

$$S = kN \ln \frac{8 \pi^2 e^2 I_0 (kT)^2}{h^3 \nu}$$

$$\text{where } I_0^N = I_1^{2N'} (I_1 I_{m+1})^{N_1'} (I_2 I_{m+2})^{N_2'} \dots \dots \dots \quad (16)$$

is the equation of the average momentum of inertia.

References.

1. K. Széll, *Matem. és Természettud. Értesítő*, 44, 99 (1927) and 45, 210 (1928), *Phys. Zeitschrift*, 28, 546 (1927).
2. The volume of an f dimensional sphere of radius f is

$$V = \frac{\sqrt{\pi} f^f}{\Gamma\left(\frac{f}{2} + 1\right)}$$

Cf. T. H. Schönte, *Mehrdimensionale Geometrie*, Sammlung Schubert 1905. II. 289.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Szeged.
Direktor: Prof. Dr. Á. Kiss.

Über den Einfluss der Ionisation auf die Extinktionskurven von Benzolderivaten.

Von Á. Kiss und E. Csetneky.

1. Einleitung.

Es wurde wiederholt gezeigt, dass die Extinktionskurven von organischen Verbindungen in ionisierten und nicht ionisierten Zustand oft grosse Unterschiede aufweisen (1). Da die Erklärung der Versuchsdaten nach einer umfassenden Theorie bisher nicht gelungen ist, so wurde die systematische Untersuchung dieser Frage in Begriff genommen.

2. Zur Elektronenverteilung der Benzolderivate.

Die Elektronenverteilung des Benzolmoleküls im Grundzustand geben die zwei Kekulé'schen Formeln (1a) an. Die Dewarsche Grenzformeln (1b) spielen eher in dem Anregungszustand eine Rolle.

Die symmetrische Ladungsverteilung der lockerer gebundenen π -Elektronen beeinflussen die Substituenten stärker, als dies der fester gebundenen σ -Elektronen. Nach der Quantentheorie kann diese Störung der σ -Elektronenverteilung im Grund- und Anregungszustand berechnet werden (2). Bringt auch der Substituent π -Elektronen mit sich, so werden diese mit den π -Elektronen des Ringes zusammen behandelt. Das Mitspielen der π -Elektronen der Substituenten hängt von deren Bindungsfeste ab, indem bei einer festeren Bindung ihre Beteiligung geringer ist. Einfachheit halber behandelt die Quantentheorie die Störung der Elektronen des Benzolringes und der Substituenten gesondert. Die beiden Effekte sind aber voneinander nicht unabhängig, sind auch nicht additiver Art, sondern überlagern sich komplizierter Weise.

Die auf die Ladungsverteilung der π -Elektronen ausgeübte Wirkung der Substituenten wird, als ihre induktive Wirkung bezeichnet (2b). Während die Beteiligung der π -Elektronen der Substituenten in der Mesomerie

des Benzolringes als mesomerer, oder elektromerer Effekt gekennzeichnet wird (3).

Die induktive Wirkung bewirkt, wenn von den Substituenten die π -Elektronen des substituierten Kohlenstoffatoms angezogen, bzw. abgestossen werden eine Verarmung, bzw. Anreicherung an π -Elektronen in der o- und p-Stellung. Die Verarmung, bzw. Anreicherung in o-Stellung ist etwas grösser, als in p-Stellung. In der m-Stellung findet nur eine geringfügige Anreicherung, bzw. Verarmung statt. Die Quantentheoretische Behandlung dieser Frage führt teils zu entgegengesetzten Resultaten, als die Vorländerische Theorie (4), desgleichen stehen auch die Resultate von Hückel (2a) und Pauling (2b) fallsweise in Gegensatz zueinander. Die Annahme von Molekularbahnen von π -Elektronen gestattet auch die Berücksichtigung der Ladungsverteilung der polaren Grenzformen (5).

Der mesomere Effekt kann, ohne in quantentheoretische Betrachtungen eingehen zu müssen, derweise ermittelt werden, dass man die möglichen Grenzformen der Grund- und Anregungszustandes anschreibt. Wir haben im Folgenden diese Behandlungsweise angewandt. Die Grenzformen mit gleicher Anzahl von Doppelbindungen sind energetisch gleich berechtigt. Von diesen sind die polaren Grenzformen, wegen der freien Ladungen im Molekül weniger wahrscheinlich. Die energiereicheren Grenzformen mit weniger Anzahl von Doppelbindungen werden im Anregungszustand eine Rolle spielen. Mit den mesomeren Formeln kann die Ladungsverteilung der π -Elektronen im Falle von keinen Molekularbahnen angegeben werden, demgegenüber lässt sich die Ladungsstörung der induktiven Wirkung mit den mesomeren Grenzformen nicht beschreiben.

Die Vorbedingung der Mesomerie ist, dass die mesomerisierenden Atome genau in der Ebene des Benzolringes liegen. Ist dies erfüllt, so sind die Bahnen der π -Elektronen zueinander parallel und senkrecht zur Ringebene. In diesem Falle erreicht die Extinktion ihren maximalen Wert.

