

5258 50280
ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

1962 Máj. 12



ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS VII

FASCICULI 3-4

SZEGED, HUNGARIA
1961



52637 50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS VII

FASCICULI 3—4



SZEGED, HUNGARIA

1961

Redigit

ÁGOSTON BUDÓ

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis

Editionem curant

T. BÉRCES, J. GYULAI et M. HALMOS

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

BUDÓ ÁGOSTON

Kiadja

a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Technikai szerkesztők

BÉRCES T., GYULAI J. és HALMOS M.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

ÜBERLAPPUNGSINTEGRALE DIE AUCH SLATERSCHE FUNKTIONEN MIT UNGERADEN EFFEKTIVEN HAUPTQUANTENZAHLEN ENTHALTEN

Von F. J. GILDE

Institut für Theoretische Physik der Universität Szeged

(Eingegangen am 18 September, 1961)

Da bei den Komplexen der Übergangsmetalle die Atomeigenfunktionen $4s$ bzw. $4p$ der Metallionen, die meistens durch SLATERSCHEN Funktionen mit ungeraden effektiven Hauptquantenzahlen $(3,7)$ dargestellt sind, eine wichtige Rolle spielen, werden für die Überlappungsintegrale der Typen $(4s, 2s)$, $(4s, 2p\sigma)$, $(4p\sigma, 2s)$, $(4p\sigma, 2p\sigma)$ und $(4p\pi, 2p\pi)$ für numerische Rechnungen geeignete Formeln angegeben.

Bei der quantentheoretischen Behandlung der Moleküle, Molekülionen und Kristalle spielen die sogenannten Überlappungsintegrale eine sehr wichtige Rolle, deswegen wurden in den letzten Jahren die vorkommenden wichtigsten Überlappungsintegrale in Tabellen zusammengestellt. Die erste solche Bestrebung wurde durch die sogenannte KOTANISCHE Tabelle [1] verwirklicht. Seither stehen durch die Arbeit vieler anderer Autoren zahlreiche Überlappungsintegrale zur Verfügung. Z. B. MULLIKEN und seine Mitarbeiter [2], JAFFÉ [3] haben viele wichtige Überlappungsintegrale tabuliert. PREUSS [4] hat in dem ersten Band seines Buches *Integrale*, die in der Quantenchemie eine wichtige Rolle spielen, gesammelt, mit deren Hilfe er für mehrere Überlappungsintegrale verwendbare Formeln (S. 43—48) angibt. Dort kann man auch eine ausführliche Anführung der Literatur des Problemenkreises auffinden. In dem zweiten Band seines Buches gibt PREUSS mehrere Überlappungsintegrale auch in Tabellen an. Unter all diesen berechneten und tabulierten Überlappungsintegralen findet man keine, die auch Wellenfunktionen mit ungeraden Hauptquantenzahlen enthalten. In der Theorie der Molekülen und Kristallen, die Übergangsmetalle enthalten, spielen jedoch auch die Atomeigenfunktionen $4s$ bzw. $4p$ eine wichtige Rolle, deren effektiven Hauptquantenzahlen nach den SLATERSCHEN Formeln ungerade Zahlen sind. Diese Mitteilung gibt Formeln an, die geeignet sind Überlappungsintegralen der Typen $(4s, 2s)$, $(4s, 2p\sigma)$, $(4p\sigma, 2s)$, $(4p\sigma, 2p\sigma)$ und $(4p\pi, 2p\pi)$ zu berechnen.

1. Einführung

Bekanntlich sind die Überlappungsintegrale sog. Zweizentrenintegrale, in welchen die Atomeigenfunktionen der voneinander in Entfernung R stehenden Atome vorkommen. Als Atomeigenfunktionen werden die folgenden SLATERSCHEN [5]

Funktionen angewandt:

$$\begin{aligned}\phi(4s) &= \left(\frac{(2\alpha)^{8,4}}{4\pi(7,4)!} \right)^{1/2} r^{2,7} e^{-\alpha r}, \\ \phi(4p\sigma) &= \left(\frac{3(2\alpha)^{8,4}}{4\pi(7,4)!} \right)^{1/2} r^{2,7} e^{-\alpha r} \cos \vartheta, \\ \phi(4p\pi) &= \left(\frac{3(2\alpha)^{8,4}}{4\pi(7,4)!} \right)^{1/2} r^{2,7} e^{-\alpha r} \sin \vartheta \cos \phi, \\ \phi(2s) &= \left(\frac{\beta^5}{3\pi} \right)^{1/2} r' e^{-\beta r'}, \\ \phi(2p\sigma) &= \left(\frac{\beta^5}{\pi} \right)^{1/2} r' e^{-\beta r'} \cos \vartheta', \\ \phi(2p\pi) &= \left(\frac{\beta^5}{\pi} \right)^{1/2} r' e^{-\beta r'} \sin \vartheta' \cos \phi.\end{aligned}\quad (1)$$

Die Bedeutung der Variablen sieht man auf Fig. 1:

Die Berechnung der Überlappungsintegralen wird meistens mit Hilfe der elliptischen Koordinaten

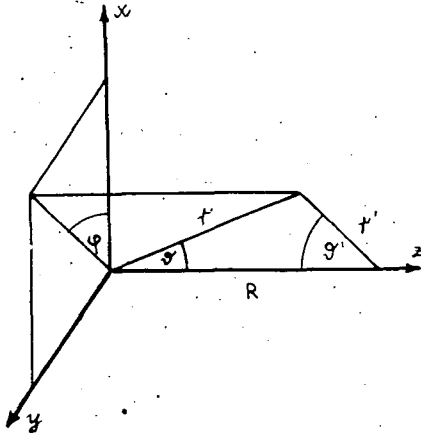


Fig. 1

$$\mu = \frac{r+r'}{R}, \quad \nu = \frac{r-r'}{R}, \quad \phi = \phi. \quad (2)$$

durchgeführt, doch wäre ihre Benützung im Falle der SLATERSchen Funktionen jetzt nicht zweckmäßig. Nämlich, in dem Ausdruck der Überlappungsintegralen kommen jetzt ungerade Potenzen von r , und bei der Anwendung der elliptischen Koordinaten auch ungerade Potenzen von $\mu + \nu$ vor, daher stößt die Integrierung in elliptischen Koordinaten auf große Schwierigkeiten.

Da nur die eine Atomeigenfunktion der zu berechnenden Überlappungsintegrale eine ungerade Hauptquantenzahl enthält, ist es zweckmäßig als Integrationsvariablen r , r' und ϕ zu verwenden. Deshalb sollen die ϑ

und ϑ' enthaltenden Faktoren durch diese Variablen ausgedrückt werden. Man sieht unmittelbar ein, daß

$$\begin{aligned}\cos \vartheta &= \frac{r^2 + R^2 - r'^2}{2rR}, & \cos \vartheta' &= \frac{r'^2 + R^2 - r^2}{2r'R}, \\ \sin \vartheta &= \sqrt{1 - \left(\frac{r^2 + R^2 - r'^2}{2rR} \right)^2}, & \sin \vartheta' &= \sqrt{1 - \left(\frac{r'^2 + R^2 - r^2}{2r'R} \right)^2}\end{aligned}\quad (3)$$

sind. Nachdem die Ausdrücke, die Sinusfunktionen enthalten, nur in der Form $\sin \vartheta \sin \vartheta'$ vorkommen, lassen sie sich in der Form

$$\sin \vartheta \sin \vartheta' = \frac{1}{4rr'R^2} (2r^2R^2 + 2r^2r'^2 - r^4 - r'^4 - R^4 + 2r'^2R^2) \quad (4)$$

schreiben, und dadurch kann man jeden vorkommenden trigonometrischen Ausdruck mit dem rationalen Ausdruck von r und r' angeben.

Das Volumenelement, das zu den in Gl. (2) angegebenen Koordinaten gehört, ist:

$$dv = \frac{rr'}{R} dr dr' d\phi. \quad (5)$$

Da sich die auf dem ganzen Raum erstreckende Integration einer Funktion $F(r, r', \phi)$ nach r' ohne Beschränkung durchführen läßt, kann man die Integrationsgrenze für r' folgenderweise wählen: Da für ein angegebenes r , die Koordinate r' falls $r < R$ in dem Intervall $[R-r, R+r]$, und falls $r > R$ im $[r-R, r+R]$ sich verändert, läßt sich das Integral nach r' zerlegen:

$$\int_0^\infty F dr = \int_0^R F dr + \int_R^\infty F dr. \quad (6)$$

Man sieht unmittelbar ein, daß

$$\int F(r, r', \phi) dv = \int_0^R dr \int_{R-r}^{R+r} dr' \int_0^{2\pi} F d\phi + \int_R^\infty dr \int_{r-R}^{r+R} dr' \int_0^{2\pi} F d\phi. \quad (7)$$

Mit Hilfe der Formel

$$\int_R^\infty F dr = \int_0^\infty F dr - \int_0^R F dr$$

läßt sich (7) zweckmäßiger Weise noch etwas umformen:

$$\begin{aligned} \int F(r, r', \phi) dv &= \int_0^R dr \left(\int_{R-r}^{R+r} dr' \int_0^{2\pi} F d\phi - \int_{r-R}^{r+R} dr' \int_0^{2\pi} F d\phi \right) + \int_0^\infty dr \int_{r-R}^{r+R} dr' \int_0^{2\pi} F d\phi = \\ &= \int_0^R dr \int_{R-r}^{r-R} dr' \int_0^{2\pi} F d\phi + \int_0^\infty dr \int_{r-R}^{r+R} dr' \int_0^{2\pi} F d\phi. \end{aligned} \quad (8)$$

2. Die Überlappungsintegrale

Der in Gl. (8) angegebene Ausdruck ist schon für die Berechnung der Überlappungsintegralen die ungerade Hauptquantenzahlen enthalten, geeignet. Um die Ergebnisse der langwierigen Berechnungen leichter zu überblicken, führen wir die

Variablen bzw. Abkürzungen:

$$\alpha R = y \quad \text{und} \quad \beta R = x; \quad (9)$$

$$G(n|y+x) = \frac{\Gamma(n)}{(y+x)^n}, \quad (10)$$

$$I(n|y \pm x) = \frac{(n|y \pm x)!}{(y \pm x)^{n+1}} \quad (11)$$

ein, wo $\Gamma(n)$ die gewöhnliche Gammafunktion (die Fakultät):

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt, \quad (12)$$

und $(n|y \pm x)!$ die unvollständige Fakultät

$$(n|y \pm x)! = \int_0^{y \pm x} t^n e^{-t} dt \quad (13)$$

bedeuten.

Die Ergebnisse der Rechnungen lassen sich im folgenden zusammenfassen:

$$\text{I. } (4s, 2s) = 2^{4,2} \cdot 3^{-0,5} (7,4!)^{-0,5} y^{4,2}.$$

$$\begin{aligned} & \cdot \{e^{-x} [x^{-0,5} (2+2x+x^2) (I(3,7|y-x) - G(4,7|y+x)) - \\ & \quad - 2x^{0,5} (1+x) (I(4,7|y-x) + G(5,7|y+x)) + \\ & \quad + x^{1,5} (I(5,7|y-x) - G(6,7|y+x))] - \\ & \quad - e^x [x^{0,5} (2-2x+x^2) (I(3,7|y+x) - G(4,7|y+x)) + \\ & \quad + 2x^{0,5} (1-x) (I(4,7|y+x) - G(5,7|y+x)) + \\ & \quad + x^{1,5} (I(5,7|y+x) - G(6,7|y+x))] \}; \end{aligned}$$

$$\text{II. } (4s, 2p\sigma) = 2^{4,2} (7,4!)^{-1/2} y^{4,2}.$$

$$\begin{aligned} & \cdot \{e^{-x} [x^{0,5} (1+x) (G(6,7|y+x) - I(5,7|y-x)) + \\ & \quad + x^{-0,5} (3+3x+2x^2) (G(5,7|y+x) + I(4,7|y-x)) + \\ & \quad + x^{-1,5} (3+3x+2x^2+x^3) (G(4,7|y+x) - I(3,7|y-x))] + \\ & \quad + e^x [x^{0,5} (1-x) (I(5,7|y+x) - G(6,7|y+x)) + \\ & \quad + x^{-0,5} (3-3x+2x^2) (I(4,7|y+x) - G(5,7|y+x)) + \\ & \quad + x^{-1,5} (3-3x+2x^2-x^3) (I(3,7|y+x) - G(4,7|y+x))] \}; \end{aligned}$$

$$\text{III. } (4p\sigma, 2s) = 3^{0,5} 2^{4,2} (7,4!)^{-0,5} y^{4,2}.$$

$$\begin{aligned} & \cdot \{e^{-x} [x^{-2,5} (12+12x+5x^2+x^3) (G(3,7|y+x) - I(2,7|y-x) + \\ & \quad + xG(4,7|y+x) + xI(3,7|y-x)) + \\ & \quad + x^{-0,5} (5+5x+2x^2) (G(5,7|y+x) - I(4,7|y-x)) + \\ & \quad + x^{0,5} (1+x) (G(6,7|y+x) + I(5,7|y-x))] + \\ & \quad + e^x [x^{-2,5} (12-12x+5x^2-x^3) (I(2,7|y+x) - G(3,7|y+x) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ xI(3,7|y+x) - xG(4,7|y+x) + \\
 &+ x^{-0,5}(5-5x+2x^2) (I(4,7|y+x) - G(5,7|y+x)) + \\
 &+ x^{0,5}(1-x) (I(5,7|y+x) - G(6,7|y+x)) \}];
 \end{aligned}$$

IV. $(4p\sigma, 2p\sigma) = 3^{0,5}2^{4,2}(7,4!)^{-0,5}y^{4,2}$.

$$\begin{aligned}
 &\cdot \{ e^{-x} [x^{-3,5}(30+30x+15x^2+5x^3+x^4) (G(3,7|y+x) - I(2,7|y-x)) + \\
 &+ x^{-2,5}(30+30x+15x^2+5x^3+x^4) (G(4,7|y+x) - I(3,7|y-x)) + \\
 &+ 2x^{-1,5}(6+6x+3x^2+x^3) (G(5,7|y+x) - I(4,7|y-x)) + \\
 &+ x^{-0,5}(2+2x+x^2) (G(6,7|y+x) - I(5,7|y-x))] + \\
 &+ e^x [x^{-3,5}(30-30x+15x^2-5x^3+x^4) (I(2,7|y+x) - G(3,7|y+x)) + \\
 &+ x^{-2,5}(30-30x+15x^2-5x^3+x^4) (I(3,7|y+x) - G(4,7|y+x)) + \\
 &+ 2x^{-1,5}(6-6x+3x^2-x^3) (I(4,7|y+x) - G(5,7|y+x)) + \\
 &+ x^{-0,5}(2-2x+x^2) (I(5,7|y+x) - G(6,7|y+x))] \};
 \end{aligned}$$

V. $(4p\pi, 2p\pi) = 3^{0,5}2^{4,2}(7,4!)^{-1/2}y^{4,2}$.

$$\begin{aligned}
 &\cdot \{ e^{-x} [x^{-2,5}(15+15x+6x^2+x^3) (x^{-1}G(3,7|y+x) - x^{-1}I(2,7|y-x) + \\
 &+ G(4,7|y+x) + I(3,7|y-x)) + \\
 &+ 2x^{-1,5}(3+3x+x^2) (I(4,7|y-x) + G(5,7|y+x)) + \\
 &+ x^{-0,5}(1+x) (I(5,7|y-x) + G(5,7|y+x))] + \\
 &+ e^x [x^{-2,5}(15-15x+6x^2-x^3) (x^{-1}I(2,7|y+x) - x^{-1}G(3,7|y+x) + \\
 &+ I(3,7|y+x) - G(4,7|y+x)) + \\
 &+ 2x^{-1,5}(3-3x+x^2) (I(4,7|y+x) - G(5,7|y+x)) + \\
 &+ x^{-0,5}(1-x) (I(5,7|y+x) - G(6,7|y+x))] \}.
 \end{aligned}$$

Literatur

- [1] Kotani, M., A. Amemiya, T. Simone: Proc. Phys. Math. Soc. Japan 20 (extra), No. 1 (1938); 22 (extra), No. 1 (1940).
- [2] Mulliken, R. S., C. A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff: J. Chem. Phys. 17, 1248 (1949).
- [3] Jaffé, H. H.: J. Chem. Phys. 21, 198, 258 (1953).
- [4] Preuss, H.: Integraltafeln zur Quantenchemie (Springer, Berlin, I. Bd. 1956; II. Bd. 1957).
- [5] Slater, J. C.: Phys. Rev. 36, 57 (1930).

ИНТЕГРАЛИ С ОРБИТАМИ, ИМЕЮЩИМИ ДРОБНОЕ ЭФФЕКТИВНОЕ
ГЛАВНОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО

Ф. И. Гилде

При комплексах переходных металлов играют важную роль 4s и 4p-орбиты металлических ионов. Главные квантовые числа этих орбит, по СЛЕЙТЕРУ, — 3,7. Были разработаны¹⁾ формулы, пригодные к немерическому числению, для типа интегралов (4s, 2s), (4s, 2p σ), (4p σ , 2s), (4p σ , 2p σ) и (4p π , 2p π).

