

Der Gelatine-Farbstoffphosphor hat eine Austrittsarbeit von 4,33 Elektronenvolt.

Die langwellige Grenze des lichtelektrischen Effekts ist: $\lambda' = 285 \text{ m}\mu$.

Die Ausbeute nimmt erst nach 230 $\text{m}\mu$ rasch zu.

Aus den Messergebnissen wurde $h = 6,35 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec}$ berechnet.

* * *

Für die vielseitige Beihilfe und das ständige Interesse möchte ich auch an dieser Stelle dem Direktor des Instituts für Experimentalphysik der Universität Szeged Herrn Professor Pál Fröhlich weiterhin auch Herrn Professor R. W. Pohl herzlichst danken.

Schrifttum.

1. L. Gombay: Kolloid—Z. 101, (1942) 2.157.
2. L. Gombay: Kolloid—Z. 100, (1942) 3.350.
3. P. Fröhlich u. L. Gombay: Kolloid—Z. 94, (1941) 177.
4. Müller—Pouillet's: Lehrbuch der Physik IV. 4. 172 u. 210.
5. H. Mischung: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 6. (1938) 2.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität.

Direktor: Prof. Dr. Á. Kiss.

Zur Lichtabsorption der o-, m- und p- disubstituierten Benzolderivate.

1. Allgemeiner Teil.

Von: Á. Kiss.

(Eingegangen am 15. XI. 1948.)

Einleitung.

Die Extinktionskurven der o-, m- und p-disubstituierten Benzolderivate zeigen oft grosse und regelmässige Unterschiede (1). Da sich dabei auch schwer erklärbare Unregelmässigkeiten zeigen (1a), so wurde die systematische Untersuchung dieser Frage in Begriff genommen. Die vorliegende Arbeit gibt eine Übersicht derjenigen Effekte, welche bei der Interpretation der Versuchsresultate m. E. beachtet werden müssen. Die rechnerische Bearbeitung der Literaturdaten und des eigenen Versuchsmaterials wird in späteren Beiträgen gegeben.

Komponenten des o-, m- und p-Effektes.

Die auf die Ladungsverteilung der π -Elektronen des Benzols ausgeübte Wirkung der Substituenten wird als ihre induktive Wirkung bezeichnet (2), während die Beteiligung der π -Elektronen der Substituenten in der Mesomerie des Benzolringes als mesomerer, oder elektromerer Effekt gekennzeichnet wird (3). Die beiden Effekte wirken einander entgegen (4). Sie sind nicht additiver Art, sondern überlagern sich verwickelter Weise.

Die induktive Wirkung allein verursacht eine Verschiebung der Benzolbanden nach den langen Wellen und eine Zunahme der Extinktion. Die mesomere Wirkung verwischt allgemein die Schwingungsstruktur der Benzolbanden. Wenn der Anregungsmechanismus geändert wird, so entstehen neue Banden. Wegen der Ausbreitung des π -Elektronensystems und wegen der Resonanz und Überlagerung der vermehrten Anzahl von mesomeren Grenzformen des Grund- und Anregungszustandes wird die Anregungsenergie herabgesetzt und somit die Extinktionskurve stärker nach den langen Wellen verschoben, als bei den Wirkungen induktiver Art. Wegen der, schon im Grundzustand erfolgenden Beteiligung der polaren Grenzformen nimmt die Extinktion der ersten Anregung stark zu.

Im Sinne des Gesagten unterscheiden sich die Kurven der o-, m- und p-Derivate bei einer mesomeren Wirkung stärker, als bei einer Beeinflussung rein induktiver Art. Im Falle beider Wirkungen hängen die o-, m- und p-Effekte auch davon ab, in welchem Masse die Ladungsverteilung der π -Elektronen durch die Substituenten geändert wird.

Bei der Erklärung dieser Wirkungen wurde von den früheren Forschern der Fehler begangen, dass die mesomere Wirkung unberücksichtigt gelassen wurde (1). Somit ist die systematische Bearbeitung des Versuchsmaterials erwünscht. Der o-, m- und p-Effekt ist eine verwickelte Erscheinung mit seinen folgenden Komponenten.

