

5. a) T. M. Lowry u. H. Hudson: Phil. Trans. A. 232 (1933) 117. b) A. Mead: Trans. Faraday Soc. 30 (1934) 1052.
6. N. Sponer: Molekülspektren u. ihre Anwendung auf chemischen Probleme. J. Springer. Berlin, 1936.
7. a) E. M. Condon: Physik. Rev. 28 (1926) 182. 32 (1928) 353. b) J. Franck: Z. physik. Chem. 120 (1926) 144.
8. A. Eucken u. K. Wolf: Hand u. Jahrb. d. chem. Physik. Akad. Verlagsges. Leipzig, 9/2 (1934) S. 207.
9. G. Herzberg u. E. Teller: Z. physik. Chem. B. 21. (1933) 410.
10. a) E. Hertel u. H. Lührmann: Z. physik. Chem. B. 44 (1939) 26. b) E. Hertel u. M. Schinzel: Z. physik. Chem. B. 48 (1941) 289.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Szeged  
 Direktor: Prof. DR. Á. KISS

## Zur Lichtabsorption der Nitroderivate des Benzols

Von Á. KISS und J. HYROSS,  
 (Eingegangen am. 10 Juli 1948).

### Einleitung.

Die Lichtabsorption der aromatischen Nitroderivate wurde wiederholt eingehend behandelt (1). Da die Erklärung der Versuchsdaten nach einer umfassenden Theorie noch aussteht, so wurde die systematische Untersuchung dieser Frage in Begriff genommen. Die Extinktionskurven hat Hyross (2) in Aethanol bei Zimmertemperatur ausgemessen. Dabei wurden alle uns zur Verfügung stehenden Literaturdaten berücksichtigt. Wegen der starken Mediumwirkung sollen alle Extinktionskurven in gleichem Lösungsmittel (in Hexan) ausgemessen werden. Dies wurde durch die schwache Löslichkeit einiger Verbindungen verhindert. Durch die Mediumwirkung wird aber die Möglichkeit einer richtigen Interpretation der Versuchsdaten nicht gefährdet. Die Experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf eine frühere Arbeit (3). Die verwendeten Verbindungen waren teils reinste Handelspräparate, teils wurden sie nach Literaturangaben hergestellt. Sie wurden gründlichst gereinigt und ihre Reinheit durch Schmelzpunktsbestimmungen geprüft.

### Struktur der Extinktionskurven von Nitroderivaten.

Die Nitroderivate des Benzols besitzen anders strukturierte Extinktionskurven, als die übrigen Benzolderivate. Einige monohaloid Nitroderivate ausgenommen (4) fehlt die Schwingungsstruktur der Benzolbande, bedingt durch die elektrische Assymetrie der Nitrogruppe (5).

Die Entstehung der Banden der Nitroderivate wurde verschiedener Weise erklärt. Nach Förster und Wagner (4) gehört die Vor- und zweite Hauptbande des Nitrobenzols (1) dem Benzol, die erste Hauptbande der Nitrogruppe zu (Abb. 1, Kurve 2a, nachher gek. 1/2a). Dafür können die folgenden Beweise angeführt werden.

