

Zum Mechanismus der Molekülfelder von Diderivaten des Benzols

Von HERMANN SCHÜLER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. 3a, 313—322 [1948]; eingegangen am 20. Februar 1948)

Auf Grund der Befunde der Emission sowie der Absorption in Lösungen und in der Gasphase wird bei Benzolderivaten eine Zuordnung der beobachteten Spektren getroffen, die von den Deutungen anderer Autoren abweicht. Bei Diderivaten des Benzols, die eine C=O-Gruppe in Konjugation zum Ring und als zweiten Substituenten eine NH₂-, OH-, OCH₃- oder CH₃-Gruppe enthalten, kann die spektroskopische Mannigfaltigkeit der Erscheinungen durch das Wechselspiel von drei Effekten erklärt werden.

Es handelt sich 1. um einen in der Arbeit näher diskutierten „S-Effekt“, der eine Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit der CO-Anregung bei *o*- und *m*-Derivaten sowie eine Violettverschiebung der Benzolringanregung bei *o*-, *m*- und *p*-Derivaten bewirkt; 2. kann bei Substanzen der gleichen Gruppe in *o*-Stellung eine H-Brückenbildung erfolgen und 3. wird (nur bei den *p*-Derivaten) in Lösungen, aber nicht in der Gasphase, eine „Doppelmolekül“-Bildung beobachtet. Da die erwähnten Effekte sich bei den drei Isomeren (*o*-, *m*-, *p*-Stellung) verschieden auswirken, sollte man erwarten, daß diese Differenzierung auch im chemischen und biologischen Verhalten zum Ausdruck kommt, im Gegensatz zu den üblichen Diderivaten, bei deren Isomeren keine solche Unterschiedlichkeit auftritt.

Wenn man auf spektroskopischem Wege einen Einblick in den Mechanismus mehr- oder vielatomiger Moleküle gewinnen will, darf man sich nicht auf die Absorptionsspektroskopie beschränken. Die Unterschiedlichkeit des Verhaltens der Moleküle bei Licht- bzw. Elektronenstoßanregung weist ja darauf hin, daß es Effekte gibt, die in der Emission auftreten, sich aber in der Absorption der Beobachtung entziehen. Die relativ wenigen Spektren, die in der Emission in Erscheinung treten, bewirken eine Eindeutigkeit der Zuordnung, die nun ihrerseits auf die umfassenderen Befunde der Absorption klärend wirkt.

Als experimentelle Grundlage für die gestellte Aufgabe seien zunächst die Ergebnisse der Absorption in Lösungen benutzt, und zwar sei jedes Bandensystem charakterisiert durch die Lage des Maximums der Absorption (in Å) und den dort gemessenen Extinktionskoeffizienten ϵ (dargestellt als $\log \epsilon$). Diese Daten erfassen das Wesentliche des Befundes und reduzieren das komplizierte Bild auf wenige Angaben. Trotz dieser Vereinfachung gibt es zahlreiche Fälle, in denen eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Bandensysteme nicht getroffen werden kann. Hier ist dann eine Entscheidung möglich durch die Befunde der Absorption in der Gasphase sowie der Emission.

Man geht dabei von der allgemeinen Überlegung aus, daß jedem Bandensystem eine bestimmte

Elektronenanregung zukommt und daß man imstande ist, das angeregte Elektron einem bestimmten Atom bzw. einer Atomgruppe des Gesamtmoleküls zuzuordnen. Natürlich handelt es sich nicht um Anregungen von isolierten Systemen, sondern um Anregungszustände, die durch den Einbau der Atomgruppe im gesamten Molekülfeld modifiziert werden.

Die weiter unten gegebenen Resultate werden beweisen, daß bei Anwesenheit eines Benzolringes (konjugierte C=C-Bindungen) und einer C=O-Gruppe im Molekül (auch wenn sie untereinander in Konjugation stehen) stets getrennte spezifische Bandensysteme erscheinen. Analoge Verhältnisse liegen bei Gegenwart einer N=O-Gruppe und eines Benzolrings vor.

Anregungsmechanismus der CO-Gruppe bei Aceton und Essigsäure

Die spektroskopische Betrachtungsweise fordert, daß Eigenschaften von Atomgruppen, die in möglichst einfach gebauten Molekülen festgestellt werden, auch in komplizierter gebauten Substanzen zum Ausdruck kommen. Will man sich nun einen Einblick in den Anregungsmechanismus der C=O-Gruppe verschaffen, so geht man zweckmäßig vom einfachsten Keton, dem Aceton, aus. Hier wird sowohl bei chemischen als auch bei



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.

optischen Eigenschaften die C=O-Gruppe maßgebend sein. Im Bereich von 2000 Å und höher kann keine Anregung der CH₃-Gruppen existieren; wenn ein solcher Anregungszustand überhaupt nachweisbar ist, so muß er im fernen Ultraviolett liegen (Fehlen von Doppelbindungen und einsamen Elektronenpaaren). Die Absorptionsmaxima bei 2790 Å ($\log \epsilon = 1,12$) und 1870 Å ($\log \epsilon = 2,95$) sind also der C=O-Anregung zuzuordnen [s. Abb. 1, Spektrum (1)]. Die erste, im Rot liegende Anregung (mit CO I bezeichnet) stellt also die tiefste Anregungsenergie der C=O-Gruppe dar; die zweite (mit CO II bezeichnet) das

Das Ausbleiben der CO-I-Anregung bei der Essigsäure und der geringe Extinktionskoeffizient dieser Anregung beim Aceton lassen folgenden Schluß zu: Der CO-I-Übergang ist an und für sich ein verbotener Übergang, dessen Verbot durch bestimmte Konstellationen im Molekül mehr oder weniger durchbrochen wird. Der Wert von ϵ ist also ein unmittelbares Maß für die Aufhebung dieses Verbotes. Der stets größere Extinktionskoeffizient ϵ beim CO-II-Übergang weist darauf hin, daß diese Anregung, wenn sie überhaupt einem Verbot unterliegt, sicher wesentlich weniger verboten ist als der CO-I-Übergang.