1. In o- und p-Stellung wirken die rein induktiven Wirkungen der gleich polaren Substituenten einander entgegen. In m-Stellung verstärken sie sich gegenseitig. In o- und p-, bzw. in m-Stellung verstärken, bzw. schwächen sich gegenseitig die rein induktiven Wirkungen der entgegengesetzt polaren Substituenten. Somit ist die bandenverschiebende Wirkung der gleich, bzw. entgegengesetzt polaren Substituenten in m- bzw. in o- und p-Stellung grösser.

2. Mesomerisieren beide Substituenten mit Elektronenabgabe, bzw. Aufnahme (5), so arbeiten die mesomeren Wirkungen der o- und p-stelligen Substituenten einander entgegen. Eine Ausnahme bildet, wenn die zwei in den Benzolring hineingeschickten π -Elektronen zu einer neuen Doppelbindung vereinigt werden. Bei m-Stellung der Substituenten werden die π -Elektronen von den nicht substituierten C-Atomen aufgenommen, bzw. von dort entzogen, wodurch die Mesomerie behindert wird (6).

Mesomerisiert eine Gruppe mit π -Elektronenabgabe, die andere mit deren Aufnahme, so verstärken sich gegenseitig ihre mesomeren Wirkungen in allen Stellungen. Dies bringt es mit sich, dass die Extinktionen der Benzolderivate mit gleich polaren Substituenten schwächer sind, als diejenigen Derivate, die verschieden-polare Substituenten enthalten (5, 7).

Enthalten die Verbindungen mesomeriefähige und mesomerieunfähige Substituenten gemischt, so sind die Verhältnisse wegen der Überlagerung beider Wirkungen verwickelter. Diese Fälle sollen deswegen in einer späteren Arbeit einzeln besprochen werden.

3. Beitragen sich beide o-, bzw. p-stelligen Substituenten in der Mesomerie des Benzolringes, so bildet sich die o-, bzw. p-*chi*-noidale Grenzstruktur aus. Bei den m-Derivaten dagegen entsteht wegen der alleinigen Mesomerie nur des einen der Substituenten

eine halbchinoidale Grenzform, welche energetisch weniger bevorzugt ist. Deshalb sind die polaren o- und p-chinoidalen Grenzformen im Grundzustand stärker, die m-chinoidalen hingegen schwächer vertreten. Somit absorbieren die o- und p-Derivate in dem langwelligen Spektralgebiet stärker, als die m-Verbindungen, was durch die Versuchsdaten, im Falle einer störungslosen Mesomerie, bestätigt wird.

4. Die p-chinoidale Grenzform ist gegenüber der o-chinoidalen energetisch bevorzugt und ist somit im Grundzustand stärker vertreten. Dementsprechend ist die Extinktion der p-Derivate in dem langwelligen Spektralgebiet oft grösser, als die der o-Derivate. Die bei den p-Derivaten oft vorkommende Verschmelzung von zwei Banden ist eine Folge der Extinktionszunahme und der Lagenänderung der Banden.

5. Bei den o-Derivaten mit H-Bindung wird diese Grenzform von der Stärke der H-Bindung abhängig die Ausbildung der übrigen möglichen Grenzformen des Grundzustandes hindern, wodurch die Energie der ersten Anregung erhöht wird. Da bei den m- und p-Derivaten der Kurzschluss der Mesomerie durch H-Bindung nicht möglich ist, so fällt diese Art der Mesomeriestörung aus. Somit wird die Kurve der o-Derivate mit H-Bindung, zu dieser der m-, noch eher zu dieser der p-Derivate nach den kurzen Wellen verschoben, bzw. nimmt die Extinktion in dem langwelligen Spektralgebiet ab. (8). Bei den m- und p-Derivaten kann die intermolekulare H-Bindung eine Intensitätsabnahme der ersten Bande verursachen (9).

6. Bei den p-chinoidalen Grenzformen ist der Anregungsmoment der ersten Anregung der polaren Grenzformen grösser, als der der o-chinoidalen. Somit ist die Extinktion der ersten Anregung der p-Derivate in dem langwelligen Spektralgebiet grösser, als die der o-Verbindungen.