Bei der Mesomerie kann der Substituent π -Elektronen in den Ring hineinschieben, oder π -Elektronen aus dem Ring aufnehmen. In dem ersten, bzw. zweiten Falle kommen die π -Elektronen den o-, bzw. p-stelligen Kohlenstoffatomen zugute, bzw. werden von dort entzogen. Gemeinsam ist dem mesomeren und induktiven Effekt, dass die Ladungsdichte in der m-Stellung kaum geändert wird. Sonst wirken in beiden Fällen die induktiven und mesomeren Effekte einander entgegen.

3. Zum Mechanismus der Lichtabsorption.

Die Benzolbande bei $250 m\mu$ (mit Schwingungsstruktur) entspricht der ersten Anregung der π -Elektronen, die zweite in der Gegend von $180 m\mu$ kann durch die Anregung der σ -Elektronen, oder durch die weitere Anregung der π -Elektronen bedingt sein (Abb. 3, Kurve 1 mit $\log \epsilon = 0,5$ nach oben verschoben). Deformiert und verschoben kommen diese zwei Banden in den Extinktionskurven aller Benzolderivate vor. Eilige Benzolderivate haben in der Gegend von $350 m\mu$ noch eine Vorbande.

Die Substitution versucht die Verschiebung dieser zwei Banden nach den langen Wellen und eine starke Zunahme der Extinktion (2a, 6). Die Ursache dessen ist die induktive, bzw. elektromere Beeinflussung der Ladungsverteilung der π -Elektronen.

Die Lichtabsorption der Benzolderivate kann man mit einer einzigen Grenzstruktur nicht erklären. Die möglichen elektromeren Grenzformen, mit gleicher, bzw. verschiedener Energie des Grund- und Anregungszustan-

des sind miteinander in Resonanz, bzw. überlagern sich und bedingen ihrer Wahrscheinlichkeit nach die Lichtabsorption (2, 5).

Die mit dem Benzolring direkt verbundenen Chromophore verlieren allgemein ihre Eigenabsorption. Im Falle von konjugierten Doppelbindungen beteiligen sich alle π -Elektronen des Moleküls in der Ausbildung der Grenzstrukturen. Die Lichtabsorption kann als die Anregung irgendeines der π -Elektronen dieses einheitlichen Elektronensystems aufgefasst werden (7). Die Anregungsenergie nimmt mit der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen, bzw. mit der Zunahme der möglichen elektromeren Grenzformen ab, die Banden werden also nach den langen Wellen verschoben (8). Dabei nimmt die Intensität derselben, besonders im Falle der Beteiligung der polaren Grenzformen im Grundzustand stark zu. Bei solchen Benzolderivaten handelt es sich um das modifizierte Benzolspektrum.

Bei der Trennung der Chromophore mit einer Mesomerie unfähigen Gruppe, behalten sie ihre Eigenabsorption und beeinflussen sie sich nur induktiver Art. In solchen Fällen setzt sich die Extinktion aus der Eigenabsorption der Chromophore additiver Art zusammen.

Wegen der Beteiligung der polaren Grenzformen schon im Grundzustand, absorbieren die Ionen in dem langwelligen Spektralgebiet allgemein stärker, als die neutralen Moleküle. Da die Zahl der als Ladungsträger in Frage kommenden Atome grösser ist, als die Zahl der Ladungen, so ist der Sitz der Ladungen im Grund- und Anregungszustand verschieden, wodurch schon bei der ersten Anregung ein grosses Übergangsmoment auftritt. Bei neutralen Molekülen treten die polaren Grenzformen oft bei einer höheren Anregung auf. So ist der Übergangsmoment der ersten Anregung, so auch die Extinktion, bei den neutralen Molekülen wesentlich kleiner, als bei den Ionen. Bei weiterer Anregung gleichen sich diese Unterschiede aus.

4. Wirkungsarten der Ionisation.

Bei den Wirkungen der Ionisation können die folgenden idealisierten Grenzfälle unterschieden werden.

A. Durch die Ionisation wird die Extinktionskurve in merkbarer Weise nicht beeinflusst, da durch die Ionisation die Ladungsverteilung der π -Elektronen induktiver Art kaum geändert wird.

B. Die Ionisation beeinflusst induktiver Art die Ladungsverteilung der π -Elektronen des Grund- und Anregungszustandes. Die Folgen dieser Beeinflussung können sein:

1. Die Energieänderung des Grund- und Anregungszustandes wodurch die ganze Extinktionskurve, besonders ihre erste Bande nach den langen, oder kurzen Wellen verschoben wird.

2. Die Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit, wodurch die Extinktion zu-, oder abnimmt.

C. Der elektromere Effekt der Ionisation beeinflusst folgender Weise die Mesomerie des Grund- und Anregungszustandes:

1. Die Ionisation unterbricht die Mesomerie der ionisierten Gruppe, wodurch die Extinktionskurve nach den kurzen Wellen verschoben wird und die Extinktion abnimmt.

2. Sie begünstigt die, schon in dem neutralen Zustand bestehende Mesomerie der ionisierten Gruppe, wodurch die Extinktion zunimmt und die Extinktionskurve, bzw. einzelne Banden derselben nach den langen Wellen verschoben werden.

