

UR- und UV-spektroskopische Untersuchungen einiger Azomethine

WALTHER KRAUSS und CLAUD G. J. WAGNER

Chemisches Laboratorium des Institutes für Tierphysiologie der Universität München

(Z. Naturforschg. 22 a, 746—754 [1967]; eingegangen am 14. Dezember 1966)

Die Lage und die integrale Intensität der UR-(C=N)-Valenzschwingung parasubstituierter Benzalaniline in verschiedenen Lösungsmitteln werden untersucht. Die verwendeten Lösungsmittel üben keinen signifikanten Einfluß auf beide Größen aus. Die HAMMETTSchen σ -Konstanten können Abschätzungen über Substituenteneffekte auf die Intensität und umgekehrt erlauben.

Bei Konjugation der (C=N)- zu einer (C=C)-Bindung tritt eine Bandenaufspaltung auf. Es wird versucht, dies durch eine symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung des Gerüsts zu interpretieren.

Die UV-Spektren der Azomethine und einiger Komplexe werden vermessen, wobei als Intensitätsmaß die Oszillatorenstärke dient. Auf Grund der UR- und UV-Messungen wird der Versuch unternommen, die Bandendaten durch ein System zu deuten, bei dem der Kettenstickstoff als Begrenzung angenommen wird. Zum Vergleich werden entsprechende Aldehyde herangezogen. Der Annahme eines starken Herausdrehens des Anilinringes aus der Gerüstebene können wir uns nicht ohne weiteres anschließen.

Über die Lage der UR-(C=N)-Valenzschwingung von Benzalanilin und parasubstituierten Benzalanilinen liegen in der Literatur einige Daten vor. So geben WITKOP, PATRICK und KISSMAN¹ für Benzalanilin 1631 cm⁻¹ und für p-Methoxybenzalanilin 1626 cm⁻¹ an. Im RAMAN-Spektrum wird für Ar-CH=N-Ar von KIRRMANN und LAURENT² 1637 cm⁻¹ gefunden. Für die integrale Intensität werden keine Werte gebracht. Diese zweite bandenbestimmende Größe erlaubt wegen ihres Zusammenhangs mit elektronischen Zuständen im Molekül oftmals zusätzlich zur Frequenzangabe Rückschlüsse auf reaktive Verhältnisse für den Grundzustand.

Hinsichtlich der UV-Absorption im Gebiet des $\pi_1-\pi_1^*$ -Überganges liegen für einige der Verbindungen Angaben vor³⁻⁷. Bei der Zuordnung wurde von ISMAILSKI und SMIRNOV⁸, BROCKLEHURST⁹ und SMITH¹⁰ beim Benzalanilin eine Herausdrehung des Anilinringes aus der Gesamtebene angenommen.

Die folgenden Untersuchungen befassen sich vor allem mit der Ermittlung der integralen Intensität der (C=N)-Valenzschwingung einiger Azomethine, außerdem diskutieren wir die UV-Absorption und die vorgenannte Annahme.

I. UR-Absorption

1. Parasubstituierte Benzalaniline

Die charakteristischen UR-Bandengrößen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Abb. 1 bis 7 zeigen die Bandenform in einem Lösungsmittel.

Die Lage der (C=N)-Banden in den von uns verwendeten Lösungsmitteln steigender Dielektrizitätskonstanten ändert sich fast nicht. Dies stimmt mit den symmetrischen Diphenylpolyenazinen überein¹¹. Die (C=N)-Valenzschwingung verhält sich insofern anders als die (C=O)-Schwingung. Sie gleicht mehr der (C=C)-Valenzschwingung. Im Gegensatz zu den Azinen ergibt sich aber keine signifikante Änderung der integralen Intensität mit den Lösungsmitteln. Der Bindungszustand der (C=N)-Gruppe läßt sich durch Mesomerie



beschreiben. Nach unseren Messungen verhält sich die (C=N)-Gruppe der parasubstituierten Benzalaniline bezüglich der integralen Intensität $[A \sim (\partial\mu/\partial q)^2]$,

¹ B. WITKOP, J. B. PATRICK u. H. M. KISSMAN, Chem. Ber. **9**—**10**, 949 [1952].

² A. KIRRMANN u. P. LAURENT, Bull. Soc. Chim. France **6**, 1657 [1939].

³ E. HERTEL u. M. SCHINZEL, Z. phys. Chem. B **48**, 289 [1941].

⁴ G. SMETS u. A. DELVAUX, Bull. Soc. Chim. Belg. **56**, 106 [1947].

⁵ L. N. FERGUSON u. G. E. K. BRANCH, Amer. Chem. Soc. **66**, 1467 [1944].

⁶ K. DIMROTH u. H. HAER, Diss. H. HAER, Marburg 1951, zit. in HOUBEN-WEYL, Meth. d. org. Chem., Verlag Thieme, Stuttgart 1955.

⁷ A. v. KISS u. G. AUER, Z. phys. Chem. A **189**, 344 [1941].

⁸ V. A. ISMAILSKI u. E. A. SMIRNOV, J. Gen. Chem. USSR **26**, 3389 [1956].

⁹ P. BROCKLEHURST, Tetrahedron **18**, 299 [1962].

¹⁰ W. F. SMITH, Tetrahedron **19**, 445 [1963].

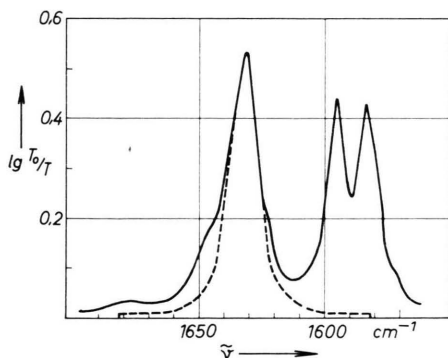
¹¹ W. KRAUSS u. F. SCHEIDEL, in Vorbereitung.