Bei Nitromethan liegt die Absorption der unbeeinflussten  $\text{NO}_2$ -Gruppe bei  $276 \text{ m}\mu$  (6), bei Nitroäthan bei  $280 \text{ m}\mu$  (7). Bei den p-Derivaten der Halogennitrobenzole ist die Lage der ersten Hauptbande nicht feststellbar (5). Bei allen untersuchten o- und m-Derivaten liegt sie bei  $280 \text{ m}\mu$ , also wegen der Konjugation von zwei Chromophoren etwas nach den langen Wellen verschoben (5). Die entsprechende Ausbuchtung der Kurve von I (1/2a) sollte der Bande der Nitrogruppe entsprechen. Die m-Halogenderivate, z. B. m-Chlornitrobenzol (2/3) zeigen in Hexan eine ausgeprägte Schwingungsstruktur (4). Der Abstand der Teilbanden von  $1200 \text{ cm}^{-1}$  entspricht der aus Raman-Spektren bekannten intensiven Nitrofrequenz von  $1340 \text{ cm}^{-1}$ . Bei mehreren nitrofreien Benzolderivaten kommt in der Gegend von  $350 \text{ m}\mu$  eine schwache Vorbande vor (5, 15). Nach dem Dipolmoment von I sollte die Vorbande des Benzols bei  $357 \text{ m}\mu$  liegen (8). Dies entspricht wohl ihrer Lage nach der Vorbande von I. Das Maximum der Benzolbandengruppe liegt bei Benzol bei  $255 \text{ m}\mu$  (1/1). Die zweite Hauptbande von I liegt bei  $250 \text{ m}\mu$ . Dies entspricht der etwas nach den kurzen Wellen verschobenen Benzolbande. So ist es zweifellos, dass die erste Hauptbande von I der Nitrogruppe zukommt (4). Kortüm (9) ordnet auch die Vorbande von I der Nitrogruppe zu.

Auffallend ist der starke Unterschied der Kurven der o-, m- und p-Nitroderivate. So liegt bei den o- und m-Chlornitrobenzolen die erste und zweite Bande sehr dicht zueinander (2/2 und 3). Bei p-Chlornitrobenzol (2/4) sind sie zu einer Bande verschmolzen (5). Auch bei anderen o-, m- und p-Nitroderivaten weist die Struktur der Kurven ähnliche Unterschiede auf. Methanol bewirkt eine starke Verschiebung der Hauptbanden nach den langen Wellen, so dass die Vorbande weniger ausgeprägt ist (5).

#### *Besprechung der Versuchsdaten.*

Die Elektronenverteilung des Benzols, die mesomere und induktive Wirkung der Substituenten, weiterhin den Mechanismus der Lichtabsorption betreffend verweisen wir auf eine frühere Arbeit (10). Die Abschätzung der möglichen elektromeren Grenzstrukturen des Grund- und Anregungszustandes gestatten eine Erklärung der Struktur der Extinktionskurven (10, 15, 19), so versuchen wir diese Frage auch bei den Nitroderivaten des Benzols gleicher Weise beantworten.

Das N-Atom und die beiden O-Atome der  $\text{NO}_2$ -Gruppe haben je zwei  $\pi$ -Elektronen zur Mesomerie zur Verfügung. Im Grundzustand des Nitrobenzols (I) haben Benzolring (10) und  $\text{NO}_2$ -Gruppe (11) eigene Mesomerie (Abb. 1; Form. Ia-b, nachher gek. 1/1a-b). Wegen der kleineren Anzahl von Doppelbindungen spielt nämlich die Grenzform Ic erst in dem Anregungszustand eine grössere Rolle. Somit beeinflussen beide Gruppen im Grundzustand die Verteilung der  $\pi$ -Elektronen des Benzols vorwiegend induktiver; in dem Anregungszustand induktiver und mesomerer Art. Dies ist so weit richtig; als die Elektronenverteilung durch elektromeren Grenzformen anzugeben ist, d. h. keine Molekularbahnen sich ausbilden (10). Gemäss der Mesomerie des Grundzustandes besteht die Lichtabsorption in der separaten Anregung der  $\pi$ -Elektronen des Benzolringes und der  $\text{NO}_2$ -Gruppe. D. h. die miteinander direkt verbundenen Chromophore behalten ihre selektive Lichtabsorption in geänderter Form. (1/2a und h).

Das Cl-Atom bindet die  $\pi$ -Elektronen fester, als das C-Atom, somit ist die mit Elektronenabgabe vor sich gehende Mesomerie (2/IIa) des Cl-Atoms bei Chlorbenzol (II) praktisch Null (12). Der beinahe gleicher Verlauf der Extinktionskurven von Benzol (I/1) und von II (2/1) bestätigt dies und weist auf die schwache induktive Wirkung des Cl-Atoms hin. Bei Toluol (III) beeinflusst die nicht mesomeriefähige  $H_3C$ -Gruppe nur schwach induktiver Art die  $\pi$ -Elektronenverteilung des Benzols. In heptan sind bei III die drei Schwingungsbanden (2/5) gut sichtbar. Aethanol verwischt die Schwingungsstruktur (8).