3. Sie ruft neue Mesomeriefälle hervor, wodurch so der Mechanis-

mus der Lichtabsorption, wie auch die Struktur der Extinktionskurve geändert werden.

D. Die Ionisation verstärkt die Dipolwechselwirkung zwischen Lösungsmittel und ionisiertem Molekül und somit auch den Lösungsmittelinfluss.

Allgemein kommen die erwehnten Effekte der Ionisation nicht rein, sondern gemischt vor. Die Grösse derselben hängt davon ab, in welchem Masse die elektromere und induktive Wirkung der Substituenten geändert wird. Bei einer direkten Verbindung der ionisierten Gruppe und des Benzolringes übt die Ionisation eine viel stärkere Wirkung aus, als dann, wenn die ionisierte Gruppe von dem Benzolring durch eine nicht mesomeriefähige Gruppe getrennt ist. Zur richtigen Deutung der Ionisationswirkungen muss man den Mechanismus der Lichtabsorption im ionisierten und nicht ionisierten Zustand aufklären.

5. Plan der Untersuchung.

Zur Beantwortung der gestellten Fragen wurden solche Benzolderivate ausgewählt, deren physikalische und chemische Eigenschaften gründlich erforscht sind. Um Extinktionskurven im ionisierten und nicht ionisierten Zustand erhalten zu können, wurden die Messungen im Wasser, bzw. in entsprechend konzentrierten Lösungen von Säuren und Basen ausgeführt. Bei sehr schwachen Basen, bzw. Säuren müssten zur Erreichung von Grenzkurven gehörend konzentrierte Säuren-, bzw. Basenlösungen benützt werden. (Bei anderen Säuren-, bzw. Laugenkonzentrationen, als wir benützt haben, erhält man etwas anders verlaufende Extinktionskurven). Durch die Salzwirkung derart konzentrierte Lösungen wird die Möglichkeit einer richtigen Interpretation der Versuchsdaten nicht gefährdet. Zur Deutung des Lösungsmittelinflusses wurden die in Hexan gemessenen Extinktionskurven zu Rate gezogen, es wurden ausserdem alle in der Literatur uns zur Verfügung stehende Daten beachtet.

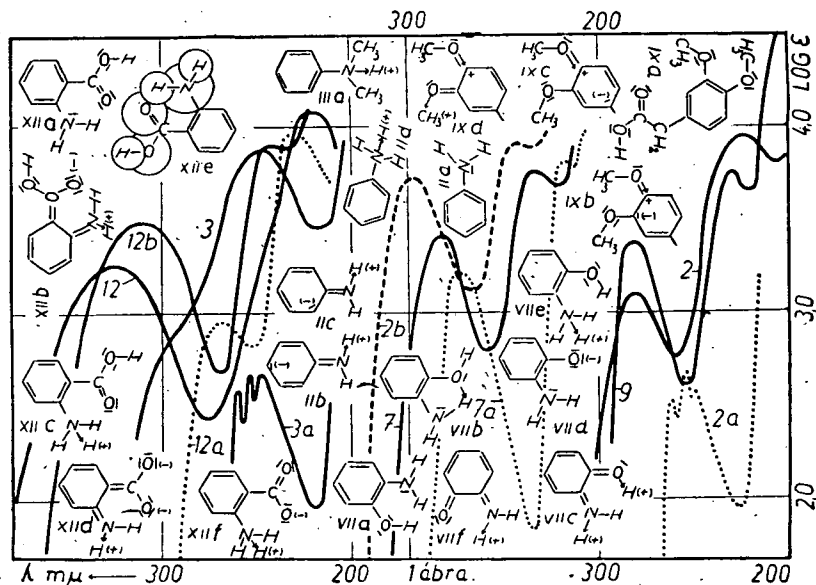
Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf früheren Arbeiten (9). Die durch $\log \epsilon$ und Wellenlängen definierten Extinktionskurven und die wichtigsten mesomeren Grenzformen sind in den Abb. 1—3 wiedergegeben. Die benützten Stoffe waren reinste Präparate, deren Reinheit durch Schmelz- und Siedepunktsbestimmungen kontrolliert wurde.

6. Besprechung der Versuchsdaten.

Bei Anilin (II) mesomerisiert das N-Atom der H_2N -Gruppe durch Hineinschieben von π -Elektronen in den Benzolring. Wegen der Resonanz, bzw. Überlagerung der Grenzformen IIa-c wird die Anregungsenergie herabgesetzt und somit die Kurve in Wasser (Abb. 1, Kurve 2, nachher: 1/2) zu dieser des Benzols (3/1) nach den langen Wellen verschoben. Die Beteiligung der polaren Grenzformen IIb-c, nach Kap. 3 verursacht die Zunahme der Extinktion. Wegen der Mesomerie der H_2N -Gruppe ist II eine viel schwächere Base, als die aliphatischen Amine. Nach quantenmechanischen Berechnungen (10) sollte II wegen der kleineren Ionisationsenergie von H_3N in Vergleich zu H_2O stärker absorbieren als Phenol. Die nur kleinen Extinktionsunterschiede von II (1/2) und Phenol (2/6) sind dadurch zu erklären, dass die H_2N -Gruppe das eisame Elektronenpaar in σ und π -Zustand hat und dass sich das σ -Elektron in der Mesomerie des Benzolringes kaum beteiligen kann. Bei der HO-Gruppe sind dagegen beide Elektronen in π -Zustand.

