

nach kurzen Wellen verschoben. Die nach der Reflexionsmethode bestimmten Maxima fallen also mit den nach der üblichen Methode gemessenen nicht zusammen, was nach den oben angestellten Überlegungen auf die Abhängigkeit der im Mittel durchlaufenen Schichtdicke von der Wellenlänge im Gebiet der anomalen Dispersion zurückzuführen sein dürfte¹⁰. Über das Maximum der längstwelligsten Bande liegen keine früheren Angaben vor.

Man sieht aus den Kurven I bis IV, daß die in diffuser Reflexion aufgenommenen Kurven mit abnehmender Korngröße des Kristallpulvers an Intensität zunehmen und dem Lösungsspektrum ähnlicher werden. Dabei wird jedoch ein Grenzzustand erreicht insofern, als weiteres (auch tagelanges) Zerreiben des Pulvers Form und Höhe der Kurven nicht mehr ändert. Die Verflachung des Spektrums mit wachsender Teilchengröße kann auch hier als zunehmender Beitrag der regulären Reflexion zur Gesamtreflexion gedeutet werden¹¹, die intensivste, nicht mehr weiter veränderliche Kurve IV würde dann einer praktisch vollkommen diffusen Reflexion entsprechen.

Wie diese Messungen zeigen, lassen sich bei genügend kleinen Einfallswinkel- und Austrittswinkeln der Strahlung ($[\alpha + \beta] < 45^\circ$) und bei genügend fein pulverisierten Stoffen reproduzierbare und quantitative Absorptionsspektren in Reflexion aufnehmen, die für den untersuchten Stoff in gleicher

¹⁰ Vorläufige Messungen an Pikraten zeigten ein ähnliches Ergebnis.

Weise charakteristisch sind wie die in Durchsicht gewonnenen Spektren.

Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, daß die Lage des Maximums der Hauptbande von der Korngröße unabhängig ist, daß jedoch das längstwellige Maximum sich mit abnehmender Korngröße stark nach kurzen Wellen verschiebt und schließlich fast vollkommen mit der Hauptbande verschmilzt, wie es ja auch in wässriger Lösung nur noch als geringe Inflexion in der abfallenden Kurve zu erkennen ist. Nach den Messungen von Teltow⁹ bei 20° K handelt es sich bei diesem System um diffuse, teilweise von kontinuierlicher Absorption überdeckte Schwingungsbanden uneinheitlichen Abstands, die sich der Elektronenanregung überlagern und bei Raumtemperatur zusammenfließen. Sie werden als überlagerte Gitter- und Radikalschwingungen gedeutet. Diese Erklärung wird durch unsere Messungen stark gestützt, denn wenn bei dieser Elektronenanregung auch Schwingungsenergie an das Gitter abgegeben wird, muß die Potentialkurve des angeregten Zustands von den das angeregte Ion umgebenden Kraftfeldern abhängig werden, so daß die Intensitätsverteilung und damit auch das Absorptionsmaximum sich mit zunehmender Vergrößerung der Oberfläche des Kristallpulvers verschieben muß.

¹¹ Bei größeren Teilchen kann durch das Pressen des Pulvers eine bevorzugt ebene Lagerung der Kriställchen in der Oberfläche hervorgerufen werden, was stärkere reguläre Reflexion zur Folge haben muß.

Über den Energiemechanismus der Aminobenzoesäuren

VON HERMANN SCHÜLER und ADALBERT WOELDIKE

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Hechingen
(Z. Naturforsch. 2a, 657—661 [1947]; eingegangen am 20. August 1947)

Es werden Befunde an *o*-, *m*- und *p*-Aminobenzoesäure in Emission, in Absorption in gasförmiger Phase und in äthylalkoholischer Lösung diskutiert. Dabei zeigt sich, daß die niedrigste Anregung der C:O-Bindung, die im COOH-Substituenten enthalten ist, im Gebiet 3000 bis 4000 Å sehr verschieden stark auftreten kann. Der physikalische Grund dieser Erscheinung liegt in der starken Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit, und zwar ruft die Einführung eines OH- bzw. NH₂-Substituenten in *o*-Stellung eine starke Übergangswahrscheinlichkeit hervor, die in *m*- und noch viel mehr in *p*-Stellung abnimmt und bei der Benzoessäure, die keinen zweiten Substituenten enthält, nur als sehr schwach nachgewiesen werden kann.

