

Zur Lichtabsorption und Konstitution von organischen Verbindungen.

2. Zur Lichtabsorption der aromatischen Schiffischen Basen.

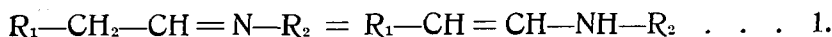
Von Á. v. Kiss, G. Bácskai und E. Varga.

Mit 8 Abbildungen im Text.

Eingegangen am 20. Mai 1943.

Einleitung.

Die Konstitution der Schiffischen Basen wurde wiederholt behandelt. Der Nachweis der Ketimid-Enamin-Tautomerie:



wurde auf präparativem Wege (1), durch refraktometrische Untersuchungen (2), durch Aufnahme der Extinktionskurven (3) und schliesslich durch Messung der Ultrarotabsorption (4) versucht. Da diese Untersuchungen zu keinen eindeutigen Resultaten führten, ist es an der Stelle, die Lichtabsorption der aromatischen Schiffischen Basen etwas eingehender zu untersuchen. Die Untersuchungen hat in ihrer Doktorarbeit *E. Varga* ausgeführt und einen Teil der Untersuchungen in ungarischer Sprache bereits publiziert (5). Diese Untersuchungen hat *G. Bácskai* fortgesetzt und in verschiedenen Richtungen ergänzt. Die Versuche sind noch vom Weiten nicht abgeschlossen, da jedoch die weitere Vermehrung der Versuchsdaten die restlose Lösung des Problems kaum näher bringen kann, so haben wir die Resultate in der jetzigen Form drucken lassen.

Die Extinktionskurven.

Die Extinktionskurven der untersuchten aromatischen Schiffischen Basen wurden in Aethylalkohol als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700 m μ möglichst genau ausgemessen. Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf früheren Arbeiten (6). Um Wiederholungen zu vermeiden wurden die dort angegebenen Tatsachen als bekannt vorausgesetzt.

Der molare Extinktionskoeffizient (ϵ) bei einer Wellenlänge (λ) ist definiert durch das *Beer-Lambert*-sche Gesetz:

$$\log J_0/J = \epsilon cd 1.$$

Hier sind J_0 bzw. J die Intesitäten des ungeschwächten bzw. des geschwächten Lichtes, c die mol. Konzentration des absorbie-

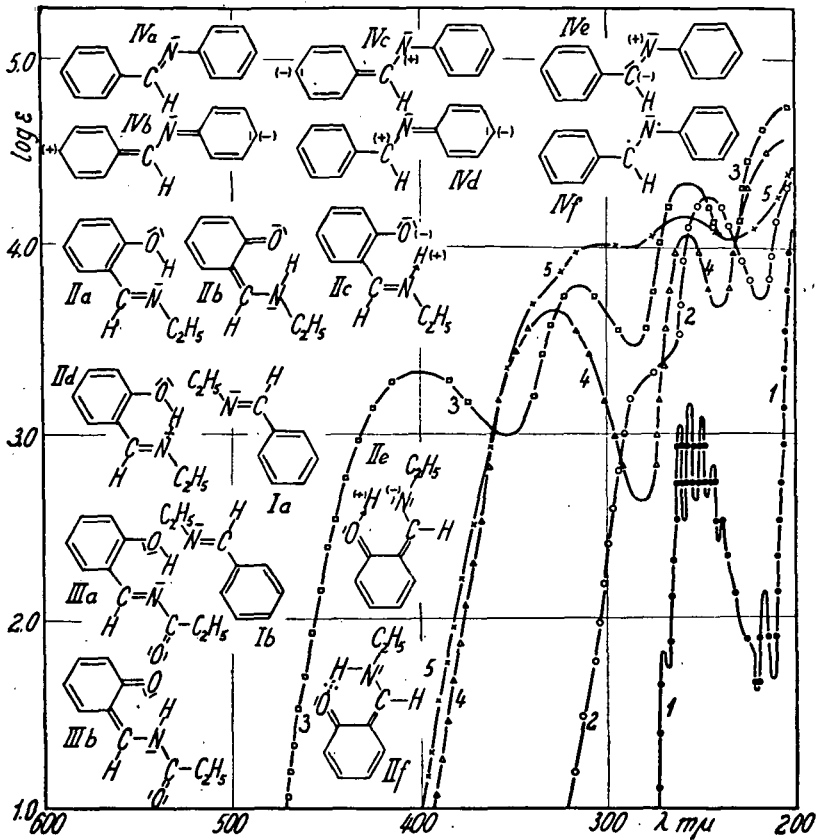


Abb. 1. Kurve 1: Benzol. Kurve 2: Benzalaethylamin. Kurve 3: 2-Oxybenzalaethylamin. Kurve 4: 2-Oxybenzalpropionimid. Kurve 5: Benzalanilin. Formeln Ia und Ib: Elektromerie des Benzolringes bei Benzalaethylamin. Formeln IIa bis IIIf: Protomerie und Elektromerie von 2-Oxybenzalaethylamin. Formeln IIIa und IIIb: Protomerie von 2-Oxybenzalpropionimid. Formeln IVa bis IVIf: Elektromerie des Grund- und des angeregten Zustandes bei Benzalanilin.

renden Stoffes und d die Schichtdicke in Centimeter. Die mit den $\log \epsilon$ -Werten und Wellenlängen in $\mu\mu$ definierten Extink-

tionskurven sind in den Abb. 1 bis 8 wiedergegeben. In der Tabelle 1 sind die Bandenmaxima in $m\mu$ und die $\log \epsilon$ -Werte an der Stelle der Maxima zusammengestellt.

Einen Teil der untersuchten Schiffschen Basen haben uns *V. Bruckner* und *G. v. Fodor* zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken. Die Reinheit der Praepa-

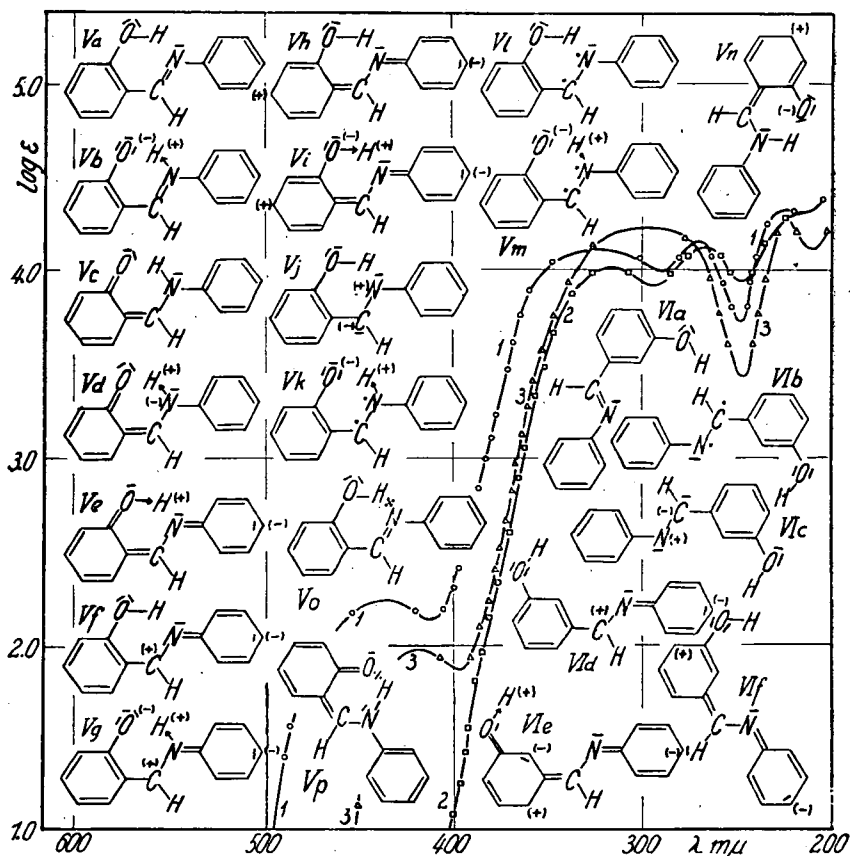


Abb. 2. Kurve 1: 2-Oxybenzalilin. Kurve 2: 3-Oxybenzalilin. Kurve 3: 4-Oxybenzalilin. Formeln Va bis Vp: Elektromerie und Protomerie des Grund- und des angeregten Zustandes bei 2-Oxybenzalilin. Formeln VIa bis VIc: Elektromerie des Grund- und des angeregten Zustandes bei 3-Oxybenzalilin.

rate wurde durch Analyse bzw. durch Schmelzpunktsbestimmungen kontrolliert. Das Lösungsmittel wurde nach *Weigert* (7) gereinigt.