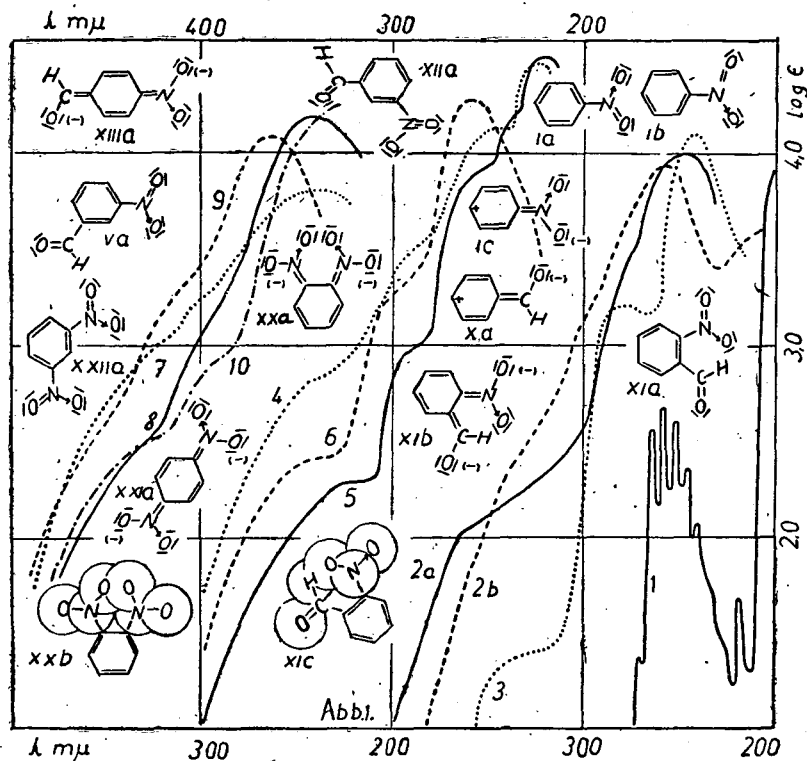


Abb. 1. Kurven: 1: Benzol in Hexan. 2a: Nitrobenzol in Heptan (5). 2b: Nitrobenzol in Aethanol. 3: Benzaldehyd in Aethanol. 4, 5 und 6: o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd in Hexan (18). 7, 8 und 9: o-, m- und p-Dinitrobenzol in Wasser (9). 10: Symm. Trinitrobenzol in 0,001 m HCl (9).

Bei o-, m- und p-Chlorbenzolen (IV, V und VI), bzw. bei o-, m- und p-Chlornitrotoluolen (VII, VIII und IX) werden wegen der sehr schwachen mesomeren Wirkung des Cl-Atoms und wegen der mesomerieunfähigkeit der  $H_3C$ -Gruppe die üblichen (der Kürze wegen nicht angegebenen) Strukturformeln die Grenzstrukturen des Grundzustandes beherrschen. Bei den o- und m-, bzw. p-Derivaten verstärken, bzw. schwächen sich die induktiven Wirkungen beider Gruppen. Die Kurven von IV und V (2/2 und 3) bzw. bei VII und VIII (2/6 und 7) sind zu dieser von I (1/2a und 2b) ähnlich. Bei VI (2/4) bzw. bei IX (2/8) sind die zwei Hauptbanden zu einer Bande verschmolzen. Methanol verwischt die Bandenstruktur bei den erwähnten Derivaten (5, 18).

Die in p-Stellung zur  $\text{NO}_2$ -Gruppe befindlichen Methyl-, Propyl-, Isopropyl- und t-Butylgruppen verursachen eine beinahe gleiche Extinktionszunahme bezogen auf die Kurve von I. In m-Stellung üben sie nur eine schwache Wirkung aus. In o-Stellung wird die Extinktion der  $\text{NO}_2$ -Gruppe durch die Substituenten in der angegebenen Reihe aus sterischen Gründen geschwächt (13). Bei den o-Derivaten weist auch das Raman-Spektrum eine sterische Hinderung auf (14).