Aus den Eigenschaften der *m*-Aminobenzoesäure ist zu entnehmen, daß nicht allein die räumliche Nähe der beiden Substituenten entscheidend sein kann, sondern die Anwesenheit des Benzolringes, dessen Glieder die Substituenten miteinander innermolekular verbinden, mitbestimmend ist.

Die Befunde an der *p*-Aminobenzoesäure in Lösung weisen darauf hin, daß hier — im Gegensatz zur *o*- und *m*-Konfiguration — auch Doppelmoleküle gebildet werden.



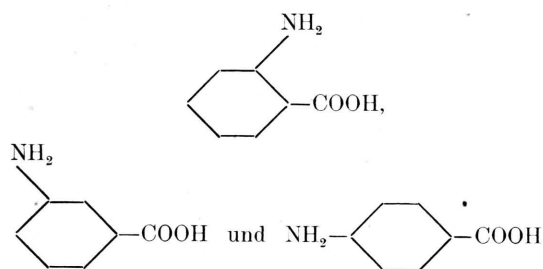
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens der drei Aminobenzoesäuren



scheint durch spektroskopische Beobachtungen möglich zu sein. Im folgenden soll auf Grund eigener Befunde gezeigt werden, daß man durch einen Vergleich der Emissionsspektren und der Absorptionsspektren in der gasförmigen Phase und in Lösungen zu einem eindeutigen und widerspruchsfreien Gesamtbild der Eigenschaften dieser Moleküle kommen kann.

Für das Verhalten der drei Aminobenzoesäuren wird maßgebend sein: 1. die Anwesenheit des Benzolringes, 2. das Vorhandensein der COOH-Gruppe und 3. die Gegenwart der NH_2 -Gruppe, wobei deren Stellung zum COOH-Substituenten zu berücksichtigen sein wird. Dabei ist es für eine Erklärung von besonderer Wichtigkeit, die verschiedenen Spektren der einzelnen Atomgruppen eindeutig zuzuordnen.

Einfluß des Benzolringes: Während bei den Monoderivaten des Benzols das Spektrum, das der Anregung des Benzolringes zukommt, leicht und einwandfrei festzustellen ist, weil die Verschiebung der Spektren gegen das des reinen Benzols relativ klein ist und einfache Gesetzmäßigkeiten aufweist, ergibt sich durch die Einführung bestimmter zweiter Substituenten ein anderes Bild.

Wie die Tabelle zeigt, ändern sich die Verhältnisse beim Übergang vom Benzaldehyd zum Salicylaldehyd, also durch Einführung des

OH-Substituenten in die *o*-Stellung, in dem Sinne, daß das Absorptionsspektrum der Gasphase von etwa 2950 Å (Benzaldehyd) nach 2560 Å (Salicylaldehyd) verschoben wird¹. Ein gleiches Verhalten zeigt der Übergang von Benzoesäure zur Salicylsäure, wobei die rote Grenze der Gasabsorption von etwa 2800 Å (Benzoesäure) nach 2410 Å (Salicylsäure) rückt.

Damit ist es nun möglich, bei den Aminobenzoesäuren eine eindeutige Zuordnung des Spektrums der niedrigsten Benzolringanregung zu geben. Durch das Einführen einer NH_2 -Gruppe als zweiten Substituenten wird man erwarten, daß die Spektren der Ringanregung im gleichen Spektralbereich wie bei der OH-Gruppe liegen. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, liegt die rote Grenze der Gasabsorption bei der *o*-Aminobenzoesäure bei 2550 Å, bei der *m*-Aminobenzoesäure etwa an der gleichen Stelle, während sie bei der *p*-Aminobenzoesäure, etwas nach Rot verschoben, bei 2700 Å liegt. Die Verlagerung nach Rot bei der *p*-Aminobenzoesäure entspricht durchaus dem Verhalten von anderen *p*-ständigen Diderivaten. Durch das Abrücken der NH_2 -Gruppe von der COOH-Gruppe nähert sich die Lage der Ringanregung derjenigen der Benzoesäure, die ja keine NH_2 -Gruppe enthält.

Die den hier erwähnten Absorptionsspektren der Aminobenzoesäuren entsprechenden Emissionsspektren treten nicht auf. Dieses Verhalten, das „Blockieren“ des Benzolringes bei Anregung mit Elektronenstoß, ist nach dem, was in einer früheren Arbeit² dargestellt worden ist, zu erwarten, denn die C:O-Gruppe im COOH-Substituenten muß nach der Massenreihebeziehung die Ringanregung verhindern.

