



verbindungen ist dann wieder gegeben. Um diese Erkenntnisse vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkt zu prüfen, wurden die ultravioletten Absorptionsspektren des undissoziierten und phenolisch-

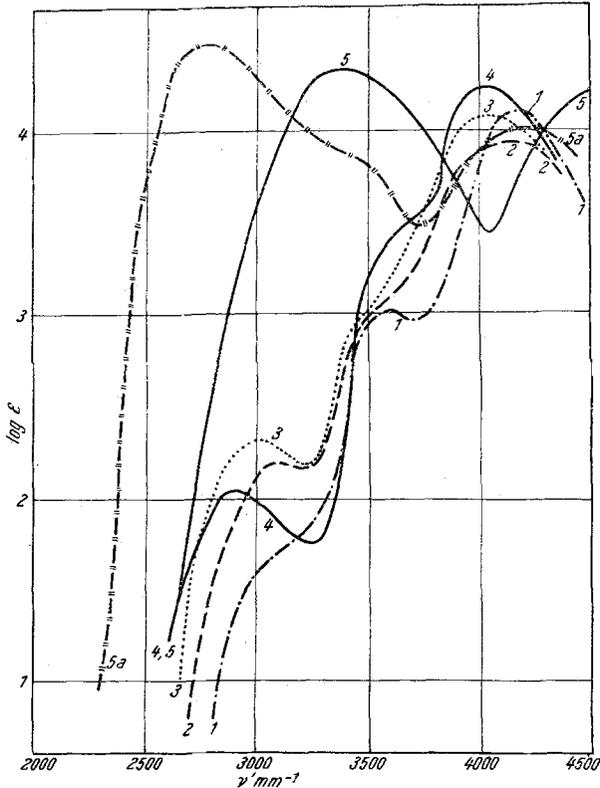
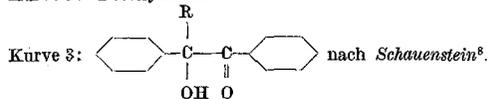


Abb. 1.

Kurve 1: Acetophenon } nach Ley u. Wingen<sup>7</sup>.  
 Kurve 2: Desoxybenzoin }



Kurve 4: Benzophenon, nach Backenköhler u. Rosenberg<sup>9</sup>.

Kurve 5: 4,4'-Dioxybenzophenon in Äthanol-HCl, pH 2.

Kurve 5 a: 4,4'-Dioxybenzophenon in Äthanol-NaOH, pH 13.

dissoziierten *p,p'*-Dioxybenzophenons gemessen. Zum besseren Verständnis der Spektren wollen wir zunächst die Absorption des zum Benzolkern konjugiert stehenden Karbonylchromophors betrachten, wie sie in den Kurven 1, 2, 3 und 4 der Abb. 1 dargestellt ist. Allen derartigen Verbindungen gemeinsam und für sie charakteristisch ist vor allem das deutliche Maximum im Gebiet von etwa  $3000 \text{ mm}^{-1}$ , das sicher

der C=O-Gruppe angehört und dementsprechend auch bekanntlich bei den betreffenden Oximen nicht mehr zu beobachten ist. Die Bande ist infolge des Konjugationseffektes im Vergleich zur Absorptionslage der isolierten C=O-Gruppe (3300 bis 3600  $\nu'$ ) erwartungsgemäß bathochrom verschoben.

Deutlich hiervon abgesetzt tritt bei den Substanzen 1 bis 4 ein wesentlich intensiveres Maximum bei 3500 und ein weiteres noch intensiveres bei zirka 4000  $\nu'$  auf, die beide auf den aromatischen Ring zurückzuführen sind<sup>10</sup>.

Demgegenüber zeigt die Kurve 5 der Abb. 1, daß die Einführung der beiden paraständigen Hydroxyle eine tiefgreifende Veränderung in den Elektronenübergängen des Moleküls bewirkt. Sie besteht vor allem in einer Verschmelzung des C=O-Maximums und des langwelligeren der beiden aromatischen Maxima zu einer einzigen Bande von besonderer Breite und Intensität, während das Maximum bei zirka 4000  $\nu'$  nicht mehr vorhanden ist.

Dieser interessante Effekt ist wohl nur so plausibel zu deuten, daß bei Einführung der Hydroxylgruppen in para-Stellung ein getrennter Übergang der  $\pi$ -Elektronen von Benzolkern und Carbonylgruppe nicht mehr möglich ist, sondern daß beide Elektronensysteme als einheitlicher Resonator einen gemeinsamen Übergang von besonderer Übergangswahrscheinlichkeit zeigen.

Die Wellenzahl (3360  $\nu'$ ) dieses gemeinsamen Überganges wird zwar durch das ursprüngliche erste aromatische Maximum dominierend beeinflusst, liegt aber durch die Verschmelzung so weit rotverschoben, daß man daraus auf eine merkliche Lockerung der aromatischen  $\pi$ -Bindungen schließen darf.

Das Verhalten von OH-substituierten Benzolringen<sup>11, 12, 13</sup> läßt ferner erwarten, daß auch das 4,4'-Dioxybenzophenon infolge der Dissoziationsfähigkeit der phenolischen OH-Gruppen eine deutlich vom pH abhängige Ultraviolettaborption aufweisen muß. Dies trifft, wie die Kurve 5a

<sup>7</sup> H. Ley und H. Wingchen, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 501 (1934).

<sup>8</sup> E. Schauenstein, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 19 (1944).

<sup>9</sup> F. Backenköhler und A. Rosenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2617 (1926).

<sup>10</sup> M. Pestemer und E. Mayer-Pietsch, Mh. Chem. **70**, 104 (1937).

<sup>11</sup> M. Pestemer und H. Flaschka, Mh. Chem. **71**, 325 (1938).

<sup>12</sup> a) E. Schauenstein und E. Treiber, J. Polymer. Sci. **5**, 145 (1950).

b) E. R. Holiday, Biochemic. J. **30**, 1803 (1936).

<sup>13</sup> A. Saint-Maxen und E. Dureuil, C. R. Acad. Sci. Paris **197**, 1411 (1933).



und des aromatischen Kernes ein gemeinsames Resonanzsystem bilden. Im undissoziierten Molekül wirkt sich das so aus, daß man weder von einem ausgeprägten Carbonyl- noch aromatischen Zustand sprechen kann.

Im Phenolation kommen hingegen das benzoide und chinolide Extrem deutlicher zum Ausdruck: Einerseits auf Grund der Inflexion bei 3500  $\nu'$  und des Maximums bei 4000  $\nu'$ , anderseits auf Grund der bereits im typischen Chinogebiet liegenden Hauptbande. Der Carbonylcharakter tritt weder im dissoziierten noch im undissoziierten Zustand auf.

In Fortführung dieser Untersuchungen ist geplant, die phenolische Dissoziationskurve auf optischem Wege zu ermitteln.