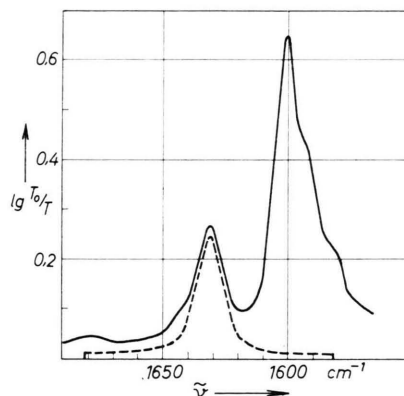
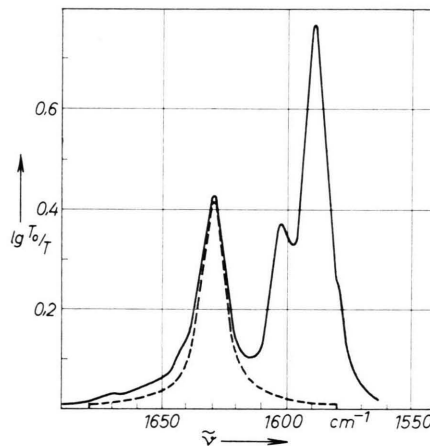
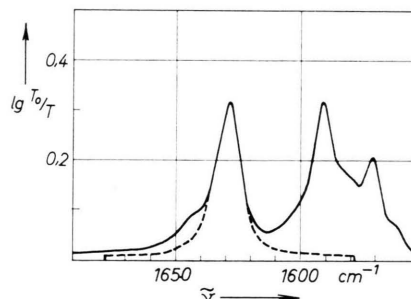
Substanz	Lösungs- mittel	Wellenzahl ν [cm ⁻¹]	Intensität $A \cdot 10^{-3}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻²]
Benzal- anilin	C ₆ H ₁₂	1632	7,7
	CCl ₄	1632	8,2
	CH ₂ Cl ₂	1630	8,0
	CH ₃ CN	1630	8,2
NO ₂ -B.	CCl ₄	1632	3,8
	CH ₂ Cl ₂	1632	3,7
	CH ₃ CN	1632	3,4
F-B.	C ₆ H ₁₂	1634	7,7
	CCl ₄	1632	8,5
	CH ₂ Cl ₂	1632	8,0
	CH ₃ CN	1632	8,6
Cl-B.	C ₆ H ₁₂	1632	8,2
	CCl ₄	1630	8,0
	CH ₂ Cl ₂	1629	8,7
	CH ₃ CN	1630	9,7
H ₃ C-B.	C ₆ H ₁₂	1633	9,0
	CCl ₄	1632	9,8
	CH ₂ Cl ₂	1627	9,8
	CH ₃ CN	1628	10,5
H ₃ CO-B.	C ₆ H ₁₂	1633	8,8
	CCl ₄	1629	10,2
	CH ₂ Cl ₂	1626	9,9
	CH ₃ CN	1628	10,2
(CH ₃) ₂ N-B.	C ₆ H ₁₂	1610	31,0
	CCl ₄	1608	34,6
	CH ₂ Cl ₂	1611	36,6
	CH ₃ CN	1607	31,4

Tab. 1.

μ Dipolmoment, q Schwingungsnormalkoordinate] so, wie man es durch den Einfluß der Substituenten erwarten kann, d. h., die Nitrogruppe als Elektronenakzeptor bewirkt einen $-M$ -Effekt, was einer Bindungsverfestigung entsprechen kann und damit einer Intensitätsabnahme, und die Dimethylgruppe als Elektronendonator bringt einen $+M$ -Effekt, eine Aufrichtung der $(C=N)$ -Bindung und eine Intensi-

Abb. 1. Benzal-anilin in CH₂Cl₂.
 $c=0,12$ m, $d=0,028$ cm.

tätszunahme. Bei letzterer Gruppe ist diese sehr groß; man kann annehmen, daß — abgesehen von einer zusätzlich addierten Intensität einer anderen Bande — die elektronenschiebende Wirkung des Substituenten durch die elektronensaugende der

Abb. 2. p-Nitro-Benzal-anilin in CH₂Cl₂.
 $c=0,29$ m, $d=0,011$ cm.Abb. 3. p-Fluor-Benzal-anilin in CH₂Cl₂.
 $c=0,20$ m, $d=0,012$ cm.Abb. 4. p-Chlor-Benzal-anilin in CH₂Cl₂.
 $c=0,15$ m, $d=0,012$ cm.

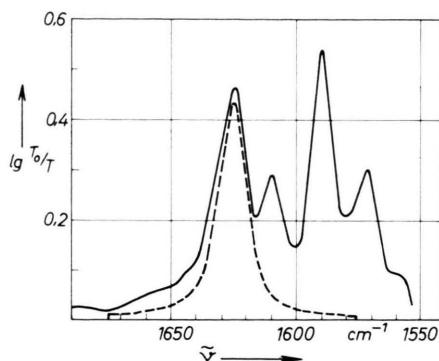


Abb. 5. p-Methyl-Benzalanilin in CH_2Cl_2 .
 $c=0,20 \text{ m}$, $d=0,012 \text{ cm}$.

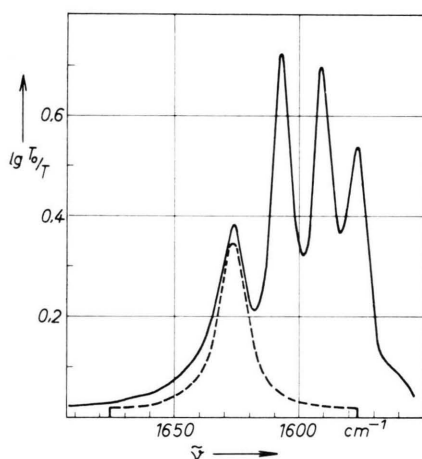


Abb. 6. p-Methoxy-Benzalanilin in CH_2Cl_2 .
 $c=0,16 \text{ m}$, $d=0,013 \text{ cm}$.