Was nun die Absorptionsbefunde bei Lösungen in Äthylalkohol anbetrifft, so zeigt sich bei *o*- und *m*-Aminobenzoesäure die der Gasphase entsprechende Absorption; wie üblich sind die roten Grenzen etwas nach längeren Wellen zu verschoben. Die Absorption ist bei der *o*-substituierten etwas stärker als bei der *m*-substituierten Säure. Sie liegen beide in dem Verdünnungsbereich, den man auch im einfachen Falle des Anilins findet. Damit ist die Ringanregung bei der *o*- und *m*-Aminobenzoesäure bei allen drei Beobachtungsformen geklärt.

Bei der *p*-Aminobenzoesäure tritt insofern ein neues Moment hinzu, als sich wohl Emission und

² H. Schüler, Z. Naturforsch. 2a, 556 [1947].

¹ Alle in dieser Arbeit angegebenen Daten über die Lage der Spektren, ihre rote bzw. violette Grenze, sind nur als orientierende Werte anzusehen, weil ja die Ausdehnung der Spektren vom Dampfdruck abhängt. Richtiger wäre sicher, die Lage des Absorptionsmaximums anzugeben, aber da die Spektren nicht immer isoliert liegen, sondern sich mitunter andere Spektren unmittelbar anschließen, die eine Angabe des Maximums unmöglich machen, soll die hier gegebene Lagenbezeichnung beibehalten werden. Sie gibt für die Nachprüfung der Versuche auf jeden Fall einen sicheren Anhaltspunkt und reicht vollständig für die hier vorliegende Fragestellung aus.

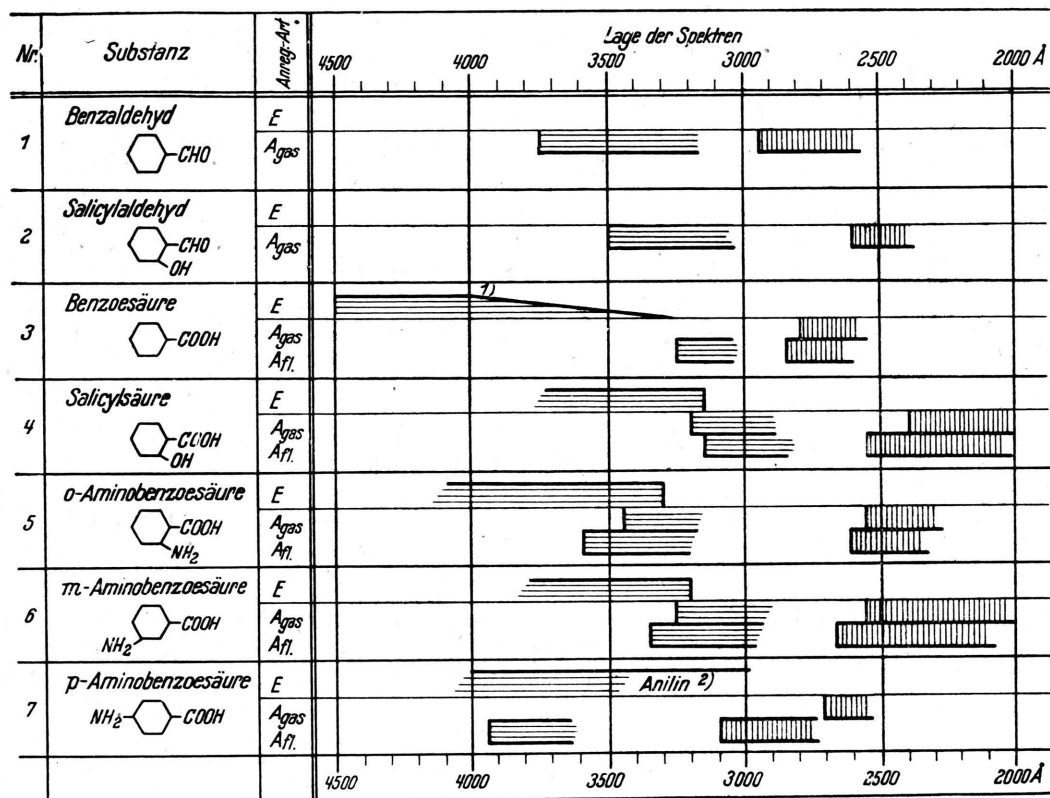


Tabelle. Lageschema der Emissions- und Absorptionsspektren der diskutierten Benzolderivate.

Es bedeutet:

E = Emission.

A_{gas} = Absorption in gasförmigem Zustand.