Benzalaethylamin (I) hat eine verwischte und eine scharfe Bande bei 280 und 246 $m\mu$ (Abb. 1, Kurve 2).

2-Oxybenzalaethylamin (II) hat drei scharfe Banden bei 400, 316 und 255 $m\mu$ (Abb. 1, Kurve 3).

2-Oxybenzalpropionimid (III) hat eine niedrigere breite und eine höhere schmale Bande bei 330 und 255 $m\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 230 $m\mu$ (Abb. 1, Kurve 4).

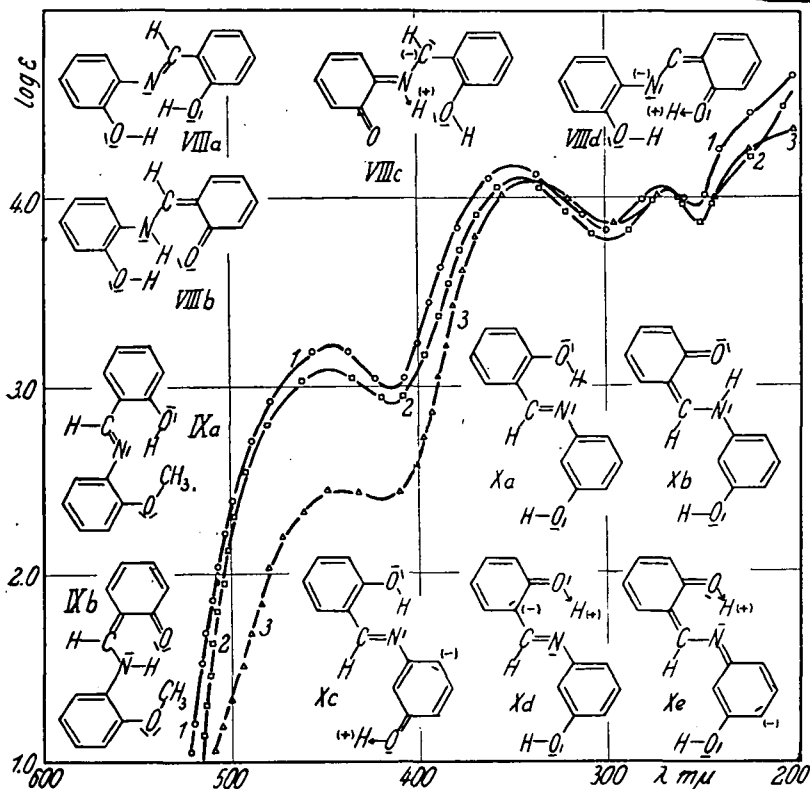


Abb. 3. Kurve 1: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilin. Kurve 2: 2-Oxybenzal-2'-methoxyanilin. Kurve 3: 2-Oxybenzal-3'-oxyanilin. Formeln VIIIa bis VIIIe: wichtigsten protomeren und elektromeren Grenzformen des Grundzustandes bei 2-Oxybenzal-2'-oxyanilin, Formeln IXa und IXb: chinoidale und benzoide Grenzform von 2-Oxybenzal-2'-methoxyanilin. Formeln Xa bis Xe: Protomerie und Elektromerie des Grundzustandes bei 2-Oxybenzal-3'-oxyanilin.

Benzalanilin (IV) hat zwei verwischte Banden bei 305 und 260 $m\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 220 $m\mu$ (Abb. 1, Kurve 5).

2-Oxybenzalamin (V) hat eine breite, niedrigere, verwischte Bande bei $440\text{ m}\mu$, weiterhin eine breite und eine schmale hohe Bande bei 330 und $270\text{ m}\mu$ (Abb. 2, Kurve 1). Der aufsteigende Ast liegt bei $220\text{ m}\mu$.

3-Oxybenzalamin (VI) hat eine breite und eine schmale Bande bei 315 und $265\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $220\text{ m}\mu$ (Abb. 2, Kurve 2).

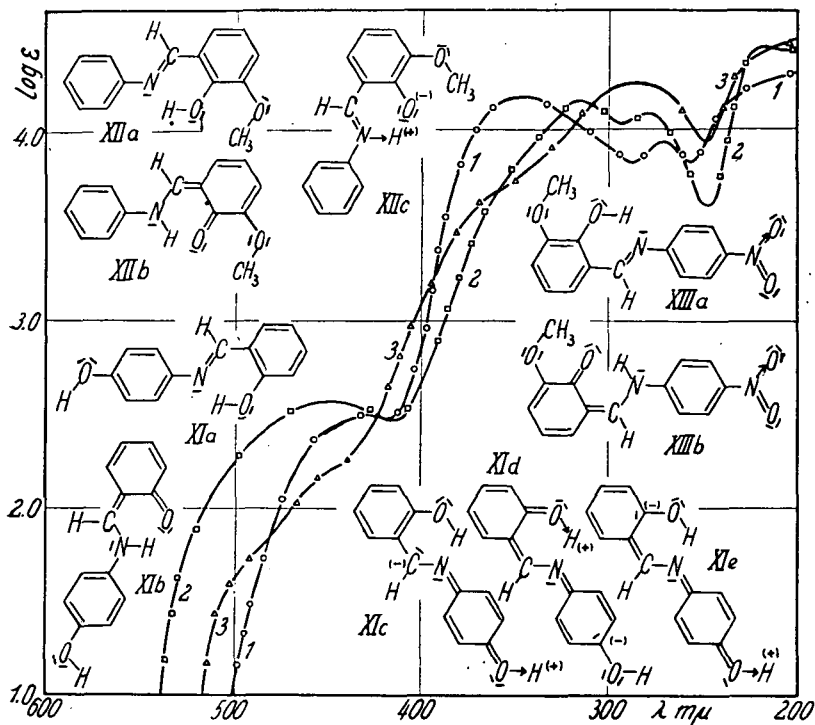


Abb. 4. Kurve 1: 2-Oxybenzal-4'-oxyanilin. Kurve 2: 2-Oxy-3-methoxybenzalamin. Kurve 3: 2-Oxy-3-methoxybenzal-4'-nitroanilin. Formeln XIa bis XIc: Elektromer und Protomerie des Grundzustandes bei 2-Oxybenzal-4'-oxyanilin. Formeln XIIa bis XIIc: Protomerie des Grundzustandes bei 2-Oxy-3-methoxybenzalamin. Formeln XIIIa und XIIIb: benzoide und chinoidale Grenzform von 2-Oxy-3-methoxybenzal-4'-nitroanilin.

4-Oxybenzalamin (VII) hat eine niedrige Bande bei $420\text{ m}\mu$, weiterhin eine breite und eine schmale hohe Bande bei 300 und $225\text{ m}\mu$ (Abb. 2, Kurve 3).

2-Oxybenzal-2'-oxyanilin (VIII) hat eine niedrigere und zwei höhere Banden bei 445 , 350 und $270\text{ m}\mu$, weiterhin einen

aufsteigenden Ast bei $240\text{ m}\mu$, dessen Maximum bei $230\text{ m}\mu$ liegen wird (Abb. 3, Kurve 1).