EXPERIMENTELLE PRÜFUNG DES WAWIOWSCHEN GESETZES IM FALLE FLUORESZIERENDER LÖSUNGEN

Von I. KETSKEMÉTY, J. DOMBI, J. HEVESI, R. HORVAI und L. KÓZMA

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. September 1961)

Nach Resultaten von Messungen an Fluoreszein und Trypaflavin sind merkliche Abweichungen vom WAWIOWSCHEN Gesetz nachweisbar. Der Verlauf der experimentell erhaltenen Ausbeutekurven wird an die neueren, STEPANOWSCHEN Überlegungen anschließend diskutiert.

§ 1. S. I. WAWILOW fand im Jahre 1927 mittels einer visuellen Methode [1], daß die Quantenausbeute von nur einen fluoreszierenden Stoff enthaltenden Lösungen als Funktion $\eta(\lambda)$ der Erregungswellenlänge λ von der kürzeren Wellenlängen ausgehend nach den längeren Wellen in einem breiten Wellenlängengebiet konstant ist und dann — etwa von der Maximumstelle des Emissionsspektrums an — steil abfällt. TUMERMANS spätere photographische spektrophotometrische Untersuchungen [2] bestätigten die Richtigkeit dieses „WAWIOWSCHEN Gesetzes“. Gleichzeitig fand er, daß der Abfall der Ausbeutefunktion $\eta(\lambda)$ im langwelligen Gebiet bei Erhöhung der Temperatur weniger ausgeprägt wird. Auch andere Autoren [3] führten mit verschiedenen Versuchsmethoden Untersuchungen in dieser Richtung aus, deren Ergebnisse das WAWIOWSCHE Gesetz ebenfalls zu bestätigen schienen.

Da jedoch einerseits die Genauigkeit der bisherigen Versuche zur Prüfung des WAWIOWSCHEN Gesetzes erheblich unter der gegenwärtig erreichbaren Genauigkeit bleibt, und andererseits — wie auch B. I. STEPANOW unlängst darauf hinwies [4] — die derzeit verfügbaren Versuchsdaten im Wellenlängengebiet des abfallenden Abschnittes der Funktion $\eta(\lambda)$ (infolge der geringen Zahl der Meßpunkte) keinen genügenden Grund zur theoretischen Erklärung des Verlaufes von $\eta(\lambda)$ bieten, erscheint die experimentelle Bestimmung von $\eta(\lambda)$ im Falle verschiedener Lösungen um so mehr angezeigt und zweckmäßig, als die störende Wirkung der Sekundärfluoreszenz bei der Bestimmung von $\eta(\lambda)$ in den bisherigen Messungen nicht berücksichtigt wurde.

§ 2. Zur Bestimmung von $\eta(\lambda)$ wurde die in Fig. 1 gezeigte Versuchsanordnung benützt. Das Licht der Lichtquelle Q (durch eine Akkumulatorenbatterie gespeiste Xenonlampe XBO 501) gelangte durch die Linse L_1 , vom Metallspiegel S_1 reflektiert, in den Doppelsonochromator M ; das aus dem Monochromator austretende Licht — durch die Linse L_2 zentriert — fiel teilweise durch die Glasplatte P auf

die Küvette *K*; teilweise wurde es von *P* reflektiert und beleuchtet durch die Mattscheibe *G* den Photoelektronenvervielfacher *Ph*₁. *L*₁ bildete den Bogen der Lampe *Q* mit dreifacher Vergrößerung auf den Eintrittspalt von *M* ab, während der etwa 2 mm lange Austrittspalt von *M* durch die achromatische Linse *L*₂ mit etwa vierfacher Vergrößerung auf die Mitte der Vorderplatte der kreiszylindrischen Küvette *K* abgebildet wurde. Das in *K* erregte und durch den durchsichtigen Zylindermantel austretende Fluoreszenzlicht beleuchtete durch den Filter *F* die ganze Photokathode von *Ph*₂. Sowohl *Ph*₁ als *Ph*₂ waren Photoelektronenvervielfacher des Typs RCA 1P21. Der Durchmesser des Grundkreises der Küvette *K* von der Schichtdicke $l = 1,000$ cm betrug etwa 2 cm, die Entfernung zwischen *K* und *Ph*₂ war etwa 10 cm. *K* war in einem mit Wasser gefüllten parallelepipedförmigen Behälter *H*₁ gestellt. Von den optisch polierten Glaswänden des Gefäßes *H*₁ wurden zwei (in der Fig. 1 fett ausgezogen) zur Vermeidung störender Reflexionen von außen mit Tusche bedeckt und *H*₁ wurde in einem doppelwandigen, durch einen Ultrathermostat temperierten, mit entsprechenden Fenstern versehenen Blechkasten *H*₂ untergebracht. Zur Messung des Photostromes gebrauchten wir die Kompensations-Röhrenmeßeinrichtung eines Spektrophotometers Optica Milano CF4 mit regulierbarer Empfindlichkeit, und zwar so, daß der Photostrom von *Ph*₁ und *Ph*₂ abwechselnd gemessen werden konnte. Die Proportionalität zwischen den Photoströmen und den auf die Photovervielfacher fallenden Lichtintensitäten wurde durch besondere Messungen kontrolliert, im Falle von *Ph*₂ erstreckte sich diese Prüfung auf eine Veränderung der Lichtintensität über drei Größenordnungen.

Die spektrale Bandbreite des aus dem Monochromator austretenden Erregungslichtes war 8—12 mμ. Der spektrale Verlauf der Empfindlichkeit des aus *G* und *Ph*₁ bestehenden Systems wurde durch Messungen mittels eines Thermoelements bestimmt. Die Absorptions- und Emissionsspektren der untersuchten Lösungen wurden mit Hilfe des erwähnten Spektrophotometers aufgenommen; zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren benützten wir unsere in [5] beschriebene Methode und zur Ausmessung der Absorptionsspektren benützten wir eine Zusatzeinrichtung, welche die Steigerung der Schichtdicke bis auf 25 cm sowie die Temperierung der Küvetten ermöglichte.

Bei unseren Versuchen wurde der Filter *F* so gewählt, daß die Reabsorption in der Küvette bezüglich des durchgelassenen Fluoreszenzlichtes zu vernachlässigen war. So konnte — die Unabhängigkeit der Gestalt des Fluoreszenzspektrums von der Erregungswellenlänge λ vorausgesetzt — die Ausbeute $\eta(\lambda)$ aus den Photoströmen $I_1(\lambda)$ bzw. $I_2(\lambda)$ der Photovervielfacher *Ph*₁ bzw. *Ph*₂ mittels der Formel

$$\eta(\lambda) = d \frac{I_2(\lambda)}{I_1(\lambda)Q(\lambda)(1 - e^{-k(\lambda)l})(1 + \alpha)} \quad (1)$$

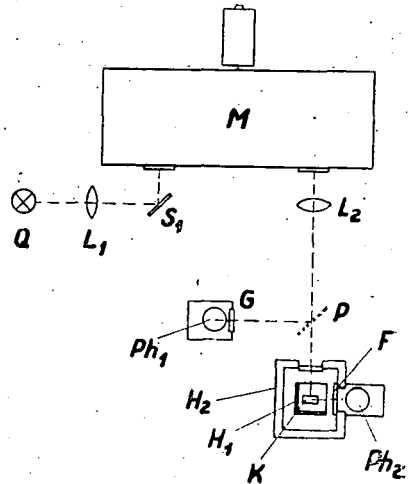


Fig. 1.

berechnet werden. Hierin bezeichnet $Q(\lambda)$ den der Einheit des Photostromes von Ph_1 entsprechenden Erregungsquantenstrom, $k(\lambda)$ den Absorptionskoeffizienten der Lösung, α den nach [6] berechenbaren, von λ abhängigen Quotienten der Anzahl der in der Zeiteinheit in der Lösung entstehenden sekundären und primären Fluoreszenzquanten, und d einen von λ unabhängigen Faktor.

§ 3. Es wurde die Ausbeutefunktion $\eta(\lambda)$ der Lösung von Fluoreszein in Wasser und der Lösung von Trypaflavin in Äthylalkohol bei 25° und 50° C bestimmt. Die Konzentration betrug bei Fluoreszein 10^{-3} Mol/l, bei Trypaflavin 10^{-4} Mol/l. Die Fluoreszeinlösung enthielt 3 Gew. % NaOH, die Trypaflavinlösung $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl. Die Farbstoffe wurden durch geeignete chemische Verfahren gereinigt. Bei den Ausbeutemessungen war der gekreuzte Filter im Falle des Fluoreszeins ein Schott-Glas RG1 und bei Trypaflavin ein Interferenzfilter SIF 500. Die im Nenner

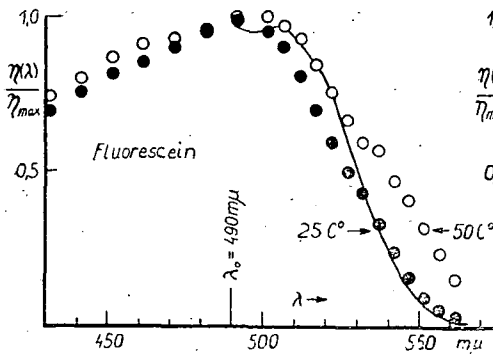


Fig. 2.

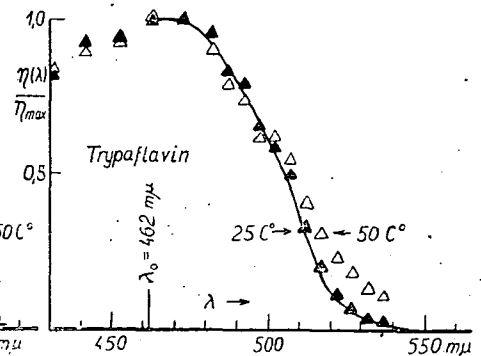


Fig. 3.

der Formel (1) auftretende Größe $(1 - e^{-Ik(\lambda)})$ wurde auf zwei verschiedene Weisen bestimmt. Im langwelligen Teile des Absorptionsspektrums, wo $k(\lambda)$ sehr kleine Werte hat, wurde $k(\lambda)$ mit Benützung langer Küvetten mittels des Spektrophotometers ausgemessen und $(1 - e^{-Ik(\lambda)})$ aus den so erhaltenen Werten berechnet. Im steilen Abschnitt des Absorptionsspektrums, in der Nähe des reinen Elektronenüberganges, war es dagegen zweckmäßiger, die Größe $(1 - e^{-Ik(\lambda)})$ bzw. deren auf den Erregungsband bezogenen Mittelwert mit Benützung der obenerwähnten 1 cm-Küvette — mittels Durchleuchtung durch das aus M austretende monochromatische Bündel — unmittelbar zu messen. α wurde auf die in [6] beschriebene Weise berechnet, wobei der Maximalwert der absoluten Quantenausbeute aus unseren in [5] mitgeteilten Ergebnissen übernommen wurde.

Die für Fluoreszein und Trypaflavin enthaltenen Ausbeutefunktionen sind in Fig. 2 und 3 dargestellt. Von den Abbildungen läßt sich folgendes ablesen.

a) Die Funktionen $\eta(\lambda)$ wachsen von den kürzeren nach den längeren Wellen bis zur auf der Abszissenachse markierten Maximumstelle λ_0 des Absorptionsspektrums langsam an, dann fallen sie steil ab.

b) Dieser Abfall ist — in Übereinstimmung mit TUMERMANS Ergebnissen — bei Lösungen höherer Temperatur weniger steil, als bei niedrigeren Temperaturen.

Nach den unter a) Gesagten ist WAWIŁOWS auf seine an Fluoreszein und Äsculin durchgeführten Messungen gegründetes Ausbeutegesetz von 1927 zwar gültig, jedoch nur als annähernd genau zu betrachten.

§ 4. Der in Fig. 2 und 3 gezeigte Verlauf der Funktionen $\eta(\lambda)$ ist auf Grund von STEPANOWS Auffassung qualitative gut zu erklären [4]. Danach ist nämlich der Absorptionskoeffizient $k(\lambda)$ der Lösung in die Summe von zwei Koeffizienten, $k(\lambda) = k_{akt}(\lambda) + k_{inakt}(\lambda)$ zu zerlegen, wo k_{akt} bzw. k_{inakt} die den mit der Erregung der gelösten Molekeln verbundenen bzw. nicht verbundenen (sog. aktiven bzw. inaktiven) elementaren Absorptionsakten zugeordneten Absorptionskoeffizienten bedeuten. Nach den Ausführungen von [4] ist k_{inakt} von der Wellenlänge λ im allgemeinen in sehr geringem Maße abhängig und bei der Maximumstelle des Absorptionsspektrums $k_{akt} \gg k_{inakt}$; s. Fig. 4. Deshalb hat nach der Arbeit [4] von STEPANOW die nach der Gleichung

$$\eta(\lambda) = \text{const.} \frac{k_{akt}(\lambda)}{k(\lambda)} \quad (2)$$

berechenbare Funktion $\eta(\lambda)$, wie zu erwarten, die in Fig. 4 gezeigte Form, und unsere experimentell bestimmten Funktionen zeigen tatsächlich einen solchen Verlauf. Es ist aber zu bemerken, daß die von STEPANOW angenommene Konstanz von $k_{inakt}(\lambda)$ im Antistokes-Gebiet bei den von uns untersuchten beiden Stoffen auch nur annähernd nicht bestehen kann; die experimentell aufgenommenen Funktionen $k(\lambda)$ fallen nämlich im langwelligeren Gebiet gegen das Maximum von $k(\lambda)$ um 3—4 Größenordnungen.

Die experimentell erhaltenen Ausbeutekurven wollen wir auch mit der in [7] von uns modifizierten STEPANOWSchen Beziehung, d. h. mit den sich aus der Gleichung

$$\eta(\lambda) = \text{const.} \frac{f_q(\lambda)}{k(\lambda)\lambda^{-4}e^{-hc/kT\lambda}} \quad (3)$$

ergebenden (in Fig. 2 und 3 ausgezogenen) Kurven vergleichen. Der Verlauf der berechneten Kurve $\eta(\lambda)$ stimmt im Falle des Fluoreszeins annähernd bei Trypaflavin dagegen sehr gut mit dem experimentell erhaltenen überein. Die Ursache des in der Nähe der Frequenz des reinen Elektronenüberganges (Spiegelfrequenz) auftretenden, nicht vernachlässigbaren Formunterschiedes konnte bisher nicht geklärt werden. Doch scheint — obwohl der Fehler der experimentell aufgenommenen Kurve $\eta(\lambda)$ im obenerwähnten Gebiet schon infolge der etwa 10 m μ betragenden Bandbreite des Erregungslichtes nicht kleiner als 10% angenommen werden kann — der langwellige Abfall der Ausbeute auch im Falle des Fluoreszeins bei der Maximumstelle des Absorptions- und nicht des Emissionsspektrums zu beginnen. Andererseits ist die Formabweichung zwischen den berechneten und gemessenen Funktionen $\eta(\lambda)$ auch beim Fluoreszein nicht so beträchtlich, daß die praktische Anwendbarkeit der Formel (3) (z. B. zur Berechnung der für die Sekundärfluoreszenz charakteristischen Größe x) zu bezweifeln wäre.

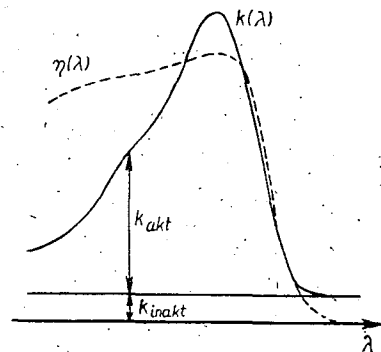


Fig. 4.

Auf die Temperaturabhängigkeit der Funktionen $\eta(\lambda)$ soll in einer anderen Arbeit eingegangen werden.

Zusammenfassend kann — ohne statt des WAWILOWschen Gesetzes ein modifiziertes und allgemeine Gültigkeit beanspruchendes Gesetz auszusprechen — festgestellt werden, daß obwohl in den von uns untersuchten Fällen die Wellenlängenabhängigkeit der Ausbeutefunktionen im Großen und Ganzen dem WAWILOWschen Gesetz gehorcht, diese Wellenlängenabhängigkeit durch an die Formeln (2) bzw. (3) anschließende Überlegungen genauer als durch das WAWILOWsche Gesetz zu erklären ist.

* * *

Auch an dieser Stelle möchten die Verfasser Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts für seine wertvollen Ratschläge und sein beständiges Interesse ihren besten Dank aussprechen.

