

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Szeged.

Direktor: Prof. DR. A. KISS.

Institut für pharmazutische Chemie der Universität in Szeged.

Direktor: Prof. DR. G. KÖSZEGI.

Zur Lichtabsorption der N-Aryl-thio-alkyl-phtalimid-Derivate.

Von A. KISS, E. VINKLER und E. CSETNEKY.

(Eingegangen am 2. März. 1949.)

Einleitung.

Da nach den, uns zur Verfügung stehenden Literaturdaten die Lichtabsorption der N-(Aryl-thio-alkyl)-phtalimid-Derivate nicht bekannt ist, so wurde die Erforschung dieser Frage in Begriff genommen. Damit bezweckten wir auch diese Anomalien, welche in den physikalischen, bzw. chemischen Eigenschaften (Schmelzpunkte Verbrennungswärmen, Polymorphysmus, bzw. Alkaliempfindlichkeit (1) dieser Verbindungen sich zeigen, zu beantworten. Das optische Verhalten der Phenolderivate ist wohl, diese der isologen Sulfide weniger bekannt. Im Besitze der Extinktionskurven der Schwefel-derivate können die Unterschiede der Wirkungen induktiver und mesomerer Art der O-, bzw. S-Atome aufgeklärt werden.

Die untersuchten, teils neuen Verbindungen, haben Vinkler und Szabó (2) hergestellt. Die Extinktionskurven der p. a. reinen Präparate hat Csetneky in spektroskopisch reinem Aethanol (3) bei Zimmertemperatur ausgemessen. Die Experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf früheren Arbeiten (4).

Besprechung der Versuchsdaten.

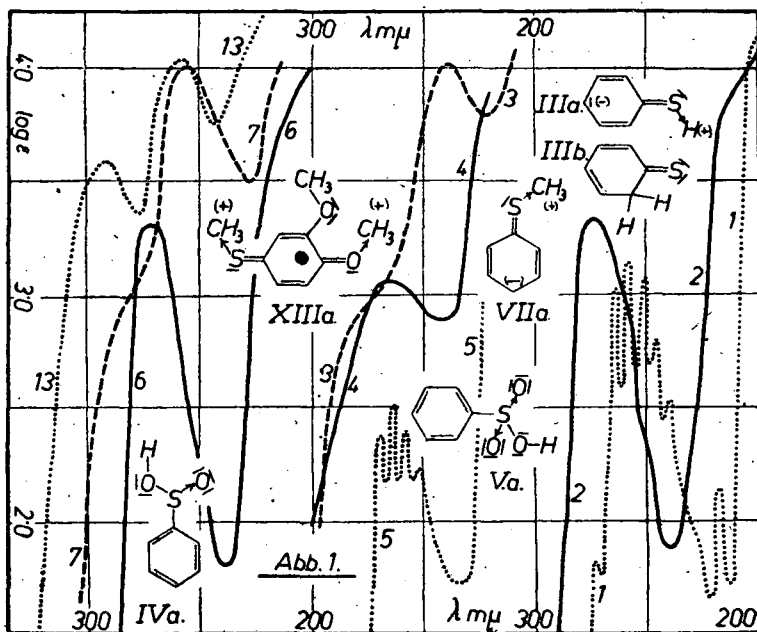
Wie früher gezeigt wurde (5) gestattet die Abschätzung der möglichen elektrömeren Grenzstrukturen des Grund- und Anregungszustandes die Erklärung der Struktur der Extinktionskurven. Somit versuchen wir diese Frage auch bei den untersuchten Verbindungen gleicher Weise zu beantworten. Um Wiederholungen zu vermeiden, verweisen wir auf eine frühere Arbeit (6). Um Raum zu sparen werden nur die wichtigsten mesomeren Grenzformen wiedergegeben.

Die Kurven des Benzols (I) und des Phenols (II) (Abb. 1, Kurven 1 und 2, nachher: 1/1 und 1/2) wurden früher (6) eingehend besprochen.