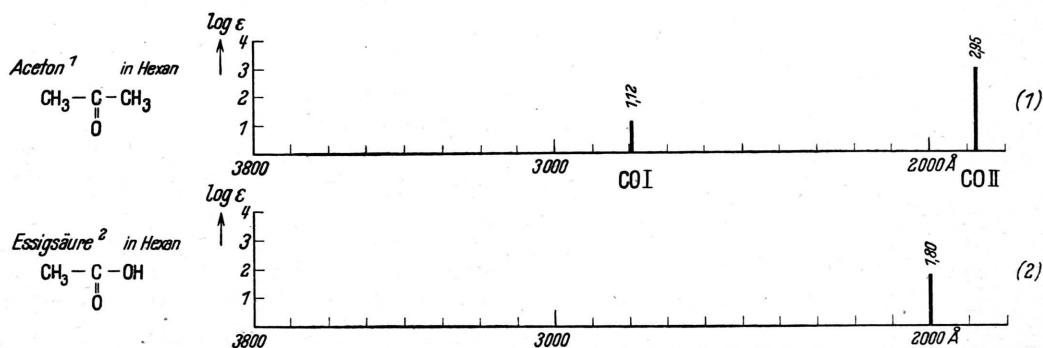


Abb. 1. Absorptionsspektren von Aceton (1) und Essigsäure (2) in Hexan, dargestellt durch die Lage der Maxima im Gebiet von 4000—1800 Å (Abszisse); als Ordinate ist der $\log \epsilon$ des Extinktionskoeffizienten aufgetragen.

nächsthöhere Niveau. Aus dem Vergleich der beiden Extinktionskoeffizienten ergibt sich nun, daß das zweite Anregungsniveau einen um fast zwei Zehnerpotenzen größeren Absorptionskoeffizienten hat als das erste Niveau, d. h. die Übergangswahrscheinlichkeit ist bei CO II erheblich größer.

Betrachtet man nun die Essigsäure [s. Abb. 1, Spektrum (2)], so stellt man zunächst fest, daß ein dem Aceton analoges CO-I-Spektrum nicht vorhanden ist. Eine oft gegebene Darstellung, daß die Absorption der Essigsäure bei 2000 Å ($\log \epsilon = 1,8$) der CO-I-Anregung entsprechen könnte, kann, wie weiter unten im Zusammenhang mit den Abb. 3 u. 4 diskutiert wird, nicht zutreffen. Vermutlich entspricht diese Anregung der Essigsäure bei 2000 Å der CO-II-Anregung; diese Zuordnung ist jedoch nicht eindeutig, weil in diesem Spektralbereich in Analogie zum Phenol auch eine OH-Anregung zu erwarten ist³.

Monoderivate des Benzols mit Substituenten ohne Doppelbindungen

Eine ähnliche Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit wie bei Stoffen, welche eine C=O-Gruppe enthalten, läßt sich auch beim Benzol und seinen Derivaten feststellen. Bei dem Bandensystem des reinen Benzols im Gebiet von 2800 bis 2200 Å handelt es sich um die geringste Anregungsenergie, die auch einem verbotenen Übergang entspricht, der jedoch durch unsymmetrische Schwingungen des Benzolringes⁴ eine gewisse Übergangswahrscheinlichkeit ($\log \epsilon = 2,0—2,3$) erhalten hat [s. Abb. 2, Spektrum (1)]. Diese Übergangswahrscheinlichkeit wird nun weiter erhöht,

³ Die Zuordnung der Spektren von 2300 Å an abwärts kann bei der Anwesenheit von zwei oder mehreren anregungsfähigen Atomgruppen zunächst nicht eindeutig durchgeführt werden, weil auch noch die höheren Anregungsniveaus jeder einzelnen Gruppe berücksichtigt werden müssen. Aus diesem Grunde werden in der vorliegenden Arbeit nur die Bandensysteme mit $\lambda > 2300$ Å gedeutet.

⁴ H. Sponer, G. Nordheim, A. L. Sklar u. E. Teller, J. chem. Physics 7, 207 [1939].

¹ H. Ley u. B. Arends, Z. physik. Chem., Abt. B, 12, 132 [1931].

² H. Ley u. B. Arends, Z. physik. Chem., Abt. B, 17, 177 [1932].

wenn man zu den Monoderivaten des Benzols übergeht. Dabei nimmt der Wert von ϵ bis zum Faktor 10 gegenüber dem reinen Benzol zu. Parallel mit der Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit geht eine Verschiebung der Ringanregung nach kleineren Anregungsenergien

eines Substituenten die Unsymmetrie des Gesamtmoleküls verstärkt wird, was eine größere Übergangswahrscheinlichkeit der ersten Anregung der 6π -Elektronen zur Folge hat.

In Abb. 2 sind die Substituenten CH_3 , OCH_3 , OH und NH_2 angegeben. Diese Auswahl ist auf

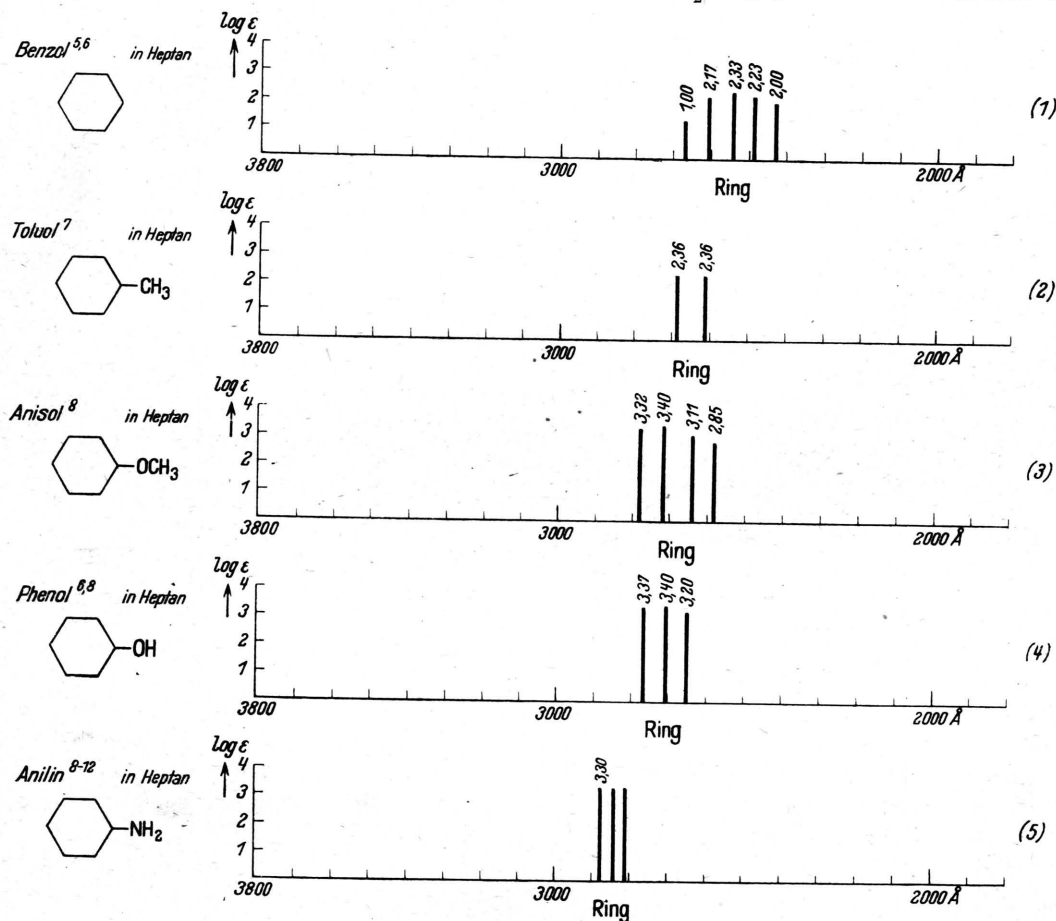


Abb. 2. Absorptionsspektren von Benzol (1), Toluol (2), Anisol (3), Phenol (4) und Anilin (5) in Heptan. dargestellt durch die Lage der Maxima im Gebiet von 4000–2300 Å (Abszisse); als Ordinate ist der $\log \epsilon$ des Extinktionskoeffizienten aufgetragen.