Literatur

- [1] *Wawilow, S. I.*: Z. Physik **42**, 314 (1927).
- [2] *Tumerman, L. A.*: Trudi Phys. Inst. AN UdSSR **1**, 77 (1938).
- [3] Vgl. z. B. *Solomin, S. S.*: C. R. Acad. Sci. UdSSR **31**, 742 (1941).
- [4] *Stepanow, B. I.*: Izv. Akad. Nauk UdSSR, Ser. Phys. **20**, 493 (1956).
- [5] *Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged **7**, 17 (1961).
- [6] *Budó, A., I. Ketskeméty*: J. Chem. Phys. **25**, 955 (1956); Acta Phys. Hung. **7**, 207 (1957); *Budó, A., J. Dombi, L. Szöllösy*: Acta Phys. et Chem. Szeged **2**, 18 (1956).
- [7] *Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai*: Ann. Physik (im Erscheinen).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ ЗАКОНА ВАВИЛОВА ПРИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ

И. Кечкемети, И. Домби, И. Хевеши, Р. Хорваи, Л. Козма

Согласно результатам измерений растворов флуоресценна и триафлавина наблюдаются заметные отклонения от так называемого закона Вавилова. Ход экспериментальных функций выхода дискутируются в связи рассуждений Степанова.

UNTERSUCHUNG DER Fe(III)-KOMPLEXE AROMATISCHER SCHIFF-BASEN I

Von J. BALOG, J. CSÁSZÁR und E. SKRIBÁNEK

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. Sept. 1961.)

Es wurden die Fe(III)-Komplexe der aus o-Vanillin und Salizylaldehyd mit aromatischen Aminen gebildeten Schiff-Basen untersucht. Zehn verschiedene Fe(III)-Kelatkomplexe werden mit ihren Analysedaten und Schmelzpunkt-Werten besprochen. Die Struktur der in Alkohol-, Pyridin- und Dimethylsulfoxydlösung zwischen 210–1200 $m\mu$ ausgemessenen Spektren läßt darauf schließen, daß es sich um Komplexe mit kovalenter Bindung handelt. Die Banden der für Übergangsmetallione charakteristischen $d-d$ Übergänge sind in keinem Falle mit vollkommener Sicherheit nachzuweisen. Die Komplexe sind gegen Säuren und Basen sehr empfindlich. In 0,1 n-HCl- und 0,1 n-NaOH-Lösungen tritt der vollständige Zerfall des Komplexes und der Schiff-Base ein. Das Spektrum zeigt dann die für die freie Aldehydkomponente charakteristische Struktur.

1. Einleitung

Auf Grund gruppentheoretischer und quantenmechanischer Berechnungen [1–5] ist der Lichtabsorptionsmechanismus der einfacher aufgebauten elektrovalent und kovalent gebundenen Komplexe als geklärt anzusehen. Im Falle größerer, mehrere Ringe enthaltender Liganden wären aber so viele Faktoren bei der Durchführung der Bandenzuordnung in Betracht zu ziehen, daß dies die derzeitige Leistungsfähigkeit der quantenmechanischen Berechnungen übersteigt. Zur Lösung dieser Frage erscheint es zweckmäßig, einen möglichst reichen Stoff von Versuchen zu sammeln, in dessen Besitz — mit Berücksichtigung aller wichtigeren physikalisch-chemischen Eigenschaften — die Struktur der Absorptionsspektren leichter zu deuten sein wird.

In der bisherigen Literatur sind nur wenige auf die Lichtabsorption der Fe(III)-Komplexe aromatischer Schiff-Basen bezügliche Daten zu finden [6, 7]. In gegenwärtiger Arbeit, welche den ersten Teil einer Reihe von Untersuchungen bildet, wünschen wir zur Lösung des obengenannten Problems Daten zu liefern.

2. Strukturfragen

Die Kelatkomplexe bilden sich im allgemeinen nach der Koordinationszahl vier (planarquadratisch oder tetraedrisch) und sechs (oktaedrisch). Es hängt von der Differenz zwischen der Elektronegativität des Metalls und des Donoratoms ab, ob sich eine planare oder eine tetraedrische Form bildet [8]. Ist diese Differenz

groß, so bilden sich vorwiegend elektrovalente, eventuell tetraedrische Komplexe, doch sind hier noch mehrere anderweitige Faktoren in Betracht zu ziehen [9].

Im Laufe seiner Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Stereochemie und den Eigenschaften des Metalls stellte MELLOR [10] fest, daß die Übergangsmetalle in einer solchen Weise kovalente Komplexe bilden, daß die Anzahl der ungepaarten Elektronen bei der ausgebildeten Konfiguration am kleinsten sei.

LIFSCHITZ *u. a.* [11] wiesen nach, daß der Unterschied zwischen der Stabilität der elektrovalenten und der kovalenten Form gering ist: folglich können sich die beiden Formen leicht ineinander umwandeln.

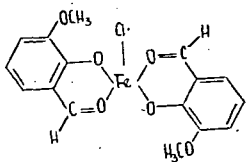


Fig. 1.

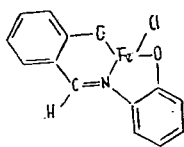


Fig. 2.

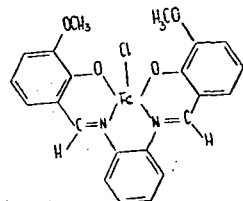


Fig. 3.

Die untersuchten Komplexe enthalten bi- (Fig. 1), tri- (Fig. 2) und tetradentate (Fig. 3) Liganden. Bei sämtlichen Komplexen ist eine planarquadratische Anordnung wahrscheinlich: eine Ausnahme bildet Salizylaldimin-Fe(III). Bei letzterer Verbindung ergibt die Einbindung der drei Ligandmoleküle eine oktaedrische, eventuell deformiert oktaedrische Struktur der Koordinationszahl sechs. Mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Donoratome besitzen die sich bildenden Komplexe eine sehr niedrige (C_{2v}), oder noch niedrigere Symmetrie. Falls die 5 ungepaarten Elektronen des Fe(III)-Ions im Komplex unverändert verbleiben, hat die Symmetrie keinen Einfluß auf die Art der Term-aufspaltung. Tritt bei der Komplexbildung eine Änderung in der Anzahl der ungepaarten Elektronen ein (mit 1 bzw. 3 ungepaarten Elektronen), so muß infolge der niedrigen Symmetrie eine maximale Term-aufspaltung eintreten.

3. Versuchsergebnisse und deren Diskussion

Die untersuchten Komplexe wurden teils von MIKLAY [13], teils von uns selbst hergestellt. Die bei der Herstellung benutzten Methoden stimmen mit den allgemeinen Methoden der Darstellung von Kelatkomplexen überein. Es wurde durch Vereinigung entsprechender Mengen des Aldehyds und des Amins zuerst die freie Schiff-Base hergestellt, dann dessen Alkohollösung mit der wäßrigen Lösung von $FeCl_3$ reagieren gelassen. Nach Kochen mit Rückfluß wurde das sich ausscheidende mikrokristalline Produkt filtriert und erst mit heißem, dann mit kaltem Alkohol gewaschen. Da die Verbindungen im allgemeinen nicht umkristallisiert werden können, wurde die entsprechende Reinheit durch wiederholtes Waschen mit Alkohol erreicht. Die Analysedaten (N% und Fe%), sowie die Schmelzpunktswerte der Verbindungen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Aus der Übersicht der Kurven ergibt sich, daß in den Absorptionsspektren der Komplexe in einzelnen Fällen zu Erregungsprozessen des gebundenen Liganden

Tabelle I

No	Komplex	N%		Fe%		Schmelzpunkt.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1.	o-Vanillin-Fe(III)Cl	—	—	14.19	15.00	168°
2.	o-Vanillin-o-fenilen-diimin-Fe(III)Cl	5.59	5.62	11.94	14.70	>350°
3.	Salicylaldimin-Fe(III)	10.10	5.61		12.39	>350°
4.	2-OH-Benzalanilin-Fe(III)Cl	5.79	10.04	11.54	13.28	
5.	Salicylaldehyd- β -naftilamin-Fe(III)Cl	4.80	10.43		13.35	
6.	2-OH-Benzal-2-OH-anilin-Fe(III)Cl	4.63	5.41	18.49	11.80	212°
7.	2-OH-Benzal-p-toluidin-Fe(III)Cl	5.48	5.49	10.91	11.62	225°
8.	Salicylaldehyd-p-aminodimethylanilin-Fe(III)Cl	9.84	4.93	9.80	9.58	
9.	o-Vanillin-p-fenilen-diamin-Fe(III)Cl	5.59	4.59	11.94	9.59	
10.	Salicylaldehyd-p-anisidin-Fe(III)Cl	5.15	4.61	10.27	18.27	>350°
			5.40		18.37	
			5.30		11.11	
			9.69		10.86	215°
			9.72		9.90	
			5.61		9.78	169°
			5.19		12.01	>350°
			5.16		12.04	
					10.18	
					10.41	225°

gehörige hohe Banden nachweisbar sind (Fig. 4, 6, 13). Im allgemeinen ist aber im Vergleich mit den Spektren der Liganden eine wesentliche Änderung zu bemerken (Fig. 5, 7, 8 bis 12). Die Struktur der Kurven ist verwaschen, auf dem ganzen Gebiete sind zahlreiche Inflexionen, Nebenmaxima zu beobachten. Es ist zu beachten, daß im langwelligen Gebiete auch über 450 m μ verwaschene Banden mittlerer Intensität erscheinen (Tabelle II).

Es ist als bemerkenswert zu erwähnen, daß die Kurve der Pyridinlösung, im Gegensatz zu den Spektren der übrigen Übergangsmetallkomplexe, nur in einzelnen Fällen eine Steigerung der Extinktion aufweist, während in anderen Fällen keine bedeutende Extinktionsänderung auftritt, oder eine Verminderung der Extinktion zu beobachten ist. Die Spektren der Pyridinlösungen zeigen gegenüber denjenigen der Alkohollösungen keine wesentlichen Änderungen der Struktur. Das läßt darauf schließen, daß bei der Komplexbildung entweder ein elektrovalenter (fünf ungepaarte Elektronen), oder ein äußerst stabiler kovalenter Komplex (ein ungepaartes Elektron) zustandekommt. Jedenfalls tritt hier die z. B. bei den Ni(II)-Kellaten in vielen Fällen bemerkbare Änderung des Spektrums nicht auf.

Die Absorptionsspektren der Komplexe wurden auch in Dimethylsulfoxyd (DMSO) ausgemessen. Sowohl aus den Daten der Tabelle II als auch aus den Figuren 4—13 geht hervor, daß die Pyridin- und DMSO-Lösungen eine in hohem Maße ähnliche Struktur der Spektren angeben, doch ist die Intensität der entsprechenden Banden in letzterem Lösungsmittel wesentlich größer.

In sauren bzw. basischen Medien ist eine einschneidende Strukturänderung zu beobachten. Bei den untersuchten Fe(III)-Komplexen erscheinen in saurem bzw. basischem Medium scharfe Banden (Tabelle III, Fig. 14 und 15) und man erhält ein Absorptionsspektrum, das demjenigen des gebundenen Liganden ähnlich ist. In saurer Lösung ist die Lage der Banden mehr oder weniger beständig, in einem

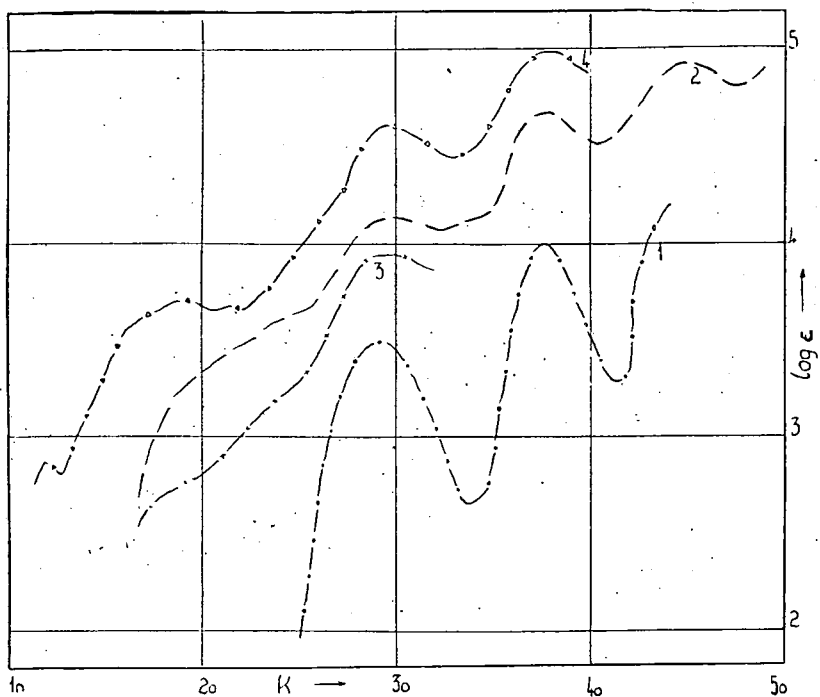


Fig. 4. Kurve 1 : o-Vanillin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex;
 Kurve 2 : in Methanol; Kurve 3 : in Pyridin (cc = 0.0000609);
 Kurve 4 : in DMSO (cc = 0,000003947).

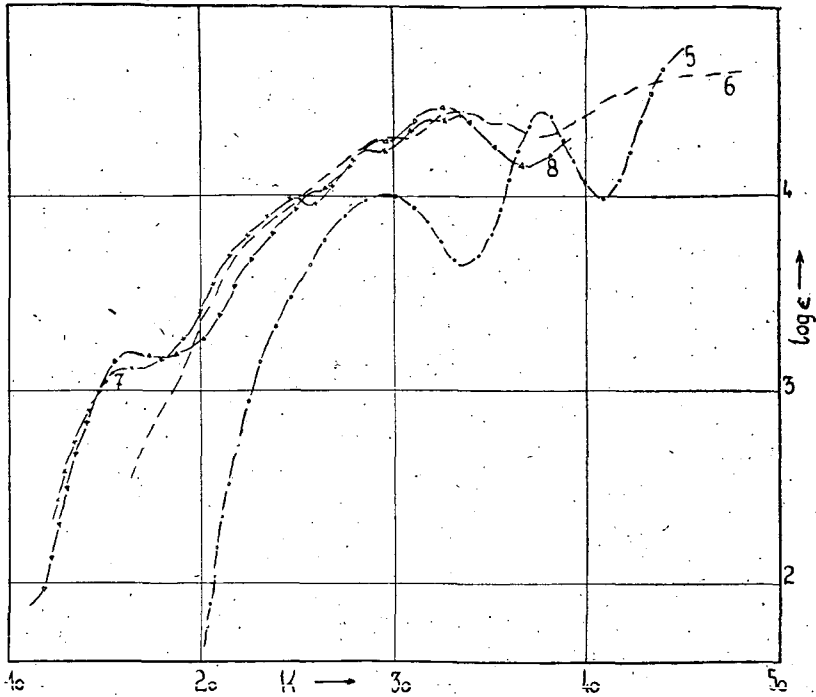


Fig. 5. Kurve 5 : o-Vanillin-o-phenyldiamin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex;
 Kurve 6 : in Äthanol; Kurve 7 : in Pyridin (cc = 0.00008983); Kurve
 8 : in DMSO (cc = 0.00008556)

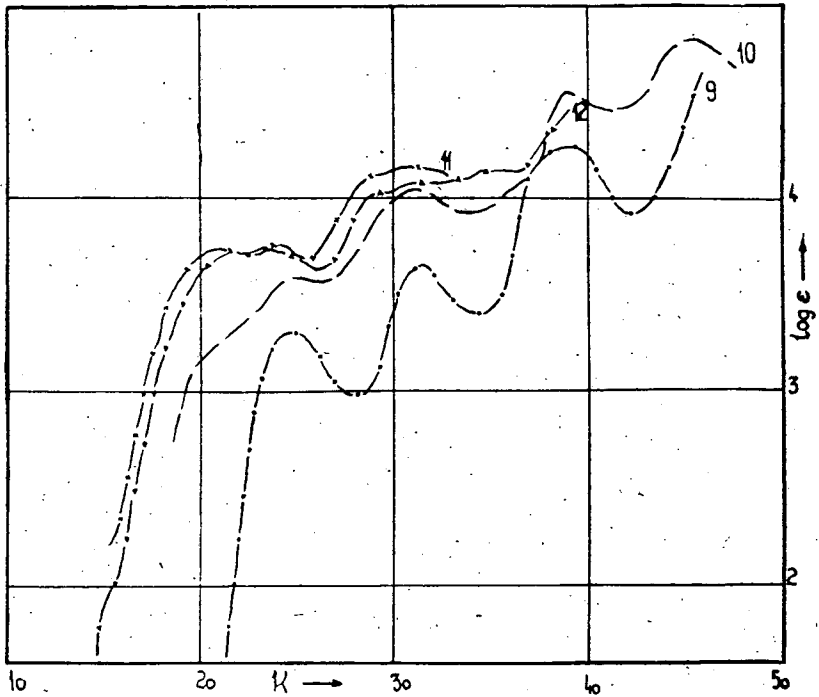


Fig. 6. Kurve 9 : Salicylaldimin in Äthanol; Fe(III)-Komplex;
 Kurve 10: in Methanol; Kurve 11 : in Pyridin
 ($cc = 0.0000577$); Kurve 12 : in DMSO ($cc = 0.00009617$).

