

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).

Beim Diphenyl (II) liegt die Hauptbande (1/2), wie bei I (1/1) bei 255 m μ . Nach Förster (3) ist die Ursache dessen, dass im Grundzustand nur die Grenzstruktur IIa (Abb. 1) vorkommt. Wenn die Behauptung von Förster zutrifft, so sollte II ein um $\log \epsilon = 0,30$ höher liegendes Benzolspektrum haben. Die grossen Unterschiede der Kurven von I (1/1) und von II (1/2) können allein durch eine gegenseitige induktive Wirkung der beiden Phenylkerne nicht erklärt werden. Dies verursacht die Ausbildung von Molekularbahnen, bzw. die Beteiligung der energiereicheren Grenzform IIb (Abb. 1) im Grundzustand. Dies ist beachtenswert, da bei II wegen der sterischen Störung zwei H-Atomen (Abb. 1: IIa) beide Phenylringe genau in einer Ebene sich nicht einstellen können (4).

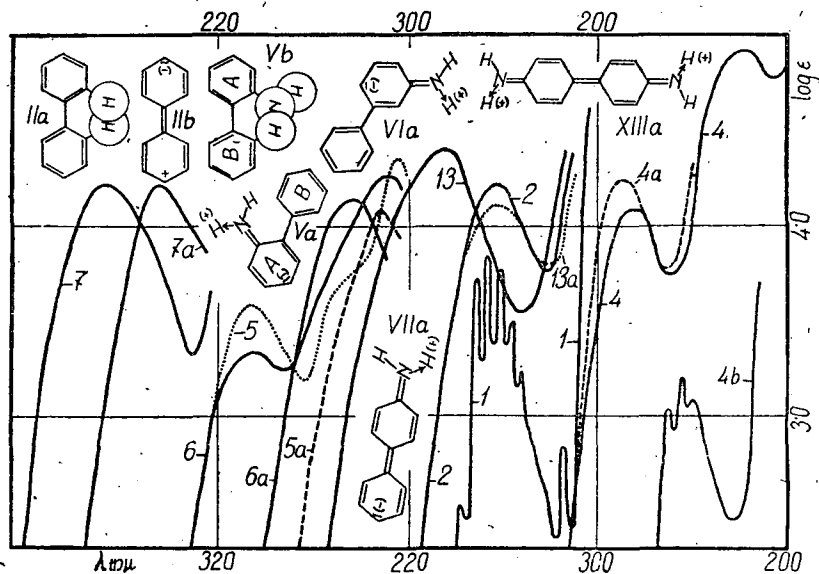


Abb. 1. Kurve 1: Benzol in H₂O (mit $\log \epsilon = 1,7$ nach oben versch.). K. 2: Diphenyl in 1,0 m HClO₄. K. 4: Anilin in H₂O (mit $\log \epsilon = 1,0$ nach oben versch.). K. 4a: Dass. in Heptan (mit $\log \epsilon = 1,0$ nach oben versch.). K. 4b: Dass. in 0,1 m HClO₄ (mit $\log \epsilon = 1,0$ nach oben versch.). K. 5: o-Aminodiphenyl in Heptan (6). K. 5a: Dass. in 0,1 m HCl (6). K. 6: m-Aminodiphenyl in Heptan (6). K. 6a: Dass. in 0,1 m HCl. K. 7: p-Aminodiphenyl in Heptan (6). K. 7a: Dass. in 0,1 m HCl (6). K. 13: Benzidin in H₂O. K. 13a: Dass. in 1,0 m HClO₄.