(nach Rot) vor sich. Diesen Befund kann man ablesen aus den Spektren (1) bis (5) der Abb. 2. Das ist so zu verstehen, daß durch die Einführung

Grund der späteren Diskussion der Diderivate (s. Abb. 3 u. 4) erfolgt; es sind durchweg Substituenten, deren Ladungsschwerpunkt gegenüber dem Benzolring positiv ist. Eine Erweiterung auf

⁵ K. Lauer u. R. Oda, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 851 [1936]; M. Pestemer u. B. Litschauer, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb, **143**, 604 [1934]; Mh. Chem. **65**, 252 [1934]; C.-L. Harberts, P.-M. Heertjes, L.-J.-N. van der Hulst u. H.-J. Watermann, Bull. Soc. chim. Belgique **3**, 643 [1936].

⁶ K.-L. Wolf u. O. Strasser, Z. physik. Chem., Abt. B, **21**, 389 [1933].

⁷ H. Mohler, Lösungsspektren. Gustav Fischer, Jena 1937. S. 27.

⁸ K.-L. Wolf u. W. Herold, Z. physik. Chem., Abt. B, **13**, 201 [1931].

⁹ L. Dede u. A. Rosenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 147 [1934].

¹⁰ R.-A. Morton u. A. McGookin, J. chem. Soc. [London] **1934**, 901.

¹¹ A. Wohl, Thèse Paris, 1933.

¹² M. E. P. Rumpf u. P. Rumpf, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **202**, 1063 [1936].

andere Substituenten soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Übergangsverbote bei der Anregung der CO-Gruppe und des Benzolringes

Es ist zunächst merkwürdig, daß sowohl bei Stoffen, die eine C=O-Gruppe enthalten, wie auch beim Benzolring mit seinen C=C-Doppelbindungen, festgestellt wird, daß die niedrigste Anregung zu verbotenen Übergängen gehört. Der Grund hierfür scheint in dem Anregungsmechanismus der C- bzw. O-Atome selbst zu liegen. Bei beiden Atomarten (als drittes Atom gehört noch das N hinzu) sind die niedrigsten Anregungszustände metastabil und liegen in einem kleinen Energiebereich von 1–4 eV. Diese Eigenschaft der Atome kommt nun offensichtlich auch dann noch zum Ausdruck, wenn die Atome zu Atomgruppen mit Doppelbindungen zusammentreten: z. B. C=O und N=O. Es wird sich zeigen, daß gerade diese Tatsache des Übergangsverbotes und seiner sukzessiven Aufhebung einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Moleküle ermöglicht.

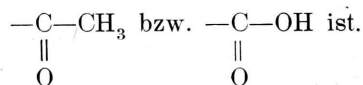
Diderivate mit Substituenten ohne Doppelbindungen

In Abb. 2 wurde gezeigt, daß die Ringanregung des Toluols [Spektrum (2)] und des Anilins [Spektrum (5)], beide gegenüber reinem Benzol, nach Rot verschoben ist. Geht man nunmehr zu einem Diderivat über, das beide Substituenten (CH₃ und NH₂) enthält — Toluidin [Abb. 3, Spektrum (4)] —, so stellt man fest, daß die Ringanregung gegenüber Benzol hier ebenfalls nach kleineren Anregungsenergien zu gerückt ist. Diese Erscheinung ist von Wolf und Herold⁸ sowie von Conrad-Billroth¹³ bereits eingehend diskutiert worden. Es wurde dort gezeigt, daß man die Verschiebung von Diderivaten durch vektorielle Addition der Wirkung der Einzelsubstituenten deuten und zufriedenstellend erfassen kann. Für den vorliegenden Fall des Toluidins sowie für analoge Diderivate des Benzols ohne Doppelbindungen im Substituenten interessiert die Tatsache, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für die drei möglichen Isomere (*o*-, *m*- und

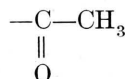
p-Stellung) praktisch die gleiche ist. Die zweite wesentliche Feststellung ist, daß die Maxima der Absorption, von Rot beginnend, in der Reihenfolge *p*-, *m*-, *o*-Toluidin liegen. Auf diese Befunde ist hier deswegen hingewiesen, weil Diderivate, die eine Doppelbindung in einem Substituenten enthalten, andere Erscheinungen aufweisen.

Diderivate, deren einer Substituent die CO-Gruppe in Konjugation zum Benzolring enthält

Die bisherigen Betrachtungen sind als notwendige Grundlagen anzusehen, um zu einem Verständnis des spektroskopischen Verhaltens derjenigen Substanzen zu kommen, deren einer Substituent



Der einfachste Repräsentant der Substanzen, die



als Substituenten enthalten, ist das Acetophenon [s. Abb. 3, Spektrum (1)]. Bei Lösung dieser Substanz in Wasser¹⁴, Äthylalkohol¹⁵ oder Hexan¹⁶ sowie bei Absorptionsmessungen in der Gasphase (eigene Messungen) treten im Gebiet zwischen 4000 und 2000 Å drei Absorptionsspektren auf. In Abb. 3, Spektrum (1), sind außer den Daten in Hexan-Lösung (punktiert gezeichnet) auch die Messungen in Äther eingetragen (ausgezogen gezeichnet). Bei diesem sind nur zwei Maxima angegeben, weil auf Grund der Versuchsbedingungen das dritte, schwächste Maximum nicht beobachtet werden konnte. [Die Ergebnisse in Äther sind deswegen eingetragen worden, weil sie zum Vergleich mit Spektrum (2) und (3) der Abb. 3 notwendig sind.] Was die Zuordnung der drei Bandensysteme betrifft, so kommt nur Ringanregung und Anregung der CO-Gruppe in Frage. Das mittlere Absorptionsspektrum, dessen Maximum bei 2840 Å (Hexan) bzw. bei 2750 Å (Äther)

¹⁵ J. Meisenheimer u. O. Dörner, Liebigs Ann. Chem. **502**, 156 [1933]; R.-A. Morton, A. Hassan u. T.-C. Caloway, J. chem. Soc. [London] **1934**, 883; A. Russel, I. Todd u. C. L. Wilson, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1940.

¹⁶ H. Mohler u. J. Polya, Helv. chim. Acta **19**, 1222 [1936]; W. Herold, Z. physik. Chemie, Abt. B. **18**, 265 [1932].

¹³ H. Conrad-Billroth, Z. physik. Chem., Abt. B, **23**, 315 [1933].