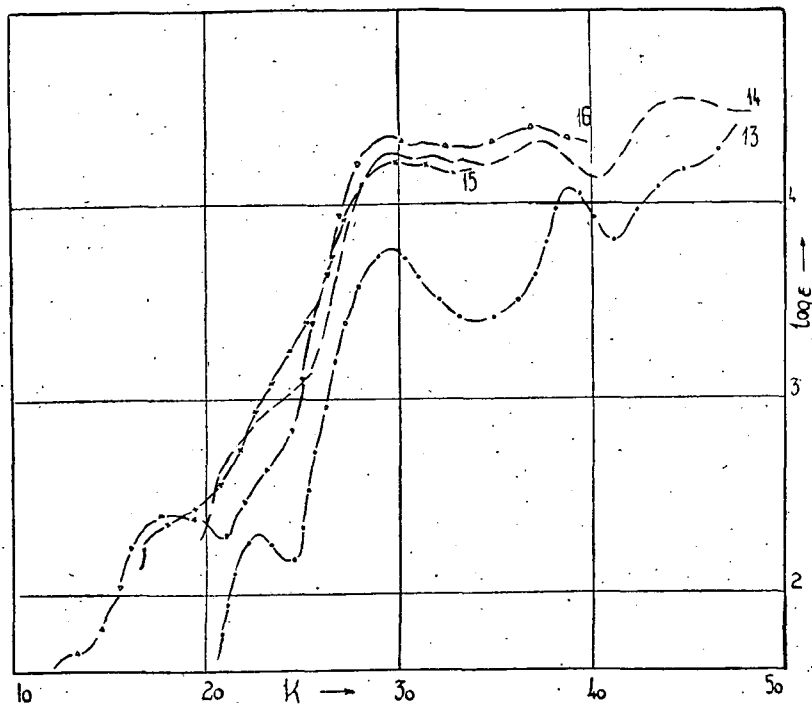


Fig. 7. Kurve 13 : 2-OH-Benzalanilin in Äthanol; Fe(III)-Komplex;
 Kurve 14 : in Methanol; Kurve 15 : in Pyridin
 (cc : 0.0001074); Kurve 16 : in DMSO (cc : 0.00008274).

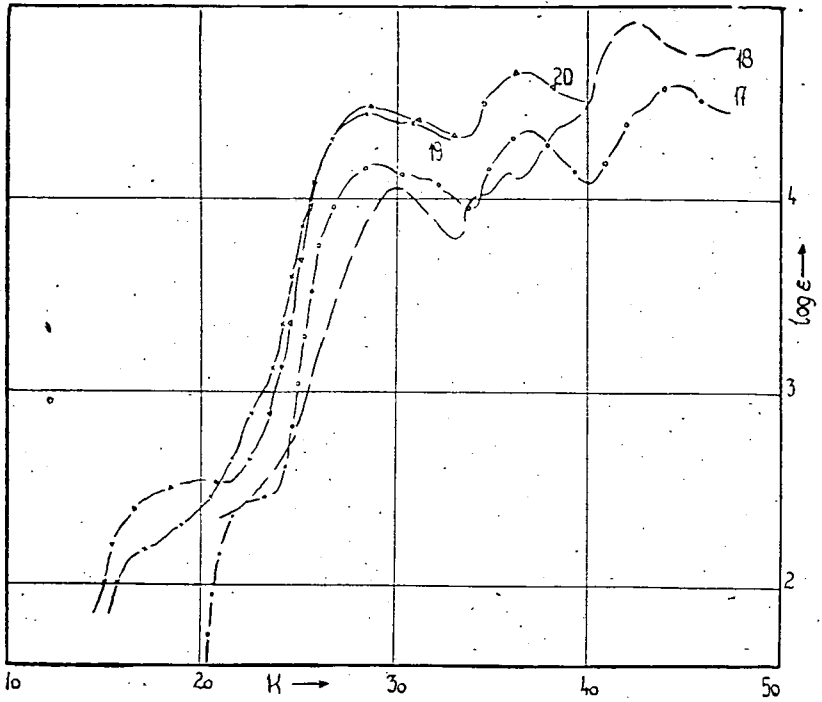


Fig. 8. Kurve 17 : Salicylaldehyd- β -naphtylamin in Äthanol;
 Fe(III)Cl-Komplex; Kurve 18 : in Äthanol; Kurve 19 : in
 Pyridin (cc : 0.0001234); Kurve 20 : in DMSO
 (cc : 0.00006854).

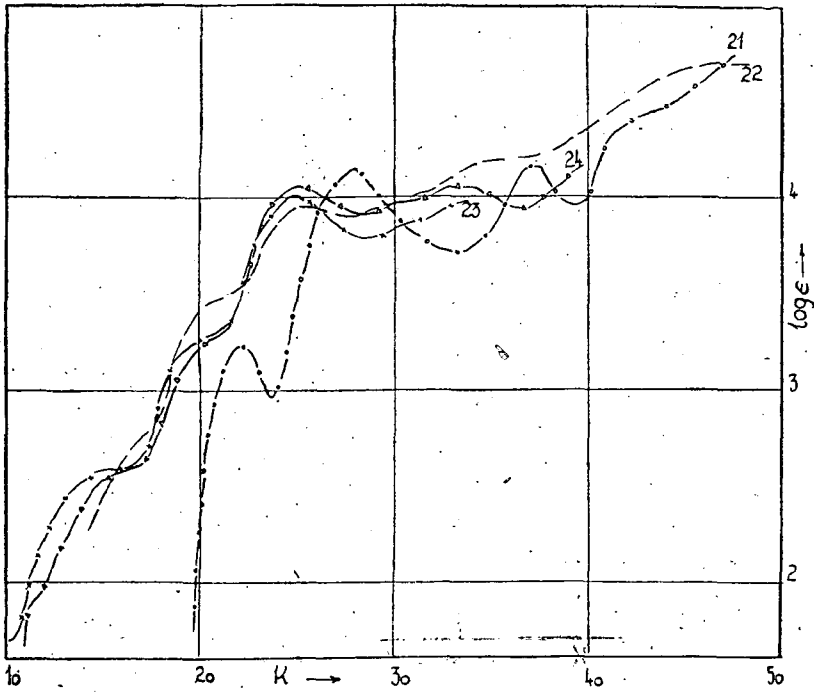


Fig. 9. Kurve 21 : 2-OH-Benzal-2'-OH-anilin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex;
 Kurve 22 in Äthanol; Kurve 23 : in Pyridin (cc : 0.0001587);
 Kurve 24 : in DMSO (cc : 0.0001323).

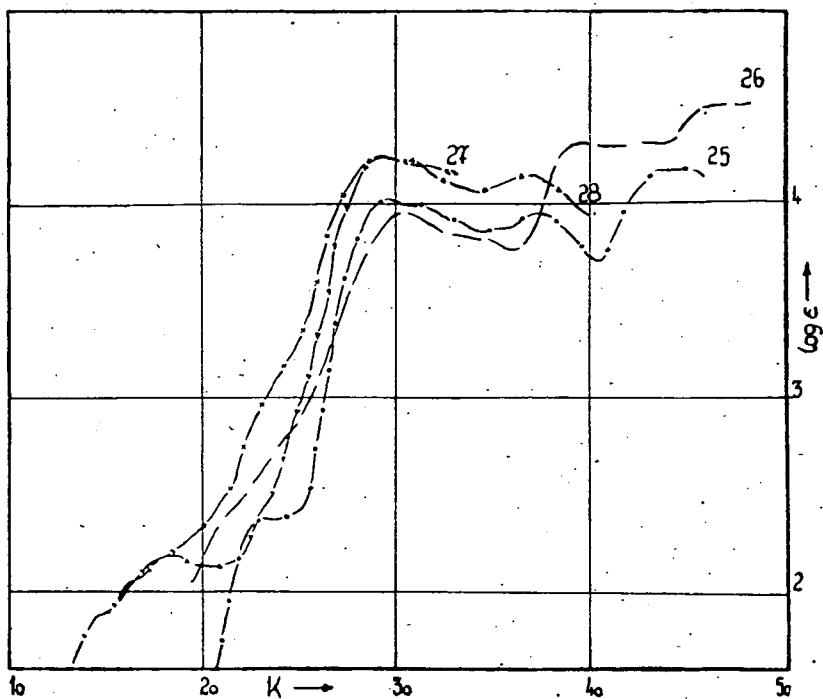


Fig. 10. Kurve 25 : 2-OH-Benzal-p-toluidin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex;
 Kurve 26 : In Äthanol; Kurve 27: in Pyridin
 (cc : 0.0002775); Kurve 28 : in DMSO (cc : 0.00007819).

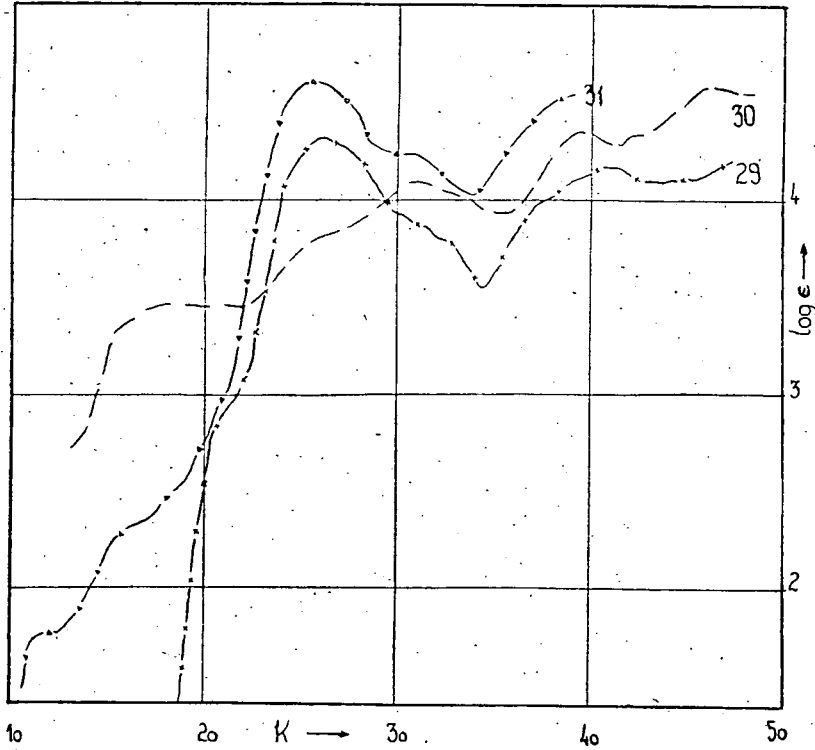


Fig. 11. Kurve 29 : Salicylaldehyd-p-amino-dimethylanilin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex; Kurve 30 in Äthanol (cc : 0.0001404); Kurve 31 : in DMSO (cc : 0.00007021).

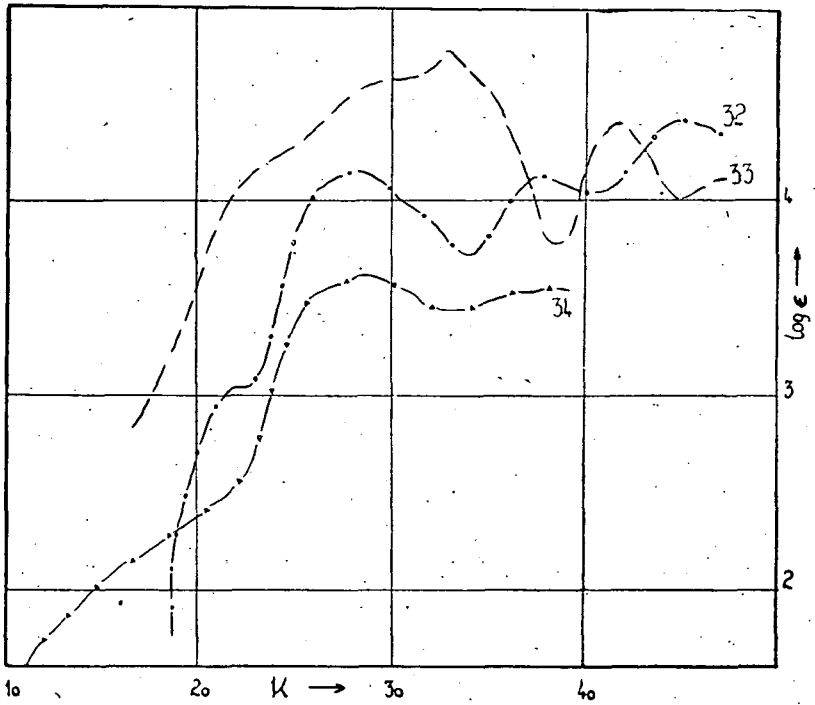


Fig. 12. Kurve 32 : o-Vanillin-p-fenilendiamin in Äthanol; Fe(III)ClKomplex;
 Kurve 33 : in Äthanol (cc : 0.00002566); Kurve 34 : in DMSO
 (cc : 0.00004278).

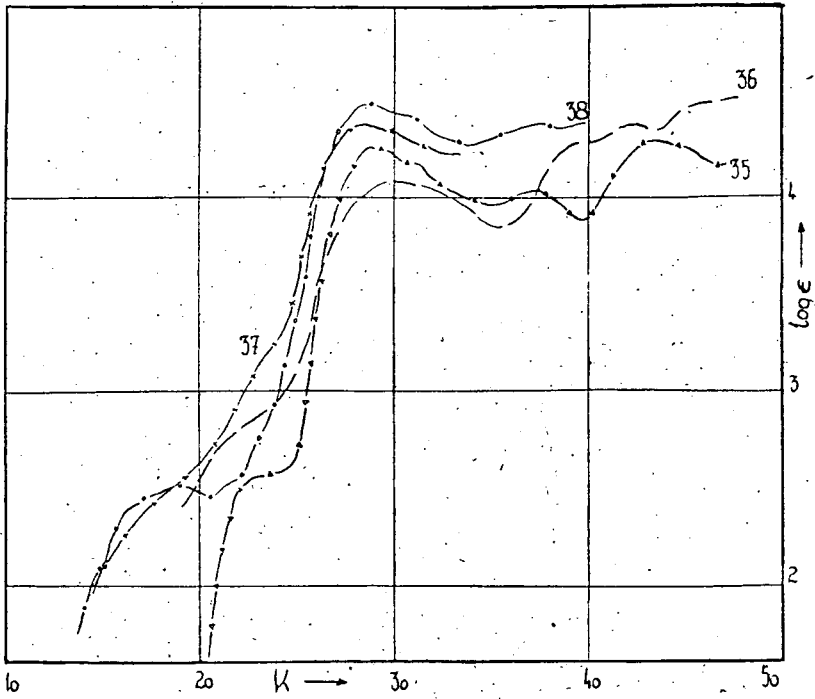


Fig. 13. Kurve 35 : Salicylaldehyd-p-anizidin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex;
 Kurve 36 : in Äthanol; Kurve 37 : in Pyridin
 (cc : 0.0001141); Kurve 38 : in DMSO (cc : 0.00007358).

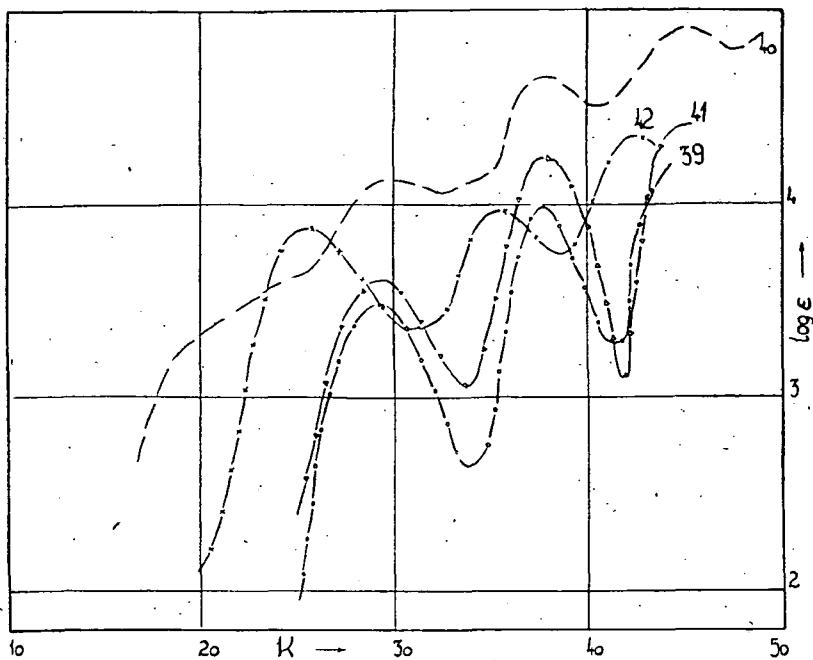


Fig. 14. Kurve 39 : o-Vanillin in Methanol; Fe(III)Cl-Komplex;
Kurve 40 : in Methanol; Kurve 41 : in 0,1 N HCl-Methanol;
Kurve 42 : in 0,1 N NaOH-Methanol
(cc : 0.0001668).