Die Mesomerie des Thiophenols (III) ist dieser des Phenols (6) ähnlich. Wegen der schwächeren Elektronenaffinität des S-Atoms werden aber, die mit π -Elektronenabgabe entstehenden mesomeren Grenzformen IIIa—IIIb' (Abb. 1) im Grundzustand von III eine grössere Rolle spielen, als bei Phenol (6). Somit ist die Kurve (1/3) von III (7) ein, in grösserem Masse verändertes Benzolspektrum (1/1) als diese des Phenols (1/2). U. E. kann die stark abweichende Struktur der Kurven (1/2 und 1/3) beider Verbindungen derweise erklärt werden, dass bei Thiophenol die Anregung der einsamen Elektronenpaare des S-Atoms eine Rolle spielt. Die verwischte Bande von III in der Gegend von 270 $m\mu$ sollte der Phenolbande

(274 $m\mu$) entsprechen. Die Phenolbande entspricht ihrerseits der deformierten und mit zunehmender Intensität nach den längen Wellen verschobenen Hauptbande des Benzols (255 $m\mu$). Dafür spricht der experimentelle Befund, das in Heptan (8) und in konzentrierter Säurelösung (9) die Phenolbande Schwingungsstruktur aufweist. Die bei 258 $m\mu$ liegende hohe Bande von III bedingt die Anregung der einsamen Elektronenpaare des S-Atoms. Die Richtigkeit dieser Annahme unterstützt der experimentelle Befund (7), dass bei Benzolsulfinsäure (IV) und bei Benzolsulfosäure (V) (6), wo die einsamen Elektronenpaare des S-Atoms teilweise, bzw. vollständig in Anspruch genommen wurden diese Bande (1/4) fehlt, bzw. man erhält (10) das, durch die induktive Wirkung beeinflusste Benzolspektrum (1/5).

Der beinahe gleiche Verlauf der Kurven von Phenol und Anisol (VI) (1/2 und 1/6) weist darauf hin, dass durch die Aetherifizierung die Mesomerie des O-Atoms kaum geändert wird (11). Demgegenüber wird die ganze Extinktionskurve (1/7) des Thioani-



sols (VII) besonders dessen hohe Bande zu dieser des Thiophenols (1/3) nach den längen Wellen verschoben. Dabei nimmt auch die Extinktion zu. Im allgemeinen übt die Aetherifizierung der HO-Gruppe eine Extinktionsabnahme aus (11, 12). Das entgegengesetzte Verhalten des Thioanisols kann nicht in befriedigender Weise erklärt werden. Sonst sind die Kurven von Thiophenol (1/3) und Thioanisol (1/7) ähnlich strukturiert, wodurch das bei Thiophenol Gesagte bestätigt wird.

Wegen der grössten Anzahl von Doppelbindungen beherrscht die Grenzform VIIIa (Abb. 2) den Grundzustand des Phtalimids (VIII). Wegen der kleineren Anzahl von Doppelbindungen werden

die Grenzformen VIIIb—VIIIId erst in dem angeregten Zustand eine Rolle spielen. Die Erste Bande bei 295 $m\mu$ bedingt die Anregung der zwei Carboxylgruppen (2/8). Die Entstehung der bei 236 $m\mu$ liegenden scharfen Bande ist schwer zu erklären.

Die Mesomerie des N-Methylphtalimids (IX) ist zu dieser der vorigen Verbindung ähnlich, worauf die gleiche Struktur der Kurven beider Verbindungen hinweist (2/8 und 2/9). Die Extinktionsabnahme der ersten bande von IX kann nicht befriedigender Weise erklärt werden.

Nach Literaturangaben (13) sollte die Extinktion des N-(Phenylthio-methyl) phtalimids (X) wegen der isolierenden Wirkung der H_2C -Gruppe aus der Eigenabsorption des Methylphtalimids und des Thiophenols, bzw. aus dieser des Phtalimids und des Thioanisols sich zusammensetzen. Die grossen Unterschiede der experimentell erhaltenen und erwehnter Weise berechneten Kurven zeigen, das die erwähnte Additivität der Extinktionen überhaupt nicht besteht. Dies ist wegen der grossen Unterschiede der Kurven von Thiophenol (1/3) und Thioanisol (1/7), weiterhin von Phtalimid (2/8) und von N-Methylphtalimid (2/9) verständlich. Dem zu Folge erwartet man, dass Phenyl-alkyl-sulfide und N-Alkyl-phtalimide in ihren Extinktionskurven Unterschiede aufweisen werden. Dies zu klären sind Untersuchungen im Gange.

