Doppelbindung einzugehen. Vielmehr sind spezifische Eigenschaften der Chromophore (Polarisation und Polarisierbarkeit) für sie ausschlaggebend.

Nach den modernen Vorstellungen über Mesomerie<sup>2</sup> enthalten die chromophoren Gruppen mit Doppelbindungen Elektronen zweiter Art, die sämtlichen in Konjugation stehenden Atomen angehören. Zu deren Anregung ist nur eine geringe Energiezufuhr nötig. Je mehr Äthylengruppen in offener Kette miteinander konjugiert sind, um so mehr Anregungsmöglichkeiten der Elektronen zweiter Art sind möglich. Die zur Anregung von einem Zustand in den anderen benötigte Energie wird dann mit wachsender Kettenlänge kleiner, die Absorption wird zu niedrigeren Schwingungszahlen verschoben.

<sup>1</sup> W. AUMÜLLER, H. FROMHERZ und C. O. STROTHER, Z. physik. Chem. [B] 37 (1937) 30.

<sup>2</sup> Siehe z. B.: B. EISTERT, „Tautomerie und Mesomerie“. Sammlung chem. u. chem. techn. Vorträge von AHBRENS-PLUMMERER, N. F., Stuttgart, Vlg. F. Enke 40 (1938) 177.

Die Quantentheorie macht zur Zeit keine Aussage über die gegenseitige Beeinflussung von  $\text{>C—J}$  und  $\text{>C—Br}$  Chromophoren, für deren Lichtabsorption sicherlich auch die einsamen Elektronenpaare der Halogenatome  $\text{>C—Br}$  von Bedeutung sind. Die Wirkung der Mesomerie kommt nun besonders bei fortlaufender Konjugation zum Ausdruck. Deshalb versuchten wir in dieser Arbeit durch den Vergleich fortlaufend konjugierter  $\text{>C—Br}$  Chromophore mit konjugierten Doppelbindungschromophoren, die von AUMÜLLER, FROMHERZ und STROTHER<sup>1</sup> gefundene Analogie auf breiterer Basis zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurden Tribrompropan, Tetrabrombutan und Hexabromcyclohexan dargestellt und ihre Absorptionskurven gemessen, die zusammen mit den Messungen von AUMÜLLER, FROMHERZ und STROTHER<sup>1</sup> an Propylbromid und 1,2-Dibromäthan in Fig. 1 dargestellt sind. Die Absorptionsmaxima dieser Kurven liegen außerhalb des Bereiches des Quarzspektrographen, so daß nur die ansteigenden Äste gemessen werden konnten. Es läßt sich nicht unterscheiden, wie weit die in der Abbildung auftretende Verschiebung der ansteigenden Äste auf eine Erhöhung im Extinktionskoeffizienten und wie weit auf eine Verschiebung der Schwingungszahl zurückzuführen ist. Wir vergleichen daher in Fig. 2 die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten bei konstanter Schwingungszahl  $\nu' = 4500 \text{ mm}^{-1}$ , das andere Mal in Fig. 3 die Lage der Schwingungszahlen bei konstantem Extinktions-

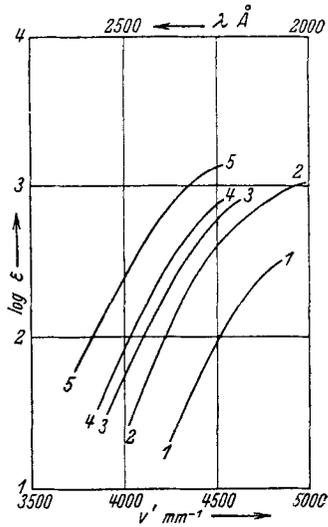


Fig. 1.  
 1) 1-Brompropan in Heptan<sup>1</sup>  
 2) 1, 2-Dibromäthan in Heptan<sup>1</sup>  
 3) 1, 2, 3-Tribrompropan in Hexan  
 4) 1, 2, 3, 4-Tetrabrom-n-butan in Heptan  
 5) 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexabromcyclohexan in Heptan.

koeffizienten ( $\log \epsilon = 2$ ) von der Zahl der  $\text{>C—Br}$  Gruppen und erreichen somit eine Darstellung, die einmal den Gang nur nach der einen, das anderemal nur nach der anderen Richtung berücksichtigt. Der Anstieg des Extinktionskoeffizienten ist praktisch linear, die Abnahme der Schwingungszahl wird stetig mit steigender Zahl der  $\text{>C—Br}$  Chromophore kleiner, die Unstetigkeit beim Hexabromcyclohexan ist wohl auf den Ring-

schluß zurückzuführen. Zum Vergleich sind in Fig. 4 und 5 von den Diphenylpolyenen  $C_6H_5(CH=CH)_n C_6H_5$  nach HAUSSER, KUHN und SEITZ<sup>3</sup> und in Fig. 6 und 7 von den p-Polyphenylen  $C_6H_5(C_6H_4)_n C_6H_5$  nach GILLAM und HEY<sup>4</sup> die Extinktionskoeffizienten und die Schwingungszahlen der niederfrequentesten Bandenmaxima in Abhängigkeit von der Zahl der konjugierten Chromophore wiedergegeben. Die Unstetigkeit beim zweiten Glied in Fig. 6 und 7 ist dadurch zu erklären, daß erst vom 3. Glied an die endständigen Chromophore ( $-C_6H_5$ ) unverändert bleiben und nur mittelständige ( $-C_6H_4-$ ) dazutreten. Ansonsten zeigen diese Verbindungen, in denen olefinische Doppelbindungen bzw. Benzolkerne fortlaufend konjugiert sind, vollkommen gleichartiges Verhalten wie die Bromparaffine, in denen fortlaufend  $\text{>C-Br}$  Chromophore miteinander verbunden sind, wie aus dem Vergleich der Fig. 2 mit 4 und 6 und der Fig. 3 mit 5 und 7 folgt.