Beim Naphthalin (III) sind wegen der Geradzahligkeit beider Ringe zwei Grenzstrukturen möglich (Abb. 2: IIIa und IIIb). Da bei IIIa durch die mittlere Doppelbindung eine Koppelung der π -Elektronen stattfindet, ist das System als zwei gekoppelte Sechseringe aufzufassen (3). Die starke Extinctionszunahme und die Verschiebung der Kurve von III (2/3) zu dieser von I (1/1) nach den langen Wellen verursacht die Resonanz von IIIa und IIIb (Abb. 2) und die dadurch bedingte Ausbreitung des π -Elektronensystems:

Die Mesomerie des Anilins (IV) wurde früher eingehend besprochen (2b). Ähnlich ist die Mesomerie der übrigen untersuch-

ten Monoamine. Jedesmal mesomerisiert die H_2N -Gruppe durch Hieneinschieben von π -Elektronen des N-Atoms in den Benzolring (Vgl. Abb. 3: IVa). Wegen der Resonanz bzw. Überlagerung der Grenzstrukturen des Grund und Anregungszustandes wird die Anregungsenergie herabgesetzt und dadurch die Kurve von (1/4) und der Monoamine zu dieser von II und III von der Stelle der Substitution abhängig nach den langen Wellen verschoben. Wegen der Beteiligung der polaren Grenzformen schon im Grundzustand geht die erste Anregung mit Landungsverschiebungen vor sich, wodurch die Extinktion, besonders in dem langwelligeren Spektralgebiet stark zunimmt.

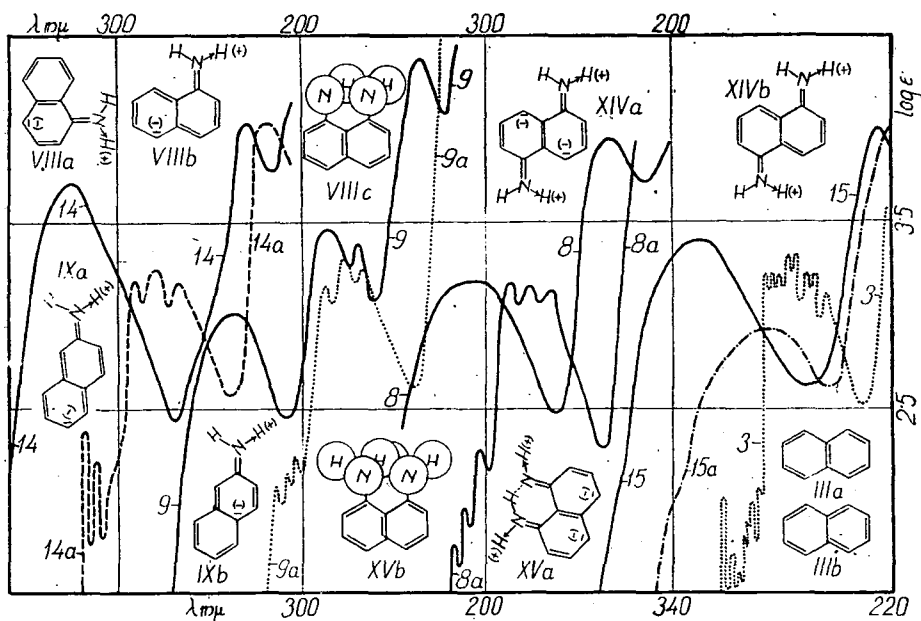


Abb. 2. Kurve. 3: Naphthalin in Hexan (9) mit $\log \epsilon = 0,5$ nach unten versch. K. 8: α -Naphthylamin in H_2O . K. 8a: Dass. in $0,2\ m\ HClO_4$. K. 9: β -Naphthylamin in H_2O . K. 9a: Dass. in $0,2\ m\ HClO_4$. K. 14: 1,5-Naphthylendiamin in H_2O . K. 14a: Dass. in $0,1\ m\ HClO_4$. K. 15: 1,8-Naphthylendiamin in H_2O . K. 15a: Dass. in $2,0\ m\ HClO_4$.