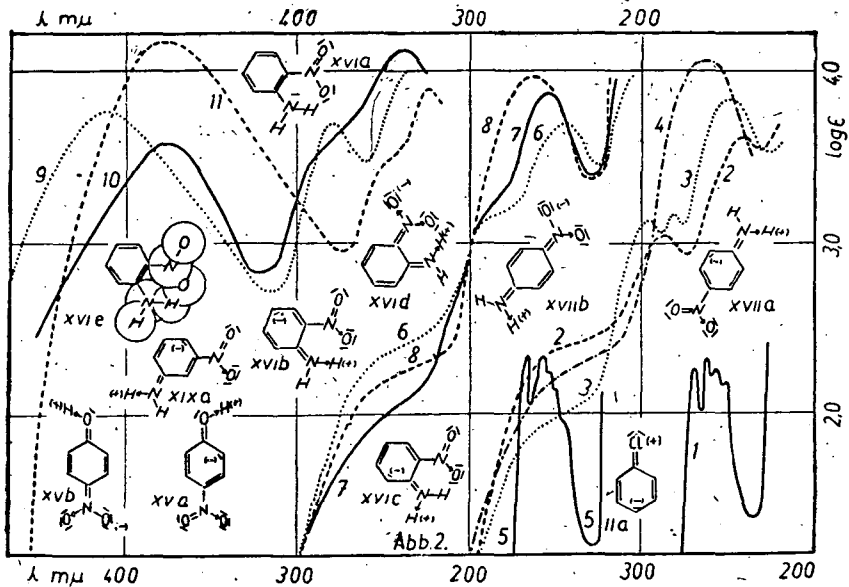


Abb. 2. Kurven: 1: Chlorbenzol in Heptan (5). 2, 3 und 4: o-, m- und p-Chlornitrobenzol in Heptan (5). 5: Toluol in Hexan (5). 6, 7 und 8: o-, m- und p-Nitrotoluol in Heptan (18). 9, 10 und 11: o-, m- und p-Nitroanilin in Aethanol.

Bei Benzaldehyd (X) beteiligt sich die Aldehydgruppe wegen der kleineren Anzahl von Doppelbindungen (1/Xa) nur in kleinerem Masse im Grundzustand in der Mesomerie des Benzolringes. So übt sie im Grundzustand vorwiegend eine induktive, in der Anregungszustand dagegen eine induktive und eine elektromere Wirkung aus. Somit ist die Kurve von X (1/3) aus dem Eigenabsorption des Benzolringes und der Aldehydgruppe aufgebaut. Ähnlich sind die Verhältnisse bei den o-, m- und p-Benzaldehyden (XI, XII und XIII). So sind die, die mesomerie beider Gruppen ausdrückenden Grenzformen (1/XIb und XIIIa) wegen der kleineren Anzahl von Doppelbindungen im Grundzustand von XI und XII kaum vertreten. Bei XII ist sie wegen der m-Stellung beider Gruppen nicht möglich (1/XIla). Bei XI kann die H-Brüche (1/XIa) vorkommen. bzw. die sterische Hinderung stören (1/XIc). Somit sollen sich die Kurven von XI, XII und XIII (1/4-6) aus den modifizierten Eigenabsorptionen des Benzolringes, der Aldehyd und der  $\text{NO}_2$ -Gruppe aufbauen, worauf der ähnliche Verlauf der Kurven von XI, XII und XIII (1/4-6) zu dieser von I (1/2a) hinweist.