¹⁴ L.-A. Flexser, L.-P. Hammett u. A. Dingwall, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2103 [1935].

liegt, ist auf Grund der Schwingungsanalyse bei Absorption in der Gasphase¹⁹ eindeutig der Anregung des Benzolringes zuzuordnen. Ferner ist nach der gleichen Arbeit das Spektrum bei 2400 Å einer C=O-Anregung zuzuschreiben. Im Hinblick auf die Befunde am Aceton [Abb. 1, Spektrum (1)] wird man dieses Bandensystem als CO-II-Spektrum deuten, während das dritte, langwelligste Maximum mit dem kleinsten Extinktionskoeffizienten der niedrigsten C=O-Anregung entspricht (CO I).

Bei den Spektren (2) und (3) der Abb. 3 tritt als zweiter Substituent NH₂ bzw. OH in *o*-, *m*- bzw. *p*-Stellung hinzu. Zur Orientierung bei der Betrachtung der Spektren sei bemerkt, daß auf einer Skala alle drei Isomeren eingetragen sind. Befindet sich der zweite Substituent in *o*-Stellung, so sind die Maxima durch ausgezogene Striche dargestellt, in *m*-Stellung durch gestrichelte und in *p*-Stellung durch gewellte. Im Spektrum (2) fehlt im Gebiet von 2400 Å die Angabe des Absorptionsmaximums, das der *m*-Stellung entspricht, da dort der Meßbereich endet¹⁸.

Betrachtet man zunächst nur die *o*- und *m*-Stellung des zweiten Substituenten, so ergeben sich folgende Befunde an Abb. 3:

Befund 1: Der Extinktionskoeffizient der CO-I-Anregung erhöht sich bei Einführung der NH₂- bzw. OH-Gruppe in *o*- und *m*-Stellung um etwa zwei Zehnerpotenzen.

Erklärung (charakterisiert durch Stichworte, die weiter unten erläutert werden): *Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit durch „S-Effekt“*.

Befund 2: Der Wert von log ε ist bei der *o*-Stellung stets größer als bei der entsprechenden *m*-Stellung.

Erklärung: „S-Effekt“.

Befund 3: Die Spektren der *o*- und *m*-Stellung bei NH₂ als zweitem Substituenten sind gegen die entsprechenden Maxima der OH-Substitution [Spektrum (3)] nach Rot verschoben.

Erklärung: *Gleichsinnige Verschiebung der C=O-Anregung wie bei der Ringanregung von Monoderivaten*.

Befund 4: Bei der CO-Anregung ist die Lage der Maxima zueinander in *o*- und *m*-Stellung die gleiche wie bei der Ringanregung. Sie ergibt die umgekehrte Reihenfolge, wie sie beim Toluidin [Abb. 3, Spektrum (4)] bei der Ringanregung gefunden wurde.

Erklärung: *H-Brücke in o-Stellung*.

Befund 5: Die Ringanregung in Spektrum (2) und (3) verschiebt sich gegen die analoge des Acetophenons [Spektrum (1)] nach Violett.

Erklärung: *Beeinflussung des Ringes durch „S-Effekt“*.

¹⁸ M. Pestemer, T. Langer u. F. Manchen, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb, **145**, 546 [1936]; Mh. Chem. **68**, 326 [1936].

¹⁹ S. Kato u. F. Someno, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **34**, 912 [1938].

Befund 6: Auch bei der Ringanregung tritt hier eine Erhöhung von ε um eine Zehnerpotenz auf.

Erklärung: *Übliche Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit durch Einführung eines zweiten Substituenten am Ring*.

Für die *p*-Stellung des zweiten Substituenten ergibt sich:

Befund 7: Bei Absorption in Lösung tritt nur eine Anregung auf. Dieses Spektrum liegt beim OH-Substituenten [Abb. 3, Spektrum (3)] relativ nahe der Ringanregung der beiden anderen Isomeren, während es bei der NH₂-Substitution [Abb. 3, Spektrum (2)] von der Ringanregung der *o*- und *m*-Stellung weiter nach Rot zu verlagert erscheint.

Erklärung: *Doppelmolekülbildung in Lösungen*.

Befund 8: Der in 7. nahegelegte Vergleich dieser Absorption mit der Ringanregung der *o*- und *m*-Stellung zeigt, daß in Lösungen das ε des *p*-ständigen Diderivates um ein Mehrfaches größer ist als der Extinktionskoeffizient der Maxima bei *o*- und *m*-Stellung [Angabe des ε s. Abb. 3, Spektrum (2) und (3)].

Erklärung: *Doppelmolekülbildung in Lösungen*.

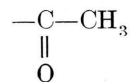
Befund 9: Die bei Oxyacetophenon [Abb. 3, Spektrum (3)] durchgeführte Absorption in der Gasphase (horizontal schraffiert) zeigt zwei getrennte Absorptionsgebiete, von denen das stärkere, das kurzwelligere, sich in der Lage den Ringanregungen der *o*- und *m*-Stellung in Lösungen anpaßt. Das zweite, wesentlich schwächere, entspricht der CO-I-Anregung.

Erklärung: *Einzelmoleküle im Gasraum*.

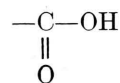
Befund 10: Das Fehlen der CO-I-Anregung des *p*-ständigen Diderivates bei Absorption in Lösungen bedeutet, daß diese CO-I-Anregung sicher nicht die anomal hohe Intensität besitzt, die bei den entsprechenden Spektren der *o*- und *m*-Stellung gefunden wurde. Bei einem bedeutend kleineren Wert von ε besteht die Möglichkeit, daß sich eine solche Absorption der Beobachtung entzieht, wenn nicht spezifische Versuchsbedingungen dafür gewählt werden, zumal die breite Absorptionskurve des starken Maximums einen Nachweis erschwert.

Erklärung: „S-Effekt“.

Die an den Diderivaten mit der Acetylgruppe



abgelesenen Befunde erhalten nun eine Bestätigung und sinngemäße Erweiterung durch die Gruppe von Stoffen, bei denen die Acetyl- durch die Carboxylgruppe



ersetzt ist (Abb. 4), und als zweiter Substituent die CH₃-Gruppe [Toluylsäure, Spektrum (4)], die

OCH₃-Gruppe [Methoxybenzoesäure, Spektrum (3)], die OH-Gruppe [Oxybenzoesäure, Spektrum (2)] oder die NH₂-Gruppe [Aminobenzoesäure, Spektrum (1)] tritt. Die Grundsubstanz dieser Reihe ist die Benzoesäure (Spektrum 5).

In bezug auf die Vergleichsmöglichkeit der Spektren (1) bis (5) der Abb. 4 untereinander sowie der

die Verschiedenheit der Lösungsmittel eliminieren.

Der Vergleich der Abb. 3 und 4 ergibt:

Befund 11: Ein Vergleich der Spektren (1) und (2) der Abb. 4 mit den entspr. Spektren (2) und (3) der Abb. 3 zeigt, daß bei Einführung von NH₂ bzw. OH als zweitem Substituenten auch bei Derivaten der Benzoesäure die Befunde 1—8 und 10 vollkommen übereinstimmen.