2-Oxybenzal-2'-methoxyanilin (IX) hat eine niedrigere und zwei höhere Banden bei 447 , 346 und $270\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast mit einem Nebenmaximum bei $240\text{ m}\mu$ (Abb. 3, Kurve 2).

2-Oxybenzal-3'-oxyanilin (X) hat eine breite verwischte

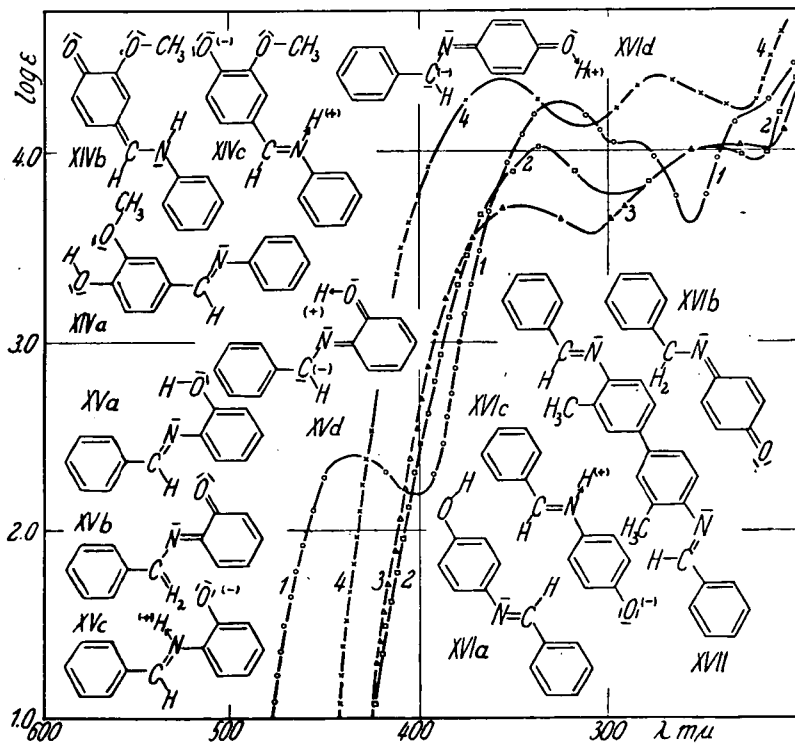


Abb. 5. Kurve 1: 4-Oxy-3-methoxybenzal-anilin. Kurve 2: Benzal-2'-oxyanilin. Kurve 3: Benzal-4'-oxyanilin. Kurve 4: Dibenzal-o-tolidin. Formeln XIVa bis XIVc: Protomerie des Grundzustandes bei 4-Oxy-3-methoxybenzal-anilin. Formeln XVa bis XVd: benzoide und chinoidale Grenzformen des Grundzustandes bei Benzal-2'-oxyanilin. Formeln XVIa bis XVI d: dieselben bei Benzal-4'-oxyanilin. Formel XVII: Dibenzal-o-tolidin.

niedrige Bande bei $440\text{ m}\mu$, weiterhin eine breite und eine schmale hohe Bande bei 340 und $265\text{ m}\mu$ (Abb. 3, Kurve 3). Der aufsteigende Ast liegt bei $240\text{ m}\mu$.

2-Oxybenzal-4'-oxyanilin (XI) hat eine verwischte breite Bande bei $434\text{ m}\mu$, weiterhin eine breite und eine schmale hohe

Bande bei 350 und 270 $m\mu$ (Abb. 4, Kurve 1). Der aufsteigende Ast liegt bei 240 $m\mu$.

2-Oxy-3-methoxybenzalanyl (XII) hat eine niedrige verwischte Bande 448 $m\mu$, und zwei hohe Banden bei 318 und 280 $m\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 240 $m\mu$, dessen Maximum bei 210 $m\mu$ liegen wird (Abb. 4, Kurve 2).

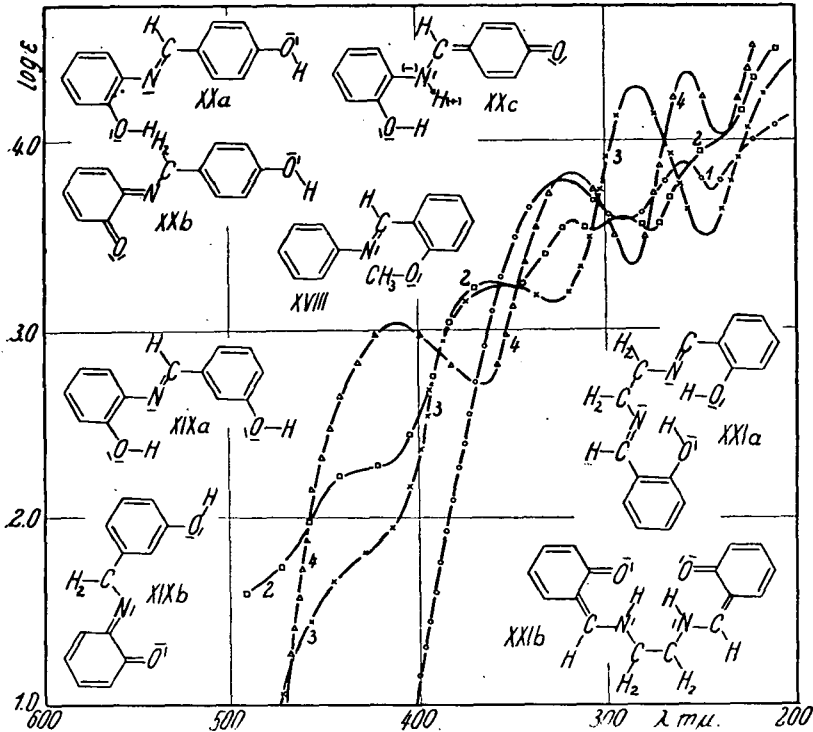


Abb. 6. Kurve 1: 2-Methoxybenzalanyl. Kurve 2: 3-Oxybenzal-2'-oxyanilin. Kurve 3: 4-Oxybenzal-2'-oxyanilin. Kurve 4: Salicylaldehydaethylendiimin. Formel XVIII: 2-Methoxybenzalanyl. Formeln XIXa und XIXb: benzoide und chinoidale Grenzform des Grundzustandes bei 3-Oxybenzal-2'-oxyanilin. Formeln XXa bis XXc: dieselbe bei 4-Oxybenzal-2'-oxyanilin. Formeln XXIa und XXIb: dieselbe bei Salicylaldehydaethylendiimin.

2-Oxy-3-methoxybenzal-4'-nitroanilin (XIII) hat eine niedrige verwischte Bande bei 460 $m\mu$, eine breite hohe Bande bei 293 $m\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 230 $m\mu$ (Abb. 4, Kurve 3). Bei 370 $m\mu$ ist ein Nebenmaximum zu beobachten.

3-Methoxy-4-Oxy-benzalanyl (XIV) hat eine niedrige Bande bei 430 $m\mu$, eine hohe breite und eine schmale etwas

niedrigere Bande bei 325 und 289 $m\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 240 $m\mu$, dessen Maximum bei 230 $m\mu$ liegen wird (Abb. 5, Kurve 1).

Benzal-2'-oxyanilin (XV) hat zwei breite hohe Banden bei 346 und 245 $m\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 220 $m\mu$ (Abb. 5, Kurve 2).

