

Acknowledgement. I am indebted to the Analytical Laboratory of the Wander-Manufactory Ltd. (Budapest-Rákossalva) for the analyses.

References.

1. Fodor: Acta Chem. phys. Univ. Szeged. 2; (1949), 170.
2. Domagh: Naturwiss. 46, (1946), 315.
3. Beard and Hodgson: J. Chem. Soc. London. 1944, 5.

Institut für allgemeine und physikalische Chemie der Universität in Szeged
Direktor: Prof. DR. Á. KISS

Zur Lichtabsorption der Aza-Verbindungen

VON E. TOMBÁCZ

Einleitung.

Solche planare aromatische Verbindungen, bei denen eine längs- (x), bzw. quer- (y) Axe zu unterscheiden ist, können im Grund noch eher in dem Anregungszustand nach ihren längs- (x), bzw. quer-Axen (y) polarisiert werden. Dementsprechend werden sie in dem lang- (x), bzw. kurzwelligen (y) Spektralgebiet (1) absorbieren. Im Falle einer Polarisation nach den beiden Axen kommt eine Absorption in den beiden Spektralgebieten (x -, bzw. y -Banden) vor. Bei der Absorption stellt sich das absorbierende Molekül senkrecht an die Richtung des Lichtstrahles ein und absorbiert in der Richtung ihrer Polarisationsachsen (2). Somit ist die Anregung von Elektronen ein vektorisierter Vorgang. Im Sinne des Gesagten versuche ich die Lichtabsorption der heterocyclischen aromatischen Verbindungen mit N -Atomen nach einer früheren Arbeit von Kiss (3) zu erklären.

Erklärung der Struktur der Extinktionskurven.

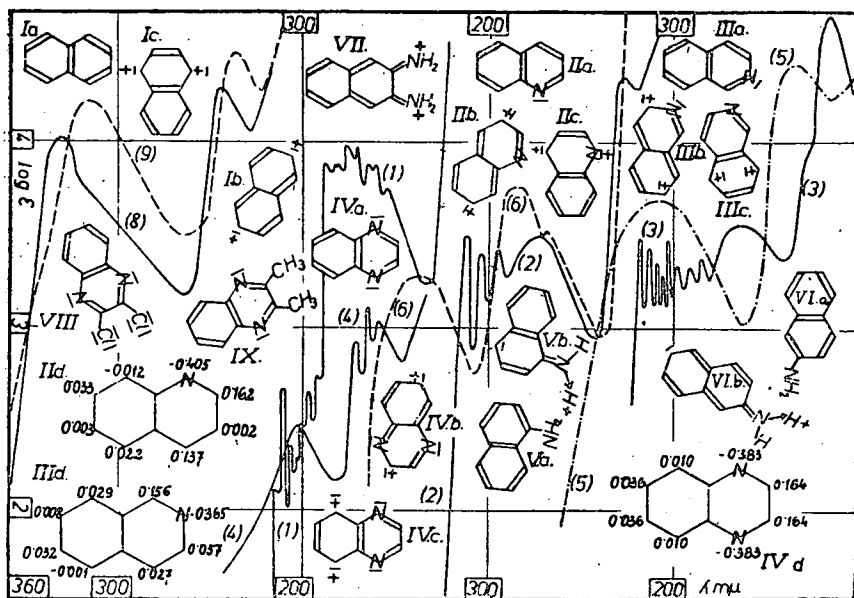
Bei der ersten Anregung kann das Naphthalin-Molekül (I) längs seiner x -, bzw. y -Axe polarisiert werden (Ib bzw. Ic). Somit kann die Haupt-, bzw. Vorbande (276 bzw. 310 $m\mu$) seines Spektrums als y -, bzw. als x -Band angesehen werden (Kurve 1). Die grossen Extinktionsunterschiede beider Banden sollten bedeuten, dass der Polarisation der x -Axe nach nur eine kleine Wahrscheinlichkeit zukommt. Die bei 220 $m\mu$ liegende hohe Bande ist die, der zweiten Anregung entsprechende x -Bande (3). Diese Behauptungen wurden nach den neueren quantenmechanischen Berechnungen bestätigt.

Beim Chinolin (II) sind die Anregungsvorgänge dieser von Ia ähnlich. Die bei 273 $m\mu$ liegende Bande ist die, der ersten Anregung entsprechende y -Bande. Die bei 310 bzw. 226 $m\mu$ liegende Banden sind die der ersten, bzw. zweiten Anregung, entsprechenden x -Banden (Kurve 2). Auffallend ist die beinahe gleiche Lage der Banden wie bei I. Dies sollte bedeuten, dass die Anregungsenergie bei beiden Verbindungen von gleicher Grösse ist. Demgegenüber nimmt die Intensität der ersten x -, bzw. der y -Bande gegenüber dieser der ent-

sprechenden Banden von I stark zu, bzw. ab. Eine wahrscheinliche Ursache davon ist, dass bei der Anregung eine grössere Wahrscheinlichkeit diesen Grenzformen zukommt, bei denen die Doppelbindung beim N-Atom bleibt (IIb). Dabei wird das Molekül längs seiner x -Axe polarisiert.