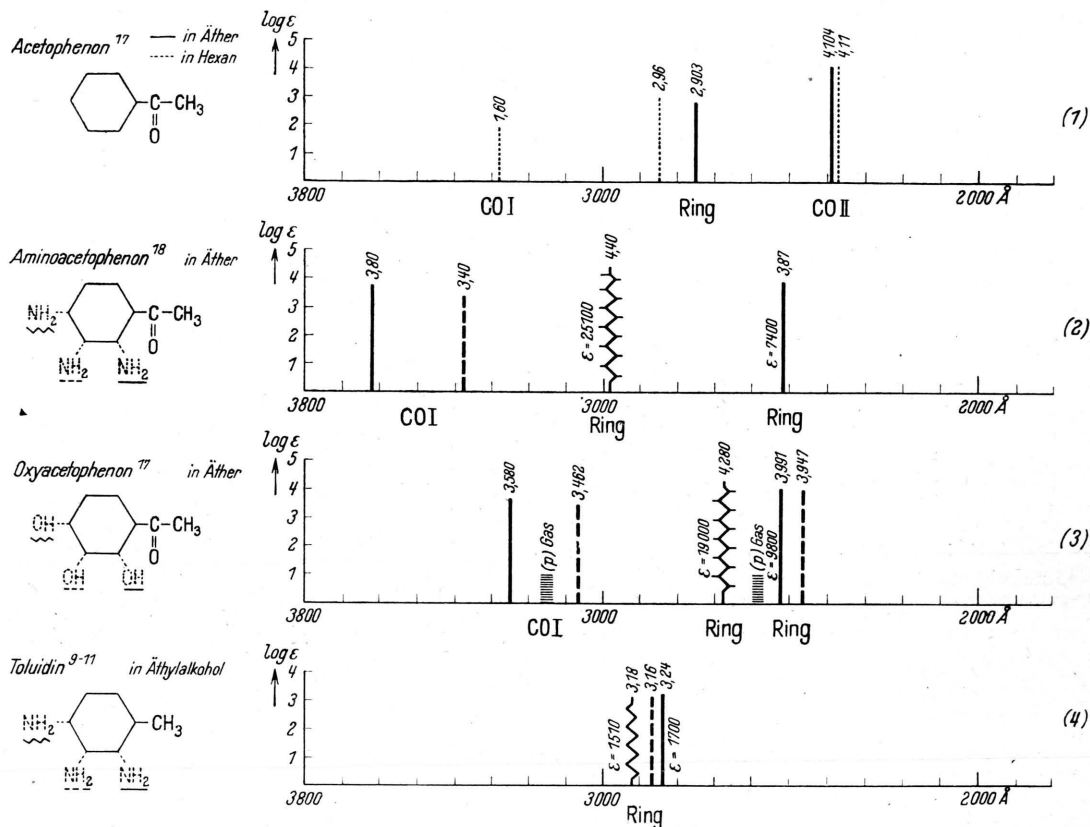


Abb. 3. Absorptionsspektren von Acetophenon (1), Aminoacetophenon (2), Oxyacetophenon (3) und Toluidin (4), dargestellt durch die Lage der Maxima im Gebiet von 4000—2300 Å (Abszisse); als Ordinate ist der log ϵ des Extinktionskoeffizienten aufgetragen.

Spektren der Abb. 3 mit denen der Abb. 4 sei zunächst bemerkt, daß die Beobachtungen nicht in allen Fällen im gleichen Lösungsmittel erfolgten, da leider nicht das entsprechende Beobachtungsmaterial zur Verfügung stand. Innerhalb einer Isomerenreihe liegt aber stets das gleiche Lösungsmittel vor. Äther wurde zur Lösung verwendet in den Spektren (1), (2) und (3) der Abb. 3 sowie im Spektrum (2) und (3) der Abb. 4. Bei den anderen Spektren handelt es sich um alkoholische Lösungen. Hierbei ist wohl im allgemeinen mit einer Verschiebung der Maxima zu rechnen, aber das Wesentliche des Bildes, wie es der folgenden Diskussion zugrunde liegt, wird sicher nicht beeinflusst. Nimmt man die Absorption in der Gasphase zum Vergleich hinzu, so kann man die Differenzierung durch

Erklärung: „S-Effekt“, H-Brücke in o-Stellung, Doppelmolekülbildung in Lösungen.

Befund 12: Bei der *p*-Aminobenzoesäure [Abb. 4, Spektrum (1)] wurde der dem Befund 9 entsprechende Versuch (Absorption in Gasphase) durchgeführt. Es wird auch hier festgestellt, daß in der Gasphase ein Spektrum nach Violett verschoben auftritt, das sich der Ringanregung von *o*- und *m*-Stellung anschließt. Außerdem zeigt ein weiterer Versuch, daß die Lage der Ringanregung bei *o*- und *m*-Aminobenzoesäure in der Gasphase und in alkoholischer Lösung praktisch übereinstimmt. Hingegen konnte die CO-I-Anregung bei der *p*-Aminobenzoesäure in der Gasphase nicht nachgewiesen werden.

Erklärung: Einzelmoleküle in Gasphase und analoges Verhalten der CO-I-Anregung wie bei Essigsäure (Abb. 1).

¹⁷ H. Dannenberg, Unveröff. Messungen.

Befund 13: Vergleich der Spektren (2) und (3) der Abb. 4 (Übergang von OH zu OCH₃ als zweitem Substituenten) ergibt, daß sich die Folge: *o*—*m* beim OH-Substituenten in *m*—*o* beim OCH₃-Substituenten verwandelt. Gleiche Reihenfolge wie bei Ringanregung vom Tolidin [Abb. 3, Spektrum (4)].

Erklärung: „S-Effekt“, Doppelmolekülbildung in Lösungen, keine H-Brücke in *o*-Stellung.

Befund 14: Der Grundkörper der Reihe von Abb. 4, die Benzoesäure [Spektrum (5)], zeigt nur die Ringanregung, die sich durch Schwingungsanalyse bei Absorption in der Gasphase eindeutig zuordnen läßt.