Solche planare organische Verbindungen, bei welchen eine Quer- und Längsaxe (x und y) zu unterscheiden ist, abhängig davon, ob bei der ersten Anregung das Molekül längs seiner x-, bzw. y-Axe polarisiert wird, haben zwei Absorptionsgebiete: eine kurz- und eine langwelligere (5, 7). Dies beachtet können die Strukturunterschiede der einzelnen Amine folgenderweise erklärt werden.

Die auffallenden Strukturunterschiede der Kurven von o-, m- und p-Aminodiphenyl (V, VI und VII) (6) können folgenderweise erklärt werden. Bei V wird wegen der sterischen Hinderung (Abb. 1: Vb) der nicht substituierte Phenylring B aus der Ebene von A herausgedrängt. Bei VI und VII fällt diese Wirkung aus (Abb. 1: VIa und VIIa). Bei V und VI mesomerisiert nur der

substituierte Phenylring A mit der H_2N -Gruppe. (Abb. 1: Va und VIa). So erwartet man zu dieser von IV (1/4) ähnliche Kurven (1/5 und 1/6) Die Verschiebung der Kurven von V und VI (1/5 und 1/6) nach den langen Wellen und die Zunahme der Extinktion sollte bedeuten, dass beide Phenylringe durch mesomere Grenzformen nicht angebbbarer Weise miteinander in Resonanz stehen. Bei VII werden wegen der p-Stellung der H_2N -Gruppe beide Ringe in die Mesomerie hineinbezogen (Abb. 1: VIIa). Wegen der Ausbreitung des π -Elektronensystem und wegen der Polarisation des Moleküls nach seiner Längsaxe (y) erwartet man in dem langwelligen Spektralgebiet eine starke Extinktionszunahme (1/7) ge

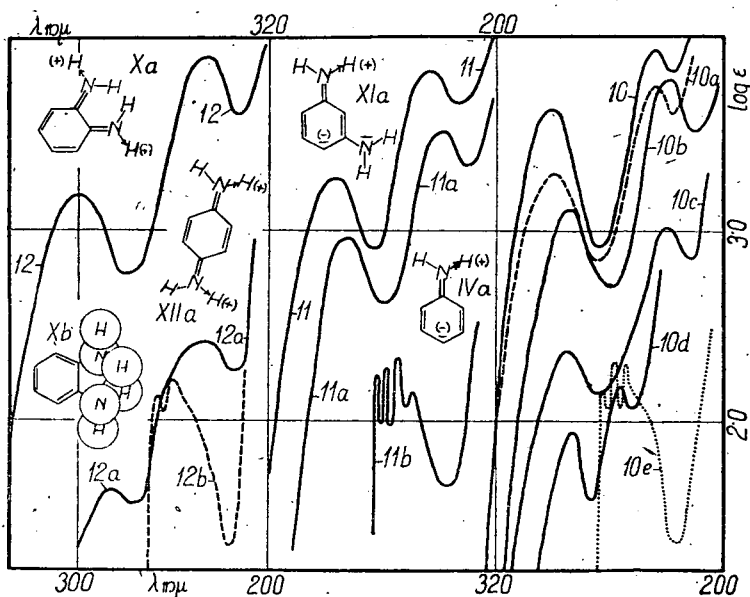


Abb. 3. Kurve 10: o-Phenyldiamin in H_2O . K. 10a: Dass. in 0,005 m HCl. K. 10b: Dass. in 0,05 m HCl. K. 10d: Dass. in 3,0 in H_2SO_4 . K. 10c: Dass. in 7,0 m H_2SO_4 . K. 11: m-Phenyldiamin in H_2O . K. 11a: Dass. in 0,05 m HCl. K. 11b: Dass. in 1,0 m $HClO_4$. K. 12: p-Phenyldiamin in H_2O . K. 12a: Dass. in 0,05 m HCl. K. 12b: Dass. in 1,0 m $HClO_4$.

genüber dieser von V und VI (1/5 und 1/6). Dies trifft in dem entsprechenden Masse nicht zu, wahrscheinlich wegen der, durch der Grenzform IIa (Abb. 1) angedeuteten sterischen Hinderung.