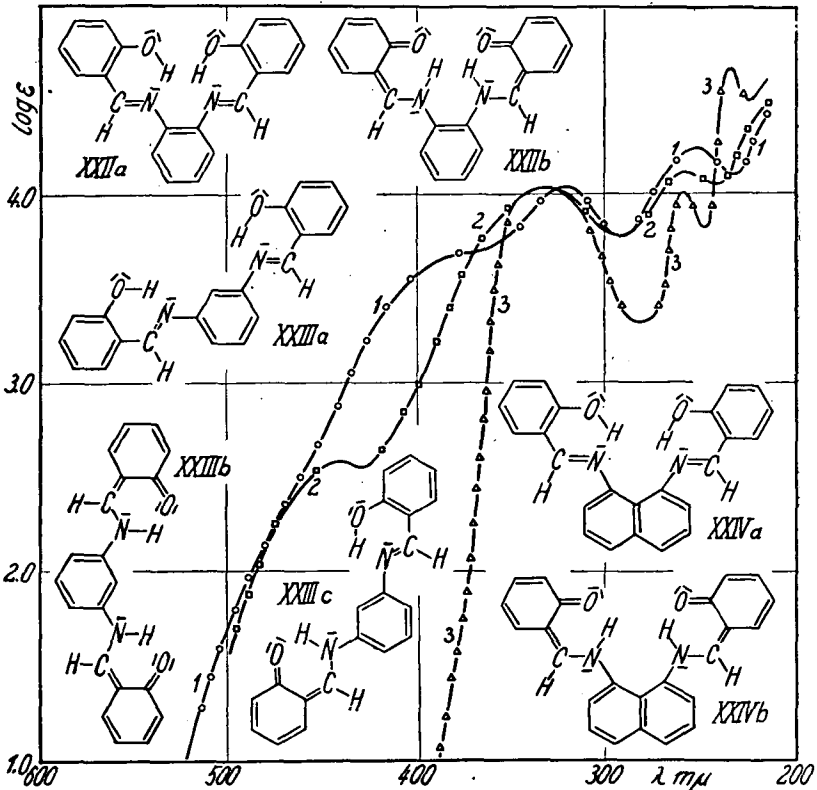


Abb. 7. Kurve 1: Salicylaldehyd-o-phenylendiimin. Kurve 2: Salicylaldehyd-m-phenylendiimin. Kurve 3: Salicylaldehyd-1-8-naphthylendiimin. Formeln XXIIa und XXIIb: Benzolide und chinoidale Grenzform des Grundzustandes bei Salicylaldehyd-o-phenylendiimin. Formeln XXIIIa bis XXIIIc: dieselbe bei Salicylaldehyd-m-phenylendiimin. Formeln XXIVa und XXIVb: dieselbe bei Salicylaldehyd-1-8-naphthylendiimin.

Benzal-4'-oxyanilin (XVI) hat zwei flache Banden bei 335 und 240 $m\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 210 $m\mu$ (Abb. 5, Kurve 3).

Dibenzal-o-tolidin (XVII) hat zwei breite hohe Banden

bei 356 und 275 $m\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 220 $m\mu$ (Abb. 5, Kurve 4).

2-Methoxybenzalanyl (XVIII) hat zwei banden bei 320 und 260 $m\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 230 $m\mu$ (Abb. 6, Kurve 1).

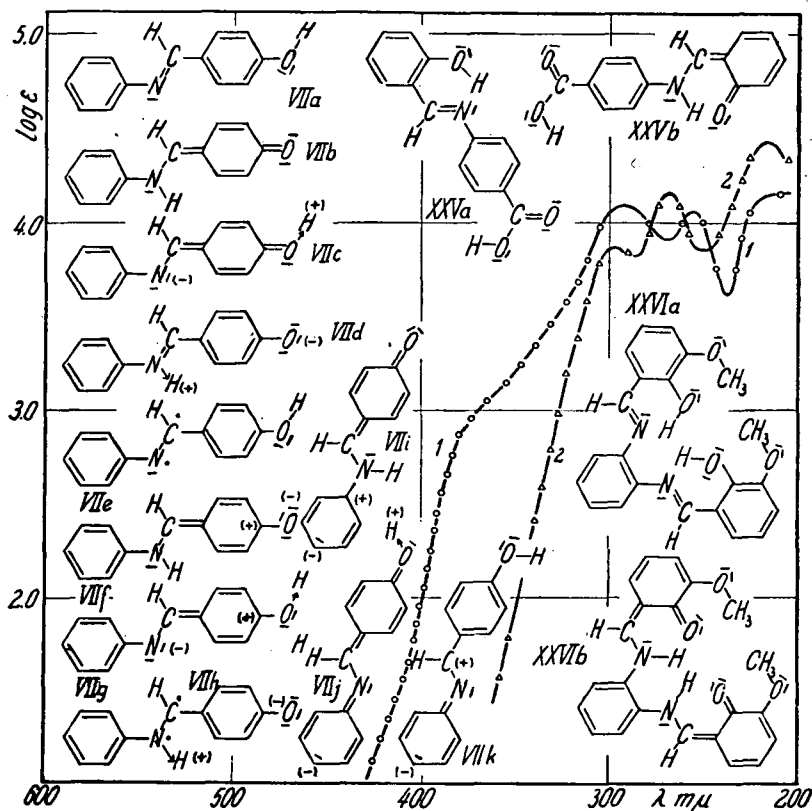


Abb. 8. Kurve 1: 2-Oxybenzal-4'-carboxyanilin. Kurve 2: 3-Methoxy-salicylaldehyd-o-phenylendiimin. Formeln VIIa bis VIIk: Protomerie und Elektromer des Grund- und des angeregten Zustandes bei 4-Oxybenzalanyl. Formeln XXVa und XXVb: benzoide und chinoidale Grenzform des Grundzustandes bei 2-Oxybenzal-4'-methoxyanilin. Formeln XXVIa und XXVIb: dieselbe bei 3-Methoxy-salicylaldehyd-o-phenylendiimin.

3-Oxybenzal-2'-oxyanilin (XIX) hat eine niedrige bzw. drei hohe Banden bei 430, bzw. 360, 315 und 290 $m\mu$ (Abb. 6, Kurve 2).

4-Oxybenzal-2'-oxyanilin (XX) hat eine niedrige ver-

wischte Bande bei $430\text{ m}\mu$ und zwei hohe Banden bei 360 und $285\text{ m}\mu$ (Abb. 6, Kurve 3). Der aufsteigende Ast liegt bei $230\text{ m}\mu$.

Salicylaldehydaethylendiimin (XXI) hat eine niedrige verwischte Bande bei $410\text{ m}\mu$ und zwei höhere schmale Banden bei 320 und $267\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $220\text{ m}\mu$ (Abb. 6, Kurve 4).

Salicylaldehyd-o-phenylendiimin (XXII) hat eine verwischte Bande bei $420\text{ m}\mu$ und zwei schmale Banden bei 318 und $250\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $220\text{ m}\mu$ (Abb. 7, Kurve 1).

Salicylaldehyd-m-phenylendiimin (XXIII) hat drei scharfe Banden bei 440 , 330 und $255\text{ m}\mu$, deren Intensität nach den kurzen Wellen zunimmt (Abb. 7, Kurve 2).

Salicylaldehyd-1-8-naphtylendiimin (XXIV) hat eine breite und zwei schmale Banden bei 330 , 255 und $235\text{ m}\mu$ (Abb. 7, Kurve 3).

2-Oxybenzal-4'-carboxyanilin (XXV) hat zwei gleich hohe scharfe Banden bei 290 und $255\text{ m}\mu$, eine verwischte Bande bei $370\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast dessen Maximum bei $215\text{ m}\mu$ liegen wird (Abb. 8, Kurve 1).

3-Methoxy-salicylaldehyd-o-phenylendiimin (XXVI) hat drei Banden bei 295 , 265 und $215\text{ m}\mu$ (Abb. 8, Kurve 2).

Zum Mechanismus der Lichtabsorption.

Die Extinktionskurven der aromatischen Schiffschens Basen bauen sich verwickelter Weise aus den Eigenabsorptionen der Phenylkerne und der die Wasserstoffatome substituierenden chromophoren Gruppen auf.