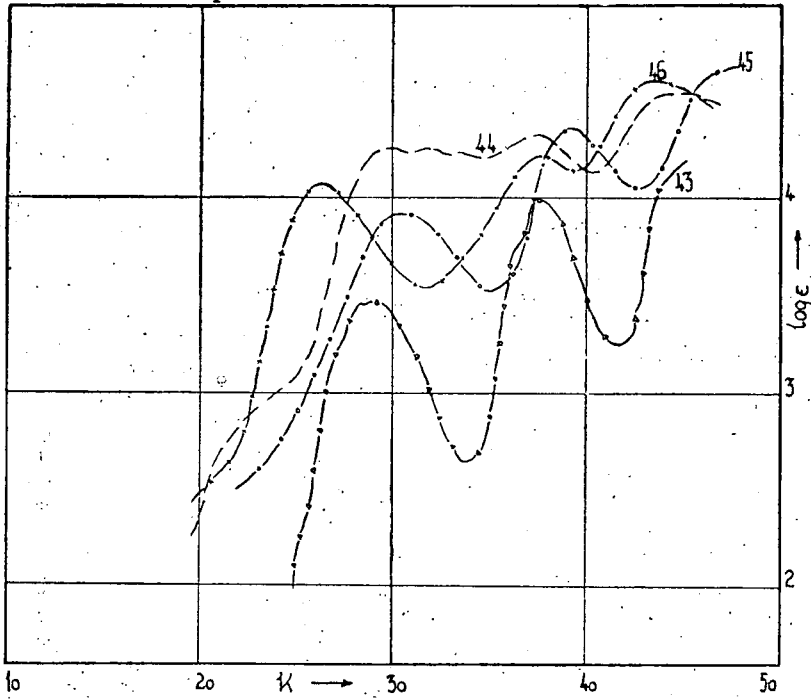


Fig. 15. Kurve 43 : Salicylaldehyd in Äthanol; 2-OH-Benzalanilin-Fe(III)Cl-Komplex; Kurve 44 : in Äthanol; Kurve 45 : in 0,1 N HCl-Methanol; Kurve 46 : in 0,1 N NaOH-Methanol (cc : 0.0000747).

basischen Medium verschieben sich dagegen die charakteristischen Banden des gebundenen Liganden beträchtlich in Richtung der langen Wellen.

Das System der Anordnung d^5 ist vom Standpunkt der Kristallfeldtheorie äußerst interessant. Der Grundzustand des freien Metallions ist 6S . Weitere Sextettzustände sind nicht vorhanden: die höheren Zustände sind alle Quartette (${}^6S: 0 \text{ cm}^{-1}$; ${}^4G: 32000 \text{ cm}^{-1}$; ${}^4P: 35100 \text{ cm}^{-1}$; ${}^4D: 38500 \text{ cm}^{-1}$ und ${}^4F: 52100 \text{ cm}^{-1}$ [14]. In schwachem Felde (d_x^3, d_y^2) ist die Aufspaltung des Grundterms gleich Null [13]. Im Spektrum der elektrovalenten, normal paramagnetischen (FeF_6^{3-}) Fe(III)-Verbindungen auftretenden Banden entsprechen den Übergängen zwischen der Schale 6A und den Quartettschalen. Das äußert sich auch in den Extinktionswerten der erwähnten Banden ($\epsilon = 0,2-0,5$). Im Falle eines starken Feldes ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) (d^5) paaren sich die d -Elektronen, der Komplex ist einem Elektron entsprechend paramagnetisch. Obwohl konkrete quantenmechanische Berechnungen bezüglich dieser Verbindungsgruppe nicht zur Verfügung stehen, ist anzunehmen, daß bei den untersuchten Verbindungen mit der Ausbildung eines starken Ligandenfeldes zu rechnen ist. Die Entscheidung dieser Frage werden die im Gange befindlichen magnetischen Untersuchungen in hohem Maße fördern.

Tabelle II

No	Verbindung	Lösungsmittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)							
1.	Ligand	Alk.	—	—	343	—	—	266	—	
						(3.48)		(4.00)		
		Fe(III)-Komplex	Alk.	—	[520]	336	—	—	264	223
					(3.26)	(4.12)			(4.66)	(4.92)
	Pyridin	—	[520]	340	—	—	—	—		
			(2.70)	(3.93)						
	DMSO	—	520	340	—	—	264	—		
			(3.69)	(4.60)			(4.98)			
2.	Ligand	Alk.	—	—	—	338	—	266	—	
						(4.02)		(4.45)		
		Fe(III)-Komplex	Alk.	—	[445]	340	—	300	—	—
					(3.82)	(3.31)		(4.45)		
	Pyridin	[640]	—	400	335	—	—	—		
		(3.12)		(4.01)	(4.25)					
	DMSO	620	—	—	[335]	312	—	—		
		(3.20)			(4.29)	(4.46)				
3.	Ligand	Alk.	—	—	402	—	317	255	—	
						(3.30)		(3.66)	(4.26)	
		Fe(III)-Komplex	Alk.	—	[480]	402	—	320	256	216
					(3.27)	(3.59)		(4.04)	(4.56)	(4.81)
	Pyridin	—	[470]	420	—	—	—	—		
			(3.74)	(3.76)						
	DMSO	—	470	—	—	330	—	—		
			(3.72)			(4.04)				
4.	Ligand	Alk.	—	437	—	338	—	257	227	
				(2.29)		(3.76)		(4.10)	(4.10)	
		Fe(III)-Komplex	Alk.	—	[430]	—	340	—	270	224
					(2.95)		(4.26)		(4.32)	(4.54)
	Pyridin	[590]	—	—	335	—	—	—		
		(2.30)			(4.22)					
	DMSO	540	—	—	335	—	272	—		
		(2.40)			(4.36)		(4.41)			

No	Verbindung	Lösungsmittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)							
5.	Ligand	Alk.	—	475 (2.44)	—	345 (4.19)	—	—	270 (4.37)	225 (4.59)
		Alk.	—	—	—	333 (4.05)	292 (4.03)	280 (4.15)	260 (4.39)	236 (4.93)
	Fe(III)-Komplex	Pyridin	[600 (2.18)]	—	—	350 (4.44)	—	—	—	—
		DMSO	520 (2.53)	—	—	345 (4.47)	—	272 (4.66)	—	—
6.	Ligand	Alk.	—	—	445 (3.22)	361 (4.14)	—	272 (4.16)	—	238 (4.30)
		Alk.	[630 (2.65)]	[490 (3.46)]	—	395 (3.95)	—	282 (4.20)	—	—
	Fe(III)-Komplex	Pyridin	[670 (2.58)]	[470 (3.74)]	410 (4.00)	—	—	—	—	—
		DMSO	[665 (2.52)]	[526 (3.13)]	—	400 (4.05)	300 (4.06)	—	—	—
7.	Ligand	Alk.	—	—	[425 (2.38)]	—	340 (4.04)	—	269 (3.96)	227 (4.18)
		Alk.	—	[460 (2.44)]	—	—	325 (3.95)	—	254 (4.31)	235 (4.32)
	Fe(III)-Komplex	Pyridin	[570 (2.15)]	—	[431 (3.00)]	—	344 (4.26)	—	—	—
		DMSO	[540 (2.18)]	—	—	—	340 (4.24)	—	272 (4.15)	—
8.	Ligand	Alk.	—	[485 (2.84)]	—	384 (4.32)	—	—	—	245 (4.18)
		Alk.	[550 (3.46)]	—	[400 (3.82)]	322 (4.10)	—	—	254 (4.36)	218 (4.59)
	Fe(III)-Komplex	DMSO	[624 (2.28)]	—	390 (4.62)	[327 (4.24)]	—	—	250 (4.56)	—
9.	Ligand	Alk.	—	[454 (3.04)]	355 (4.16)	—	—	264 (4.16)	—	222 (4.42)
		Alk.	—	440 (4.16)	345 (4.60)	—	304 (4.77)	—	240 (4.40)	—
	Fe(III)-Komplex	DMSO	[555 (2.22)]	—	350 (3.62)	—	—	256 (3.55)	—	—
10.	Ligand	Alk.	—	430 (2.56)	350 (4.25)	—	268 (4.04)	—	232 (4.29)	—
		Alk.	—	480 (2.70)	—	328 (4.08)	—	254 (4.28)	235 (4.38)	—
	Fe(III)-Komplex	Pyridin	[550 (2.46)]	[435 (3.10)]	355 (4.38)	—	—	—	—	—
		DMSO	[526 (2.52)]	—	350 (4.49)	—	267 (4.39)	—	—	—

Die charakteristischen Banden des gebundenen Liganden gehören wahrscheinlich zu dem im Molekül der aromatischen Schiff-Base vor sich gehenden $n \rightarrow \pi$ Übergängen. Im Falle von Komplexen ist naturgemäß auch mit Elektronenübertragungsprozessen verschiedener Typen zu rechnen. Die Richtung der Elektronenübertragung hängt von der Elektronegativität des Zentral-Ions und des Donoratoms ab; im gegenwärtigen Falle handelt es sich nach vorläufigen Untersuchungen um einen Ligand $e^- \rightarrow$ Fe(III)-Übergang. Hinsichtlich der Anzahl und der Höhe dieser

Elektronenübergangsbanden kann keine konkrete Feststellung gemacht werden; außer dem sterischen Faktor und der Elektronegativität der Atome sind ja doch bei dieser Frage zahlreiche andere Faktoren zu berücksichtigen.

Im Falle eines starken Feldes wäre einem ungepaarten Elektron entsprechend das Auftreten von $d-d$ Banden im sichtbaren Spektrumgebiet zu erwarten. Obwohl im erwähnten Gebiet Banden bzw. Inflexionen erscheinen, sind diese, wenn man auch ihre Höhe in Betracht zieht, nicht mit voller Sicherheit als $d-d$ Banden, sondern eher als ein Typus der Elektronenübergangsbanden zu betrachten.

In Säuren (HCl) bzw. Basen (NaOH) tritt der Zerfall nicht allein des Komplexes, sondern auch der Schiff-Base ein. Bei dieser Umwandlung ist mit folgenden Produkten zu rechnen:

Die bei dem Zerfall des Komplexes frei werdenden Fe(III)-Ionen bilden mit den in großer Zahl vorhandenen Cl⁻-Ionen Chlorokomplexe. Gleichzeitig zerfällt aber auch der Schiff-Basenanteil in seine Aldehyd- und Aminkomponenten, und

Tabelle III

No	Lösungsmittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)					
1.	B	—	395	—	284	—	236
	S	—	3.87	—	3.97	—	4.35
2.	B	—	395	—	284	—	236
	S	610	4.08	305	4.20	—	4.52
3.	B	3.30	—	4.52	—	—	—
	S	—	385	—	276	—	228
4.	B	—	4.30	—	4.41	—	4.70
	S	—	—	330	—	256	—
5.	B	—	380	—	268	—	230
	S	—	4.07	—	4.21	—	4.00
6.	B	—	—	330	—	256	—
	S	—	385	—	3.92	—	4.36
7.	B	—	4.13	—	268	—	236
	S	—	—	330	—	256	—
8.	B	—	—	3.93	—	4.49	—
	S	—	385	—	300	—	267
9.	B	—	3.90	—	3.86	—	4.12
	S	400	—	330	—	256	—
10.	B	3.44	—	3.71	—	4.19	—
	S	—	385	—	268	—	232
11.	B	—	4.04	—	4.12	—	4.57
	S	—	—	330	—	258	—
12.	B	—	—	3.86	—	4.29	—
	S	—	385	—	300	—	268
13.	B	—	4.08	—	3.78	—	4.63
	S	—	—	327	—	256	219
				3.89		4.38	4.64

B = 0.1 N NaOH — Äthanol

S = 0.1 N HCl — Äthanol

das Spektrum wird durch die charakteristischen Banden der ersteren (des Aldehyds) beherrscht. In einer NaOH-Lösung ist die Lage ähnlich, nur entsteht hier statt der Bildung eines Fe(III)-Chlorokomplexes ein basisches Fe(III)-Hydrat, bzw. das Na-Salz des Aldehyds. Aus Fig. 11 und 12 ist ersichtlich, daß in der basischen Lösung die Struktur etwas verwaschen wird, was eben den Hydrolyseprodukten des zentralen Metallions zuzuschreiben ist.

4. Versuchsteil

Die Absorptionsspektren wurden mittels eines Beckmann DU-Spektrophotometers bei Zimmertemperatur, mit 10, 1,0 und 0,1 cm Quarzküvetten ausgemessen. Das als Lösung- bzw. Vergleichsmittel benutzte Methanol, Äthanol und Pyridin wurde in der üblichen Weise, das DMSO durch Vakuumdestillation gereinigt.

Literatur

- [1] Griffith, J. S., L. E. Orgel.: Quart. Revs. (London), **11**, 381 (1957).
- [2] Moffitt, W., C. J. Ballhausen: Ann. Rev. Phys. Chem., **7**, 107 (1956).
- [3] Orgel, L. E.: J. Chem. Soc., 4756 1952, J. Chem. Phys., **23**, 1819 (1955).
- [4] Penney, W. G.: Trans. Faraday Soc., **35**, 627 (1940).
- [5] Griffith, J. S.: J. Inorg. Nuclear Chem., **2**, 1, 229 (1956).
- [6] Kiss, A., J. Hegedüs: Z. anorg. allg. Chem., **244**, 98 (1940).
- [7] Tsuchida, R., T. Tsumaki: Bull. Chem. Soc. Japan, **13**, 527 (1938).
- [8] Bailar, J. C., Jr.: Chem. of the Coord. Comp. (Reinhold, New York, 1956) S. 173.
- [9] Selwood, P. W.: Magnetochemistry (Interscience, New York, 1956) S. 180.
- [10] Mellor, D. P.: Chem. Rev., **33**, 137 (1943).
- [11] Lifschitz, I., J. G. Bos, K. H. Dijkema: Z. anorg. allg. Chem., **242**, 97 (1939).
- [12] Mikiay, F.: Dissertation, Szeged (1944).
- [13] Orgel, L. E.: J. Chem. Phys., **23**, 1004 (1955).
- [14] „Atomic Energy Levels”, Nat. Bur. of Stand., Circular No. 467 (1952).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Fe(III) АРОМАТИЧЕСКИХ БАЗ ШИФФА. I.

И. Балог, И. Часар и Э. Шкрібанек

Был изучен комплекс Fe(III) базы Шиффа, образованной *o*-ванилиновыми и салициловыми ароматическими аминами. В статье аннотируется десять разных Fe(III)-хелатных комплексов с данными анализа и значениями т. пл. Структура спектров, измеренных в спиртовом, в пиридиновом и диметилсульфоксидном растворах между 210—1200 мμ, позволяет заключить, что мы имеем дело с комплексами с ковалентной связью. Полосы переходов *d*—*d*, характеризующих переходные ионы металла, не могут быть обнаружены с полной уверенностью ни в одном случае. Комплексы оказываются очень чувствительными к кислотам и основаниям. В растворах 0,1 н HCl и 0,1 н NaOH имеет место полное разложение комплекса и базы Шиффа. Спектр показывает структуру, характерную для свободного альдегидного компонента.

PRODUCTION OF BENZYL ETHER FROM BENZYL ALCOHOL IN VAPOUR-PHASE

By M. BARTÓK

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 14, 1961)

The vapour-phase heterogeneous catalytic dehydration of benzyl alcohol in a continuous system on γ -aluminumoxyde catalyst may be performed if the reaction conditions are the following: temperature 220–300 C°; space velocity: 0,05–0,4 hour⁻¹. The yield of benzyl-ether is 50–66% in case of the above parameters.

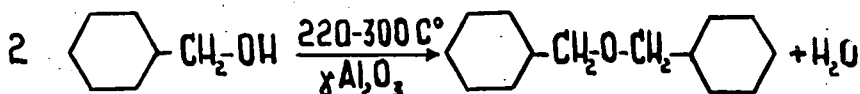
Regarding the production of benzyl-ether there are several references in the literature (1–27). One part of these publications accounts on the formation of benzyl-ether in connection with a reaction way, a considerable part, however, summarizes the methods worked out for the production of benzyl ether.

For the production of prim. symmetric ether the best and the most economic method seems to be the vapour-phase heterogeneous catalytic dehydration in a continuous system.

This process was first applied by P. SABATIER *et al.* (28–29) for dehydration of benzyl alcohol. They carried out experiments on various dehydration catalyst (Al_2O_3 , TiO_2 , *etc.*); but in each case they gained a resin like product. V. K. TETERIN (30) studied the dehydration of benzyl alcohol on activated clay. He observed the formation of benzyl ether only together with p-amino-benzolsulfonic acid.

We studied the dehydration of benzylalcohol on the effect of γ -aluminumoxyde catalyst.

The formation of benzyl ether was examined as a function of temperature and space velocity in continuous system. The temperature was varied between 200° and 500° and the values of space velocity between 0,05–0,4 hr⁻¹. The transformation is shown by the following reaction equation:



It was found that benzyl ether may be produced with good yield between 220 and 300 C°. Between the aforementioned temperature the yield was 50–66%, while the reaction took place without by-products, thus the unconverted 34–50% benzyl

alcohol might be regained and reacted. The dominating by-reactions above 300 C° are being studied.