Auffallend sind die Strukturunterschiede der Kurven von α - und β -Naphthylamin (VIII und IX). Bei IX erscheinen zwei Banden (2/9) an der Stelle der breiten Bande von VIII (2/8). Die zweite entspricht der Lage nach der Hauptbande von III (2/3). Die mit einem Zeichen der Schwingungsstruktur. Dies Verhalten kann derweise erklärt werden, dass bei VIII, bzw. IX der Grundzustand von solchen Grenzformen beherrscht wird durch welchen das Molekül längs der x-, bzw. y-Axe polarisiert wird (Abb. 2: VIIIa und b, bzw. IXa und b). Da bei IX der Anregungsmoment grösser ist, so ist das Auftreten der langwelligen Bande verständlich. Dies steht

in Übereinstimmung mit den Dipolmomenten von VIII und IX, welche die Werte $\mu=1,44$ und $1,84$ haben. Bei VIII kann die Mesomerie auch sterisch behindert werden (Abb. 2: VIIIc).

Jones (7) hat die Kurven von 3-, 8 und 10-Amino-1, 2-Benz-antracens, weiterhin diese des 3- und 4-Aminopyrens ausgemessen. Ein Vergleich der Kurven der Amine mit diesen von 1,2-Dibenz-anthracen und von Pyren zeigt, dass die Extinktionszunahme stark davon abhängt, ob das Molekül durch die polaren Grenzformen nach seiner Längs (y), oder seiner Queraxe (x) polarisiert wird. Die weiteren Einzelheiten betreffend verweisen wir auf die Arbeit von Jones (7).

Bei den Diaminen ist die alleinige Mesomerie einer H_2N -Gruppe (Abb. 3: IVa) dieser der Monoamine ähnlich (2b). Gegenüber dieser ist die gemeinsame Mesomerie beider H_2N -Gruppen allgemein energetisch bevorzugt. Das Gesagte kann durch folgenden ergänzt werden.

Bei o-Phenylendiamin (X) ist die gleichzeitige Mesomerie beider H_2N -Gruppen (Abb. 3: Xa) wegen des sehr ähnlichen Verlaufes der Kurven von X (3/10) und von m-Phenylendiamin (XI) (3/11) sehr unwahrscheinlich. Bei XI kann nämlich wegen der m-Stellung beider H_2N -Gruppen von der gemeinsamen Mesomerie nicht die Rede sein (Abb. 3: XIa). Bei X kann die gemeinsame Mesomerie beider H_2N Gruppen sterisch gehindert werden (Abb. 3: Xb). Die Verschiebung der ersten Bande (3/12) des p-Phenylendiamins (XII) spricht für die Beteiligung der Grenzform XIIa (Abb. 3) im Grundzustand.

Beim Benzidin (XIII) wird wegen der starken Extinktionszunahme (1/13) die gemeinsame Mesomerie beider H_2N -Gruppen (Abb. 1: XIIa), im Grundzustand, gegenüber dieser von II (1/2 vgl. Abb. 1: IIb) eine wichtige Rolle spielen.

Bei 1, 5-, bzw. 1, 8-Naphthylendiaminen (XIV, bzw. XV) geben die Grenzstrukturen XIVa und b, bzw. XVa (Abb. 2) die gemeinsamen Mesomerien beider H_2N -Gruppen an. Bei beiden Verbindungen wird das Molekül längs der Queraxe (x) polarisiert. Die kleinere Intensität der ersten Bande (2/15) bei XV kann die sterische Hinderung verursachen (Abb. 2: XVb).