Was die Höhe des Extinktionskoeffizienten betrifft, ist diese Analogie verhältnismäßig leicht zu erklären. Im konjugierten Zustand dürften diese Chromophore, ihrer hohen Extinktion entsprechend, bereits das Maximum der Übergangswahrscheinlichkeit erreicht haben, das dann durch weitere Konjugation nicht mehr beeinflußt wird, so daß jede chromophore Gruppe einen additiven Beitrag zum Extinktionskoeffizienten in das Molekül mitbringt. Jedoch die Gleichartigkeit, mit der sich in allen Fällen mit steigender Zahl der Chromophore die Schwingungszahl erniedrigt, wobei die Abnahme in den höheren Gliedern geringer wird, ist einigermaßen auffällig. Sowohl das Versuchsmaterial, wie auch die theoretischen Kenntnisse gegenseitiger Beeinflußung der  $\text{>C-Br}$  Chromophore dürften zur Zeit noch nicht ausreichend sein, um aus der festgestellten Analogie weitergehende Schlüsse zu ziehen. Es kann natürlich der Fall sein, daß einmal die steigende Zahl der mesomeren Formen, das anderemal die Änderung der Polarisationszustände zu ungefähr gleichem Verhalten in den Absorptionsspektren führen; es wäre aber auch durchaus denkbar, daß man die Beeinflußung der einsamen Elektronenpaare bei den  $\text{>C-Br}$  Chromophoren in ähnlicher Weise auffassen könnte, wie es bei den Elektronen zweiter Art durch Mesomerie zwischen den möglichen Kupplungsstrukturen mit Erfolg geschehen ist.

<sup>3</sup> K. W. HAUSSER, R. KUHN und G. SEITZ, Z. physik. Chem. [B] 29 (1935) 391.

<sup>4</sup> A. E. GILLAM und D. H. HEY, J. chem. Soc. London, 1939, 1171.

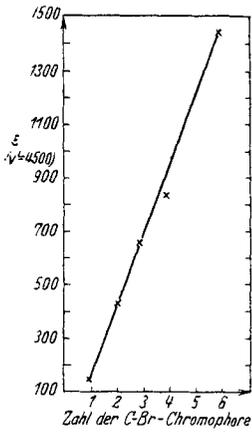


Fig. 2.

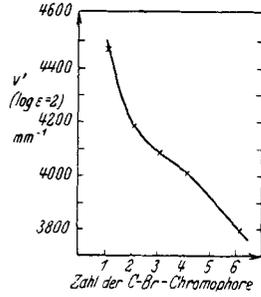


Fig. 3.

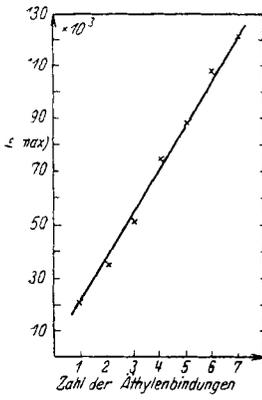


Fig. 4.

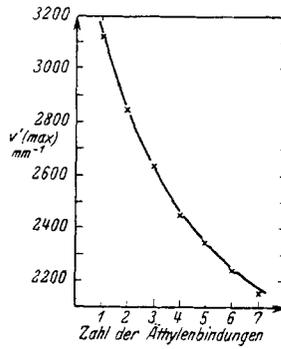


Fig. 5.

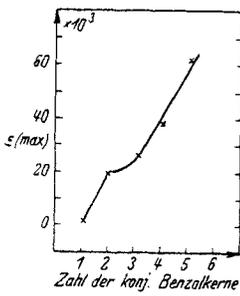


Fig. 6.

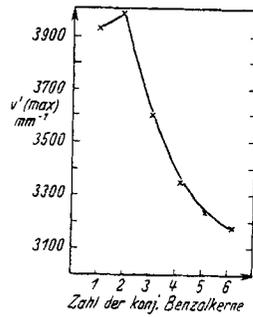


Fig. 7.

## Experimenteller Teil.

*Darstellung des Tribrompropans:* Nach B. TOLLENS<sup>5</sup> durch Bromierung von Allylbromid bei 0–5° unter Rühren. Das so erhaltene Produkt wurde durch Vakuumdestillation 3mal gereinigt. Sdp. 31 mm = 120°.

*Tetrabrombutan* (I. G. Farben, Ludwigshafen), wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 118°.

*Darstellung des Hexabromcyclohexans:* Nach I. MEUNIER<sup>6</sup> durch Bromieren von Benzol unter Lichteinwirkung. Die Substanz wurde durch Sublimieren bei 230–240° gereinigt. Schmp.: 212°.

Die *Versuchsmethodik* war die gleiche photographische Methode mit Vergleichsspektren, wie sie E. MAYER-PITSCH und H. TROGER<sup>7</sup> angewandt haben.

Der I. G. Farben A. G., Ludwigshafen a. Rh., danken wir für die freundliche Überlassung von Tetrabrombutan.

---

<sup>5</sup> B. TOLLENS, Liebigs Ann. Chem. 156 (1870) 168.

<sup>6</sup> I. MEUNIER, Ann. Chim. [6], 10 (1887) 269.

<sup>7</sup> E. MAYER-PITSCH und H. TROGER. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47 (1941) 60.