7. Die Vorbedingung der Mesomerie ist, dass sich die mesomerisierenden Atome in die Ebene des Benzolringes einstellen. Dann erreicht die Extinktion der Verbindung ihren maximalen Wert (5). Haben die o-stelligen Substituenten grössere Dimensionen, so hindern sie sterisch die plane Anordnung der mesomerisierenden Atome und die Extinktion wird abhängig vom Grade der Behinderung geschwächt. Die o-Derivate haben eben deshalb oft eine kleinere Extinktion als die m- und p-Verbindungen. Bei starker Behinderung können die o-Derivate abnorm kleine Extinktionen aufweisen (10).

8. Bei den o-Derivaten kann die Anlagerung von polaren Lösungsmittelmolekülen aus sterischen Gründen behindert sein. Andererseits können bei starker Solvatation der Substituenten die mesomerisierenden Atome derselben aus der Ebene des Benzolringes herausgedrängt werden. Bei den m- und p-Derivaten wird die Solvatation sterisch nicht behindert. Aus diesen Gründen können die Kurven der o-, bzw. m- und p-Derivate schwer abschätzbarer Weise lösungsmittelabhängig sein.

Allgemein kommen die erwähnten Effekte nicht rein, sondern gemischt vor, was eine richtige Interpretation der Versuchsdaten äusserst erschwert. Dies zu zeigen soll die Aufgabe späterer Mitteilungen sein.

Szeged (Ungarn) November 1948.

Schrifttum.

1. a). G. Förster u. J. Wagner: Z. physik. Chem. B. 13 (1937) 343. b). K. Wolf u. W. Herold: Z. physik. Chem. B. 13 (1931) 201.
2. G. Wehland u. L. Pauling: J. Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 2086.
3. C. K. Ingold: Chem. Rev. 15 (1934) 225.
4. E. Hüchel: Z. Physik, 50 (1930) 432. 70 (1931) 204. 72 (1931) 310. 83 (1933) 632. Z. Elektrochem, 43 (1937) 752, 827.
5. Á. Kiss u. E. Csetneky: Acta chem. physic. Univ. Szeged 2 (1948) 37.
6. Á. Kiss, J. Molnár u. C. Sándorfy: Comt. Rend. 227 (1948) 724.
7. J. Molnár: Diss. Szeged 1946. Á. Kiss u. J. Hyross: Acta chem. physic. Univ. Szeged. 2 (1948) 76.
8. W. Godry: J. Chem. Soc. 7 (1939) 167.
9. G. E. Hilbert, O. R. Wulf, S. R. Hendrichs u. U. Liddel: J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 548.
10. M. C. Kálmán u. C. L. Wood: J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940) 3152. J. R. Jones: J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 3152. W. G. Brown u. H. Reagan: J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 1032. Á. Kiss u. R. Pauncz: Acta chem. physic. Univ. Szeged. 2 (1948) 83.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Szeged.

Direktor: Prof. Dr. Á. Kiss.

Über die mesomere und induktive Wirkung der Aminogruppe.

Von Á. KISS und E. CSETNEKY.

(Eingegangen am 15. November 1948.)

Einleitung.

Zur Aufklärung der Wirkungen der Aminogruppe induktiver und mesomerer Art hat Csetneky die Extinktionskurven einiger Aminoderivate des Benzols, Diphenyls und Naphthalins im Wasser und in entsprechend konzentrierten Säuren ausgemessen. Ausserdem wurden die uns zur Verfügung stehenden Literaturdaten verwendet. Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf frühere Arbeiten (1). Die Verbindungen wurden durch Umkrystallisation gereinigt und ihre Reinheit durch Schmelzpunktsbestimmungen kontrolliert.

Zur Mesomerie der Aminogruppe.

Eine kritische Durchmusterung der möglichen mesomeren Grenzstrukturen des Grund- und Anregungszustandes gestattet eine Erklärung der Extinktionskurven organischer Verbindungen (2). So versuchen wir derweise die Struktur der Aminoderivate zu erklären. Um Wiederholungen zu vermeiden verweisen wir auf eine frühere Arbeit (2b). Um Raum zu sparen werden nur die wichtigsten mesomeren Grenzformen des Grundzustandes angegeben.

Die Extinktionskurve (Abb. 1, Kurv 1, nachher gek. = 1/1) des Benzols (I) wurde früher besprochen (2b).