Den Anregungen der Elektronen der Benzolkerne entsprechen zwei Banden (Abb. 1, Kurve 1). Die Bande mit Schwingungsstruktur entspricht der ersten Anregung der π -Elektronen. Die zweite Bande in der Gegend von $180\text{ m}\mu$ kann durch die Anregung der σ -Elektronen bedingt sein. Diese Banden enthalten die Extinktionskurven aller Benzolderivate. Die Substitution der Wasserstoffatome des Benzolmoleküls mit chromophoren oder nicht chromophoren Gruppen verursacht die Verschiebung dieser zwei Banden nach den langen Wellen und eine starke Zunahme der Extinktion (8).

Nach den reichen, bei den verschiedenen Benzolderivaten gewonnenen Versuchsdaten verlieren die Chromophore bei

einer direkten Verbindung mit den Benzolkernen ihre charakteristische Eigenabsorption.

Im Falle von konjugierten Doppelbindungen, wie auch bei den untersuchten aromatischen Schiffischen Basen, beteiligen sich alle π -Elektronen in der Ausbildung der möglichen elektromeren Grenzformen des Moleküls. Die Lichtabsorption kann als eine gemeinsame Anregung des gesamten π -Elektronensystems aufgefasst werden (9), d. h. es verlieren die einzelnen Chromophore des Moleküls ihre charakteristische Eigenabsorption (10). Die Anregungsenergie nimmt mit der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen ab. So werden die Absorptionsbanden nach den langen Wellen verschoben. Dabei nimmt die Intensität derselben stark zu.

Bei einer Trennung der Chromophore mit einer CH_2 -Gruppe behalten sie ihre selektive Absorption.

Neulich sind *Hertel* und *Schinzel* (11) nach der Analyse der Extinktionskurven von mehreren Benzalanilinderivaten zu dem Resultat gekommen, daß die Azomethingruppe und der Phenylkern als getrennte Chromophore wirken.

Die Azomethingruppe besitzt allgemein zwei Banden, deren Lage und Höhe bei den einzelnen Derivaten stark variiert. Die starke Absorption der aromatischen Schiffischen Basen im langwelligen Ultraviolett kommt der Azomethingruppe zu. Diese Behauptungen können wir durch die Analyse der Extinktionskurven von mehreren aromatischen Schiffischen Basen bestätigen (12).

Nach *Moir* (13) besitzen die Extinktionskurven der aromatischen Schiffischen Basen zwei Banden. Nach unseren Beobachtungen können die Banden in vier Gruppen eingeteilt werden (Tabelle 1). Wenn auch die Lage und Höhe der Banden stark variiert, bezeichnen die gleichen Buchstaben korrespondierende Banden.

Die Banden b und c werden den Lichtabsorptionen des Phenylkernes und der Azomethingruppe zukommen. Die Aufsuchung der Teilbanden der erwähnten Chromophore kann nur durch eine Analyse der Extinktionskurven durchgeführt werden (11, 12). Neben den starken Banden der Azomethingruppe können die schwachen Banden des Phenylkernes vernachlässigt werden.

Tabelle 1.

Stoff.	a	b	c	d
I.	—	280 (3,300)	246 (4,211)	—
II.	460 (3,320)	316 (3,710)	255 (4,302)	—
III.	—	330 (3,650)	255 (4,050)	—
IV.	—	305 (4,035)	260 (4,168)	—
V.	440 (2,222)	330 (4,120)	270 (4,141)	225 (4,318)
VI.	—	315 (4,020)	265 (4,120)	212 (4,310)
VII.	420 (1,962)	300 (4,232)	—	225 (4,248)
VIII.	445 (3,199)	350 (4,160)	270 (4,050)	223 (4,422)
IX.	447 (3,053)	346 (4,090)	270 (3,993)	228 (4,180)
X.	440 (2,422)	340 (4,081)	265 (4,034)	214 (4,276)
XI.	434 (2,482)	350 (4,212)	270 (3,995)	224 (4,235)
XII.	448 (2,560)	318 (4,158)	280 (4,082)	216 (4,448)
XIII.	460 (2,110)	370 (3,658)	293 (4,250)	221 (4,435)
XIV.	430 (2,395)	325 (4,275)	289 (4,080)	230 (4,198)
XV.	—	346 (3,725)	245 (4,003)	—
XVI.	—	335 (4,019)	240 (4,040)	—
XVII.	—	356 (4,362)	275 (4,392)	—
XVIII.	—	320 (3,782)	260 (4,870)	210 (4,050)
XIX.	430 (2,258)	360 (3,220)	316 (3,570)	250 (3,920)
			290 (3,580)	
XX.	430 (1,700)	360 (3,214)	285 (4,280)	—
XXI.	410 (3,030)	320 (3,820)	257 (4,368)	—
XXII.	420 (3,100)	318 (4,042)	250 (3,246)	—
XXIII.	440 (2,598)	330 (4,046)	255 (4,120)	—
XXIV.	—	330 (4,050)	255 (4,008)	235 —
XXV.	380 (1,500)	290 (4,102)	255 (4,076)	215 (4,130)
XXVI.	—	295 (3,880)	265 (4,150)	215 (4,430)

Die Bande d enthält die Dissoziationsbanden. Wegen der starken Absorption des Lösungsmittels, kann sie jedoch vollständig nicht aufgenommen werden. So sehen wir von ihrer Besprechung im Folgenden ab.

Bei den 4-Oxyderivaten kann eine chinoidale Struktur entstehen (Abb. 8, Formel VIIb) wodurch die normale, benzoide Struktur der π -Elektronen des Benzolringes (Formel VIIa) geändert wird (15).

Auch bei den 2-Oxyderivaten kann sich eine chinoidale Struktur ausbilden (Abb. 1, Formel IIb). Es kann weiterhin so bei der Ketimid, als bei der Enamin Form mit Hilfe des OH bzw. des NH Wasserstoffatoms ein Heteroring mit sechs Atomen entstehen. Zur Bildung der Wasserstoffbrücke wird das

einsame Elektronenpaar des Stickstoff- bzw. des Sauerstoffatoms in Anspruch genommen (Formeln II d und II f. Die Wasserstoffbrücke ist punktiert gezeichnet). Um Raum zu sparen mussten wir von der Wiedergabe dieser Grenzstrukturen bei den übrigen untersuchten 2-Oxyderivaten (V, VIII bis XIII, XXI bis XXIV) absehen.

Auch bei den 2'-bzw. 4'-Oxyderivaten ist eine chinoidale Struktur möglich (Abb. 5, Formel XV b bzw. Formel XVII b). Sie bedeutet aber keine Enamin-Umwandlung, da die Doppelbindung wieder zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatom zu liegen kommt. Auch bei diesen Verbindungstypen sind Protomerie und Elektromerie (Formeln XV a und XV d bzw. Formeln XVII a und XVII d) zwangsläufig miteinander nicht verknüpft. Im Falle der benzoiden Struktur (Formel XV a) kann sich bei den 2'-Oxyderivaten die Wasserstoffbrücke, mit Hilfe des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffatoms ausbilden. Dabei entsteht ein Heteroring mit fünf Atomen. Gleich verhalten sich VIII, XIX und XX.

Von der Konstitution der 2- bzw. 4-Oxyderivate und des benützten Lösungsmittels abhängig wird die eine oder die andere Form vorherrschen und die Lichtabsorption bedingen (14).

Da Chinone an der Stelle der Bande a (in der Gegend von 420 $m\mu$) absorbieren (16), so ist es naheliegend, die Bande a bei den 2- und 4-Oxyderivaten der chinoidalen Form zuzuschreiben. Die kleine Höhe der Bande a spricht dafür, dass nur ein Bruchteil der Moleküle in der chinoidalen Form vorliegt (5).