Nach Hertel (8) wird in Verbindungen, bei welchen die zwei Substituenten in zwei verschiedenen Benzolkernen sich befinden, das ganze Naphthalinmolekül durch die Substituenten deformiert. Befinden sich beide Substituenten in gleichem Benzolkern, so wird nur der substituierte Benzolkern deformiert. Diese Behauptung von Hertel steht mit seinen eigenen Versuchsergebnissen und mit dem oben Gesagten in Widerspruch (Vgl. Abb. 2: VIIIb und IXb).

Die Extinktionsändernde Wirkung der Aminogruppe.

Ein Vergleich der Extinktionskurven der besprochenen Amine zeigt, dass die extinktionsändernde Wirkung der H_2N -Gruppe mit der Anzahl der Benzolringe stark abnimmt. Besonders klein ist die Wirkung der H_2N -Gruppe bei den kondensierten aromatischen Verbindungen (7). Um quantitativ vergleichbare Daten zu haben wurden die Flächeninhalte der durch ϵ und

1/2 definierten Kurven in dem ganzen Absorptionsgebiet bestimmt und aus diesen Daten die prozentische Extinktionszunahme, bezogen auf die betreffenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, (Benzol, Diphenyl, Naphtalin, 1, 2-Dibenzanthracen und Pyren) berechnet. Die Daten der Tabelle 1 bestätigen so bei den Mono-, als bei den Diaminen unsere Folgerungen. Auffallend ist die Extinktionsabnahme bei Aminopyrenen und bei 10-Amino-1, 2-Benzanthracen. Bei der Interpretation der Rechenresultate ist aber eine gewisse Vorsicht angeraten. Die Kurven der, in Betracht gezogenen Verbindungen wurden nicht alle im gleichen Lösungsmittel aufgenommen, so kann der Lösungsmiteleinfluss in unbekannter Weise stören. Somit wird die eingehendere Behandlung dieser Frage späteren Beiträgen vorbehalten.

Tabelle 1.

1.	0,19 cm ²	—	12.	91,72 cm ²	4,98
2.	33,26 „	145	13.	76,89 „	4,17
3.	37,29 „	196	14.	75,22 „	4,08
4.	27,28 „	143,4	15.	93,04 „	5,05
5.	31,66 „	166,6	16.	210,06 „	—
6.	44,11 „	—	17.	177,2 „	-1,19
7.	57,72 „	1,30	18.	181,1 „	-1,16
8.	64,69 „	1,40	19.	248,6 „	—
9.	58,05 „	1,33	20.	278,6 „	1,12
10.	32,67 „	1,87	21.	262,6 „	1,46
11.	18,42 „	—	22.	235,2 „	-1,06

1. Benzol, 2. Anilin, 3. o-Phenylendiamin, 4. m-Phenylendiamin, 5. p-Phenylendiamin, 6. Diphenyl, 7. o-Aminodiphenyl, 8. m-Aminodiphenyl, 9. p-Aminodiphenyl, 10. Benzidin, 11. Naphthalin, 12. 1,5-Naphthylendiamin, 13. 1,8-Naphthylendiamin, 14. α -Naphthylamin, 15. β -Naphthylamin, 16. Pyren, 17. 4-Aminopyren, 18. 3-Aminopyren, 19. 1,2-Benzanthracen, 20. 3-Amino-1,2-Benzanthracen, 21. 8-Amino-1,2-Benzanthracen, 22. 10-Amino-1,2-Benzanthracen.

Die Säureempfindlichkeit der Extinktionskurven.