Die o- und p-stellungen HO-, bzw.  $\text{H}_2\text{N}$ -Gruppen ermöglichen bei o- und p-Nitrophenol (XIV und XV), bzw. bei o- und p-Nitroanilin (XVI und XVII) die Beteiligung sowohl der HO- und  $\text{H}_2\text{N}$ - als der  $\text{NO}_2$ -Gruppen in der Mesomerie des Benzolringes. Von diesen ist die, das ganze

Molekül durchlaufende Mesomerie (3/XIVb und 2/XVb, bzw. 2/XVIa und XVIIb) gegenüber der alleinigen Mesomerie der HO- und H<sub>2</sub>N-Gruppen (3/XIVa, XIVc und 2/XVa, bzw. 2/XVIb und XVIIa) energetisch bevorzugt. Bei den o-Derivaten kann die Mesomerie aus sterischen Gründen gehindert werden. (3/XIVd, bzw. 2/XVIe), bzw. kann die H-Bindung (3/XIVa, bzw. 2/XVIa) wegen des Mesomeriekurzschlusses die Ausbildung der übrigen Grenzstrukturen stören. Die Resonanz und Überlagerung der Grenzformen des Grund- und Anregungszustandes und die Ausbreitung des  $\pi$ -Elektronensystems bedingen die Herabsetzung der Anregungsenergie und somit die Verschiebung der Extinktionskurven von XIV und XV (3/1 und 3), bzw. von XVI und XVII (2/9 und 11) zu dieser von I (1/2) nach den längeren Wellen. Die Beteiligung der polaren Grenzformen schon im Grundzustand bedeutet, dass die Anregung mit Ladungsverschiebungen vor sich geht, wodurch die Extinktion in langwelligem Spektralgebiet stark zunimmt (10). Bei XVI verursacht die H-Bindung (2/XVIa) wegen Mesomeriekurzschlusses eine Extinktionsabnahme (2/9) verglichen mit der Kurve von XVII (2/11). Die H-Bindung ist so stark, dass sie sogar durch polare Lösungsmitteln nicht zerstört wird (16). Es kann nicht mehr, wie bei I von der selektiven Absorption der NO<sub>2</sub>-Gruppe die Rede sein. Somit sind keine Nitro- und Benzolbanden mehr vorhanden.

Bei den o- und p-Oxyderivaten des Benzalanilins erhält man an der Grenze des Sichtbaren eine langwelligere Vorbande (15). Die erste breite Bande von XIV und XV (3/1 und 3) enthält diese Bande.

Bei m-Nitrophenol (XVIII) und m-Nitroanilin (XIX) beteiligt sich die NO<sub>2</sub>-Gruppe wegen der m-Stellung der HO-, bzw. H<sub>2</sub>N-Gruppen im Grundzustand nicht in der Mesomerie des Benzolringes. Es besteht praktisch nur die Mesomerie der HO- und H<sub>2</sub>N-Gruppen (3/XVIIIa, bzw. 2/XIXa). Somit liegt die erste Bande der Verbindungen XVIII (3/2), bzw. XIX (2/10) bei kürzeren Wellenlängen und läuft tiefer als bei XIV (3/1), bzw. XVI (2/9).

Bei o- und p-Dinitrobenzol (XX und XXI) ist die, das ganze Molekül umfassende Mesomerie (1/XXa und XXIa) wegen der kleineren Anzahl von Doppelbindungen im Grundzustand energetisch ungünstig. Ein Vergleich der Kurven von I (1/2a), bzw. von XX und XXI (1/7 und 9) weist auf die schwache Mesomerie nach XXa und XXIa hin. Die einwandfreie Interpretierung der Versuchsdaten ist durch den Lösungsmiteleinfluss gestört. Bei m-Dinitrobenzol (XXII) kann wegen der m-Stellung beider NO<sub>2</sub>-Gruppen von der gemeinsamen Mesomerie derselben nicht die Rede sein (1/XXIIa). Im Sinne des Gesagten beeinflussen die NO<sub>2</sub>-Gruppen bei XX und XXI, eher noch bei XXII die  $\pi$ -Elektronenverteilung des Benzols im Grundzustand vorwiegend induktiver Art. Bei XX und XXI wirken die induktiven Wirkungen beider NO<sub>2</sub>-Gruppen einander entgegen, bei XXII verstärken sie sich gegenseitig. Die Intensitätsabnahme der Kurve von XX kann es verursachen, dass die zwei NO<sub>2</sub>-Gruppen in die Ebene des Benzolringes (1/XXb) sich genau nicht einstellen können.