Beim Isochinolin (III) sind die Anregungsvorgänge diesen von I und II ähnlich, (IIIb, IIIc), somit erhält man eine ähnlich-strukturierte Extinktionskurve (Kurve 3). Wegen der gleichen Intensität der x - und y -Banden scheint beider Anregungsvorgänge eine gleiche Wahrscheinlichkeit zukommen.

Bei Chinoxalin (IV) hat das Molekül wegen der 1-4-Stellung beider N-Atome eine Symmetrie-Axe gegenüber II und III. Seine Extinktionskurve (Kurve 4) ist ähnlicher dieser von I (Kurve 1) als diesen von II und III (Kurve 2 und 3). Die bei 314 und 228 $m\mu$ bzw. bei 268 $m\mu$ liegenden Banden sind die ersten und zweiten



x -Banden, bzw. die y -Bande. Die grossen Extinktionsunterschiede der x - und y -Banden weisen darauf hin, dass der Anregung der y -Axe (IVc) nach eine grössere Wahrscheinlichkeit zukommt.

Ein Vergleich der Kurve (Kurven 5 und 6) von α - und β -Naphthylamin (V und VI) mit diesen von II und III (Kurven 2 und 5) zeigt folgendes: Bei VI enthält die Kurve 6 drei Bande ebenso wie bei II und III. Die Kurve 5 von V enthält dagegen nur zwei Banden. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann folgender Weise gegeben werden (3). Bei V wird durch die 1-Stellung der H_2N Gruppe die Polarisation nach der y -Axe so im Anregungszustand begünstigt (VIb). Dementsprechend bleibt die x -Bande beinahe aus. Sie kann nur nach der Kurvenanalyse erfasst werden. Bei VI ermöglicht die Polarisation nach der x -Axe eine Anregung mit grösserer Wahrscheinlichkeit (VIb). Den beiden Anregungsmöglichkeiten entsprechend enthält seine Extinktionskurve so die x - wie

die γ -Bande. Somit übt das N -Atom im Falle einer Substitution in den Stellungen 1, bzw. 2- eine andere Wirkung aus, als wenn es in den Ring eingeführt wäre.

Nach den quantenmechanischen Berechnungen von Longuet-Higgins und Coulson (4) bekommt das N -Atom von II, III und IV einen negativen Ladungsüberschuss. Dadurch wird das Molekül schon im Grundzustand polarisiert (II_d, III_d, IV_d). Dies bevorzugt diese Anregungsvorgänge, bei welchen das N -Atom eine negative Ladung bekommt. Die Folge davon ist die besprochene Struktur der Kurven von II, III und IV.

Auffallend ist die grosse Ähnlichkeit der Extinktionskurven der disubstituirten Derivaten von I und IV. Die Ursache davon kann im Folgenden gegeben werden. Bei bi-Derivaten von IV kann die Wirkung der beiden N -Atome als eine Störung der Mesomerie aufgefasst werden.

Bei 2-3-Dinaphtylamin (VII im Falle der gleichzeitigen Mesomerie beider NH_2 -Gruppen), ohne Polarisation des Moleküls, entsteht eine Doppelbindung. Im Falle der Mesomerie nur einer H_2N -Gruppe wird das Molekül schon im Grundzustand nach seiner x -Axe polarisiert. Die Mesomerie beider H_2N -Gruppen wirkt aber einander entgegen. Somit erwartet man das Auftreten der α -Bande, d h. eine ähnlich strukturierte Extinktionskurve als bei den untersuchten Chinoxalinderivaten. Ähnlich sind die Verhältnisse bei 2,3-Dichlorchinoxalin (VIII). Somit enthält die Kurve von VIII (Kurve 8) nur zwei Banden, gegenüber dieser von III (Kurve 3). Die starke Extinktions-Zunahme der Kurve von VII gegenüber dieser von III kann einstweilen nicht erklärt werden. Eine ähnliche Struktur besitzt die Kurve 9 von 2,3-Dimethyl-chinoxalin (IX). Die durch Hyperkonjugation beider CH_3 -Gruppen verursachte Störung der Mesomerie kann die Ähnlichkeit der Kurven von VIII und von IX (Kurve 8 und 9) verursachen.

Zusammenfassung.

Nach der Theorie der orientierten Lichtabsorption wurden die Extinktionskurven von Naphtalin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin und einiger Chinoxalinderivate erklärt.

Schrifttum.

1. G. N. Lewis, and M. Calvin: Chem. Rev. 25 (1939) 273.
2. G. N. Lewis and J. Bigeleiens: J. Amer. Chem. Soc. 65 (1934) 520, 2102, 2107.
3. A. Kiss: Compt. Rend. 229 (1949) 762.
4. H. C. Longuet-Higgins, C. A. Coulson: J. Chem. Soc. London (1949) 971.