In saurer Lösung blockiert die Anlagerung eines Protons das eisame Elektronenpaar des N-Atoms (IId), wodurch die Mesomerie der H_2N -Gruppe unterbunden wird. So fallen die Grenzformen IIB-c beim Aniliniumion weg. Die Lichtabsorption besteht in der Anregung der π -Elektronen des Benzolringes, so ist die Kurve (1/2a, mit $\log \epsilon = 0,5$ nach oben verschoben) des Basenkathions in 0,1 m $HClO_4$, so die Lage, wie auch die Höhe, bzw. die Schwingungstraktor der Bande betreffend mit dieser des Benzols (3/1) identisch (6a, 12, 13). Da wegen der Zunahme der Löslichkeit die Wechselwirkung zwischen Aniliniumion und Wasserdipolen stärker, als bei Benzol ist, kann dies Verhalten schwerlich erklärt werden. Weiterhin ist es auffallend, dass die Schwingungsstruktur durch die freie Ladung des Aniliniumions nicht beeinflusst wird. Die grossen Unterschiede der Kurven des Anilins und Aniliniumions verursacht die Elektroniere Wirkung der H_2N -Gruppe.

Bei Anilin und bei allen solchen aromatischen Aminen, die als mesomeriefähige Gruppen nur H_2N -Gruppen enthalten, kann die Ionisationswirkung des Typs C/1 zugezählt werden.



Wegen der Ähnlichkeit der Mesomerie (Vgl. IIA-c) der Dimethylanilins (III) und von II erwartet man eine ähnlich strukturierte Kurve. Die Verschiebung der Kurve (1/3, im Wasser) zu dieser von II (1/2 nach den langen Wellen und eine teilweise Verschmelzung der zwei Banden verursacht die induktive Wirkung der H_3C -Gruppen. In saurer Lösung (IIIa), wie bei II wird die Mesomerie der $(H_3C)_2N$ -Gruppe unterbunden. So ist die Kurve (1/3a, mit $\log \epsilon = 0,5$ nach oben verschoben in 0,1 m HCl) des Basenkathions eine, durch induktive Wirkung beeinflusste Benzolkurve (3/1).

Bei Diphenylamin (IV) kann die H_2N -Gruppe auf einmal nur den einen Benzolring mesomerieren (da ein Dezett des N-Atoms höchst unwahrscheinlich ist: IVa), deshalb ist die Mesomerie von IV zu dieser von II ähnlich (Vgl. IIA-c). Die Verschiebung der ganzen Kurve (3/4, im Wasser) zu dieser von II (1/2) nach den langen Wellen verursacht die Ausbreitung des π -Elektronensystems. In saurer Lösung wegen Protonbindung wirkt die

H₂N-Gruppe isolierend zwischen den zwei Phenylkernen (IVb), welche sich gegenseitig, nach Kap. 3, nur induktiver Art beeinflussen. Deshalb sollte das Diphenylammoniumion eine zu dieser des Benzols ähnliche, aber wegen der Absorption der zwei Phenylkerne mit $\log \epsilon = 0,34$ höher liegende Kurve (3/4a, mit $\log \epsilon = 0,5$ nach oben verschoben) aufweisen. Wegen des schwach basischen Charakters von IV ist die 5,0 m H₂SO₄ gemessene Grenzkurve durch Lösungsmiteleinfluss beeinflusst.

Bei Benzylamin (V) trennt die mesomeriefähigen Gruppen H₂N und Benzolkern die isolierend wirkende H₂C-Gruppe voneinander (Va). Nach Kap. 3 besteht nur die Mesomerie des Benzolringes. Im Wasser und in 0,05 m KOH (2/5, mit $\log \epsilon = 0,5$ nach oben verschoben) erhält man das, durch die induktive Wirkung der Methylaminogruppe deformierte Benzol-spektrum. Der gleiche Verlauf der in 0,05 m HClO₄ erhaltenen Kurve (2/5a) des Basekathions zeigt, dass die Ionisation nach Kap. 4, wegen der isolierenden Wirkung der H₂C-Gruppe, nur eine sehr schwache induktive Wirkung ausübt.

Die Wirkung der Ionisation gehört zum Type A.

Beim Phenol (VI) hindert die, durch Elektronenabgabe stattfindende Mesomerie des O-Atoms seine starke Elektronaffinität. Die Resonanz und Überlagerung der Grenzformen VIa-d setzt die Anregungsenergie herab und verschiebt die Kurve (2/b in Heptan) zu dieser des Benzols (3/1) nach den langen Wellen. In alkalischer Lösung begünstigt die Ionisation die chinoidalen Grenzstrukturen (VIe-g), bzw. die Ionisation des Benzolringes (VI f-g) und verursacht die weitere Verschiebung der ganzen Kurve (2/6a, in 0,032 m KOH) des Säureanions nach den langen Wellen. Für die Ionisation des Benzolringes sprechen die Substitutions-, bzw. Farb-reaktionen des Phenolations z. B. mit FeCl₃. Wie bekannt wird es angenommen, dass organische Verbindungen, die ein ionisiertes Kohlenstoffatom enthalten, färbig sind (17).