At this process the changes of activity of catalyst was examined in connection with the function of time. It was proved that during the conversion of benzyl alcohol to benzyl ether the activity of γ -aluminumoxyd catalyst did not decrease. When preparing 500 g benzyl ether in 50 ml reaction space at 270 C° the activity of catalyst remains practically unchanged at 0,2 hr⁻¹ space velocity. It was therefore unnecessary to reactivate the catalyst under 100 hr functioning time.

Evaluating our experiments graphically the $H = f(t)_v$ function is shown in fig. 1. and $H = f(v)_t$ in fig. 2. where:

H : benzyl ether yield (%)

t : temperature (C°)

v : space velocity of benzyl alcohol (hr⁻¹)

and the gained values are summarized in table 1.

Table I

	Benzyl alcohol		Temperature C°	Benzyl- ether yield %	Regained benzyl alcohol %	By-product %
	dosing	space				
	velocity					
	ml/hr	hr ⁻¹				
1.	10,0	0,2	220	41	59	0
2.	10,0	0,2	230	50	50	0
3.	10,0	0,2	250	60	40	0
4.	10,0	0,2	270	66	34	0
5.	10,0	0,2	300	48	18	34
6.	10,0	0,2	350	10	0	90
7.	10,0	0,2	400	0	0	100
8.	10,0	0,2	500	0	0	100
9.	2,5	0,05	230	50	50	0
10.	5,0	0,1	230	50	50	0
11.	15,0	0,3	230	40	60	0
12.	20,0	0,4	230	30	70	0
13.	20,0	0,4	250	60	40	0
14.	20,0	0,4	270	65	35	0
15.	20,0	0,4	280	55	20	25
16.	20,0	0,4	300	45	20	35
17.	5,0	0,1	270	63	37	0
18.	10,0	0,2	200	10	90	0

Fig. 1. shows the known facts at the heterogenous catalytic dehydration reaction in vapour-phase that the yield of the forming compound changes along the maximum curve in the function of temperature.

Experimental

Starting substances:

1. Benzyl alcohol: b. p. 205 C°; D_{15}^{20} : 1,050 g/cm³; n_D^{20} : 1,5396.

2. The preparation of γ -aluminumoxyde catalyst took place from the watery solution of aluminium nitrate precipitated with ammonium hydroxyde. The washing

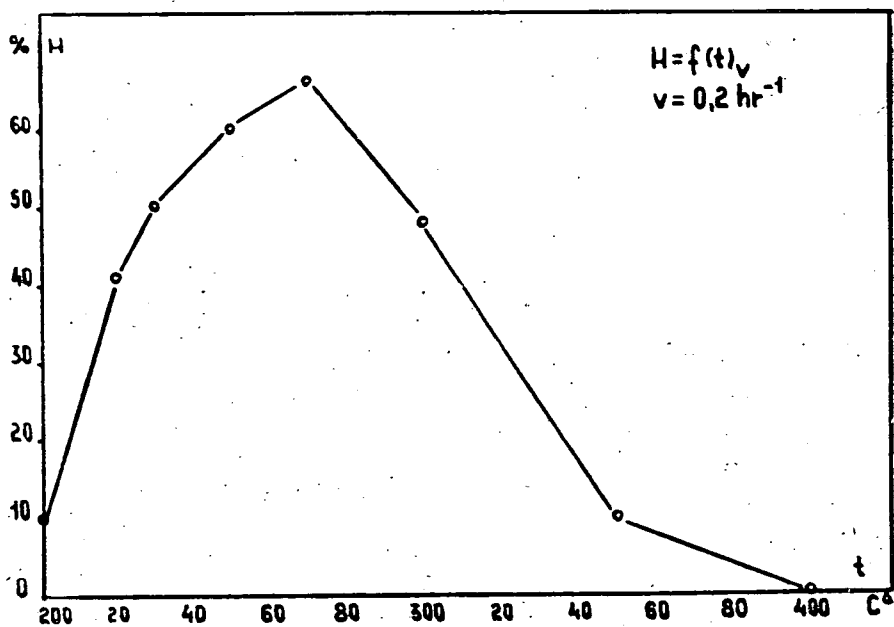


Fig. 1

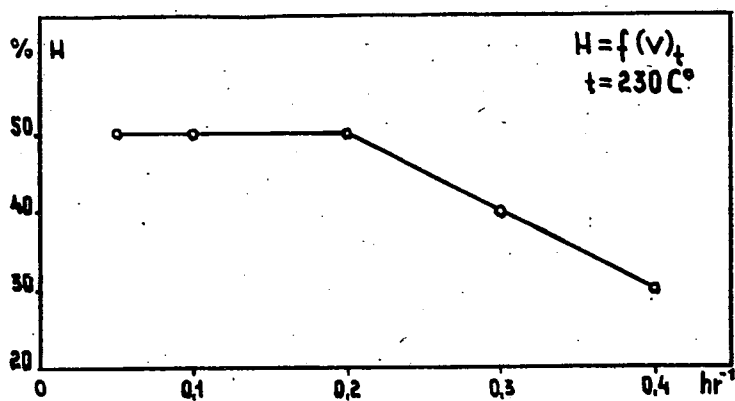


Fig. 2

was followed by slow drying then by thermic dehydration at 500 C° and activation of the catalyst with air at 400 C°.

Description of the experiments

The process was studied at 200—500 C° in a vertical Rasotherm glass tube reactor. The volume of the reaction space was 50 ml ($1,2^2 \cdot \pi \cdot 11 \sim 50$ ml). The temperature was measured on iron constantan thermoelement controlled by mercurial thermometer and regulated with a drop-bridle thermoregulator. The sensitive point of the thermoelement was placed in a tube which was in the middle of the reaction space. The dosing was done with a syringe driven by a clockwork, thus securing the regular feeding of the reactors. At one experiment 50 ml benzyl alcohol was used and every experiment was repeated twice.

The isolation of the product

The products after the dehydration reaction were separated from water, dried and fractionated by distillation. Owing to the great difference of the boiling point of the two substances the separation was easily carried out by a simple distillation. Benzyl-ether: b. p. 170 C° (16 Hgmm); D_4^{20} : 1,043 g/cm³; n_D^{20} : 1,5614; C: 85,12; H: 6,98%; calculated from C₁₄H₁₄O: C: 84,81; H: 7,12%.

References

- [1] Cannizzaro St.: Annalen 92, 115.
- [2] Limpricht, H.: Annalen 139, 308, 313 (1866).
- [3] Lowe, C. W.: Annalen 241, 374 (1887).
- [4] Wegscheider, R.: Monatsh. 21, 634 (1900).
- [5] Oddo L.: Gazzetta 31 I, 348 (1901).
- [6] Mettler, C.: Chem. Ber. 38, 1752 (1905).
- [7] Meisenheimer, J.: Chem. Ber. 41, 1421 (1908).
- [8] Zeltner, J., B. Tarassow: Chem. Ber. 43, 943 (1910).
- [9] Szperl, L., T. Wierusz-Kowalski: C. 1918 I, 909.
- [10] Rosenmund, K. W., F. Zetzsche: Chem. Ber. 54, 644 (1921).
- [11] Rosenmund, K. W., F. Zetzsche: Chem. Ber. 54, 2041 (1921).
- [12] Bayer et Co., D. R. P. 343930; C. 1922 II, 700.
- [13] Lachman, A.: J. Amer. Chem. Soc. 45, 2358 (1923).
- [14] Senderens, J. B.: Compt. rend. 178, 1413 (1924).
- [15] White, G. F., A. B. Morrison, E. G. E. Anderson: J. Amer. Chem. Soc. 46, 964 (1924).
- [16] Blicke, F. F.: J. Amer. Chem. Soc. 46, 2567 (1924).
- [17] Decans, V., J. Dufour: Bull. Soc. Chim. France (4) 37, 1173 (1925).
- [18] Rosenmund, K. W., A. Joithe: Chem. Ber. 58, 2058 (1925).
- [19] Senderens, J. B.: Compt. rend. 182, 612 (1926).
- [20] Bennett, G. M., G. H. Willis: J. Chem. Soc. 1928, 2306.
- [21] Senderens, J. B.: Compt. rend. 188, 1074 (1929).
- [22] Wender, I., R. Levine, M. Orchin: J. Amer. Chem. Soc. 72, 4375 (1950).
- [23] Kurtz, F.: Annalen 572, 23—82 (1951).
- [24] Mastagli, P.: Compt. rend. 232, 1848 (1951).
- [25] Földi Z.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 6, 191 (1955).

- [26] *Mastagli, P., Chantel de Fournas*: Compt. rend. **248**, 1352 (1959).
[27] *Strosacker, Ch. J., F. C. Amstutz*: U. S. **2,237**, 421.
[28] *Sabatier, P., A. Mailhe*: Ann. Chim. physique (9) **20**, 298 (1910).
[29] *Sabatier, P., M. Murat*: Ann. Chim. (France) **4**, 253 (1915).
[30] *Teterin, V. K.*: J. Gen. Chem. (USSR) **15**, 109 (1945).

ИЗГОТОВЛЕНИЕ БЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

М. Барток

На катализаторе γ - Al_2O_3 можно осуществлять дегидратацию бензилового спирта с методом парофазного гетерогенного катализа в проточной системе, если условия реакции следующие: температура: 220—300 С°; объемная скорость: 0,05—0,4 час⁻¹. Выход бензилового эфира, при этих условиях, 50—66%.

DIE DARSTELLUNG VON 1-PHENYL-1-(o-CHLORPHENYL)-3-DIMETHYLAMINO-PROPANOL-1 ¹

Von I. W. VINCZE und K. SIMON

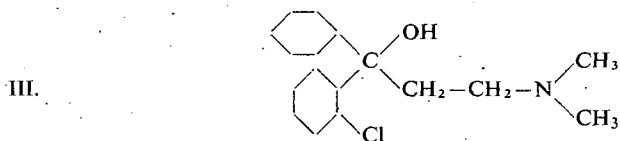
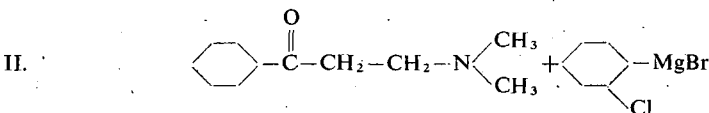
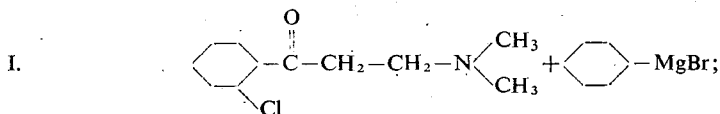
Institut für Organische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 15 September, 1961)

Die Synthese des 1-Phenyl-1-(o-chlorphenyl)-3-dimethylamino-propanol-1 wurde auf zwei Wegen verwirklicht: einerseits ließen wir das aus o-Cl-Acetophenon mit Hilfe der Mannich-Reaktion bereitete o-Cl- ω -Dimethylaminopropiophenon mit Phenylmagnesiumbromid reagieren und andererseits haben wir die Grignard-Reaktion des Dimethylaminopropiophenons mit o-Cl-Phenylmagnesiumbromid verwirklicht.

Die im aromatischen Ring substituierten Dialkyl-aminoethyl-Benzhydrole verfügen nach den Untersuchungen von R. GOSSWALD über eine hustenstillende Wirkung. Von ihnen zeigte das 1-Phenyl-1-(o-Chlorphenyl)-3-dimethylamino-propanol-1 (III) die höchste pharmakologische Aktivität und die geringsten Nebenwirkungen [4].

Zur Synthese der Verbindung haben wir die Mannich und die ihr angeschlossene Grignard Reaktion gewählt. In diesem Prinzip sind zwei Möglichkeiten geboten: man kann entweder durch die Phenyl-magnesiumbromidreaktion des o-Cl- ω -Dimethylaminopropiophenons (I) oder über die o-Cl-Phenylmagnesiumbromidreaktion des ω -Dimethylaminopropiophenons (II) zu der Endverbindung gelangen.



¹ Bei der Beendigung der experimentellen Arbeiten erschienen von der Farbenfabrik BAYER A. G. (Leverkusen) drei Patente bzgl. der Synthese der Verbindung [1, 2]. In dem einen wird die auch von uns benutzte Grignard'sche Reaktion verwendet, jedoch unter anderen Versuchsbedingungen [3].

In Bezug auf die Herstellung des *o*-Cl- ω -Dimethylaminopropiophenons (I) aus *o*-Cl-Acetophenon mit Hilfe der Mannich-Reaktion finden sich in der Literatur keine Hinweise. Mit der Mannich-Reaktion der in *p*-Stellung substituierten Acetophenone hat man sich auch in der jüngsten Zeit befaßt [5, 6]. Im Laufe der Untersuchung der *o*-substituierten Acetophenone stellten MANNICH und DANNEHL [7] fest, daß — während die Nitroderivate mit guter Ausbeute in der Mannich-Reaktion teilnehmen —, das *o*-Amino-acetophenon reagiert überhaupt nicht. Die *p*-Cl-Abkömmlinge haben in 1958 NOBLES und BURCKHALTER dargestellt [8].

Die Umwandlung des *o*-Cl-Acetophenons in *o*-Cl- ω -Dimethylaminopropiophenon (I) konnten wir auf Grund mehrerer mit verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Reaktionen unter energischen Versuchsbedingungen verwirklichen.

Die Reaktion des ω -Dimethylamino-*o*-Cl-acetophenons (I) in ätherischer Lösung mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid lieferte — im Gegensatz zu der Feststellung der Patentschrift der BAYER—A. G. Nr. A 9085/59 — bei großen Ausgangsmengen zwei, bei 163 bzw. 190—192° C schmelzende Stoffe unbekannter Struktur. Zur Umgehung der bei den Ketonen häufigen Komplexbildung [9] haben wir 2 Mol Grignard-Reagens benützt und dabei unter energischen Versuchsbedingungen das 1-Phenyl-1-(*o*-Chlorphenyl)-3-Dimethylamino-propanol-1 (III) in 14%-iger Ausbeute erhalten. Weitere Änderungen der Mol-Verhältnisse und Versuchsbedingungen ließen die Ausbeute unbeeinflusst.

Die Grignard-Reaktion des ω -Dimethylaminopropiophenons konnte mit 4 Mol *o*-Cl-Phenylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung bei Siedetemperatur mit 4%-iger Ausbeute erzwungen werden.

Beschreibung der Versuche

o-Chlor- ω -dimethylamino-propioophenon-hydrochlorid (I)

Ein Gemisch aus 22 g (0,14 Mol) *o*-Chlor-acetophenon, 4,22 g (0,14 Mol) Paraformaldehyd, 10,69 g (0,14 Mol) Dimethylaminhydrochlorid und 25 ml Alkohol wird für 16 Stunden am Dampfbad gehalten. Während der ersten 15 Minuten entsteht eine klare Lösung. Das Reaktionsgemisch wird 10 Stunden bei 0° C gehalten, der Kristallbrei filtriert und mit Aceton gewaschen. 13,9 g, Schmp. 170—172° C. Aus der Mutterlauge scheiden nach Eindampfen und Acetonbehandlung noch 3,4 g (I) aus. Schmp. 165—166° C. Ausbeute 44%. Durch Abdestillieren des Rückstandes werden 5,5 g (25%) *o*-Chlor-acetophenon zurückgewonnen.

Analyse: $C_{11}H_{15}ONCl_2$ Ber.: C 53,22; H 6,27; Cl⁽⁻⁾ 14,29; Cl 28,57.
Gef.: C 53,62; H 6,37; Cl⁽⁻⁾ 14,44; Cl 28,62%.

Basis. 10 g (I)-Hydrochlorid werden in 50 ml Wasser gelöst, mit Äther durchgeschüttelt, die Lösung mit konzentrierter NaOH-Lösung — unter Eiskühlung — auf pH 8 alkalisiert und mit Äther extrahiert. Beim Eindampfen der auf Na_2SO_4 getrockneten ätherischen Lösung werden 7,3 g (75%) Basis gewonnen. $n_D^{22} = 1,5295$.

Analyse: $C_{11}H_{14}ONCl$ Ber.: C 62,40; H 6,67.
Gef.: C 62,83; H 6,99%.

1-Phenyl-1-(o-chlorphenyl)-3-dimethylamino-propanol-1 (III.)

a) 10 ml kochende ätherische Lösung aus 1,92 g (0,08 Mol) Mg und 12,5 g (0,08 Mol) Brombenzol wird im Verlaufe von 1,5 Stunden unter Rühren mit 4 g (0,018 Mol) in 10 ml Aether gelöstem o-Chlor- ω -Dimethylaminopropiophenon versetzt. Nach zweistündigem Rückfluß wird das Reaktionsgemisch auf Ammoniumchlorid-Eis geschüttelt und der wässrige Teil nach Alkalisieren mit NaOH mit Aether extrahiert. Die über MgSO₄ getrocknete Lösung resultierte nach Eindampfen 2,31 g ölige Kristalle. Aus Petroläther umkristallisiert: 0,8 g (16 %). Schmp. 119—120 °C.