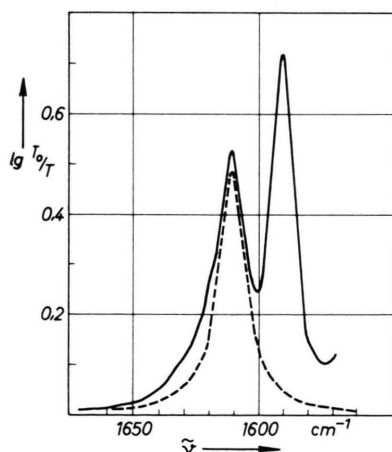


Abb. 7. p-Dimethylamino-Benzalanilin in CH_2Cl_2 .
 $c=0,06 \text{ m}$, $d=0,011 \text{ cm}$.

(C=N)-Gruppe erhöht wird. Die weiteren Substituenten liegen in ihrer mesomeren und induktiven Wirkung innerhalb dieser beiden Grenzfälle.

In Abb. 8 sind die integralen Absorptionen gegen die HAMMETTSchen σ_p -Konstanten¹² aufgetragen. Diese Maßzahlen für die relativen Elektronendichten der substituierten aromatischen Verbindungen sind zwar selbst mit großen Schwankungen behaftet, aber es zeigt sich auch hier, daß mit ihnen Abschätzungen über die Substituenteneffekte und weiter über die zu erwartenden Intensitätswerte zu machen sind.

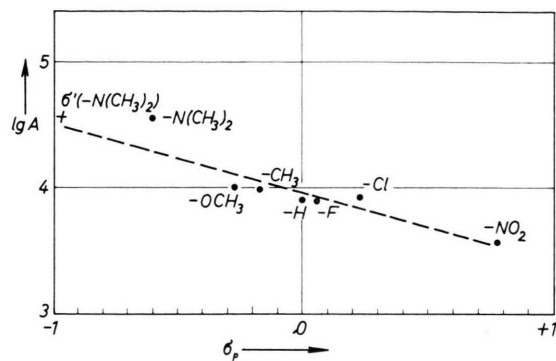


Abb. 8.

2. Zimtaldehydanilin

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an symmetrischen Diphenylpolyenazinen¹¹ interessiert der Einfluß konjugierter (C=C)-Bindungen bei (C=N)-Verbindungen ohne Symmetriezentrum. Als erstes wurde Zimtaldehydanilin vermessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 und Abb. 9 dargestellt.

	Bande 1	Bande 2	Bande 3
Lösungsmittel CCl_4			
Wellenzahl ν in cm^{-1}	1625	1603	1582
Intensität $A \cdot 10^{-3}$ in $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	6,7	6,2	11,0
Lösungsmittel CH_2Cl_2			
Wellenzahl ν in cm^{-1}	1629	1607	1586
Intensität $A \cdot 10^{-3}$ in $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	8,3	6,5	12,1

Tab. 2.

Im fraglichen Gebiet sind drei Banden. Dabei ist durch Vergleich mit Benzalanilin die Bande 2 eine ω -Ringbande. Hiermit stimmt auch die integrale

¹² L. P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., New York 1940.

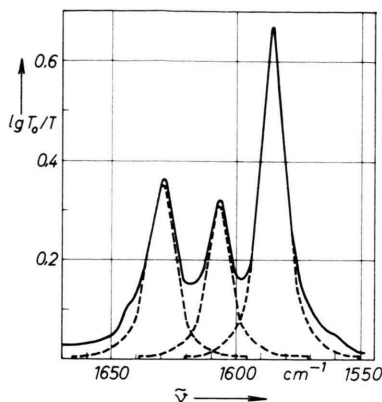


Abb. 9. Zimtaldehydanilin in CCl_4 .
 $c=0,18 \text{ m}$, $d=0,011 \text{ cm}$.

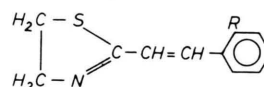
Intensität überein. Monosubstituierte Benzolringe haben, wenn nicht gerade Substituenten mit starkem +M-Effekt vorliegen, ähnliche Intensitäten¹³. Unter der Annahme, daß beide Ringe den gleichen Anteil bringen, erhält man je Ring etwa $A=3 \cdot 10^3$. Es bleiben zu diskutieren die Banden 1 und 3. Letztere kann noch einen Ringanteil enthalten, da Benzalanilin eine Bande bei 1582 cm^{-1} mit $A=3,7 \cdot 10^3$ hat. Ziehen wir diesen Wert von der Gesamtintensität der Zimtaldehydanilinbande 3 ab, so erhalten wir als Näherung $A=7,3 \cdot 10^3$. Dieser beträchtliche Teil muß jedoch durch die Gruppierung ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$) gegeben sein. Als Ursache sind zu erörtern: 1. Die ($\text{C}=\text{C}$)- und ($\text{C}=\text{N}$)-Schwingungen sind getrennt, ähnlich den Befunden in konjugierten Aldehyden und Ketonen, wo ($\text{C}=\text{O}$)- und ($\text{C}=\text{C}$)-Schwingung getrennt vorliegen und lediglich bei s-cis- α,β -konjugierten Ketonen eine intramolekulare Resonanz zwischen der ($\text{C}=\text{O}$)-s-cis- und der ($\text{C}=\text{C}$)-s-cis-Valenzschwingung angenommen wird¹⁴. 2. Es tritt FERMI-Resonanz auf. 3. Wir haben durch Kopplung eine symmetrische und eine antisymmetrische Schwingung des Gerüsts ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$).

Der Fall 1 ist nicht auszuschließen, insbesondere, weil die Bandenintensität 1 durchaus einer konjugierten ($\text{C}=\text{C}$)-Bindung entsprechen kann, wenn sie durch einen elektronegativen Partner, wie hier in der ($\text{C}=\text{N}$)-Bindung das N, aktiviert wird. Beim Zimtaldehyd wurde in CH_2Cl_2 1626 cm^{-1} mit $A=8,3 \cdot 10^3$ gefunden¹¹, und wir fanden für Zimtsäuremethyl-

ester 1639 cm^{-1} mit $A=10,9 \cdot 10^3$. Diese Trennung würde jedoch den symmetrischen Azinen widersprechen¹¹. Im Gegensatz aber zu den Anilinen haben wir bei letzteren ein Symmetriezentrum. Die Bande 3 enthielte als wesentlichen Teil die ($\text{C}=\text{N}$)-Valenzschwingung.