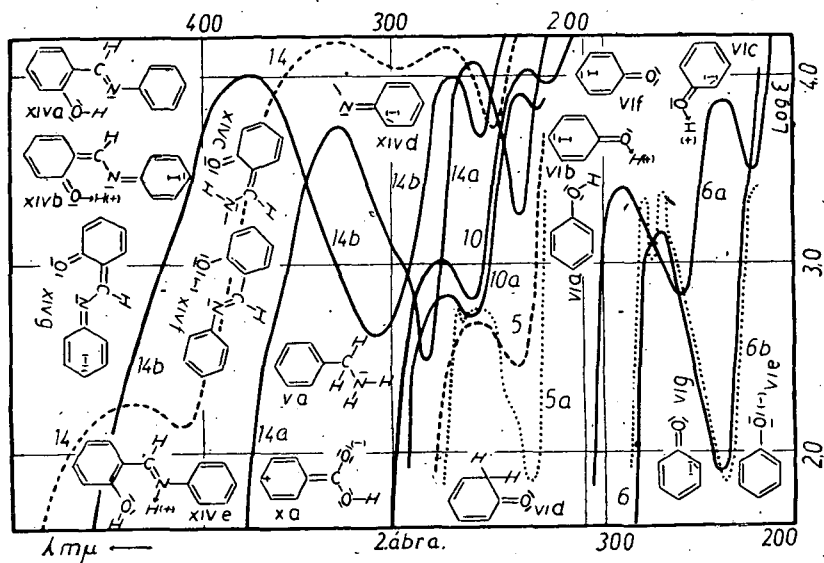
Die bei Phenol beobachtete Ionisationswirkung gehört zu dem Type C/2 an.

Beim o-Aminophenol (VII) ist neben der alleinigen Mesomerie der H₂N-, bzw. HO-Gruppe (Vgl. II und VI) auch die gleichzeitige Mesomerie (VIIc) beider Gruppen möglich. Durch Resonanz und Überlagerung der vermehrten Anzahl von Grenzstrukturen des Grund- und Anregungszustandes wird die Anregungsenergie nach Kap. 3 herabgesetzt, und die Kurve (1/7) zu dieser von VI (2/6) nach den langen Wellen verschoben wird. Der beinahe gleiche Verlauf der Kurven von o- und m-Aminophenol spricht gegen die merkbare Beteiligung der Grenzform (VIIc) im Grundzustand, da dies sich bei m-Aminophenol wegen der m-Stellung nicht ausbilden kann. Im Wasser bekommt man wegen der teilweisen Ionisation der HO-Gruppe eine Mischkurve (1/7) des ions und des neutralen Moleküls. In saurer Lösung, wie bei II wird die Mesomerie der H₂N-Gruppe unterbunden (VIIe), es bleibt also nur die Mesomerie der HO-Gruppe (Vgl. VIa-d) bestehen und man erwartet eine (1/7a, in 0,05 m HClO₄) zu dieser des neutralen Phenolmoleküls (2/6) ähnliche Kurve. Der beinahe gleiche Verlauf der Kurven weist auf die sehr schwache Wirkung der freien positiven Ladung des Basekathions hin. Die Unterschiede der Kurven von VI und VII ist somit auf die mesomere Wirkung der H₂N-Gruppe zurück zu führen. In alkalischer Lösung begünstigt die Ionisation (VII d) der HO-Gruppe (so wie bei VI) die polaren Grenzformen des Grundzustandes (Vgl. VIIa-b

und VIII) wodurch die Kurve (1/7b, in 0,05 m KOH) des Säureanions noch weiter nach den langen Wellen verschoben wird. Der Kürze wegen sehen wir von der Besprechung der Kurven von m- und p-Aminophenole ab.

Beim o-Aminophenol Basenkathion, bzw. Säureanion gehört die Ionisationswirkung den Typen C/1,- bzw. C/2 an.

Bei der Phenyllessigsäure (VIII) isoliert die H₂C-Gruppe die Chromophore Benzolring und HOOC-Gruppe voneinander (VIIIa). Nach Kap. 3 übt die Seitenkette nur eine induktive Wirkung auf die π -Elektronen des Benzolkernes aus. Das Beibehalten der Schwingungsstruktur zeigt die Schwäche der induktiven Wirkung (3/8a, in 0,1 m HClO₄). Die Verschiebung des aufsteigenden Astes nach den langen Wellen verdeckt teilweise die Schwingungsstruktur. Im Äthanol wird die Schwingungsstruktur verwischt (3/8a). Der gleiche Verlauf der Kurve (3/8) des Säureanions in alkalischer Lösung zeigt, dass die Ionisation die Kurve kaum beeinflusst.