Im Grundzustand des 3, 5-Dinitrophenols (XXIII) spielt wegen der m-Stellung beider NO<sub>2</sub>-Gruppen, nur die Mesomerie der HO-Gruppe, im Sinne des bei XVIII und XXII Gesagten, eine Rolle (3/XXIIIa). Die abweichende Struktur seiner Extinktionskurve (3/7) von dieser von I (1/2a), bzw. von XX, XXI und XXII (1/7-9) verursacht die starke Mesomerie der HO-Gruppe und die induktive Wirkung beider NO<sub>2</sub>-Gruppen.

Im Grunzustand des 2, 6-Dinitrophenols (XXIV) beteiligen sich alle drei Gruppen im Grundzustand in der Mesomerie des Benzolringes. So entsteht ein einheitliches System von  $\pi$ -Elektronen. Auf einmal mesomerisiert die HO-Gruppe nur mit einer der beiden  $\text{NO}_2$ -Gruppen (3/XXIVa). Durch die Resonanz werden aber beide  $\text{NO}_2$ -Gruppen in die Mesomerie mit einbezogen. Im Sinne des bei XIV gesagten wird die Kurve von XXIV (3/6) zu dieser von XXII (1/8) nach den langen Wellen mit starker Extinktionszunahme verschoben. Die H-Bindung kann wegen Mesomeriekurzschlusses die Mesomerie stören. Wegen der Hinderung der genauen Einstellung der Substituenten in die Ebene des Benzolringes nimmt die Extinktion ab (3/XXIVb).

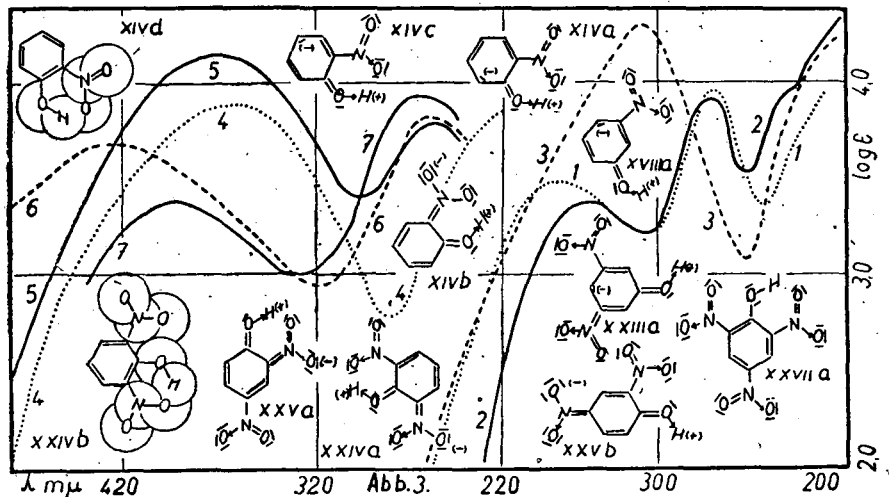


Abb. 3. Kurven: 1, 2 und 3: o-, m- und p-Nitrophenol in Aethanol. 4: Pikrinsäure in Aethanol. 5: 2,4-Dinitrophenol in Wasser (9). 6: 2,6-Dinitroph. in Wasser (9). 7: 3,5-Dinitroph. in Wasser (9).

Bei 2, 4-Dinitrophenol (XXV) ist die Mesomerie noch verwickelter, als bei XXIV, da die o- und p-stelligen  $\text{NO}_2$ -Gruppen in der Mesomerie des Benzolringes durch Ausbildung der o-, bzw. p-Chinon-Imid-Grenzstrukturen sich beteiligen können. (3/XXIVa und b) Im Sinne des bei XXIV Gesagten wird die Kurve von XXV (3/5) zu dieser von XXII (1/8) mit Extinktionszunahme nach den langen Wellen verschoben. Die Strukturunterschiede der Kurven von XXIV und XXV (3/6 und 3/5) verursachen, dass bei XXV die p-Chinon-Imid-Grenzform beherrscht den Grundzustand des Moleküls. Die schwächere Absorption von XXIV (3/6) gegenüber dieser von XXV (3/5) verursacht, dass die mesomerisierenden Gruppen aus sterischen Gründen in der Ebene des Benzolringes sich nicht genau einstellen können (3/XXIVb).