Bei den 2-Hydroxy-Verbindungen vom Typ: $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}=\text{NY}$ (wo X Stickstoff- oder Sauerstoff und Y Kohlenstoff-, Stickstoff-, oder Sauerstoff-Atome bedeutet) fehlt die charakteristische OH-bzw. NH-Bande im Infrarot (4); anstatt ihr erscheint die Bande der Wasserstoffbrücke. Zwischen den untersuchten Verbindungen ist der Stoff VI zu finden. Laut der Infrarotabsorption entspricht der Grundzustand bei 2-Oxyderivaten der Brückenstruktur. Auch die Raman-Spektren der 2-Oxyderivate sprechen für die Ausbildung der Wasserstoffbrücke (17). Nach *Tsuchida* und *Tsumaki* (18) sollte die Bande a der Wasserstoffbrücke zukommen. Nach ihnen ist sie auch bei den innerkomplexen Salzen, wo die Wasserstoffbrücke

durch die koordinative Bindung des Zentralatoms ersetzt wird, vorhanden.

Da zur Sprengung der Wasserstoffbrücke nur einige kg-Kalorien nötig sind (19), so kann sie für die Bande a nicht verantwortlich gemacht werden. Es ist wahrscheinlich, dass die Wasserstoffbrücke die Azomethin-Doppelbindung auflockert, und dadurch die Anregungsenergie der π -Elektronen dieser Doppelbindung herabsetzt. Folglich tritt die, diesem Absorptionsvorgang entsprechende Bande a getrennt auf. Angenommen, dass mit der ganzen Energiemenge (za. 10000 Cal) der Brückenbildung die $C=N$ Doppelbindung gelockert wird, so verschiebt sich die Teilbande der Bande b bei 2-Oxybenzalanilin mit za. 30 $m\mu$ nach den langen Wellen. Dies genügt aber noch nicht zur Erreichung der wirklichen Lage der Bande a. Diese Erklärungsweise ist daher nicht ausreichend.

Wird die 2-ständige OH-Gruppe aetherifiziert (XVIII) so verschwindet die Bande a (Abb. 6, Kurve 1). Da aber derweise nicht nur die Ausbildung der Wasserstoffbrücke, sondern auch die Ausbildung der chinoidalen Struktur gehindert wird, ist auch dieser Versuch nicht beweiskräftig.

Nach den besprochenen Resultaten der Arbeiten von verschiedenen Gebieten kann man nicht sicher sagen, dass so bei 2-, als auch bei 4-Oxyderivaten die Bande a durch die Anregung der chinoidalen Form bedingt wird. Da bei mehreren organischen Verbindungen die Abschätzung der möglichen elektromeren Grenzstrukturen des Grundzustandes zur erfolgreichen Beantwortung der Struktur der Extinktionskurven führte (20), versuchten auch wir den Mechanismus der Lichtabsorption der aromatischen Schiffischen Basen derweise aufzuklären.

Bei den aromatischen Schiffischen Basen liegt die wirkliche Elektronenverteilung des Grund- und des angeregten Zustandes zwischen den durch die möglichen elektromeren und protomeren Formeln angegebenen Grenzlagen. Jede Grenzstruktur symbolisiert fiktive Zustände, die energiereicher sind als die realen, nicht formulierbaren Zustände des Moleküls.

Die Lichtabsorption kann man mit Hilfe einer einzigen Strukturformel nicht erklären. Die möglichen protomeren und elektromeren Grenzstrukturen stehen miteinander in Resonanz

und bedingen ihrer Wahrscheinlichkeit nach die Lichtabsorption des Moleküls.

Bei wechselnden Versuchsbedingungen, d. h. je nach dem Lösungsmittel, weiterhin der Substitution entsprechend, ändert sich nicht nur das Mengenverhältniss der in den verschiedenen Grenzstrukturen befindlichen Moleküle, sondern es ändern sämtliche Moleküle ihren Zustand nach der einen oder nach der anderen Grenzstruktur hin. Die Lichtabsorption kann in einer gemeinsamen Anregung aller Grenzstrukturen des Grundzustandes, oder in der separaten Anregung der zwei Typen (chinoid, oder benzoid) der Grenzstrukturen bestehen. In dem zweiten Falle werden diesen Vorgängen eigene Absorptionsgebiete zukommen. Dies zu beantworten ist die Aufgabe der weiteren Erörterungen.

Bei Benzalanilin wird wegen der grössten Anzahl von Doppelbindungen die Grenzstruktur IVa als die energieärmste und stabilste zu dem Grundzustand des Moleküls im grössten Maasse beitragen (Abb 1). Wegen der kleineren Anzahl von Doppelbindungen sind IVb bis IVf energiereicher und weniger wahrscheinlich, sie spielen also im Grundzustand des Moleküls eine untergeordnete Rolle. In dem angeregten Zustand des Moleküls sind sie vertreten und stehen miteinander in Resonanz. Die Lichtabsorption bedeutet die Anregung der in der benzoïden Struktur befindlichen π -Elektronen der Phenylkerne und die Lösung der C=N Doppelbindung. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der Kurvenanalyse (11, 12) laut welcher die Lichtabsorption des Benzalanilins aus der Eigenabsorption der Phenylkerne und der Azomethingruppe sich zusammensetzt.

Bei 2-Oxybenzalanilin vermehren sich wegen der Einführung der OH Gruppe die möglichen Grenzstrukturen (Abb. 2). Wegen der Resonanz von mehreren Grenzstrukturen wird die ganze Extinktionskurve (Abb. 2, Kurve 1) gegenüber der Extinktionskurve von Benzalanilin (Abb. 1, Kurve 5) nach den langen Wellen verschoben. Im Grundzustand des Moleküls werden die energieärmsten Grenzstrukturen Va und Vb bzw. Vc bis Ve, weiterhin Vo und Vp vorwiegen, d. h. im Grundzustand des Moleküls ist so die benzoïde (Va, Vb und Vo) wie die chinoiden Form (Vc bis Ve und Vp) vertreten. Durch die Resonanz

derselben nimmt der Energiegehalt des Grundzustandes zu. In dem angeregten Zustand des Moleküls sind wieder beide Strukturtypen möglich (Vj bis Vm bzw. Vf bis Vi und Vn). Die Lichtabsorption bedeutet die Anregung der in der benzoiden (Va, Vb und Vo) bzw. chinoiden (Vc bis Ve und Vp) Grenzstruktur befindlichen π -Elektronen der Benzolkerne und die Lösung der C=N bzw. C=O Doppelbindung. Als Folge der neuen Anregungsmöglichkeit erscheint die Bande a. Die Breite der Banden weist darauf hin, dass die einsamen Elektronen des Stickstoff- bzw. Sauerstoffatoms in der Lichtabsorption beteiligt sind.

Gleicher Weise kann man die Lichtabsorption der übrigen 2-Oxyderivate, wenn auch die Anzahl der möglichen Grenzstrukturen grösser ist, erklären.

Bei 3-Oxybenzalanilin wird die Grenzstruktur VIa als die energieärmste und stabilste den Grundzustand des Moleküls beherrschen (Abb. 2). Die übrigen Grenzstrukturen (VIb bis VIg) mit kleinerer Anzahl von Doppelbindungen sind weniger stabil und so spielen sie in dem Grundzustand des Moleküls eine untergeordnete Rolle. In den angeregten Zustand des Moleküls sind sie vertreten und stehen miteinander in Resonanz. Die Lichtabsorption bedeutet die Anregung der benzoiden π -Elektronen bzw. die Lösung der C=N Doppelbindung. So hat das 3-Oxybenzalanilin eine ähnliche Extinktionskurve (Abb. 2, Kurve 2) als das Benzalanilin (Abb. 1, Kurve 5). Da in dem Grundzustand die chinoidale Grenzstruktur fehlt, so kommt die Bande a nicht vor.

Im Grundzustand des 4-Oxybenzalanilins (Abb. 8) sind mehrere Grenzstrukturen möglich. Zwischen diesen ist so die benzoide (VIIa und VIId) wie auch die chinoide (VIIb; VIIc und VIIj) Grenzstruktur vertreten. Die Resonanz dieser Grenzstrukturen erhöht den Energiegehalt des Grundzustandes. Auch in dem angeregten Zustand des Moleküls sind beide Arten der Grenzstrukturen (welche um Raum zu sparen nicht abgebildet wurden) vorhanden. Die Lichtabsorption besteht ebenso wie beim 2-Oxybenzalanilin in der Anregung der benzoiden bzw. chinoiden π -Elektronen der Benzolkerne und in der Lösung der C=N bzw. C=O Doppelbindungen. Der letzterwähnte Vorgang bedingt die Bande a.