Bei der Homoveratrumsäure (IX) beeinflussen die zwei Methoxygruppen elektromerer Art (IXa-d) stark die Ladungsverteilung der π -Elektronen des Benzolringes. Nach Kap. 3 nimmt die Extinktion stark zu und die Kurve (1/9, in 0,6 m HClO₄) des neutralen Moleküls wird gegenüber dieser von VIII (3/8) nach den langen Wellen verschoben (14, 15). In 0,6 m KOH erhält man die gleiche Kurve (1/9) für das Säureanion, da nach Kap. 4 die Ionisation die Lichtabsorption induktiver Art nur schwach beeinflusst.

Bei Phenyllessigsäure und Homoveratrumsäure gehört die Ionisationswirkung zum Type A.

Bei der Benzoesäure (X) haben die miteinander direkt verbundenen Gruppen Phenyl und Carboxyl im Grundzustand ihre eigene Mesomerie. Die Grenzform Xa ist wegen der kleineren Anzahl von Doppelbindungen energiereicher, sie wird also eher in dem Anregungszustand eine Rolle spielen. Das heist zugleich, dass sich im Grundzustand beide Chromophore induktiver Art in dem Anregungszustand jedoch induktiver und elektrome-

rer Art beeinflussen. Nach Kap. 2 ist diese Auffassung nur dann richtig, wenn keine molekularbahnen der π -Elektronen bestehen. Die Verschiebung der Kurve (2/10a, in 0,1 m HClO_4) des neutralen Moleküls nach den langen Wellen und eine Zunahme der Extinktion gegenüber dieser des Benzols (3/1) sprechen für die, mit elektromeren Grenzformen nicht angebbare Mesomerie der HOOC -Gruppe, bzw. für die Ausbildung von Molekularbahnen. Die in 0,01 m KOH beobachtete Verschiebung der Kurve (2/10b) des Säureanions nach kurzen Wellen ist eine schwer erklärbare Wirkung der Ionisation. Wegen der Vermehrung der einsamen Elektronen des O-Atoms möchte man nach Kap. 3 eine Zunahme der Extinktion und eine Verschiebung der Kurve nach den langen Wellen erwarten. Die Verschiebung in der entgegengesetzter Richtung kann man etwa mit der Bindungsfeste der π -Elektronen des O-Atoms erklären.

Bei der Benzoesäure kann die Ionisationswirkung zum Type C/1 zugezählt werden.

Bei der Salicylsäure (XI) ermöglicht die o-stellige HO -Gruppe die Mesomerie der HOOC -Gruppe (XIa, die eigentliche Mesomerie der HO -Gruppe vgl. bei VI). Wegen Mesomerie-Kurzschlusses kann die H-Brücke (XIb) die Ausbildung der übrigen Grenzstrukturen hindern. Die zwei o-stelligen Gruppen können sich auch sterisch in der Mesomerie hindern (XIc). So wird die nur schwache Verschiebung der Kurve (XIa, in 1,0 m HClO_4) des neutralen Moleküls zu dieser von X (2/10) nach den langen Wellen und das Fehlen der Vorbande verständlich (14). Im ionisierten Zustand (XIc) fällt die H-Brücke weg und es wird die Ausbildung der Grenzform (XIId) begünstigt. Die Folge dessen ist die Verschiebung der Kurve (3/11a, in 0,1 m KOH) des Säureanions nach den langen Wellen.

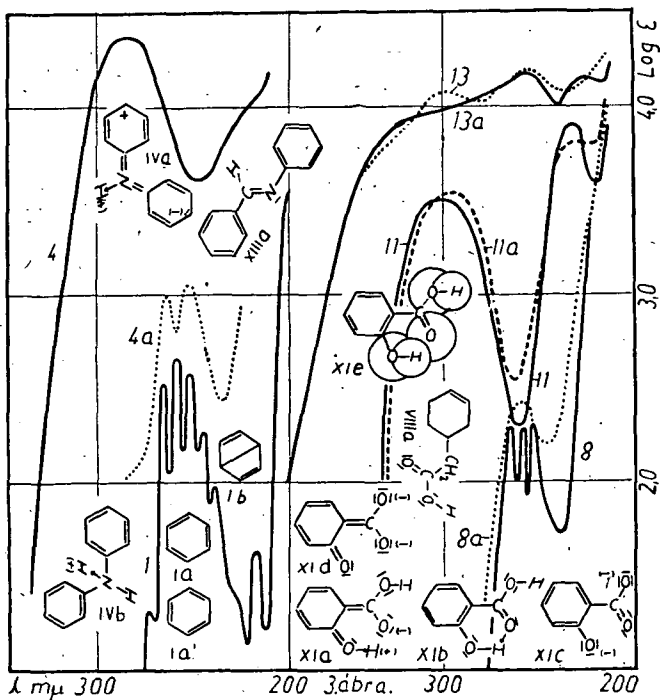
Bei Salicylsäure kann die Ionisationswirkung zum Type C/2 zugezählt werden.