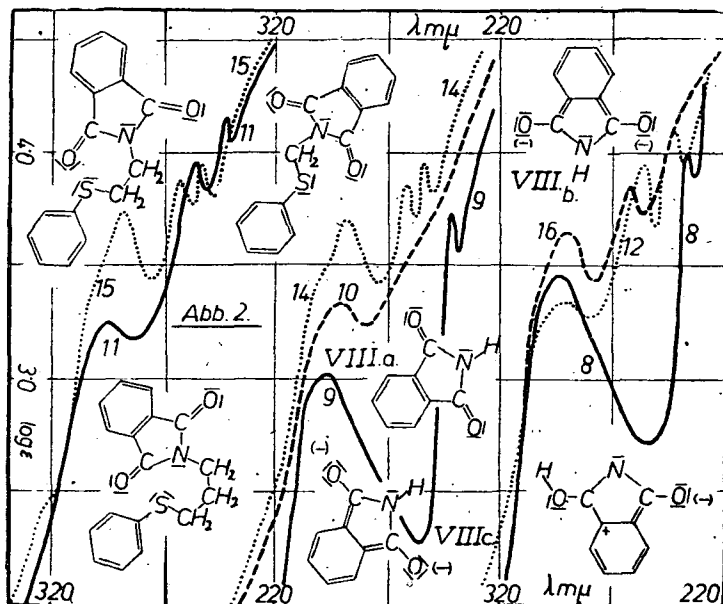
Bei N-[β -(phenyl-thio)-aethyl]-phtalimid (XI) und bei N-[γ -(phenyl-thio)-propyl]-phtalimid (XII) treten, wahrscheinlich wegen der stärkeren isolierenden Wirkung der Aethylen- und Propylen-Gruppen, die charakteristischen Banden des Thioanisols (1/7) und Phtalimids (2/8), welche bei dem Methylen-Derivat noch verwischt sind scharf auf (2/11 und 2/12, bzw. 2/10). Die Aethylen- und Propylen-Derivate können in mehreren stereoisomeren Formen vorkommen (Vgl. Abb. 2, XIa und XIIa). Von diesen können einige aus sterischen Gründen gehindert, andere wegen Wechselwirkung der Nachbaratome: S und O, bzw. N und S (Abb. 2, XIa und XIIa) bevorzugt sein.

Die grösseren Extinktionsunterschiede der Kurven von 3,4-Dimethoxy-thioanisol (XIII) und Thioanisol (2/13 und 2/7) können derweise erklärt werden, dass das O-Atom der p-stelligen Methoxygruppe zieht das S-Atom in die Mesomerie des Benzolringes herein (Abb. 2, XIIIa). Somit wird der Grundzustand von XIII durch die Grenzform XIIIa beherrscht. Diese Wirkung äussert sich in der Extinktionszunahme der ersten Bande (296 $m\mu$). Die zweite bande bei 258 $m\mu$ entspricht sogar der Lage nach der Bande des Thioanisols (1/7), bzw. des Thiophenols (1/3). Dadurch wird unsere Annahme, dass diese durch die Anregung der π -Elektronen des S-Atoms bedingt wird, nochmals bestätigt.

Bei der Kurve (2/14) des N-[(3,4-Dimethoxy-phenyl-thio)-methyl]-phtalimid (XIV) kann von der Additivität der Extinktionen von 3,4-Dimethoxy-thioanisol und Phtalimid noch weniger die Rede sein, als bei der vorerwehnten Verbindungsreihe. Das Gleiche trifft die Extinktionen der Derivate N-[β -(3,4-Dimethoxy-phenyl-thio)-aethyl]-phtalimid (XV) und N-[γ -(3,4-Dimethoxy-phenyl-thio)-propyl]-phtalimid (XVI) (2/15 und 2/16).

Auffallend sind die Strukturunterschiede der entsprechenden Phenyl-, bzw. 3,4-Dimethoxyphenyl-Derivate (2/10, 2/11 und 2/12,

bzw. 2/14, 2/15 und 2/16). Bei der ersterwähnten Verbindungsreihe verschwindet die Bandenstruktur bei dem Methyl-Derivat (2/10), was im Sinne des oben Gesagten zu erklären ist. Bei der zweiten Reihe kommt bei allen drei Derivaten eine gleiche Anzahl von Banden vor (2/14, 2/15 und 2/16). Dieses anomale Verhalten der Kurven kann erst im Besitze eines grösseren Versuchsmaterials aufgeklärt werden. Es steht in Zusammenhang mit der Anomalie der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsreihe (1, 2).



Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von sechs N-[Aryl-thio-alkyl]-phthalimid-Derivaten, weiterhin diese des Thioanisols, 3, 4-Dimethoxy-thioanisols, Phthalimids N-Methyl-phthalimids neu ausgemessen.

Bei den N-[Aryl-thio-alkyl]-phthalimid-Derivaten kann, trotz der isolierenden Wirkung von gesättigten Kohlenwasserstoffketten die Additivität der Extinktionen der Chromophore (N-Methylphthalimid und Thioanisol, bzw. 3,4-Dimethoxythioanisol) nicht in Frage kommen.

Bei den einzelnen Gliedern beider homologen Reihen ändert sich die Struktur der Extinktionskurven verschiedener Weise mit der Anzahl der C-Atome der Kohlenwasserstoffkette.

Um die, in den Extinktion der untersuchten Derivate gefundenen Anomalien aufzuklären sind weitere Versuche im Gange.
Szeged (Ungarn) Februar 1949.

Schrifttum.

1. W. Schneider: Chem. Z. (1912) 889.
2. E. Vinkler und J. Szabó: Zur Zeit unveröffentlichte Untersuchungen.
3. F. Weigert: Opt. Meth. Chem. Akad. Verlagsg. Leipzig 1927 S. 212.

4. *Á. Kiss* und *M. Gerendás*: Acta. chem. mineral. physica. Univ. Szeged, 4 (1934—35) 124, 172. 5 (1935—36) 153.
5. *Á. Kiss*, *G. Bácskai* und *E. Varga*: Acta chem. physica Univ. Szeged, 1 (1934) 155. *Á. Kiss* und *E. Csetneky*: Acta etc. 2 (1948) 30, 37, 132. *Á. Kiss*, *G. Fodor* und *L. Lózsa*: Acta etc. 2 (1948) 25. *Á. Kiss* und *R. Pauncz*: Acta etc. 2 (1948) 83. *Á. Kiss* und *J. Hyross* Acta etc. 2 (1948) 76.
6. *Á. Kiss* und *E. Csetneky*: Acta. Chem. physica Univ. Szeged. 2 (1948) 37.
7. *H. Böhme* und *J. Wagner*: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 75 (1942) 606.
8. *K. L. Wolf* und *W. Herold*: Z. physic. Chem, B. 21 (1933) 389.
9. *G. Szepessy*: Dissertation Szeged, 1948.
10. *Á. Kiss* und *E. Csetneky*: Acta chem. physica Univ. Szeged, 2 (1948) 30.
11. *Á. Kiss*, *J. Molnár* und *C. Sándorfy*: Compt. Rend. 227 (1948) 83.
13. *Á. Kiss*, *G. Fodor* und *L. Lózsa*: Acta chem. physica Univ. Szeged, 2 (1948) 25. Vgl. dort die weitere Literatur.

Contribution from the Experimental Physical Institute of the University of Szeged.
Director: Prof. PAUL FRÖHLICH.

About the Inner Photoelectric Effect of Gelatineous Dyestuffs.

by LAJOS GÓMBAY (Szeged, Hungary).

(Received 28. March 1949.)

Introduction.

According to B. Gudden and R. W. Pohl a splitting of electrons comes into existence in every substance illuminated by a light of suitable wavelength under suitable circumstances (1). If these split electrons are conducted by an outer electric field in the same substance in which they were split from the atom, then we call this phenomenon an inner photoelectric effect. The current caused by the moving of split electrons is called photoelectric negative primary current. On account of the moving of molecules caused by heat, the positive rest of the atom takes over an electron from one of its neighbour situated nearer to the cathode, in consequence of this, the neighbour will be positive. Thus it may well be that the ion itself does not wander, only the position of the negative charge gets nearer to cathode, this causes a current called positive primary current by B. Gudden and R. W. Pohl (2).

In an ideal case when the substitute of split electrons is so fast that the shifting of charge does not cause any permanent change in the substance, the primary current is constant. The primary current is without inertia and proportional to the absorbed energy, and to field strength if the field strength is not high. If the field strength is high the primary current approaches a maximum (3).