Bei symm. Trinitrobenzol (XXVI) kann wegen der m-Stellung der drei  $\text{NO}_2$ -Gruppen von der Mesomerie derselben nicht die Rede sein; somit beeinflussen sie die  $\pi$ -Elektronenverteilung des Benzolringes vorwiegend induktiver Art. Die Induktiven Wirkungen der  $\text{NO}_2$ -Gruppen verstärken sich gegenseitig. Im Sinne des Gesagten ist die Kurve von XXVI (1/10) zu dieser von XII (1/8) ähnlich.

Bei der Pikrinsäure (XXVII) vermehrt die Beteiligung der drei  $\text{NO}_2$ -

Gruppen und der HO-Gruppe in der Mesomerie des Benzolringes die Anzahl der möglichen Grenzstrukturen des Grund- und Anregungszustandes. Ihre Mesomerie setzt sich zusammen aus dieser von XXIV und XXV (3/XXIVa und XXVa-b). Im Sinne des bei Nitrophenolen Gesagten wird die Kurve von XXVII (3/4) zu dieser von XXVI (1/10) mit Intensitätszunahme nach den langen Wellen verschoben.

#### Zusammenfassung.

Die kritische Durchmusterung der Grenzformen des Grund und Anregungszustandes ermöglicht die einheitliche Erklärung der Struktur der Extinktionskurven der Nitroderivate des Benzols.

Es hat sich einstimmig gezeigt, dass die elektromere Wirkung der Substituenten viel stärker ist, als ihre induktive Wirkung.

Bei Nitrobenzolen, weniger bei Nitrobenzaldehyden, wo der Benzolring und die Substituenten (Nitro- und Aldehydgruppe) noch eigene Mesomeriesysteme besitzen, kann man noch von eigenen Absorptionsgebiete des Benzols und der Nitrogruppe sprechen.

Bei Nitroanilinen und Nitrophenolen kann wegen der, das ganze Molekül umfassenden Mesomerie von der separaten Anregung der einzelnen Chromophore nicht die Rede sein.

#### Schrifttum.

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

2. J. Hyross: Dissertation Szeged 1947.

3. Á. Kiss u. M. Gerendás: Acta chem. mineral. physica Univ. Szeged 4 (1934—35) 124, 172. 5 (1935—36) 157.

4. G. Förster u. J. Wagner: Z. physik. Chem. B. 35 (1937) 343.

5. K. L. Wolf u. W. Herold: Z. physik. Chem. B. 13 (1931) 201.

6. M. Pestemer u. O. Fruwirth: Monatsh. Chem.

7. A. Hantzsch u. K. Vogt: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 45 (1912) 85.

8. H. Conrad-Billroth: Z. physik. Chem. B. 35 (1934) 139.

9. G. Kortüm: Z. physik. Chem. B. 42 (1939) 39.

10. Á. Kiss u. E. Csetneky: Acta chem. physica Univ. Szeged 2 (1948) 37.

11. L. Pauling: Proc. Nat. Acad. Sci. USA A. 18 (1939) 293.

12. E. Hückel: Z. physik. Chem. B. 35 (1937) 161.

13. W. G. Brown u. H. Reagan: J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 1032.

14. M. J. Murray, F. F. Cleveland u. R. A. Sanders: J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 3121, 64 (1942) 1181.

15. Á. Kiss, G. Bácskai u. E. Varga: Acta chem. physica Univ. Szeged. 1 (1942) 155.

16. W. Godry: J. chem. phys. 7 (1939) 163.

17. J. Eisenbrand u. H. v. Halban: Z. physik. Chem. A. 146 (1930) 30, 41, 111.

18. M. Pestemer u. H. Langer: Monatsh. Chem. 67 (1936) 327

19. Á. Kiss, G. Fodor u. A. Lózsa: Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1948) 20.

Szeged (Ungarn) Mai, 1948.