Bei der o-Aminobenzoesäure (XII) ermöglicht die o-Stellige HO -Gruppe die Mesomerie der HOOC -Gruppe (XXIb, die Mesomerie der H_2N -Gruppe vgl. bei II). Nach Kap. 3 wird die Anregungsenergie herabgesetzt und deswegen die Kurve (1/12) zu dieser von X (2/10) nach den langen Wellen verschoben. Die H-Brücke (XIIa) hindert wegen Mesomeriekurzschlusses die Ausbildung der übrigen Grenzstrukturen. Es kann auch die sterische Hinderung der Mesomerie bestehen (XIIc). Nach dem dielektrischen Inkrement der o- und p-Aminobenzoesäure, bzw. nach der Neutralisationswärme (15) sollte die polare Betainstruktur (XIIIf) eine untergeordnete Rolle spielen. Im Wasser erhält man wegen der teilweise Ionisation der HOOC -Gruppe die Mischkurve des Säureanions und des neutralen Moleküls (1/12). Wegen der Unterbindung der Mesomerie der H_2N -Gruppe ist die, in saurer Lösung erhaltene Kurve (1/12a, in 0,1 m HClO_4) des Basenkathions eine durch induktive Wirkung beeinflusste Kurve von X (2/10a). Der beinahe gleiche Verlauf der Extinktionskurven beider Verbindungen zeigt die schwache Wirkung der elektrischen Ladung. So verursacht die starke Abweichung der Kurven von X (2/10a) und von XII (1/12) die starke elektromere Wirkung der H_2N -Gruppe. In alkalischer Lösung begünstigt die Ionisation die Ausbildung der polaren Grenzform (XIIId), wodurch die Kurve (1/12b, in 0,1 m KOH) des Säureanions noch weiter nach den langen Wellen verschoben wird und die Extinktion der langwelligen Bande zunimmt.

Bei dem Basenkation, bzw. Säureanion kann die Ionisationswirkung den Typen C/1 und C/2 zugehört werden.

Die Extinktionskurven der aromatischen Schiff-Basen bauen sich verwickelter Weise aus der Eigenabsorption der Phenylkerne, der Azomethingruppe und der Substituenten auf (16).

Beim Benzalanilin (XIII) beherrscht wegen der grössten Anzahl von Doppelbindungen die Grenzform (XIIIa) den Grundzustand. Es kann sich also die Azomethingruppe im Falle von keiner Molekularbahnen nur in dem Anregungszustand in der Mesomerie der Phenylkerne beteiligen. Die Lichtabsorption besteht in der Anregung der in der benzoidalen Grenzstruktur befindlichen π -Elektronen der Phenylkerne und diejenigen der Azomethingruppe. Die Strukturunterschiede der in Aethanol (3/13) und in 0,2 m KOH gemessenen (3/13a) Kurven kann man nicht erklären. Wegen der Zersetzung der Verbindung konnte ihre Kurve in saurer Lösung nicht ausgemessen werden.



Beim o-Oxybenzalanilin (XIV) vermehrt die o-stellige HO-Gruppe die möglichen Grenzstrukturen des Grundzustandes (XIVa-d, die Mesomerie der HO-Gruppe vgl. bei V). Im Grundzustand ist so die benzoidale (XIVa), als die chinoidale Grenzstruktur (XIVb-d), weiterhin die H-Brücke (XIVa) vertreten. Letztere hindert wegen Mesomeriekurzschlusses die Ausbildung der übrigen Grenzstrukturen. Nach Kap. 3 setzen die Ausbreitung des π -Elektronensystems und die Resonanz der vermehrten Anzahl von Grenzformen die Anregungsenergie herab. Dadurch wird die Kurve (2/14, in Aethanol) zu dieser von XIII (3/13) nach den langen Wellen verschoben. Das Auftreten der Vorbanne bei 435 $m\mu$ lässt vermuten, das trotz des ein-

heitlichen π -Elektronensystems von der separaten Anregung der wichtigsten Grenzformen die Rede sein kann (16a).

In saurer Lösung tritt das Basenkation in alkalischer das Säureanion auf. Im Wasser bekommt man wegen der teilweisen Ionisation der HO-Gruppe eine Mischkurve des Säureanions und des neutralen Moleküls. In saurer Lösung hindert die Blockierung des eisamen Elektronenpaares (XIVe) des N-Atoms die mit Doppelbindungsverschiebung vor sich gehende Mesomerie der Azometingruppe nicht. Die H-Bindung wird aber behindert, was die Strukturunterschiede der in Aethanol (2/14), bzw. in 0,4 m. HClO_4 gemessenen Kurven (2/14a) verursachen kann. In alkalischer Lösung begünstigt die Ionisation (XIVf) der HO-Gruppe die chinoidalen Grenzformen (XIVg h). Dies und das Ausbleiben der H-Brücke kann die Strukturunterschiede der in Aethanol (2/14) und in 0,1 m KOH (2/14b) gemessenen Kurven verursachen.

Bei dem Basenkation des o-Oxybenzalanilins kann die Ionisationswirkung zum Type C/1 zugezählt werden. Beim Säureanion kommen die unter C/1 und C/2 erwähnten Wirkungen gemischt vor.

Zusammenfassung.

Es hat sich einstimmig gezeigt, das die elektromere Wirkung der Substituenten viel stärker ist, als ihre induktive Wirkung. Beide hängen von dem Lösungsmittel ab.