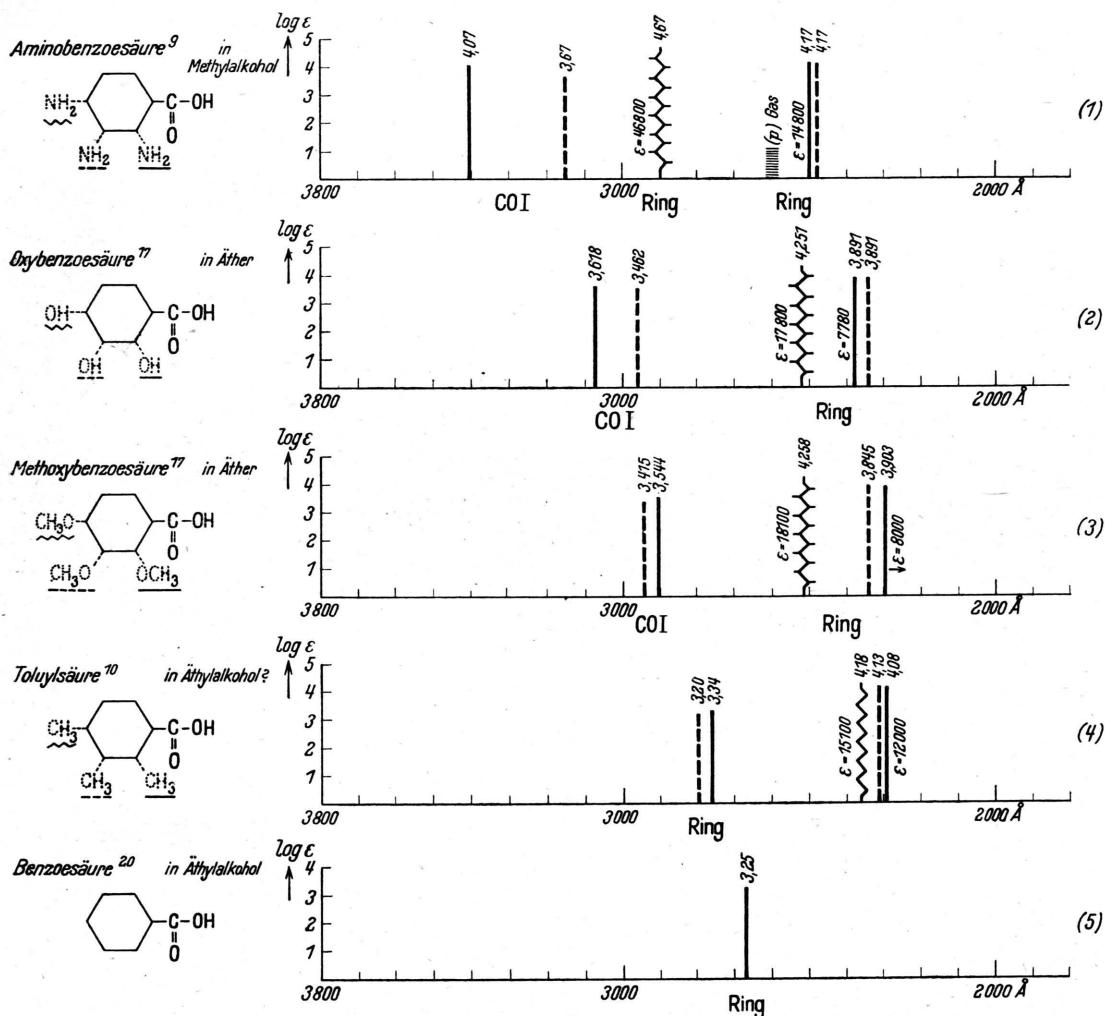


Abb. 4. Absorptionsspektren von Aminobenzoesäure (1), Oxybenzoesäure (2), Methoxybenzoesäure (3), Toluylsäure (4) und Benzoesäure (5), dargestellt durch die Lage der Maxima im Gebiet von 4000—2300 Å (Abszisse); als Ordinate ist der log ϵ des Extinktionskoeffizienten aufgetragen.

Die Umkehrung der *o*-*m*-Folge kommt dadurch zustande, daß, wie der Vergleich der Spektren (2) und (3) zeigt, die Lage des Maximums der *m*-Derivate praktisch unverändert bleibt, während die Lage des *o*-Derivates bei der OH-Substitution nach Rot verschoben ist.

Das übrige Verhalten ist bei beiden Substanzen das gleiche.

²⁰ P. Ramart-Lucas, Bull. Soc. chim. Belgique **51**, 1 [1932]; P. Ramart-Lucas u. M. J. Hoch, Ann. Chim. (10) **17**, 207 [1932].

In einer früheren Arbeit²¹ wurde bei Absorption in äthylalkoholischer Lösung eine sehr schwache An-

²¹ Die in einer früheren Arbeit (H. Schüler u. A. Woeldike, Z. Naturforsch. **2a**, 657 [1947]) angegebene sehr schwache Absorption der *p*-Aminobenzoesäure in äthylalkoholischer Lösung im Gebiet von 3950—3600 Å ist in der Gasabsorption nicht beobachtet worden. Es besteht die Möglichkeit, daß diese Absorption analog dem neuen Befunde an der Benzoesäure auch hier nicht dem Molekül selbst, sondern der CO-I-Anregung eines Umsetzungsproduktes mit dem Lösungsmittel zuzuordnen ist. Diese Frage ist noch zu klären.

regung mit roter Grenze bei 3250 Å angegeben. Neuere Versuche mit einer Substanz, die durch Umkristallisieren und Sublimation gewonnen worden war, ergaben nun eine weitere Schwächung dieses Spektrums, das also nicht der reinen Benzoesäure zuzuschreiben ist. Die Intensität dieses Spektrums nahm bei derselben Substanz zu, wenn diese einige Tage gelagert wurde. — Die Benzoesäure verhält sich also bezüglich der CO-I-Anregung analog der Essigsäure in Abb. 1, Spektrum (2) (Ausbleiben der CO-I-Anregung).

Ebenso entspricht das Verhalten des Acetophenons [Abb. 3, Spektrum (1)] dem des Acetons [Abb. 1, Spektrum (1)] (schwache CO-I-Anregung).

Erklärung: *Verbot der CO-I-Anregung, analog der Essigsäure.*

Befund 15: Bei der Toluylsäure [Abb. 4, Spektrum (4)] sind zunächst die Angaben aus einer Arbeit von Morton und McGookin¹⁰ eingetragen. Eigene Messungen der *p*-Toluylsäure in der Gasphase ergaben, daß im Gebiet von 2800 Å (in Abb. 4 *nicht* eingetragen) eine Absorption mit Banden existiert, die der in Abb. 4 eingetragenen des *o*- bzw. *m*-Derivates entspricht. Der Vergleich der Absorption in der Gasphase (Banden) mit dem entsprechenden Bandenspektrum der Benzoesäure [Abb. 4, Spektrum (5)] beweist, daß diese Anregung bei der Toluylsäure dem Benzolring zuzuordnen ist. CH₃ verhält sich also nicht — wie es nach der Zeichnung zunächst scheint — analog den Substituenten NH₂, OH und OCH₃, sondern wie das H-Atom am Ring.

Erklärung: *Verhalten analog der Benzoesäure; kein „S-Effekt“, also auch keine Violettverschiebung der Ringanregung.*

Diskussion

Die charakteristischen Befunde der beiden untersuchten Reihen (Abb. 3 und 4) sind oben in 15 Punkten festgelegt. Es erhebt sich nun die Frage, was für Mechanismen man im Molekül annehmen muß, um die gewonnenen Resultate zu erklären.

a) „S-Effekt“. Die Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit der CO-I-Anregung (Punkt 1) bei der Einführung von NH₂, OCH₃ und OH als zweitem Substituenten in *o*- und *m*-Stellung zeigt, daß das Übergangsverbot der CO-I-Anregung stark durchbrochen wird. Voraussetzung für einen solchen Effekt ist also, daß die C=O-Bindung in Konjugation steht mit den C=C-Bindungen des Ringes und daß in *o*- bzw. *m*-Stellung einer von den drei genannten Substituenten vorhanden ist. Bei Anwesenheit einer CH₃-Gruppe oder eines H-Atoms in diesen Stellungen ist der Effekt nicht vorhanden (Acetophenon, Benzoesäure, Toluylsäure).