Der Fall 2 dürfte ausscheiden. Es wäre notwendig, daß sowohl die Grundschiwingung als auch die in Resonanz erscheinende Ober- oder Kombinationschwingung die gleiche Lösungsmittelabhängigkeit zeigten. REIMANN¹⁵ hat bei der ($\text{C}=\text{O}$)-Bindung gezeigt, daß für verschiedene Lösungsmittelabhängigkeit der Grundschiwingung und des Obertons oder des Kombinationstons die Verhältnisse der integralen Bandenintensitäten stark lösungsmittelabhängig sind. In unserem Fall wird jedoch zwischen CCl_4 und CH_2Cl_2 keine signifikante Änderung des Intensitätsverhältnisses gefunden.

Für den Fall 3 sprechen einige bisherige experimentelle Befunde. Für die symmetrischen Azine ist eine solche Aufspaltung im UR wegen des Symmetriezentrums nicht zu erwarten. Die symmetrische Schwingung ist nur RAMAN-aktiv. Für Acetaldehydazin wurde sie im Gaszustand bei 1627 cm^{-1} (s. Anm.¹⁶) bzw. bei 1624 cm^{-1} (s. Anm.¹⁷) ermittelt, die UR-aktive antisymmetrische Schwingung bei 1664 cm^{-1} (s. Anm.¹⁸). Die Differenz beträgt 37 cm^{-1} . OTTING und DRAWERT¹⁹ geben für α,β -konjugierte Thiazoline mit Phenylring, z. B.



für die UR-aktive antisymmetrische und die, wegen Fehlens eines Symmetriezentrums, UR-aktive symmetrische Valenzschwingung ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$) folgende Werte an (Tab. 3):

R	ν_{asym} in cm^{-1}	ν_{sym} in cm^{-1}	$\Delta\nu$ in cm^{-1}
H	1637	1587	50
OH	1631	1570	61

Tab. 3.

Intensitäten sind aus den mitgeteilten Kurven nicht zu berechnen. Die Banden 1 und 3 beim Zimtaldehyd-

¹³ W. KRAUSS u. L. FLÖGEL, Diplomarbeit L. FLÖGEL, München 1964.

¹⁴ K. NOACK, Spectrochim. Acta **18**, 697, 1625 [1962].

¹⁵ H. REIMANN, Diss., München 1965.

¹⁶ A. KIRRMANN, C. R. Acad. Sci. **217**, 148 [1943].

¹⁷ W. WEST u. R. KILLINGSWORTH, J. Chem. Phys. **6**, 1 [1938].

¹⁸ E. R. BLOUT, M. FIELDS u. R. KARPLUS, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 197 [1948].

¹⁹ W. OTTING u. F. DRAWERT, Chem. Ber. **88**, 1469 [1955].

anilin zeigen eine Differenz von 43 cm^{-1} . Bande 1 wäre die antisymmetrische und Bande 2 wäre die symmetrische Schwingung zuzuordnen.

Weitere Untersuchungen, insbesondere substituierter Zimtaldehydaniline sowie auch höher konjugierter Aniline, werden zur Zeit durchgeführt.

II. UV-Absorption

Man findet im Gebiet des $\pi_1 - \pi_1^*$ -Überganges im wesentlichen zwei Banden, von denen die mit niedriger Wellenzahl etwa den halben Extinktionskoeffizienten der Bande höherer Wellenzahl hat. Die erste Bande des Benzalanilins wurde wegen ihrer Lage mit der $\pi_1 - \pi_1^*$ -Bande des Stilbens verglichen, das mit dem Benzalanilin im π -Elektronengerüst prinzipiell isoelektronisch ist, allerdings hat das Stilben eine C_{2h} -Punktgruppe, während Benzalanilin eine C_s -Punktgruppe hat. Die offensichtliche Diskrepanz im geringeren Extinktionskoeffizienten wurde durch eine Drehung des Anilinringes interpretiert⁸. Danach sollte das einsame Elektronenpaar am N, dessen Orbital senkrecht zum π -Elektronengerüst steht, mit dem Anilinring, durch dessen Rotation, in Konjugation treten. Die Bande niedriger Wellenzahl sollte einem „gehemmten“ Stilben entsprechen. Wegen der leichten Rotation soll ein Teil der Moleküle in der gehinderten und ein Teil in der voll planaren Form vorliegen. Wir hätten so ein Gleichgewicht von Rotationsisomeren in Lösung. BROCHKLEHURST⁹ versucht diese Möglichkeit experimentell zu unterstützen. Einmal legt er das Elektronenpaar am N fest, z. B. durch Anlagerung eines Protons, zum anderen versucht er durch Ringschlüsse die Planarität vorauszugeben. SMITH¹⁰ hat eine MO-Berechnung durchgeführt und zunächst ein voll planares trans-Stilben-Gerüst mit einem Valenzwinkel von 120° angenommen. Er zeigt dann über die theoretisch berechnete und für die erste Bande experimentell gefundene Oszillatorenstärke, daß eine Nichtplanarität des Moleküls vorliegen soll, und man berechnet in üblicher Weise einen

Winkel von etwa 65° , um den der Anilinring herausgedreht sein soll.

Die vorher mitgeteilten UR-Banden lassen nun einige Überlegungen für die Konjugation des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffs mit dem Anilinring zu. Für Benzalanilin finden wir zwei Banden, die ω -Ringschwingungen zuzuschreiben sind. In Tab. 4 sind diese mit ihren integralen Intensitäten angegeben.