Auf die Extinktionskurve übt die Ionisation nur in dem Falle eine stärkere Wirkung aus, wenn sie die Elektromerie des Grund- und Anregungszustandes beeinflusst. Die durch Säuren, bzw. Basen herfergerufene, bzw. zurückgedrängte Ionisation durch Begünstigung, bzw. Unterbrechung der Mesomerie gewisser Gruppen ermöglicht die Aufklärung der Mechanismus der Lichtabsorption.

Die kritische Durchmusterung der Grenzformen des Grund- und Anregungszustandes ermöglicht eine einheitliche Erklärung der einander scheinbar widersprechenden Wirkung der Ionisation.

Wird die Ionisierte Gruppe durch eine isolierend wirkend Gruppe von dem Benzolkern getrennt, so übt die Ionisation auf die Extinktionskurve keine merkbare Wirkung aus.

Szeged, Februar 1948.

Schriftum.

1. Der Kürze wegen sehen wir von der ausführlichen Angabe der Literaturdaten ab.

2. a) E. Hückel: Z. Physik 70 (1931) 204, 72 (1931) 310. Z. Elektrochem. 43 (1937) 752, 831. Z. physik. Chem. B. 35 (137) 172. b) G. W. Wehland u. L. Pauling: J. Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 2086.

3. C. K. Ingold: Chem. Rev. 15 (1934) 225.

4. D. Vorländer: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 52 (1919) 263. 58 (1925) 893.

5. R. S. Mulliken: J. Chem. Phys. 7 (1939) 14, 20, 121, 139, 353, 356, 364.

6. a) K. Wolf u. W. Herold: Z. physik. Chem. B. 13 (1931) 20. b) G. Förster u. J. Wagner: Z. physik. Chem. B. 35 (1937) 343.

7. G. Körting: Z. physik. Chem. B. 42 (1939) 39. 43 (1939) 27. Angew. Chem. 52 (1939) 367.

8. K. W. Hauser: Z. techn. Physik. 19 (1934) 1. K. W. Hauser u. R. Kuhn: Z. physik. Chem. B. 29 (1935) 363.

9. Á. Kiss u. M. Gerendás: Acta chem. mineral. physik. Univ. Szeged 4 (1934—35) 124, 172. 5 (1935—36) 153.
10. A. L. Sclar: J. chem. Phys. 7 (1939) 984.
11. G. Scheibe: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 59 (1926) 2618.
12. J. Meisenheimer u. O. Dorner: Liebigs Ann. Chem. 502 (1933) 156.
13. M. Pestemer u. Mitarbeiter: Monatsh. Chem. 68 (1936) 926. 70 (1937) 104.
14. P. Csokán: Z. physik. Chem. A. 191 (1942) 164.
15. Á. Kiss, G. Fodor u. L. Lózsa: Acta. chem. physik. Univ. Szeged 2 (1948) 25.
16. a) Á. Kiss, G. Bácskai u. E. Varga: Acta. Chem. physik. Univ. Szeged 1 (1943) 155. b) É. Hertel u. M. Schintzel: Z. physik. Chem. B. 48 (1941) 289.
17. W. Hückel: Theor. Grundl. org. Chem. Leipzig. 1941 Bd. II. S. 97.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Szeged
 Direktor: Prof. Dr. Á. Kiss

Zur Lichtabsorption der Antipyrinkomplexe.

Á. KISS und Gy. BÁCSKAI.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit (1) bei den innerkomplexen Verbindungen des Äthylendiamins wurde die Frage beantwortet, in welchem Masse beeinflussen die Liganden und das Zentralion des Komplexes gegenseitig ihre Extinction. Diesmal wird diese Frage bei den stabilen und gut erforschten Antipyrinkomplexen besprochen. Die Versuche hat während seiner Doktorarbeit Bácskai (2) ausgeführt. Die Komplexe hat er nach den Literaturangaben (3) hergestellt und ihre Reinheit durch Schmelzpunktsbestimmungen bzw. durch Analyse kontrolliert. Die Experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf früheren Arbeiten (4).

Zum Mechanismus der Lichtabsorption.

Da nach Ramanspektrum (5) den Grundzustand des Antipyrens bechericht die Grenzform a (Abl. 6) so setzt sich seine Absorption aus dieser des Phenil- und Pyrasolonkernen zusammen. Bei seinen Komplexen, im Falle einer semipolaren Bindung, baut sich die Extinktionskurve auf aus den Eigenabsorption des Zentralions, des Antipyrimoleküls und der koordinativen Bindungselektronen. Die Extinktionskurve der untersuchten Komplexe beherrscht die Absorption des Antipyrens, worüber uns die mit ϵ und λ definierten, der Kürze wegen, nicht wiedergegebenen Extinktionskurven einen Aufschluss geben können.

Zur Struktur der Komplexe.

Nach Ramanspektrum des Zinkantipyrens sollte die Bindung zwischen Zentralion und Antipyrimolekül das Sauerstoffatom vermitteln (6). Aus sterischen Gründen ist dies leichter zu verstehen, als wenn die Bindung zwischen Stickstoffatom und Zentralion stattfindet (6). Die letztere Annahme ist nach Analogien mit den sehr stabilen Amminkomplexen sehr lockend. In beiden Fällen ist die Bindung eine Dipol-Ionenbindung,