Beim Benzal-2'-oxyanilin (Abb. 5) sind im Grundzustande des Moleküls wieder beide Grenzstrukturen möglich (XVa und XVb). Da aber die Bande a fehlt (Abb. 5, Kurve 2), so spielt die chinoide Grenzstruktur im Grundzustande des Moleküls eine untergeordnete Rolle. Dies weist auf das verschiedene Verhalten der beiden (an den C-bzw. N-Atom gebundenen) Benzolringe hin. Diese Frage wird in einem späteren Beitrag noch ausführlicher besprochen.

Gleich sind die Verhältnisse beim Benzal-4'-oxyanilin (Abb. 5, XVIa bzw. XVIb), wir können somit von ihrer Besprechung absehen.

Mit ähnlicher Argumentierung kann man das spektrale Verhalten auch der übrigen untersuchten Schiffischen Basen deuten, worauf aber der Kürze wegen verzichtet wird.

Wie gezeigt wurde, gestattet die Abschätzung der möglichen elektromeren und protomeren Grenzstrukturen des Grundzustandes bei den aromatischen Schiffischen Basen eine einwandfreie Erklärung des Mechanismus der Lichtabsorption. Auch der scheinbare Widerspruch mit den Resultaten der Infrarotabsorption kann behoben werden. Es kann sich nämlich, wie z. B. aus Abb. 1, Formel II f und Abb. 2, Formel V p ersichtlich, im Falle der Wasserstoffbrücke die chinoidale Struktur ausbilden und man wird somit ungezwungen annehmen dürfen, dass die Infrarotabsorption und das Raman-Spektrum die Wasserstoffbrücke, die Ultraviolettabsorption aber die chinoidale Struktur registriert. Es bestätigen also die erwähnten Eigenschaften der betreffenden Verbindungen die gleiche Elektronenverteilung der Moleküle, ein Umstand, der bisher übersehen wurde.

Zur Lichtabsorption und Konstitution.

Im Sinne des im vorigen Kapitel Gesagten kann kein einfacher Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Konstitution bei den aromatischen Schiffischen Basen bestehen. Dies zeigen die auf die Extinktionskurve von Benzaläthylamin (Abb. 1, Kurve 2) bzw. Benzalanilin (Abb. 2, Kurve 1) bezogenen Extinktionskurven der einzelnen Derivate. Wegen des starken spezifischen Lösungsmiteleinflusses beziehen sich die Änderungen, die gleich besprochen werden sollen, nur auf Äthylalkohol-Lösungen. Im Falle eines anderen Lösungsmit-

tels erhält man ein deutlich anderes Bild. Diese Frage wird in einem späteren Beitrag besprochen.

Laut Resultaten der Kurvenanalyse (12) kann man zwei Arten von Extinktionsänderungen unterscheiden. Bei der ersten Art bleiben die elektromeren Grenzstrukturen des Grundzustandes unverändert. Die Substitutionen ändern nur die Lage und Höhe der Banden von Benzalaethylamin, bzw. Benzalanilin. Die zweite Art der Änderungen bedeutet die Veränderung der elektromeren Grenzstrukturen des Grund- und des angeregten Zustandes, wodurch neue Absorptionsvorgänge bedingt werden.

Bei der ersten Art ändert sich die Eigenabsorption des Phenylkernes und der Azomethingruppe ganz spezifisch. Diese Änderungen konnten einstweilen auch durch die Analyse der Extinktionskurven sicher nicht separiert werden. Da die Azomethingruppe gegenüber Substitutionen weniger empfindlich ist (11), so sollten die beobachteten Extinktionsänderungen vorwiegend dem Phenylkern zukommen.

Werden die π -Bindungen durch die Substitution gelockert bzw. verfestigt, so beobachtet man Bandenverschiebungen nach den langen bzw. kurzen Wellen. Werden die π -Bindungen der einzelnen Phenylkerne bei den Benzalanilinderivaten oder die π -Bindungen des Phenylkernes und der Azomethingruppe verschiedener Weise beeinflusst, so werden die Banden b und c verbreitert oder gespalten eventuell verschmolzen. Die Bandenerhöhung bedeutet eine einstweilen nicht aufgeklärte Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit.

Die Einführung von mehreren mit CH_2 -Gruppen getrennten Phenylkernen und Azomethingruppen verursacht die Erhöhung der Banden b und c. So liegen die Extinktionskurven von Dibenzalanilin (18) wegen der doppelten Anzahl von Chromophoren mit $\log \epsilon = 0,30$ höher als bei I und II. Der Austausch der Aethylengruppe mit einer Phenylgruppe (IV) verändert stark die Extinktionskurve von I (Abb. 1, Kurve 2, bzw. Kurve 5). Die Banden b und c werden nach den langen Wellen verschoben, dabei wird die Bande b noch stark erhöht. So werden die durch Substitution verursachten Extinktionsänderungen der Benzalanilinderivate an die Extinktionskurve des Benzalanilins (Abb. 1, Kurve 5) bezogen.

Ein 3-stelliges Hydroxyl bei VI erniedrigt und verschiebt die Bande c nach den langen Wellen (Abb. 2, Kurve 2). Durch eine 2-stellige Methoxygruppe bei XVIII werden die Banden b und c erniedrigt und nach den langen bzw. kurzen Wellen verschoben (Abb. 6, Kurve 1).

Die zweite Gruppe der Extinktionsänderungen können die folgenden Betrachtungen klar legen:

Bei den 2- und 4-Oxyderivaten ist die Wasserstoffbrücke bzw die chinoidale Umwandlung möglich. Wie gezeigt wurde, eröffnen die protomeren und elektromeren Umwandlungen die Wege von neuen Absorptionsvorgängen. So tritt die Bande a bei II, V, VII bis XIV mit verschiedener Intensität auf (Abb. 1, Kurve 3, Abb. 2, Kurven, 1 und 3, Abb. 3 und 4, Kurven 1, bis 3, Abb. 5, Kurve 1). Ausserdem üben die 2- bzw. 4-stelligen Hydroxylgruppen auf die Banden b und c eine starke Wirkung aus. So werden bei V von dem 2-stelligen Hydroxyl die Banden b und c erhöht (Abb. 2, Kurve 1). Bei VII werden durch das 4-stellige Hydroxyl die Banden b und c stark nach den kurzen Wellen verschoben, dabei die Bande b stark verbreitert und erhöht (Abb. 2, Kurve 3). Der Austausch der Aethylgruppe mit einer Propionylgruppe bei III verursacht die Zurückdrängung der Bande a (Abb. 1, Kurve 44), ein Zeichen dafür, dass die an den Stickstoffatom gebundenen Gruppen den Mechanismus der Lichtabsorption ändern können. Eine einwandfreie Erklärung dafür steht noch aus. Bei XV verursacht das 2'-stellige Hydroxyl eine Erniedrigung der Banden b und c und eine Verschiebung nach den langen bzw. kurzen Wellen (Abb. 5, Kurve 2). Bei XVI ruft das 4'-stellige Hydroxyl eine Verschiebung der Banden b und c nach den langen bzw. kurzen Wellen und eine Erniedrigung der Bande c hervor (Abb. 5, Kurve 3).

Bei den Derivaten von 2- und 4-Oxybenzalanilin sind wegen der Mitwirkung von mehreren Substituenten die Verhältnisse verwickelter. Dies sollen die folgenden Beispiele zeigen.