Wir vergleichen näherungsweise diese Werte mit Meßdaten an monosubstituierten Phenylringen ähnlicher Art¹³. Beim Anilin ist die Summenintensität kleiner als bei $\text{Me}_2\text{N-Ph.}$, weil bekanntlich hier das einsame Elektronenpaar am Stickstoff nicht voll planar zum Ring ist, während dies beim $\text{Me}_2\text{N-Ph.}$ erfüllt ist. Nehmen wir für den Ring auf der Aldehydseite den Wert des Benzaldehyds und auf der Anilinseite den des Anilins, so ergibt sich $\Sigma A^{1/2} = 152$. Dies stimmt aber mit dem gefundenen Wert bei Benzalanilin in keiner Weise überein. Nimmt man umgekehrt den experimentellen Wert und zieht für den Benzalteil die Intensität des Benzaldehyds ab, so erhält man für den Anilinring $\Sigma A^{1/2} = 19$. Das ist ein außerordentlich kleiner Wert, wie das Beispiel des Toluols zeigt. Wir sind daher der Meinung, daß der UR-Befund eine Koplanarität des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffs mit dem benachbarten Ring und damit stärkere Konjugation im Grundzustand fraglich macht. Damit dürfte aber die Deutung der ersten Bande im UV neu zu diskutieren sein, obgleich die Drehung des Anilinringes die Befunde am einfachsten erklären könnte.

Wir haben daher unsere Substanzen ebenfalls im UV vermessen, insbesondere zur Ermittlung der Oszillatorenstärke unter angenäherter Berücksichtigung der Bandenform. In den Abb. 10 bis 17 sind einige der vermessenen Banden angegeben. Tab. 5 enthält sämtliche Meßdaten.

In Tab. 5 ist $\bar{\nu}_{\max}$ die Wellenzahl des Bandenmaximums, ϵ_{\max} der dazugehörige molare dekadische Extinktionskoeffizient, $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ die Halbwertsbreite und f

Substanz	ν_1 cm^{-1}	$A_1 \cdot 10^{-3}$ $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	ν_2 cm^{-1}	$A_2 \cdot 10^{-3}$ $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$\Sigma A \cdot 10^{-3}$	$\Sigma A^{1/2}$
Benzalanilin	1595	3,9	1582	3,7	7,6	87
Anilin	1605	7,1	—	—	7,1	84
$\text{Me}_2\text{N-Phenyl}$	1605	16	1580	0,7	17	130
Benzaldehyd	1600	2,5	1587	2,1	4,6	68
Toluol	1607	0,7	1589	0,3	1,0	32

Tab. 4.

Substanz	Lösungs- mittel	ν_{\max} cm^{-1}	ϵ_{\max} $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}	f
Benzalanilin	Heptan	38 200	17 800	6000	0,49
		31 500	7 000	5200	0,17
NO_2 -B.	Heptan	34 900	15 600	4600	0,33
		29 500	10 100	5300	0,24
	CCl_4	34 500	14 000	5300	0,34
		29 000	9 800	5000	0,23
	Aethanol	34 500	13 400	4800	0,30
		29 100	10 300	5000	0,24
F-B.	Methanol	34 600	14 100	5100	0,33
		29 300	10 000	5100	0,24
	Heptan	38 200	16 900	5900	0,46
		31 500	7 000	5100	0,16
	CCl_4	37 900	17 600	6400	0,52
		30 900	7 700	4300	0,15
Cl-B.	Methanol	38 300	17 500	5700	0,46
		32 000	9 300	4600	0,15
	Hexan	37 300	21 500	5200	0,51
		31 500	9 800	4900	0,22
	CH_2Cl_2	37 100	20 000	5400	0,50
		31 400	9 800	5200	0,23
H_3C -B.	Aethanol	37 100	20 000	5500	0,51
		31 400	9 600	4700	0,21
		37 000	18 300	5000	0,42
H_3CO -B.	CH_2Cl_2	31 500	9 700	4900	0,22
		35 600	19 700	5700	0,52
		30 800	10 300	4000	0,20
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -B.	CCl_4	28 700	30 600	3900	0,55
		32 200	12 000	3200	0,18
	CH_2Cl_2	28 200	35 000	4100	0,66
		32 300	10 100	2800	0,13
Zimtaldehydanilin	CCl_4	33 800	22 500	4800	0,63*
		30 000	13 000	4700	0,27

Tab. 5.

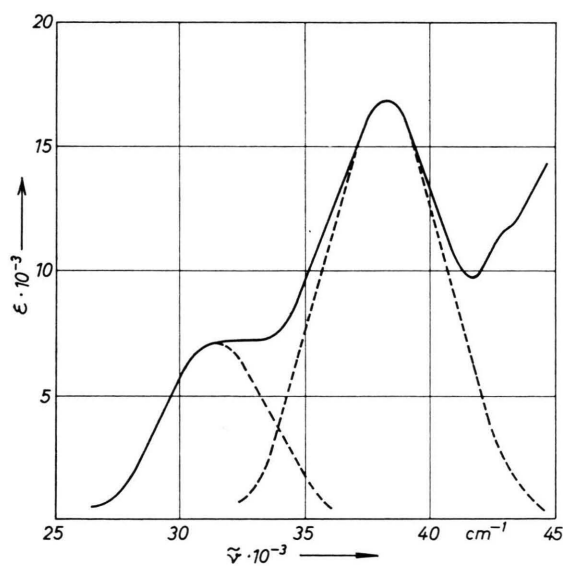


Abb. 10. Benzalanilin in Heptan.

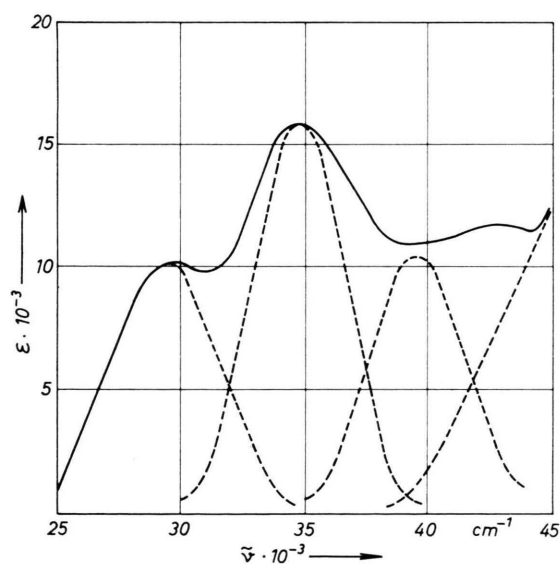


Abb. 11. p-Nitro-Benzalanilin in Heptan.