Analyse: C₁₇H₂₀ONCl. Ber.: C 70,46; H 6,96; Cl 12,24.
Gef.: C 69,98; H 7,06; Cl 12,38%.

Das mit alkoholiger Salzsäure bereitete Hydrochlorid wurde aus Äthanol-Äther umkristallisiert. Schmp. 188—190 °C.

Analyse: C₁₂H₂₁ONCl₂. Ber.: Cl⁽⁻⁾ 10,87.
Gef.: Cl⁽⁻⁾ 11,16%.

b) Zu 40 ml kochender, 1,92 g (0,08 Mol) Mg und 14,96 g (0,08 Mol) o-Cl-Brombenzol enthaltender Ätherlösung werden binnen 3,5 Stunden tropfenweise 3,34 g (0,02 Mol) ω -Dimethylaminopropiophenon — in 10-ml Äther gelöst — unter Rühren zugegeben und nach 60 Minuten Rückfluß wird das Reaktionsgemisch auf Ammoniumchlorid-Eis gegossen und der wässrige Teil — mit NaOH alkalisiert — mit Äther extrahiert. Bei der Verdampfung der auf Na₂SO₄ getrockneten ätherischen Lösung werden 3,64 g kristallisierendes Öl und nach Umkristallisierung aus Petroläther 0,2 g (4%) (III)-Base gewonnen. Schmp. 118—119° C. Mit der in Versuch a) erhaltenen Base gab es keine Schmelzpunktdepression.

Aus der Mutterlauge scheidet auf die Wirkung von alkoholischer Salzsäure das Hydrochlorid der Ausgangssubstanz aus. Aus dem Rückstand kann mittels Destillation Chlorbenzol isoliert werden.

* * *

Vorliegende Arbeit wurde auf Empfehlung und mit Unterstützung der GEDEON RICHTER A. G. durchgeführt. Herrn Ö. KOVÁCS sagen wir für die prinzipielle Unterstützung des Themas und Frau K. L. LÁNG sowie Frau G. B. BOZÓKI für die Durchführung der Analysen unseren aufrichtigen Dank.

Literatur

- [1] Lorenz, R., R. Gosswald, H. Henecka: Brit. Pat. 815, 217; 17. Juni 1959; C. A. 1960, 1453 d.
- [2] Farbenfabrik Bayer A. G.: A 9086/59; 1. April 1959.
- [3] Farbenfabrik Bayer A. G.: A 9085/59; 1. April 1959.
- [4] Gosswald, R.: Arzneimittel-Forsch. 8, 550 (1958).
- [5] Adamson, D. W.: J. Chem. Soc. 1950, 885.
- [6] Adamson, D. W., J. W. Billingham: J. Chem. Soc. 1950, 1039.
- [7] Mannich, C., M. Dannehl: Arch. Pharm. 276, 206 (1938).
- [8] Nobles, L. W., J. H. Burckhalter: J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. 67, 77 (1958).
- [9] Swain, C. G., A. B. Boyles: J. Amer. Chem. Soc. 73, 870 (1951).

ИЗГОТОВЛЕНИЕ
1-ФЕНИЛ-1-(О-ХЛОРФЕНИЛ)-3-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПАНОЛА-1.

И. В. Винце, К. Шимон

Мы осуществляли синтез 1-фенил-1-(о-хлорфенил)-3-диметиламинопропанола-1 с двумя методами. С одной стороны, мы выполнили реакцию о-хлор- ω -диметиламинопропиофенона, созданного с реакцией Манниха из о-хлор-ацетсфенона — с фенилмагниибромидом, с другой стороны, осуществили реакцию Гриньяра диметиламинопропиофенона с о-хлор-фенилмагниибромидом.

ÜBER DEN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN STRUKTUR UND R_f -WERT ORGANISCHER SUBSTANZEN II*

Papierchromatographische Untersuchung der Homologen
N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolinium-jodid und N-Alkyl-6,7-dimethoxy-
1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodid in den Systemen C_4 - C_8 -*n*-Alkohole: Wasser

Von J. KÓBOR, G. BERNÁTH und K. KOCZKA
Institut für Organische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 15 September, 1961)

Die Verfasser berichten über die Ergebnisse ihrer papierchromatographischen Untersuchungen der N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolinium-jodid und N-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinium-jodid-Homologen in *n*-Butanol-1-, *n*-Pentanol-1-, *n*-Hexanol-1-, *n*-Heptanol-1 und *n*-Oktanol-1-Wasser-Systemen mit der absteigenden papierchromatographische Methode. Sie fanden, daß – wenn Alkyl = $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$ oder $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ist – die auf Grund der Formel $R_M = \log\left(1 - \frac{1}{R_f}\right)$ berechneten R_M -Werte innerhalb eines Systems für beide homologen Reihen eine Gerade ergeben. Die R_M -Werte der am N-Atom keine Alkylgruppe enthaltenden Verbindungen (Alkyl = H) liegen außerhalb dieser Geraden. In analogen Systemen ist der R_f -Wert der Tetrahydro-Derivate stets ein höherer als der der entsprechenden Dihydro-Verbindungen.

In unserer vorhergehenden Mitteilung [1] hatten wir die Änderung der R_f -Werte der N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-3,4-Dihydro-isochinolinium-jodid- und N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinium-jodid-Homologen in C_4 – C_8 normal-primären Alkohol-Wasser-Systemen verfolgt. Da wir zu unseren stereochemischen Untersuchungen auch die in 1-Stellung eine Methylgruppe nicht enthaltenden Homologen der obigen Verbindungen hergestellt hatten, haben wir auch diese Derivate papierchromatographisch untersucht, um einen weiteren Beitrag zur klärung des Zusammenhanges zwischen den R_f -Werten und der chemischen Strukturen der Stoffe, einer zentralen Frage der heutigen papierchromatographischen Forschung [2], zu liefern. Da wir der Lösung des Problems durch Untersuchung der R_f -Werte der Glieder der Homologenreihen näher kommen können, lag die Durchführung derartiger Untersuchungen auf der Hand.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolinium-jodid und N-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinium-jodid Derivate, wo Alkyl = H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$ bzw. $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ ist, untersucht. Es wurde die absteigende papierchromatographische Methode benutzt. Als mobile Phase dienten wassergesättigte C_4 – C_8 normale primäre Alkohole. Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie in der Mitteilung I angegeben.

* I. Mitteilung: G. BERNÁTH und K. KOCZKA: Hung. Chim. Acta (im Erscheinen).

Diskussion der Ergebnisse

Werden die R_f -Werte der N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolinium-jodid- (I.) und N-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodid (II.) Homologen unter Änderung der Zahl der Kohlenstoffatome der als mobile Phase benutzten primären n -alkohol untersucht, so zeigt sich, daß die R_f -Werte mit zunehmender C-Atomzahl der verwendeten Alkohole geringer werden.

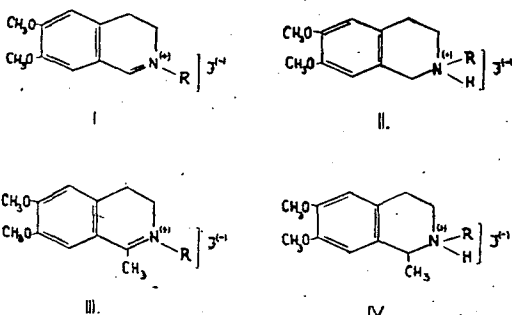


Tabelle I

R_f -Werte der N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolinium-jodid-Homologen (I) im System n -primärer Alkohol: Wasser

Alkyl	Zahl der C-Atom des Alkohols				
	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
H	0,35	0,18	0,13	0,05	0,03
CH ₃ -	0,28	0,15	0,10	0,04	0,02
CH ₃ -CH ₂ -	0,34	0,21	0,16	0,08	0,04
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	0,43	0,27	0,22	0,12	0,06
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	0,52	0,38	0,32	0,22	0,12

Diese Befunde stehen im Einklang mit der bei der Untersuchung der homologen Reihen früher festgestellten Gesetzmäßigkeit [3]. Ein Vergleich der R_f -Werte der Dihydro-Derivate (Tabelle I) mit dem der Tetrahydroverbindungen (Tabelle II) läßt feststellen, daß — im Falle gleicher Lösungsmittel — die R_f -Werte der entsprechenden Tetrahydro-Derivate stets höher sind.

Tabelle II

R_f -Werte der N-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinium-jodid-Homologen (II.) im System n -primärer Alkohol: Wasser

Alkyl	Zahl der C-Atome des Alkohols				
	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
H	0,32	0,25	0,12	0,07	0,04
CH ₃ -	0,31	0,22	0,15	0,05	0,03
CH ₃ CH ₂ -	0,42	0,28	0,20	0,11	0,05
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ -	0,55	0,40	0,29	0,19	0,08
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	0,66	0,50	0,39	0,28	0,13

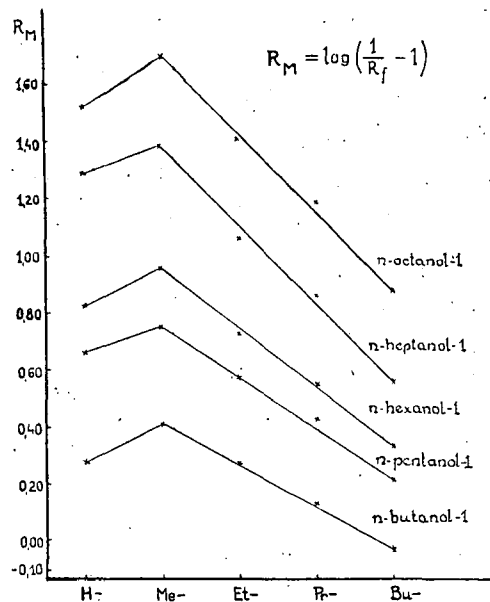


Fig. 1. R_M -Werte der N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolinium-jodid-Homologen im System *n*-primärer Alkohol: Wasser

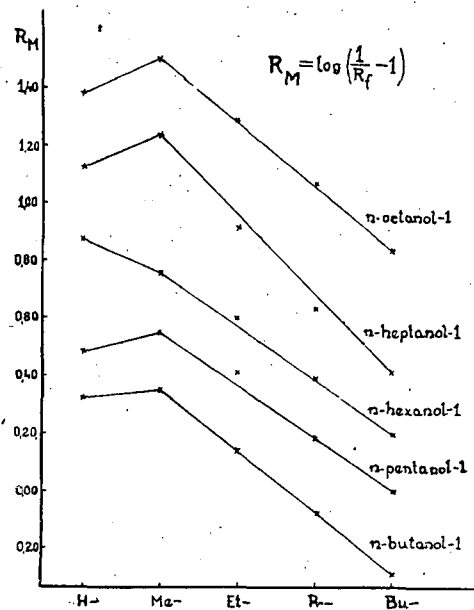


Fig. 2. R_M -Werte der N-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinium-jodid-Homologen im System *n*-primärer Alkohol: Wasser

Diese experimentelle Tatsache stimmt mit den Ergebnissen von PROCHÁZKA und Mitarbeitern [4] überein, die wiesen nach, daß die Doppelbindung die R_f -Werte herabsetzt, was sie mit einer stärkeren Adsorption des $\sigma\pi$ Bindungssystems erklären.

Innerhalb der homologen Reihen nimmt mit der Verlängerung der Alkylkette der R_f -Wert — entsprechend der allgemein bekannten Gesetzmäßigkeit [5] — zu. Die R_f -Werte der am Stickstoffatom eine Alkylgruppe nicht besitzenden Verbindungen (Alkyl = H) sind höher als die der N-Methyl-derivate (Alkyl = CH₃). Offenbar kommt hier die Basizität des N-Atoms bzw. die sich hieraus ergebende Dissoziation des Salzes in Betracht [6,7].

Es ist nicht uninteressant, einen Vergleich zwischen den R_f -Werten der früher untersuchten (I) N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolinium-jodid-(III) und der gegenwärtig untersuchten N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolinium-jodid-Derivate (I) anzustellen. Die in 1-Stellung eine Methylgruppe enthaltenden Homologen verfügen — wie zu erwarten — über höhere R_f -Werte. Ähnlich liegen die Dinge auch im Verhältnis des N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodids (IV.) und N-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodids. (II.)

Die Dihydroverbindungen gaben diskretere Flecke als die Tetrahydroderivate und auch im Farbton der Flecke bestanden Unterschiede. Die Dihydroderivate liefern mit dem Dragendorff'schen Reagens lebhafter rote Farbreaktionen.

Die graphische Darstellung der auf Grund der Formel: $R_M = \log\left(\frac{1}{R_f} - 1\right)$ berechneten R_M -Werte gibt bei beiden homologen Reihen, wo Alkyl = CH₃, —CH₂—CH₃, —CH₂—CH₂—CH₃ oder —CH₂—CH₂—CH₂—CH₃, — gemäß der für die homologen Reihen gültigen Gesetzmäßigkeiten [8] — eine Gerade (Fig. 1 und 2). Die R_M -Werte der am N-Atom ein Alkylradikal nicht enthaltenden Verbindungen (Alkyl = H) kommen verständlicherweise nicht auf diese Gerade zu liegen.

Der Verlauf der R_M -Graphikone erinnert an den beim N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolinium-jodid (III.) und N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodid (IV) erhaltenen [1].

Die vorliegende Arbeit — zusammen mit den bei der unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Untersuchung der N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolinium-jodid- (III.) und N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodid-Homologen (IV.) erhaltenen Ergebnisse [1], sowie den anderweitigen in unserem Institut laufenden papierchromatographischen Untersuchungen [9] — dienen als Berechnungsbasis bei der Feststellung der Gruppenkonstanten von Verbindungen mit Isochinolinstruktur.

Literatur

- [1] *Bernáth, G. und K. Koczka*: Hung Chim. Acta (im Erscheinen).
- [2] *Macek, K.*: Magyar Kém. Foly. (im Erscheinen).
- [3] *Lederer, M.*: Anal. Chim. Acta, 5, 185 (1951)
- [4] *Procházka, Z., V. Sándra Le Moal*: Chem. Listy, 1955.
- [5] *Hais, I. M., K. Macek*: Handbuch der Papierchromatographie (VEB Gustav Fischer, Verl. Jena 1958) S. 237.
- [6] *Waldron-Edward, D. M.*: Chem. and Ind., 1954, 104.
- [7] *Hais, I. M., K. Macek*: zitiertes Werk, S. 394.
- [8] *Lederer, E., M. Lederer*: Chromatography, 2nd ed. (Elsevier, 1957) S. 119.
- [9] *Kovács, Ö., Gy. Schneider*: Später zu veröffentlichende Ergebnisse.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И ВЕЛИЧИНОЙ R_f ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, II.

Исследование при помощи хроматографии на бумаге гомологов нодистого N-алкил-6,7-диметокси-3,4-дигидро-изохинолиния и нодистого N-алкил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро-изохинолиния в системах, состоящих из нормальных спиртов C_4-C_8 и воды

Е. Кобор, Г. Бернат и К. Коцка

Авторы провели исследование нисходящей хроматографией на бумаге гомологов нодистого N-алкил-6,7-диметокси-3,4-дигидро-изохинолиния и нодистого N-алкил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро-изохинолиния в системах, состоящих из нормальных первичных спиртов C_4-C_8 и воды. В случае алкилов $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$ и $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ величины R_M , вычисленные по формуле $\log\left(\frac{1}{R_f} - 1\right)$ внутри одной системы у обонх гомологических рядов дают прямую. Соединения, не содержащие алкиловый радикал на азоте (алкил = H), не падают на прямую. В тождественных системах величина R_f тетрагидро-производных в каждом случае выше чем у соответствующих дигидро-производных.

ÜBER DIE GELENKTE BROMIERUNG VON NITRO-HYDROXY-ACETOPHENONEN

Von GY. SÍPOS und RÓZSA SZABÓ

Institut für Angewandte Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 15 September, 1961)

Die Bromierung von Nitro-hydroxy-acetophenonen in Eisessig oder Chloroform bei Anwesenheit von Natriumacetat ergab in Ring bromierte Produkte. Wurden die Ketone ohne Zugabe von Natriumacetat bromiert, so konnten die entsprechenden Phenacylbromide erhalten werden.

Beim Studium der Chalkonbildung (1) und der Darzens-Kondensation (2), sowie zur Darstellung einiger Nitroderivate des Pyrazins und Aroylkumarons (3) benötigten wir in Ring und Seitenkette bromierte Derivate von Nitro-hydroxy-acetophenonen, demzufolge mußten die Ketone selektiv bromiert werden.

Dieses auch an sich interessante Problem wurde im Falle von Phenolketonen von W. ROSENMUND gelöst (4), der voraussetzte, daß Säure, bzw. Proton durch Oxoniumsalzbildung die Bromierung der Seitenkette katalysiert, während in Anwesenheit von Protonbinder nur der Ring bromiert wird.