Durch das 2- und 2'-Hydroxyl bei VIII wird die Bande a ohne Lagenänderung stark erhöht und die Bande b und c nach den langen Wellen verschoben (Abb. 3, Kurve 1). Eine gleiche Wirkung üben die 2- und 2'-Hydroxyl- und Methoxygruppen bei IX aus (Abb. 3, Kurve 2). Die 2- und 3'-stelligen

Hydroxyle erhöhen bei X stark die Bande a und verschieben die Bande b ohne Höhenänderung nach den langen Wellen (Abb. 3, Kurve 3). Ein 2-stelliges Hydroxyl und ein 3'-stelliges Methoxyl verbreitert bei XII die Bande a und die Bande b bekommt ein Nebenmaximum (Abb. 4, Kurve 2). Ein 2- und ein 4'-stelliges Hydroxyl erhöht bei XI die Bande a und verschiebt die Bande b stark nach den langen Wellen (Abb. 4, Kurve 1). Die Einführung von Hydroxyl und Methoxyl in Stellung-2 und 3, weiterhin die Nitrogruppe in Stellung-3' verwischt bei XIII die Bandenstruktur (Abb. 4, Kurve 3).

Das 4-stellige Hydroxyl verursacht bei VII eine starke Verschiebung der Banden b und c nach den langen Wellen bzw. eine Verschmelzung derselben (Abb. 2, Kurve 3). Durch ein 4-stelliges Hydroxyl und 3'-stelliges Methoxyl bei XIV wird die Bande a erhöht, während die Banden b und c nach den langen Wellen verschoben werden (Abb. 5, Kurve 1).

Durch 3- und 2'-stellige Hydroxylgruppen bei XIX wird die Struktur der Extinktionskurve geändert (Abb. 6, Kurve 2). Anstatt der Banden b und c erscheinen vier Banden. Durch ein 2'-bzw. 4'-stelliges Hydroxyl bei XV bzw. XVI werden die Banden b und c nach den langen Wellen verschoben (Abb. 5, Kurven 2 bzw. 3).

Bei XXI werden alle drei Banden verschärft (Abb. 6, Kurve 4). Bei XXII und XXIII verursacht die Phenylengruppe eine Strukturänderung der Extinktionskurve (Abb. 7, Kurven 1 und 2). Bei XXIV hindert die Naphthylengruppe die Ausbildung der chinoidalen Struktur und verursacht somit die Zurückdrängung der Bande a (Abb. 7, Kurve 3).

Laut angeführten Versuchsdaten zeigt die Extinktionskurve der aromatischen Schiffischen Basen empfindlich die Substitution an. Trotzdem ist es eine schwere Aufgabe nach den Extinktionskurven die Konstitution der Schiffischen Basen anzugeben. Soviel kann allerdings festgestellt werden, dass im Falle von 2- und 4-Oxyderivaten die Bande a erscheint.

Die Ausbildung der chinoidalen Grenzstruktur bedeutet die Enamin-Umwandlung (Reaktion 1). Im Widerspruch mit der Behauptung von v. Auwers und Wunderling (2b) können auch die aromatischen Gruppen in dem Masse lockernd wirken,

dass diese Umwandlung möglich wird. Dazu braucht man keine alkalische Lösung, wie dies *Pope* (3a) behauptet hat.

Die Substitutionen in den, mit dem Kohlenstoff-bzw. Stickstoffatom gebundenen Phenylkernen wirken nicht gleicher Weise. Darauf haben unlängst *Hertel* und *Schinzel* (11) hingewiesen. Dies zeigt ein einfacher Vergleich der Extinktionskurven von V und XV (Abb. 2, Kurve 1 und Abb. 5, Kurve 2), von VII und XVI (Abb. 2, Kurve 3 und Abb. 5, Kurve 3), von X und XIX (Abb. 3, Kurve 3 und Abb. 6, Kurve 2), von XI und XX (Abb. 4, Kurve 1 und Abb. 6, Kurve 3). In dieser Richtung werden weitere Versuche in Gang gesetzt, nach deren Abschluss wir auf diese Frage zurückkommen werden.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von 26 aromatischen Schiffischen Basen bei Zimmertemperatur in dem ganzen Gebiete des Spektrums in Aethylalkohol als Lösungsmittel genau ausgemessen.

Beim Aufbau der Schiffischen Basen werden die Banden der Ausgangsstoffe allgemein verwischt.

Die Entstehung von mehreren Ringsystemen mit konjugierten Doppelbindungen verursacht eine Bandenverschiebung nach den langen Wellen.

Die Lichtabsorption kann nicht als eine Anregung des einheitlich gedachten π -Elektronensystems aufgefasst werden, sondern der Phenylkern und die Azomethingruppe wirken als getrennte Chromophore.

Bei den 2- und 4-Oxyderivaten erscheint eine neue Bande an der Grenze des Sichtbaren.

Die Abschätzung der möglichen elektromeren Grenzstrukturen des Grundzustandes gestattet eine Erklärung des Mechanismus der Lichtabsorption.

Es besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Konstitution bei den aromatischen Schiffischen Basen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged, November 1942.

Schrifttum.

1. *J. Turcan*: Bull. Soc. Chim. France (5) 3 (1936) 283.
2. a) *K. v. Auwers u. W. Susemihl*: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 63 (1930) 1072. b) *K. v. Auwers u. H. Wunderling*: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 64 (1931) 748.
3. a) *F. G. Pope*: J. Chem. Soc. London 93 (1908) 522. b) *W. Ismailski*: J. Russ. Chem. Soc. 50 (1918) 167. c) *J. Moir*: J. Chem. Soc. London 121 (1922) 1555. 123 (1923) 2792. d) *P. Ramart-Lucas*: Bull. Soc. Chim. France (15) 3 (1936) 723. e) *R. Tsuchida u. T. Tsumaki*: Bull. Chem. Soc. Japan 8 (1938) 537.
4. *J. B. Hendricks, O. R. Wulf, G. E. Silbert u. W. Liddel*: J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 1991.
5. *E. Varga*: Magy. Chem. Folyóirat 45 (1939) 83.
6. *Á. v. Kiss u. M. Gerendás*: Acta Chem. Mineral. Physic Univ Szegediensis 4 (1934—1935) 124, 172. 5 (1934—1935) 153.
7. *F. Weigert*: Optische Methoden d. Chemie. Akad. Verlagsg. Leipzig (1927) 212.
8. *K. Wolf u. W. Herold*: Z. physik. Chem. B. 13 (1931) 20. *G. Förster u. J. Wagner*: Z. physik. Chem. B. 35 (1937) 343. *E. Hückel*: Z. Elektrochem. 47 (1927) 732, 827.
9. *G. Kortüm*: Z. physik. Chem. B. 42 (1939) 39. 43 (1939) 27. Z. Elektrochem.
10. *H. Ley u. H. Wingham*: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 67 (1934) 50. *J. Kato*: Scient. Papers Imp. Resch. Japan 23 (1934) 1.
11. *E. Hertel u. M. Schinzel*: Z. physik. Chem. B. 48 (1941) 289.
12. *Á. v. Kiss u. G. Auer*: Z. physik. Chem. A. 189 (1941) 289.
13. *J. Moir*: J. Chem. Soc. London 121 (1922) 1505. 123 (1923) 2792.
14. *F. Arendt u. C. Martius*: Liebigs Ann. Chem. 499 (1932) 237. *F. Arendt u. B. Eistert*: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 7 (1938) 2040.
15. *E. Hückel*: Z. Physik. 72 (1931) 310. Z. physik. Chem. B. 35 (1937) 163. *G. W. Wehland u. L. Pauling*: J. Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 2086.
16. *G. Scheibe*: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 59 (1926) 2617.
17. *G. Bonino*: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 71 (1938) 141.
18. *R. Tsuchida u. T. Tsumaki*: Bull. Chem. Soc. Japan 13 (1938) 527.
19. *N. Coolidge*: J. Amer. Chem. Soc. 50 (1930) 2166. *Fenton u. Garner*: J. Chem. Soc. (1930) 694. *G. H. Gillette u. A. Shiermann*: J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 1135. *F. H. Mc. Daugall*: J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 2591.
20. *G. Kortüm*: Z. physik. Chem. B. 50 (1941) 361.