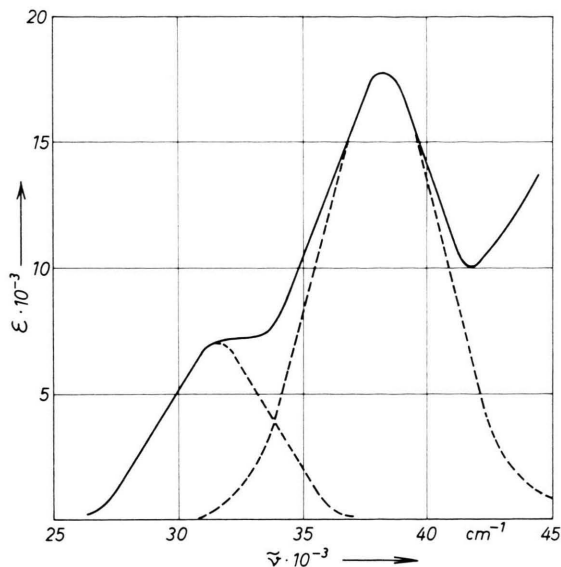


Abb. 12. p-Fluor-Benzalanilin in Heptan.

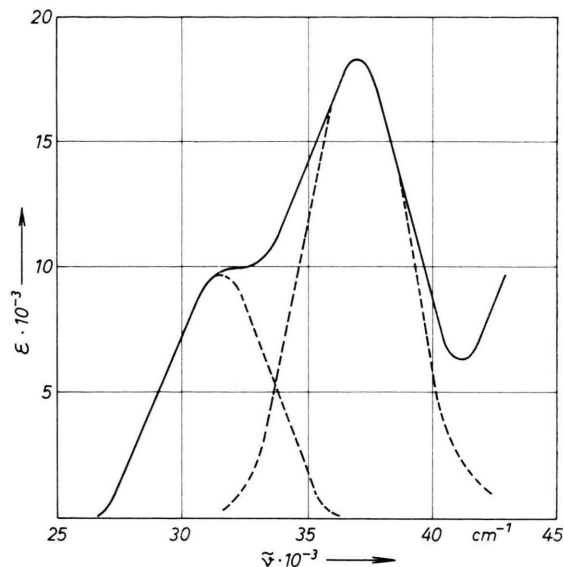


Abb. 13. p-Chlor-Benzalanilin in Hexan.

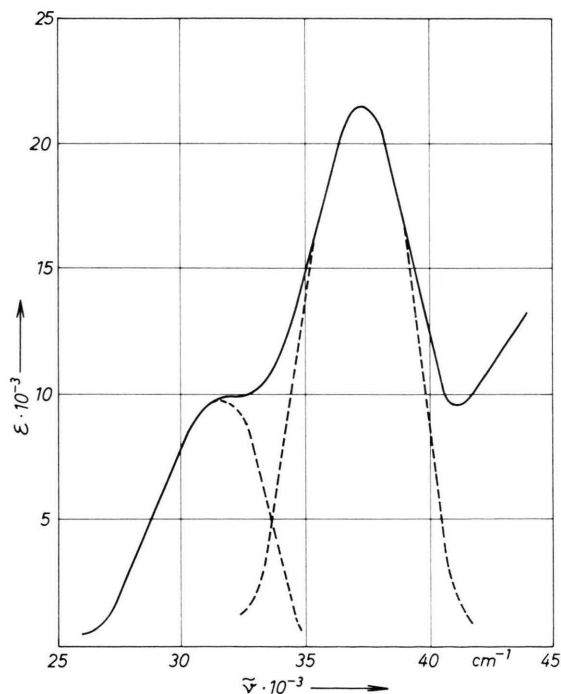


Abb. 14. p-Methyl-Benzalanilin in Methylenchlorid.

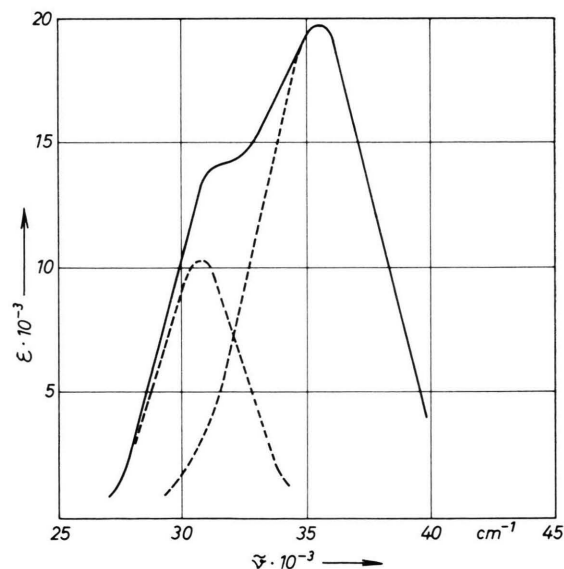


Abb. 15. p-Methoxy-Benzalanilin in Tetrachlorkohlenstoff.

die Oszillatorenstärke. Bei Annahme einer symmetrischen GAUSS-Funktion für die Absorptionskurve wird $f = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot 1,065 \cdot \epsilon_{\max} \cdot \Delta \bar{\nu}_{1/2}$. Bei dem mit * bezeichneten Wert wird eine GAUSS-LORENTZ-Kurve angenommen.