A_{fl.} = Absorption in C₂H₅OH-Lösung.

Die senkrecht schraffierten Spektren entsprechen der Benzolringanregung, die waagrecht schraffierten Spektren der CO-Anregung.

1) Die genaue Lage des Emissionsspektrums der Benzoessäure, besonders sein Verlauf im langwelligen Gebiet, läßt sich nicht angeben, weil von 3900 Å ab nach Rot ein natürliches Zerfallsspektrum der Benzoessäure sich überlagert.

2) Die violette Grenze des Emissionsspektrums der *p*-Aminobenzoessäure ist nicht genau festzulegen, weil sich hier im Spektrum das Anilin überlagert, das trotz entsprechender Vorbehandlung der *p*-Aminobenzoessäure nicht vollständig zu entfernen war.

Gasabsorption analog verhalten, aber in Lösung eine Absorption beobachtet wird, deren rote Grenze bei ~ 3100 Å liegt, also etwa 400 Å gegen das Spektrum der Gasphase verschoben ist. Diese Verschiebung ist im Hinblick auf die gleichen Verhältnisse bei *o*- und *m*-Aminobenzoessäure so groß, daß es sich in der Lösung nicht um das der Gasabsorption entsprechende Spektrum handeln kann, denn bei der *o*- und *m*-Aminobenzoessäure betragen diese Verschiebungen nur etwa 50 bis 100 Å. Außerdem hat der Absorptionskoeffizient in Lösung bei der *p*-Aminobenzoessäure einen 4–5-fach höheren Wert als der der *o*-Säure und ist etwa 10-mal größer als der der *m*-Säure.

Es liegt die Vermutung nahe, daß in der Lö-

sung nicht mehr wie im Gaszustand die Anregung von Einzelmolekülen beobachtet wird, sondern daß sich hier Doppelmoleküle gebildet haben. Man könnte daran denken, daß zwei Moleküle so miteinander gekoppelt sind, daß der COOH-Substituent des ersten Moleküls mit der NH₂-Gruppe des zweiten Moleküls und die NH₂-Gruppe des ersten Moleküls mit der COOH-Gruppe des zweiten Moleküls durch H-Brücken in Wechselwirkung tritt, und daß dann auch eine Wechselwirkung zwischen den beiden benzoiden Kernen erfolgt. Die Anregung dieser gekoppelten Benzolringe ist der Grund für die große Rotverschiebung und für die starke Absorption. Eine andere Koppelungsmöglichkeit, etwa derart, daß die

COOH-Substituenten der beiden Moleküle miteinander in Wechselwirkung treten, kann hier schwerlich vorliegen, da bei der Benzoesäure (s. Tab.) keine solche starke Differenzierung zwischen der Absorption der Gasphase und im Lösungsmittel beobachtet wird. Diese Doppelmolekülbildung in Lösung wäre dann eine spezifische Eigenschaft der *p*-Aminobenzoesäure, während bei der *o*- und *m*-Aminobenzoesäure auch in Lösung nur die Einzelmoleküle in Erscheinung treten.

Ob auch bei der *p*-Aminobenzoesäure in Lösung außerdem noch Einzelmoleküle in merklicher Menge vorhanden sind, läßt sich nicht ohne weiteres nachweisen. Im Hinblick auf die *o*- und *m*-Aminobenzoesäure muß der Absorptionskoeffizient der Einzelmoleküle kleiner sein als der bei den Doppelmolekülen beobachtete. Nun breitet sich bei Steigerung der Konzentration der *p*-Aminobenzoesäure die beobachtete Absorption auch stark nach Ultraviolett aus und überdeckt dann auch das Gebiet, wo das Spektrum der Einzelmoleküle zu erwarten ist, so daß nach den bisher vorliegenden Beobachtungen eine Existenz auch von Einzelmolekülen hier nicht ausgeschlossen ist.

Von einer Diskussion der weiter im Ultraviolett liegenden Absorptionsspektren (von 2300 Å abwärts) sei Abstand genommen, weil hier die Deutungsmöglichkeiten insofern schwieriger werden, als höhere Ringanregungen und höhere Anregungen des COOH-Substituenten zu erwarten sind, für deren Zuordnung das bisherige Beobachtungsmaterial nicht ausreicht.