Bei dem Auftreten des Effektes in *o*-Stellung

könnte zunächst an einen äußeren Schluß der beiden Substituenten durch eine *H-Brücke* gedacht werden. Dieses Argument entfällt jedoch bei der *m*-Stellung aus sterischen Gründen. Außerdem kann man bei der Methoxybenzoesäure [Abb. 4, Spektrum (3)] mit keiner H-Brückenbildung zwischen OCH₃- und C=O-Gruppe rechnen. Es muß sich also um eine *innere Wechselwirkung* der beiden Substituenten handeln, bei der die Einschaltung der Glieder des Benzolringes notwendig ist. Dieser Effekt, der die Durchbrechung des Übergangsverbotes der CO-I-Anregung verursacht, sei in dieser Arbeit kurz als „S-Effekt“ bezeichnet.

Weitere Eigenschaften des „S-Effektes“ ergeben sich nun aus der Verschiebung der Ringanregung nach Violett (Punkt 5). Bei allen Monoderivaten zeigt sich ohne Ausnahme eine Rotverschiebung der Ringabsorption gegenüber dem unsubstituierten Benzol. Das gleiche Verhalten zeigen auch die Diderivate mit Substituenten ohne Doppelbindungen. Die Tatsache, daß bei Diderivaten mit Doppelbindungen enthaltenden Substituenten eine Violettverschiebung der Ringanregung beobachtet wird, obwohl jeder einzelne der Substituenten für sich eine Rotverschiebung ergibt, kann nur auf eine Wechselwirkung der beiden Substituenten zurückgeführt werden. Da nun die Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit bei CO I auf einer Wechselwirkung der beiden Substituenten beruht, bei der auch Glieder des Ringes beteiligt sind, so liegt der Schluß nahe, daß auch die Beeinflussung des Ringes dem „S-Effekt“ zuzuschreiben ist. Durch die spezifische Wechselwirkung der beiden Substituenten mit Einschaltung von Teilen des Ringes ist offensichtlich eine Störung der Eigenfunktion des Ringes bedingt.

Ferner zeigt die Absorption in der Gasphase bei den Stoffen, bei denen sie durchgeführt werden konnte [Abb. 3, Spektrum (3), und Abb. 4, Spektrum (1)], das einheitliche Verhalten der *o*-, *m*- und *p*-Derivate in bezug auf die Violettverschiebung des Ringes. Dies bedeutet, daß sich der „S-Effekt“ auch auf die *p*-Stellung beziehen muß. Demnach muß man erwarten, daß sich der „S-Effekt“ ebenfalls bei der CO-I-Anregung der *p*-Derivate auswirkt. Die vorliegenden Beobachtungen zeigen aber, daß die Steigerung der Übergangswahrscheinlichkeit der CO-I-Anregung bei den *p*-Derivaten *nicht* mehr vorhanden ist; vielmehr benehmen sich diese Derivate in bezug auf die CO-I-An-

regung wie die Grundstoffe der entsprechenden Reihe, d. h. die Verbindungen mit der Acetylgruppe analog Acetophenon [Abb. 3, Spektrum (1)], die mit der Carboxylgruppe analog der Benzoesäure [Abb. 4, Spektrum (5)]. Bei den Diderivaten, die die Carboxylgruppe enthalten (Abb. 4), weist die *p*-Stellung keine CO-I-Absorption auf. Ein besonderer Versuch mit der *p*-Aminobenzoesäure [Abb. 4, Spektrum (1)] in der Gasphase hat keine Absorption der CO-I-Anregung ergeben²¹.

Bei der Reihe des Acetophenons (Abb. 3) muß man demnach mit einer schwachen CO-I-Anregung rechnen ($\log \epsilon$ in der Größe von 1,6). Beim *p*-Oxyacetophenon [Abb. 3, Spektrum (3)] konnte in der Gasphase die erwartete schwache Absorption auch nachgewiesen werden. Sie scheint auch in den Kurven von D a n n e n b e r g¹⁷ bei Absorption in Äther angedeutet zu sein. Bei *p*-Aminoacetophenon [Abb. 3, Spektrum (2)] konnte, da kein Präparat zur Verfügung stand, bisher keine Gasabsorption gemacht werden. Bei dem Befund der Absorption in Lösung dieser Substanz muß berücksichtigt werden, daß die breite Absorptionskurve des starken Maximums des *p*-Derivates leicht eine um den Faktor 1000 schwächere Absorption an ihrem roten Flügel überdecken kann. Jedenfalls sollte hier eine schwache Absorption vorhanden sein.

Die Erscheinungen des „S-Effektes“ müssen nach dem bisher Gesagten folgendermaßen beschrieben werden:

1. Die Violettverschiebung der Ringabsorption ist in *o*-, *m*- und *p*-Stellung nachzuweisen.

2. Die Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit der CO-I-Anregung ist bei *o*- und *m*-Stellung vorhanden, und zwar tritt sie bei den *o*-Derivaten stets etwas stärker in Erscheinung als bei den *m*-Derivaten (Punkt 2). In der *p*-Stellung ist diese Erhöhung vollständig verschwunden, und die ursprünglichen Eigenschaften der Acetyl- bzw. Carboxylgruppe treten wieder auf. Der „S-Effekt“ der *p*-Stellung bezüglich der CO-I-Anregung wird durch die Eigenwirkung von $-\text{COCH}_3$ bzw. $-\text{COOH}$ vollkommen aufgehoben.

b) *H-Brücke*. In den Punkten 4 und 13 ist darauf hingewiesen worden, daß zunächst bei der CO-I-Anregung die Lage der Maxima der *o*- und *m*-Derivate zueinander sich ändern kann. Man versteht diese Verschiedenheit dadurch, daß man auf die bekannte Erscheinung der H-Brückenbildung zurückgreift. Es zeigt sich nun auch, daß gerade

dort, wo H-Brückenbildung möglich ist, nämlich bei Anwesenheit der C=O-Gruppe als dem einen und der NH_2 - bzw. OH-Gruppe als dem zweiten Substituenten, in beiden Beobachtungsreihen das Maximum des *o*-Derivates gegen dasjenige des *m*-Derivates nach Rot verlagert ist. Befindet sich dagegen die OCH_3 -Gruppe in *o*-Stellung zur C=O-Gruppe, so befindet sich das Maximum des *o*-Derivates auf der violetten Seite. Die etwa gleiche Lage der Maxima der *m*-Stellungen in den Spektren (2) und (3) der Abb. 4 läßt, wie bereits erwähnt, erkennen, daß die scheinbare Umkehrung durch die Verlagerung der Maxima der *o*-Derivate bedingt ist. Es liegt hier eine Erscheinung vor, wie sie bereits früher bei der H-Brückenbildung zwischen Chinon und Phenol beobachtet worden ist²². Dort zeigt sich am Chinonspektrum, daß die H-Brücke eine Verlagerung des Intensitätsmaximums nach Rot bedingt. Die Ursache der Verlagerung ist in der Behinderung der Schwingungen bei Bildung der H-Brücke und damit in der Verstärkung der (O—O) Bande zu sehen. Danach ist also der Wechsel der Lage *o*—*m* zurückzuführen auf eine H-Brückenbildung, wenn NH_2 bzw. OH sich in *o*-Stellung befinden. Es besteht also eine Möglichkeit, die H-Brückenbildung spektroskopisch nachzuweisen, indem man die Lage der Maxima der *o*- und *m*-Derivate miteinander vergleicht. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch bei der Ringanregung der entsprechenden Derivate.