Wir finden bei allen untersuchten Anilinen eine Vorbande, die aber bei der p-Substitution am Aldehydring ihre Lage nur wenig ändert. Auch bei Konjugation mit einer (C=C)-Bindung im Zimt-aldehydanilin bleibt sie praktisch an der gleichen Stelle mit einem Mittelwert von $31\,000\text{ cm}^{-1}$ und einer Schwankung von 500 cm^{-1} . Die stärkere Bande bei höherer Wellenzahl, die von SMITH¹⁰ einem $\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$ -Übergang zugeschrieben wird, verschiebt

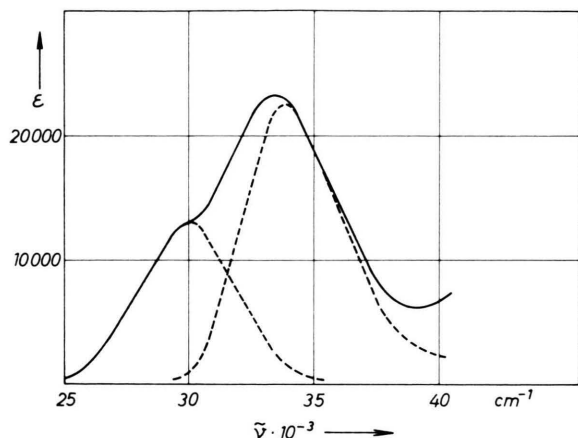


Abb. 16. p-Dimethylamino-Benzalanilin in Methylenchlorid.

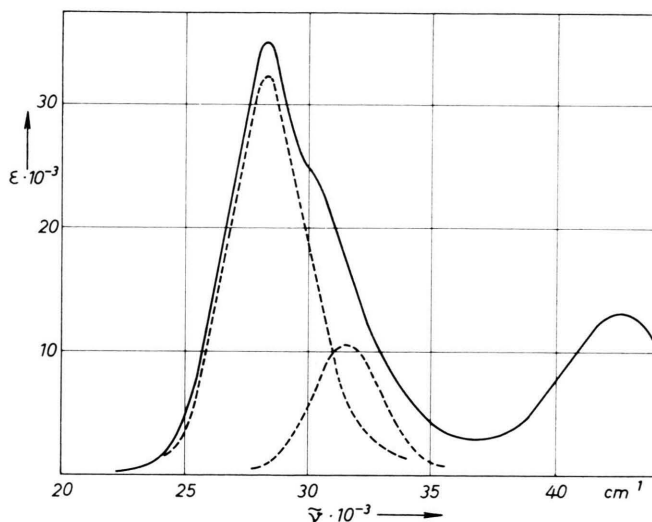


Abb. 17. Zimtaldehydanilin in Tetrachlorkohlenstoff.

sich dagegen völlig gesetzmäßig, wie man es z. B. auch bei entsprechenden Benzaldehyden bei p-Substitution kennt. Beim p-(CH₃)₂N-Benzalanilin geht sie über die in unseren Messungen besonders in CH₂Cl₂ deutlich bei 32 300 cm⁻¹ abgesetzte Bande nach kleineren Wellenzahlen hinaus.

Die relativen Frequenzverschiebungen ($\Delta\bar{\nu}/\bar{\nu}_0 := (\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})/\bar{\nu}_0$) stimmen bei den Anilinen und Aldehyden überein. Für die relative Änderung der

Intensitäten ($\Delta f/f_0 := (f - f_0)/f_0$) finden wir einen ähnlichen Gang wie bei den Aldehyden, jedoch sind die Absolutwerte verschieden. Die Bande höherer Wellenzahl ist durchaus über einen Molekülteil Ar-CH=N- zu beschreiben. Insoweit möchten wir uns der Annahme von BROCKLEHURST⁹ anschließen. Ähnliches kann, wie aus Tab. 6 zu entnehmen ist, auch bei Konjugation von Doppelbindungen gefunden werden.

Substanz	$\nu \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	f	$\Delta\nu/\nu_0$	$\Delta f/f_0$
<i>Aniline</i>					
Benzalanilin		siehe Tabelle 5		—	—
NO ₂ -B.		siehe Tabelle 5		0,10	-0,31
H ₃ CO-B.		siehe Tabelle 5		0,07	0,06
(CH ₃) ₂ N-B.		siehe Tabelle 5		0,25	0,22
Zimtaldehydanilin		siehe Tabelle 5		0,11	0,28
Dienalanilin ⁵	29,2	43,7	—	0,24	—
<i>Aldehyde</i>					
Benzaldehyd	40,8	16,8	0,37	—	—
NO ₂ -Benzaldehyd	37,7	11,3	0,42	0,064	0,13
H ₃ CO-Benzaldehyd	37,5	21,2	0,48	0,08	0,30
(CH ₃) ₂ N-Benzaldehyd	28,7	30,6	0,61	0,30	0,65
Zimtaldehyd ²⁰	34,5	24,0	0,71	0,15	1,0
Dienal ²⁰	30,9	34,0	1,1	0,24	2,1
<i>Komplexe</i>					
Benzalanilin + BF ₃	29,9	23,0	0,52	0,22	—
H ₃ CO-B. + BF ₃	26,8	29,0	0,60	0,25	—
(CH ₃) ₂ N-B. + BF ₃	22,9	44,7	0,80	0,19	—
(CH ₃) ₂ N-B. + SbCl ₅	22,9	52,0	0,83	0,19	—
(CH ₃) ₂ N-Benzaldehyd + SbCl ₅	25,0	41,0	0,85	0,17	—

Tab. 6.

²⁰ W. KRAUSS u. H. GRUND, Z. Elektrochem. **58**, 767 [1954].