Einfluß der COOH- und NH₂-Gruppe: Für eine Anregung in der COOH-Gruppe wird in erster Linie die C:O-Konfiguration maßgebend sein. Hier liegen nun bei den Aldehyden und Ketonen zahlreiche Beobachtungen vor, die zeigen, daß diese Gruppe im Gebiet von 3000 bis 4000 Å eine Absorption in der Gasphase besitzt. Der Absorptionskoeffizient ist, verglichen mit dem der oben diskutierten Benzolringabsorption, etwa um zwei Zehnerpotenzen kleiner, d. h. die Übergangswahrscheinlichkeit für diesen angeregten C:O-Zustand ist sehr gering.

Es liegt nun nahe, auch beim COOH-Substituenten in dem Gebiet von 3000 bis 4000 Å eine Absorption, die der C:O-Bindung entspricht, zu suchen. Tatsächlich zeigt auch die Benzoesäure in äthylalkoholischer Lösung die erwartete Ab-

sorption. Sie hat ihre rote Grenze bei 3250 Å und ist nur bei sehr starker Konzentration zu beobachten. Ihr Nachweis in der Gasphase ist bisher nicht möglich gewesen, da entsprechend lange Absorptionswege nicht zur Verfügung standen; dagegen sind, wie die Tabelle zeigt, auch in der Emission Anzeichen für diesen Anregungszustand vorhanden. Daraus ist also zu schließen, daß, wie bei den Aldehyden und Ketonen, auch bei der COOH-Gruppe die Anregung der C:O-Bindung in dem nahen Ultraviolett existiert, nur daß die Übergangswahrscheinlichkeit bei der Benzoesäure noch sehr viel kleiner ist.

Diese Übergangswahrscheinlichkeit ändert sich nun von Grund auf, wenn man zur Salicylsäure übergeht. Durch die *o*-Stellung der OH- zur COOH-Gruppe wird eine wesentliche Steigerung der Übergangswahrscheinlichkeit in der C:O-Bindung erreicht. Hier tritt in der Gasabsorption mit der roten Grenze bei 3200 Å das erwartete Absorptionsspektrum mit großer Intensität auf. Das Beobachtungsbild ist insofern einheitlich, als auch das entsprechende Emissionsspektrum ziemlich intensiv erscheint und die Absorption in Lösung (Äthylalkohol) bereits in dem Verdünnungsbereich beobachtet wird, in dem im allgemeinen auch die Anregung des Benzolringes gesehen wird.

Wird nun die OH-Gruppe in *o*-Stellung der Benzoesäure durch eine NH₂-Gruppe ersetzt, dann zeigt die erhaltene *o*-Aminobenzoesäure, sogar noch verstärkt, das typische Verhalten der Salicylsäure. Die Gasabsorption mit der roten Grenze bei ~ 3450 Å weist gegen die Salicylsäure eine gleichsinnige Verschiebung (nach Rot) auf wie die Benzolringanregung. Das Emissionsspektrum ist von außerordentlicher Intensität, sogar um ein Mehrfaches stärker als das der Salicylsäure. Ebenso zeigt die Absorption in Lösung, daß hier auch der Absorptionskoeffizient größer ist als bei der Salicylsäure. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die NH₂-Gruppe in *o*-Stellung im Vergleich zur OH-Gruppe noch eine weitere Steigerung der Übergangswahrscheinlichkeit der niedrigsten C:O-Anregung (Gebiet 3000 bis 4000 Å) bewirkt. In dieser Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit ist auch der Grund zu suchen für das ungewöhnlich intensive Fluoreszenzspektrum, dessen Auftreten bisher unverstündlich war³.

³ Siehe Artikel H. Ley im Handbuch der Physik XXI, S. 720.

Die Befunde an der *m*-Aminobenzoesäure, bei der die NH_2 -Gruppe dem räumlich unmittelbaren Einfluß der COOH -Gruppe entzogen ist, zeigen nun qualitativ das gleiche Bild bei Absorption in Gasphase, Emission und Absorption in Lösung wie die *o*-Aminobenzoesäure, nur sind hier die Intensitäten und Absorptionskoeffizienten geringer. Daraus ist zu schließen, daß bei *o*-Stellung nicht die unmittelbare räumliche Nähe von NH_2 - und COOH -Gruppe für die Koppelung allein entscheidend ist, denn die Koppelung wirkt sich ja auch, obwohl geschwächt, noch bei der *m*-Stellung aus. Es muß also auch die Anwesenheit des Benzolringes maßgebend sein, dessen Glieder ja die Verbindung zwischen den beiden Substituenten herstellen.