Die Voraussetzung angenommen haben wir die 3-Nitro-4-hydroxy und 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenone in Gegenwart von Natriumacetat bromiert und den Erwartungen entsprechend in Ring bromierte Ketone erhalten (Tab. I), aber aus dem 4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon ist das Dibromderivat entstanden.

Tabelle I

Nr.	-acetophenon	Ausb. %	Schmp.	Summen- formel	Mol- gew.	Halogen	
						Ber.	Gef.
1.	3-Nitro-4-hydroxy-5-brom-	83	136°	C ₈ H ₆ O ₄ NBr	260,0	30,7	30,7
2.	5-Nitro-2-hydroxy-3-brom-	83	132°	C ₈ H ₆ O ₄ NBr	260,0	30,7	30,8
3.	4-Nitro-2-hydroxy-3,5 dibrom- ¹	68	157°	C ₈ H ₅ O ₄ NBr ₂	338,9	47,1	47,7

Aus den obigen Ketonen haben wir ohne Natriumacetat die entsprechenden Phenacylbromide dargestellt (Tab. II).

¹ Neben Eiskühlung dargestellt.

Tabelle II

Nr	-phenacylbromid	Ausb. %	Schmp.	Summen- formel	Mol- gew.	Halogen	
						Ber.	Gef.
1.	3-Nitro-4-hydroxy-	71,5	93°	C ₈ H ₆ O ₄ NBr	260,0	30,7	31,0
2.	4-Nitro-2-hydroxy-	63,8	112°	C ₈ H ₆ O ₄ NBr	260,0	30,7	30,84
3.	5-Nitro-2-hydroxy-	60,0	127°	C ₈ H ₆ O ₄ NBr	260,0	30,7	31,4

Bei Darstellung der Phenacylbromide — im Falle der Bromierung in Eisessig — erfolgte die Entfärbung

3-Nitro-4-hydroxy-acetophenon bei 58°

5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon bei 82°

4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon bei 95°

doch haben wir keine gerechneten bromhaltigen Produkte bekommen. Gerechnete bromhaltige Verbindungen sind unter folgenden Umständen mit bester Ausbeute entstanden. Aus 3-Nitro-4-hydroxy-acetophenon in Chloroform bei 37—40° in 15 Min.; aus 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon in Eisessig nach Kochen von 5 Min.; und aus 4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon in Eisessig nach Kochen von 10 Min.; d. h. die Bromierung konnte am leichtesten im Falle von 3-Nitro-4-hydroxy-acetophenon durchgeführt werden, obwohl die Reaktion im Falle von 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon hätte leichter und schneller ablaufen sollen. Wahrscheinlich hemmt die zwischen der Oxi- und Karbonilgruppe anwesende Wasserstoffbrücke im Falle der zwei Orthohydroxy-Ketone die Protonkatalyse, bzw. die Bildung des Oxoniumsalzes, folglich haben sich diese Verbindungen deshalb nur unter groberen Umständen bromiert.

Beschreibung der Versuche²⁾

A) Bromierung des Ringes

0,181 g (1 mMol) Keton und 0,36 g Natriumacetat wurde unter Erwärmen in 2 ml Eisessig gelöst, dann 0,05 ml Brom zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. unter Rückfluß gekocht; dann in eiskaltes Wasser gegossen und das Rohprodukt aus Tetrakohlenstoff (Benzin/1:1) umkristallisiert.

3-Nitro-4-hydroxy-5-bromacetophenon. Rohausbeute 0,22 g, 84,6% d. Th., Schmp. 134°. Nach Umkristallisieren gelbe Kristalle.

5-Nitro-2-hydroxy-3-brom-acetophenon. Rohausbeute 0,22 g, 84,6% d. Th., Schmp. 129°. Nach Umkristallisieren weiße Kristalle.

4-Nitro-2-hydroxy-3,5-dibrom-acetophenon. Rückfluß von 15 Min. Neben Eiskühlung dargestellt die Rohausbeute 0,27 g, 79,4% d. Th., Schmp. 142°. Umkristallisieren aus Tetrakohlenstoff. Gelbe Kristalle.

B) Bromierung der Seitenkette.

0,181 g (1 mMol) Keton wurde in 1 ml Eisessig warm gelöst, 0,05 ml (1 mMol) Brom zugegeben, mit Flamme bis Entfärbung gewärmt, dann das Reaktionsgemisch

² Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

auf Rückfluß gehalten. Nach Abkühlung wurde die Lösung in eiskaltes Wasser gegossen, filtriert und mit Wasser säurefrei gewaschen.

3-Nitro-4-hydroxy-phenacylbromid. 0,181 g (1 mMol) 3-Nitro-4-hydroxy-acetophenon wurde in 2 ml Chloroform gelöst, 0,05 ml (1 mMol) Brom zugegeben bis Entfärbung (39°) am Wasserbad gewärmt. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Entfärbungstemperatur 15 Min. gewärmt, indessen das Chloroform und das entstandene Hydrogenbromid größtenteils verdampft. Der Rest wird säurefrei gewaschen, nachher aus Benzin (Tetrakohlenstoff/10:1) umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Rohausbeute 0,20 g, 76,9% d. Th.

4-Nitro-2-hydroxy-phenacylbromid. Rückfluß von 10 Min. Rohausbeute 0,21 g, 80,7% d. Th., Schmp. 109—111°. Nach Umkristallisieren aus Tetrakohlenstoff gelbe Plättchen.

5-Nitro-2-hydroxy-phenacylbromid. Rückfluß von 5 Min. Rohausbeute 0,22 g, 84,6% d. Th., Schmp. 126—128°. Nach Umkristallisieren aus Benzin Tetrakohlenstoff (10:1) weiße Plättchen.

* * *

Wir danken Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Szeged, namentlich Frau DR. LAKOS K. LÁNG und Frau BARTÓK G. BOZÓKI für die Ausführung der Mikroanalysen, sowie Herrn E. GYÜRKI für seine technische Hilfe.

Literatur

- [1] Gy. Sipos: Unveröffentlichte Arbeit
- [2] Gy. Sipos: Unveröffentlichte Arbeit
- [3] Gy. Sipos: Unveröffentlichte Arbeit
- [4] Karl W. Rosenmund, K. Pfroepffer: Chem. Ber. 90, 1922 (1957).

НАПРАВЛЯЕМОЕ БРОМИРОВАНИЕ НИТРО-ГИДРОКСИ-АЦЕТОФЕНЕНЕВ

Г. Шунюш, Р. Сабо

При бромировании нитро-гидроксиацетофенона в среде уксусной кислоты, или уксусной кислоты-хлороформа в присутствии уксуснокислого натрия, мы получили в кольце замещённые бромированные продукты. Из кетонов без уксуснокислого натрия получились соответствующие фенацил бровиды.

DECOMPOSITION OF NITROCOMPOUNDS IN THE PRESENCE OF ALUMINIUM CHLORIDE

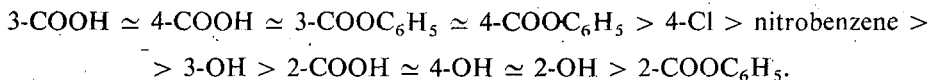
By Á. FURKA and T. SZÉLL

Institute of Applied Chemistry, The University, Szeged

(Received September 15, 1961)

The thermal decomposition of different nitro-aromatic compounds, observed in the presence of anhydrous aluminium chloride, has been studied. The behaviour of these compounds is due to the nitro group introduced into the nucleus. Other substituents have also influence on the temperature of decomposition.

In our previous paper [1] the decomposition of nitrophenols and their esters, observed on heating in the presence of aluminium chloride, were reported. In the present work the decomposition of phenyl and mononitrophenyl esters of mononitrobenzoic acids, further that of other compounds were studied. It is shown by these experiments that the thermal decomposition observed is the consequence of the presence of the nitro substituent, for decomposition never occurred — under our experimental conditions — with compounds (phenols, carboxylic acids, phenolic esters) not containing nitro group (cf. Tables II, III, and previous paper Table I). Different substituents introduced into the same position on the nucleus of nitrobenzene may either reduce or increase the temperature of decomposition. Table II shows that alone 2-nitrobenzoic acid decomposed of the mononitrobenzoic acids, i. e. not alone the quality of the substituents but also their position have influence on the temperature of decomposition. It is to be noted that while among the mononitrophenols the ortho and para isomers, among the mononitrobenzoic acids the meta and para isomers behaved almost identically. Summing up all these the temperature of decomposition of the substituted nitrobenzene derivatives decreased in the following order:



Among the studied nitro derivatives of phenyl benzoates the 2- and 4-nitrophenolic esters, and the esters of 2-nitrobenzoic acid decomposed at relatively low temperature (Table III). Compared this with the temperature of decomposition of mononitrophenols and mononitrobenzoic acids it can be concluded that esters, derived from phenols or acids easily decomposing, have also a relatively low temperature of decomposition.

Table I

	AlCl ₃ -comp. ratio	Comp. (g)	AlCl ₃ (g)	Temp. of decomp. (°C)
Nitrobenzene	2:1	0,9	1,95	200
4-hydroxy-nitrobenzene	2:1	0,9	1,70	165
4-carboxy-nitrobenzene	2:1	0,9	1,44	—
4-chloro-nitrobenzene	2:1	0,9	1,53	204

Table II

	AlCl ₃ -acid ratio	Acid (g)	AlCl ₃ (g)	Temp. of decomp. (°C)
Benzoic acid	2:1	0,9	1,97	—
2-Nitro-benzoic acid	2:1	0,9	1,44	166
3-Nitro-benzoic acid	2:1	0,9	1,44	—
4-Nitro-benzoic acid	2:1	0,9	1,44	—
Phenylacetic acid	2:1	0,9	1,76	—
Chloroacetic acid	2:1	0,9	2,55	—

*Experimental*¹*Materials*

Aluminium chloride anhydrous (B. D. H. reagent).

Benzoic acid, nitrobenzoic acids, phenylacetic acid, chloroacetic acid, phenylbenzoate, nitrobenzene and 4-chloro-nitrobenzene.

Commercial grade.

Nitrophenyl benzoates. 2-Nitrophenyl benzoate, m. p.: 54°; 3-nitrophenyl benzoate, m. p.: 93—95°; 4-nitrophenyl benzoate, m. p.: 142°.

Phenyl nitrobenzoates. Phenyl 2-nitrobenzoate, m. p.: 52—53°; phenyl 3-nitrobenzoate, m. p.: 95—97°; phenyl 4-nitrobenzoate, m. p.: 127—129°.

Nitrophenyl nitrobenzoates. 2-Nitrophenyl 2-nitrobenzoate, m. p.: 124—126°; 2-nitrophenyl 3-nitrobenzoate, m. p.: 128—130°; 2-nitrophenyl 4-nitrobenzoate, m. p.: 141—142°; 3-nitrophenyl 2-nitrobenzoate, m. p.: 113—114°; 3-nitro-

¹ Melting points are uncorrected.

phenyl 3-nitrobenzoate, m. p.: 130—131°; 3-nitrophenyl 4-nitrobenzoate, m. p.: 173—174°; 4-nitrophenyl 2-nitrobenzoate, m. p.: 111—112°; 4-nitrophenyl 3-nitrobenzoate, m. p.: 141—142°; 4-nitrophenyl 4-nitrobenzoate, m. p.: 155—157°. Esters, mentioned above, were prepared from the corresponding sodium phenolates and benzoyl chlorides in benzene.

Determination of temperature of decomposition was the same as described in the previous paper [1].

* * *

The authors are grateful to the Hungarian Academy of Sciences for a grant.

Table III

	AlCl ₃ -ester ratio	Ester (g)	AlCl ₃ (g)	Temp. of decomp. (°C)
Phenyl benzoate	2:1	0,9	1,20	—
Phenyl 2-nitrobenzoate	2:1	0,9	0,98	82
Phenyl 3-nitrobenzoate	2:1	0,9	0,98	—
Phenyl 4-nitrobenzoate	2:1	0,9	0,98	—
2-Nitrophenyl benzoate	2:1	0,9	0,98	129
2-Nitrophenyl 2-nitrobenzoate	2:1	0,9	0,83	120
2-Nitrophenyl 3-nitrobenzoate	2:1	0,9	0,83	128
2-Nitrophenyl 4-nitrobenzoate	2:1	0,9	0,83	128
3-Nitrophenyl benzoate	2:1	0,9	0,98	193
3-Nitrophenyl 2-nitrobenzoate	2:1	0,9	0,83	125
3-Nitrophenyl 3-nitrobenzoate	2:1	0,9	0,83	194
3-Nitrophenyl 4-nitrobenzoate	2:1	0,9	0,83	195
4-Nitrophenyl benzoate	2:1	0,9	0,98	132
4-Nitrophenyl 2-nitrobenzoate	2:1	0,9	0,83	118
4-Nitrophenyl 3-nitrobenzoate	2:1	0,9	0,83	143
4-Nitrophenyl 4-nitrobenzoate	2:1	0,9	0,83	144

Reference

- [1] *Furka, A., T. Széll: Acta Phys. et Chem. Szeged 6, 116 (1960).*

РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

А. Фурка и Т. Селл

Было изучено разложение различных нитро-ароматических соединений, наблюдаемое в присутствии хлористого алюминия. Такое поведение этих соединений является следствием введения в ароматическое ядро нитро-группы. Другие заместители кольца также влияют на температуру разложения.

Erratum

zu der Arbeit I. KETSKEMÉTY, J. DOMBI, R. HORVAI, J. HEVESI und L. KOZMA, „Bestimmung der Fluoreszenzausbeute und des Fluoreszenzspektrums mittels Erregungslichtquellen mit kontinuierlichem Spektrum“, erschienen in „Acta Phys. et Chem. Szeged“ 7, 17–24 (1961).

Die letzte Spalte von Tabelle I heißt richtig:

η
0,69
0,69
0,65
0,73
0,69
0,65

Die letzte Spalte von Tabelle II heißt richtig:

η
0,93
0,68
0,80

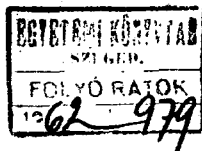


INDEX

<i>F. J. Gilde</i> : Überlappungsintegrale, die auch Slatersche funktionen mit Ungeraden Effektiven Hauptquantenzahlen enthalten	83
<i>I. Ketskeméty, J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai</i> und <i>L. Kozma</i> : Experimentelle Prüfung des Wawilowschen gesetzes im Falle Fluoreszierender Lösungen	88
<i>J. Balog, J. Császár</i> und <i>E. Skribanek</i> : Untersuchung der Fe(III)-komplexe aromatischer Schiff-Basen I	93
<i>M. Bartók</i> : Production of benzyl ether from benzyl alcohol in vapour-phase	112
<i>I. W. Vincze</i> und <i>K. Simon</i> : Die Darstellung von 1-Phenyl-1-(<i>o</i> -chlorphenyl)-3-dimethylamino-propanol-1	117
<i>J. Kóbor, G. Bernáth</i> und <i>K. Koczka</i> : Über den Zusammenhang zwischen Struktur und R_f Werten organischer Substanzen II	121
<i>Gy. Sipos</i> und <i>Rózsa Szabó</i> : Über die gelenkte Bromierung von Nitro-hydroxy-acetophenonen	126
<i>A. Furka</i> and <i>T. Széll</i> : Decomposition of nitrocompounds in the presence of aluminium chloride	129
Erratum	133

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1-2,	1928-29.
„ „ „ „ „	Tom. II,	Fasc. 1-2,	1932.
„ „ „ „ „	Tom. III,	Fasc. 1-3,	1934.
„ „ „ „ „	Tom. IV,	Fasc. 1-3,	1934.
„ „ „ „ „	Tom. V,	Fasc. 1-3,	1937.
„ „ „ „ „	Tom. VI,	Fasc. 1-3,	1938.
„ „ „ „ „	Tom. VII,	Fasc. 1-3,	1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1-2,	1942.
„ „ „ „ „	Tom. II,	Fasc. 1-6,	1948-50.
Acta Physica et Chemica, Nova series,	Tom. I,	Fasc. 1-4,	1955.
„ „ „ „ „	Tom. II,	Fasc. 1-4,	1956.
„ „ „ „ „	Tom. III,	Fasc. 1-4,	1957.
„ „ „ „ „	Tom. IV,	Fasc. 1-2,	1958.
„ „ „ „ „	Tom. IV,	Fasc. 3-4,	1958.
„ „ „ „ „	Tom. V,	Fasc. 1-2,	1959.
„ „ „ „ „	Tom. V,	Fasc. 3-4,	1959.
„ „ „ „ „	Tom. VI,	Fasc. 1-4,	1960.
„ „ „ „ „	Tom. VII,	Fasc. 1-2,	1961.



A kiadásért felelős: Budó Ágoston
1961

A kézirat nyomdába érkezett: 1961. október. — Megjelenés: december
Példányszám: 500 Ábrák száma: 26 Terjedelem: 5 (A/5) iv

Készült monó szedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601-54 és az MNOSZ 5602-50 A szabványok szerint

Szegedi Nyomda Vállalat 61-4077