BROCKLEHURST⁹ erhält in konzentrierter Schwefelsäure eine Bande eines Benzalanilin-Komplexes bei $29\,800\text{ cm}^{-1}$ mit $\varepsilon = 19\,500$ und ist der Meinung, daß diese die dem Stilbengerüst entsprechende sei, weil nunmehr, wegen Festlegung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff, der Anilinring planar sein soll. Es ist aber doch zu beachten, daß bei dem Protonen-Komplex praktisch ein Kation vorliegt, bei dem die Doppelbindung $-\text{C}=\text{N}-$ wieder ein Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann. Für das Benzaldehyd-methylimid, das keinen Anilinring enthält, findet er bei Protonisierung eine Bande bei $35\,600\text{ cm}^{-1}$ mit $\varepsilon = 20\,000$. Da hier kein Stilbengerüst vorliegt, ist er der Ansicht, daß er die Benzalanteilbande erhält und die vorher bei Benzalanilin gemessene Bande tatsächlich dem planaren Molekül in seiner ganzen Länge (Stilben) zugehört. Gegen diese Schlüsse haben wir einige Bedenken. So kann man vermuten, daß beim Benzaldehyd-methylimid unter dem Einfluß der konzentrierten Säure ein Zerfall einsetzt und Benzaldehyd entstanden ist, dessen Protonenkomplexbande etwa an dieser Stelle liegt. Wir haben zum Vergleich eigene Messungen, die wir an synthetisierten Komplexen durchführten, in Tab. 6 angeführt. Die relativen Bandenverschiebungen entsprechen denen, die man erhält, wenn man etwa einen Zimtaldehyd-Komplex mit BF_3 herstellt. Die Bildungskonstanten (1 mol^{-1}) der BF_3 -Komplexe in CH_2Cl_2 sind für Benzalanilin $\lg K = 4,62$ und für $p\text{-H}_3\text{CO-Benzalanilin}$ $\lg K = 6,12$. Unter der Annahme von BROCKLEHURST, daß im Komplex die entsprechende Stilbenbande vorliege, müßte beim $p\text{-(CH}_3)_2\text{N-Benzalanilin-Komplex}$ eigentlich die $p\text{-(CH}_3)_2\text{N-Stilbenbande}$ gemessen werden ($\bar{\nu} = 30\,200$, $\varepsilon = 27\,000$ nach²¹). Da dies jedoch nicht der Fall ist, kann man wohl auch für Benzalanilin diese Annahme verneinen. Die Untersuchungen über den $\pi_1-\pi_1^*$ -Übergang und das Bildungsgleichgewicht von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen werden fortgesetzt.

Experimentelles

Für unsere Messungen wurden folgende Substanzen verwendet: Benzalanilin ($F = 51^\circ$), $p\text{-NO}_2\text{-Benzalanilin}$

($F = 92^\circ$), $p\text{-F-Benzalanilin}$ ($F = 43^\circ$), $p\text{-Cl-Benzalanilin}$ ($F = 64^\circ$), $p\text{-CH}_3\text{-Benzalanilin}$ ($F = 41^\circ$), $p\text{-H}_3\text{CO-Benzalanilin}$ ($F = 63,5^\circ$), $p\text{-(CH}_3)_2\text{N-Benzalanilin}$ ($F = 100^\circ$), Zimtaldehydanilin. Schmelzpunkte [$^\circ\text{C}$] (Kofler) unkorrigiert. Als Lösungsmittel dienten: Methylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Acetonitril, Cyclohexan, n-Hexan, n-Heptan, Äthanol, Methanol. Falls die Verbindungen nicht käuflich waren, wurden sie von uns nach Standardmethoden der Literatur hergestellt und durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Die Lösungsmittel wurden falls nötig auf übliche Weise gereinigt und getrocknet. Zur Reinheitskontrolle wurden jeweils die UV- und UR-Spektren aufgenommen.

Die UR-Messungen wurden mit einem Leitz-Doppelstrahl-UR-Spektrographen mit NaCl-Prisma durchgeführt. Um die Frequenzgenauigkeit zu erhöhen, wurde zu jeder vermessenen Bande sofort eine bekannte Wasserbande im entsprechenden Gebiet aufgenommen. Dadurch sind unsere Frequenzangaben mit einem Fehler von höchstens $\pm 1,5\text{ cm}^{-1}$ behaftet. Die Messungen wurden im Durchlässigkeitsbereich zwischen 20 und 75% durchgeführt. Die zur Intensitätsberechnung notwendigen Gerätedaten wurden früher von uns²² ermittelt. Die effektive spektrale Spaltbreite beträgt im Meßgebiet $6,3-6,5\text{ cm}^{-1}$, bei Verwendung des Spaltprogramms 3. Zur Bestimmung der integralen Intensität wurde die Bandenfläche durch Planimetrieren (nach Bandentrennung und Berücksichtigung des Untergrundes) innerhalb der Grenzen $\pm 50\text{ cm}^{-1}$ vom Absorptionsmaximum bestimmt. Es wurde nach RAMSAY²³ eine Flügelkorrektur addiert und nach der bekannten Methode von WILSON und WELLS²⁴ die wahre integrale Absorption A bestimmt, dabei wurde die Gerade nach der Methode der kleinsten Quadrate, was für einen Elektronenrechner programmiert wurde, ermittelt. Zum Vergleich wurden auch die Verfahren von RAMSAY (Methode II)²³ und von CABANA und SANDORFY²⁵ angewandt. Es zeigte sich aber keine nennenswerte Abweichung. Für die Intensitätswerte ergibt sich ein relativer Größtfehler von etwa 6–8%.

Die Messungen im UV wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer M 4 Q mit lichtelektrischer Anzeige durchgeführt. Die Genauigkeit der Frequenz war im Meßgebiet ca. $\pm 100\text{ cm}^{-1}$. Die effektive Spaltbreite war etwa 200 cm^{-1} , so daß wir bei den Halbwertsbreiten von ca. 4500 cm^{-1} praktisch die wahren Bandengrößen erhalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die zur Verfügung gestellten Hilfsmittel und Sachbeihilfen. Dem Akademischen Rechenzentrum München danken wir für die überlassene Rechenzeit.

²¹ E. HERTEL u. H. LÜHRMANN, Z. phys. Chem. B **44**, 261 [1939].

²² W. KRAUSS u. K. RODT, Diplomarbeit K. RODT, München 1962.

²³ D. A. RAMSAY, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 72 [1952].

²⁴ E. B. WILSON JR. u. A. J. WELLS, J. Chem. Phys. **14**, 10, 578 [1946].

²⁵ A. CABANA u. C. SANDORFY, Spectrochim. Acta **16**, 335 [1960].