Bei der *p*-Aminobenzoesäure ist in der Gasabsorption, wo man es, wie oben bereits auseinanderzusetzen wurde, mit Einzelmolekülen zu tun hat, von diesem C:O-Anregungszustand zunächst nichts zu finden, d. h. die Übergangswahrscheinlichkeit ist gegenüber *o*- und *m*-Aminobenzoesäure sehr stark gesunken. Sie verhält sich hier so wie die Benzoesäure. Man würde erwarten, daß bei entsprechend langen Absorptionswegen auch hier Absorption nachweisbar wird.

In der Emission (s. Tab.) sind jedenfalls schwache Anzeichen für diese Anregung vorhanden. In äthylalkoholischer Lösung, in der ja Doppelmoleküle gebildet werden, sollte diese Anregung, wenn auch etwas verändert, vorhanden sein. In der Tat zeigen die Befunde eine schwache Absorption, deren rote Grenze etwa bei 3950 Å liegt; diese große Verschiebung gegenüber den anderen Aminobenzoesäuren ist auch hier durch die Doppelmolekülbildung bedingt. Der Absorptionskoeffizient ist im Vergleich zur Benzoesäure noch etwa um den Faktor 2—3 größer, d. h. die NH_2 -Gruppe in *p*-Stellung macht sich gegenüber der Benzoesäure, wo diese fehlt, noch bemerkbar. Aber der Vergleich der drei Aminobenzoesäuren miteinander zeigt nun eindrucksvoll, daß das Abrücken der NH_2 -Gruppe vom COOH -Substituenten eine starke Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit der C:O-Anregung bedingt, daß aber auch in der *p*-Stellung die Wechselwirkung der beiden Substituenten noch vorhanden ist.

Der Umstand, daß auch der Benzolring selbst, mindestens mit einzelnen seiner Glieder, wirksam sein muß, legt die Vermutung nahe, daß bei

Aminosäuren, bei denen zwar COOH - und NH_2 -Gruppe benachbart liegen, aber kein Benzolring analog am Aufbau des Moleküls beteiligt ist, die Übergangswahrscheinlichkeit bei der C:O-Anregung nicht die Größe derjenigen der *o*-Aminobenzoesäure erreichen wird, daß aber die Anregung nachweisbar sein sollte⁴.

Als Atomgruppen, die am COOH -Substituenten eine so starke Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit hervorrufen können, sind hier die OH-Gruppe und NH_2 -Gruppe erwähnt worden. Von diesen beiden Gruppen ist die Wirkung der NH_2 -Gruppe in bezug auf Koppelung mit dem COOH -Substituenten wesentlich ausgesprochener.

Damit ist das gesamte vorliegende Material einheitlich dargestellt. Es hat sich gezeigt, daß man durch die Einführung des atom- und molekularphysikalischen Begriffs der Übergangswahrscheinlichkeit bei der niedrigsten C:O-Anregung zu einem Verständnis der differenzierten Erscheinungen der Aminobenzoesäuren kommen kann. Es wird damit ein Hinweis darauf gegeben, warum bei chemischen und biologischen Beobachtungen *o*- und *m*-Aminobenzoesäure engere Beziehungen zueinander aufweisen als die *p*-Aminobenzoesäure. Das starke Auftreten der niedrigsten C:O-Anregung bei *o*- und *m*-Aminobenzoesäure, die ja zu einer Anregungsmöglichkeit in einem energieärmeren Gebiet führt, scheint die Ursache spezifischer chemischer Eigenschaften dieser Moleküle zu sein, besonders im Hinblick auf den Vergleich mit anderen, die COOH -Gruppe enthaltenden Substanzen, bei denen diese niedrigste C:O-Anregung zwar vorhanden sein kann, aber durch die geringe Übergangswahrscheinlichkeit nicht wirksam wird. Weiter sieht man, daß nicht allein die räumliche Lage der beiden Substituenten entscheidend sein kann, sondern daß auch die Mitwirkung des Benzolringes, zum mindesten aber einzelner bestimmter Glieder von ihm, zu berücksichtigen ist.

Schließlich deuten die Befunde an der *p*-Aminobenzoesäure darauf hin, daß diese Substanz in Lösung Doppelmoleküle bildet, eine Erscheinung, die bei der *m*- und *o*-Aminobenzoesäure bisher nicht nachzuweisen ist.

⁴ Vgl. Caspersson, Über den chemischen Aufbau der Strukturen des Zellkernes. Skand. Arch. Physiol., Suppl. Nr. 8 (zum 73. Bd.) [1936]. Die bei der Untersuchung der Absorption von Eiweißstoffen in der Zelle erhaltenen Befunde scheinen darauf hinzudeuten.