In entsprechend konzentrierten Säuren werden die einsamen π -Elektronenpaare der N-Atome durch Anlagerung von Protonen blockiert (2b). Somit fallen die Mesomerie der H_2N -Gruppen ausdrückenden Grenzformen weg. Die Lichtabsorption besteht in der Anregung der π -Elektronen der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die H_2N^+ -Gruppe übt nur eine induktive Wirkung aus. Der beinahe gleiche Verlauf der Kurven von IV, X, XI und XII (1/4a, 3/10d, 3/11b und 3/12b), bzw. von V, VI, VII und XIII (1/5a, 1/6a, 1/7a und 1/13a), bzw. von VIII, IX und XIV (2/8a, 2/9a und 2/14a) im Vergleich zu dieser von I (1/1), bzw. von II (1/2), bzw. von III (2/3) bestätigt die Richtigkeit des oben Gesagten. Bei X konnte die Blockierung beider H_2N -Gruppen erst in konzentrierten Säure erreicht werden (3/10—10e). Wegen der Mediumwirkung der konzentrierteren Säure bekommt man nicht genau die Kurve von I (1/1) zurück (3/10e). Dem Mechanismus der Blockierung beider H_2N -Gruppen wurde diesmal rechnerisch nicht nachgegangen.

In entsprechend konzentrierten Säuren bekommt Jones (7) bei den von ihm untersuchten Aminen die Kurven der aromatischen Grundkohlenwasserstoffe zurück. Es besteht aber eine ausgeprägte induktive Wirkung der ionisierten Aminogruppe. Somit sind die Kurven der Hydrochloride zu dieser der entsprechenden Methylderivate ähnlicher.

Wegen des Mangels an Ausgangsstoffen, welcher die Darstellung der Amine des Anthracens und Phenanthrens hinderte, musste von der Verfolgung dieser Frage einstweilen abgesehen werden.

Zusammenfassung.

Die kritische Durchmusterung der Grenzformen des Grund- und Anregungszustandes ermöglicht eine Erklärung der Extinktionskurven der Amine.

Wird das Molekül im Grundzustand durch die Mesomerie der H_2N -Gruppe nach seiner Quer-, bzw.-Längsaxe polarisiert, so wird die Extinktion des Grundkohlenwasserstoffes vorwiegend in dem kurz-, bzw. langwelligen Spektralgebiet erhöht. Somit hängt die extinktionsändernde Wirkung der Aminogruppe von der Stelle der Substitution ab.

Die extinktionsändernde Wirkung der Aminogruppe nimmt mit der Anzahl der Benzolringe, besonders im Falle der Kondensation derselben stark ab.

In entsprechenden konzentrierten Säuren bekommt man die induktiver Art beeinflussten Kurven der aromatischen Grundkohlenwasserstoffe zurück.

Szeged (Ungarn) November 1948.

Schrifttum.

1. Á. Kiss u. M. Gerendás: Acta chem. mineral. phys. Univ. Szeged. 4 (1934—35) 124, 172, 5 (1935—36) 153.
2. a). Á. Kiss, G. Bácskai u. É. Varga: Acta chem. phys. Univ. Szeged. 1 (1943) 155. b). Á. Kiss u. E. Csetneky: Acta chem. phys. Univ. Szeged. 2 (1948) 37. c). Á. Kiss, G. Fodor u. A. Lózsa: Acta chem. phys. Univ. Szeged. 2 (1948) 25. d). Á. Kiss u. R. Pauncz: Acta chem. phys. Univ. Szeged. 2 (1948) 83. e). Á. Kiss u. J. Hyross: Acta chem. phys. Univ. Szeged. 2 (1948) 76.
3. Th. Förster: Z. physik. Chem. B. 41 (1938) 287.
4. a). L. W. Pickett, S. F. Walter u. R. N. Jones: J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 2296. b). R. N. Jones: J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 1658.
5. a). G. L. Lewis u. M. Calvin: Chem. Rev. 25 (1939) 273. b). R. N. Jones: J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 2021.
6. M. Pestemer u. E. Mayer-Pirsch: Monatsh. Chem. 70 (1937) 104.
7. R. N. Jones: J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 2127.
8. E. Hriegl: Z. Elektrochem. 47 (1941) 813.
9. H. G. László: Z. physik. Chem. A 113 (1925) 380.
10. G. Kortüm: Z. physik. Chem. B. 42 (1939) 39.