c) *Doppelmolekülbildung in Lösungen*. Es bleibt nun noch das Verhalten der *p*-Derivate der beiden Substanzreihen in Lösungen zu erörtern (s. Punkt 7 und 8). Während alle Befunde in der Gasphase sich den Erscheinungen der *o*- und *m*-Derivate anschließen, liegen die Verhältnisse in Lösungen offensichtlich anders. Auffallend ist zunächst die Tatsache, daß die ϵ -Werte bei Anwesenheit einer NH_2 -, OH- oder OCH_3 -Gruppe als zweitem Substituenten ein Mehrfaches der Extinktionskoeffizienten der Ringanregung der entsprechenden *o*- und *m*-Derivate betragen. Im Fall der *p*-Aminobenzoesäure wurde dieser Befund als Ringanregung bei Doppelmolekülbildung gedeutet²³.

Die Bezeichnung „Doppelmolekül“ ist zunächst im weitesten Sinn des Wortes aufzufassen. Es handelt

²² H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **43**, 520 [1942].

²³ H. Schüler u. A. Woeldike, Z. Naturforsch. **2a**, 657 [1947].

sich um eine Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Molekülen, die eine Rotverschiebung der Benzolringanregung gegen die entsprechenden *o*- und *m*-Derivate zur Folge hat. Bei einer Doppelmolekülbildung, die nur auf einer H-Brücke beruht, ist keine solch starke Beeinflussung der Benzolringanregung beobachtet worden (Befunde an Chinon-Phenol). Außerdem spricht die Doppelmolekülbildung im Falle der *p*-Methoxybenzoesäure [Abb. 4, Spektrum (3)] nicht für die Notwendigkeit einer H-Brücke, denn hier ist in *o*-Stellung keine H-Brücke nachzuweisen. Das Lösungsmittel als Ursache dieser Befunde anzusehen, scheint fraglich, weil eine Änderung des Lösungsmittels diese Erscheinung nicht prinzipiell ändert. Eine Präzisierung des Begriffes der Doppelmolekülbildung für das Verhalten der *p*-Derivate in Lösungen verlangt weiteres Beobachtungsmaterial.

Die Zuordnung zu einer Ringanregung eines Doppelmoleküls wird nun durch Spektren der Abb. 3 und 4 bestätigt. Danach ergibt sich folgendes Bild: Im Falle der *p*-Stellung der NH_2 -, OH- und OCH_3 -Gruppe zur CO-Gruppe bilden sich in Lösung Doppelmoleküle, während in der Gasphase auf Einzelmoleküle geschlossen wird. (In den Abbildungen ist die Doppelmolekülbildung an den gezackten Wellenlinien der *p*-Derivate erkennbar.) Der Befund an der *p*-Toluylsäure ($-\text{CH}_3$ in *p*-Stellung zu $-\text{COOH}$) zeigt dagegen kein Anzeichen einer solchen Doppelmolekülbildung. Hier passen sich Lage und Intensität des Maximums dem Verhalten der *o*- und *m*-Isomere an.

Der hohe Extinktionskoeffizient der Ringanregung der Doppelmoleküle und die auffallende Verschiebung des Maximums gegenüber dem der Gasabsorption nach Rot sind ein Hinweis auf eine starke Wechselwirkung der beteiligten Ringe.

In Arbeiten anderer Autoren wird diese Ringanregung der *p*-Derivate mit den CO-I-Anregungen der entsprechenden *o*- und *m*-Derivate zusammengefaßt. Diese Zusammenfassung besteht aber zu Unrecht, denn die Befunde der Emission zeigen eindeutig, daß das Spektrum der *p*-Stellung keine extrem hohe Intensität besitzt, sondern, im Gegenteil, im Vergleich zum *o*- und *m*-Derivat sogar be-

sonders schwach erscheint. Außerdem ist die Verschiebung des Maximums der *p*-Stellung in Lösung beim Übergang von der NH_2 - über die OH- zur OCH_3 -Gruppe als zweitem Substituenten ein weiteres Argument für die Zuordnung zur Ringanregung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die in den beiden Stoffreihen festgestellten Befunde durch das Wechselspiel von drei Effekten — „S-Effekt“, H-Brückenbildung in *o*-Stellung und Doppelmolekülbildung in Lösungen — gegeben sind. Die Emissionsspektroskopie ermöglicht den Einblick in diese Molekülmechanismen insofern, als nach der „Massenreihe“²⁴ bei Anwesenheit der C=O-Gruppe in Benzolderivaten wohl die CO-I-Anregung, aber nicht die Ringanregung in Emission zu beobachten ist. Dadurch ist die eindeutige Zuordnung der Absorptionsmaxima zur CO-I-Anregung ermöglicht und so die Entscheidung für den weiteren Deutungsverlauf gegeben.

Die plötzliche Änderung des Verhaltens beim Übergang von der *o*- und *m*- zur *p*-Stellung ist ein Effekt, der bei gewissen offenen Fragestellungen, z. B. der Fluoreszenz, mit herangezogen werden sollte. Der Molekülmechanismus der Diderivate, die eine C=O-Bindung in Konjugation zum Benzolring enthalten, wird durch die drei Effekte beherrscht, die sich bei den drei Isomeren verschiedenen auswirken. Man sollte daher erwarten, daß sich in Chemie und Biologie ebenfalls Differenzierungen der Isomere stärker bemerkbar machen, als es bei den Derivaten der Fall ist, bei denen diese Effekte nicht auftreten.

Hrn. H. Dannenberg vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie sei auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung seiner bisher noch nicht veröffentlichten Absorptionskurven, für die Unterstützung mit Präparaten und für wichtige Hinweise gedankt.

Der Verf. ist dem Tübinger Kolloquiumskreis der HHrn. Butenandt, Wittig, Kortüm und W. Hückel ebenfalls für Anregungen dankbar.

Frl. Dr. Reinebeck und Hr. Dr. Woeldike haben mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt.

²⁴ H. Schüler, Z. Naturforschg. **2a**, 556 [1947].