

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1934, Nr. 2.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

7. Februar.

32. L. Dede und A. Rosenberg: Über innere Molekülverbindungen.

[Aus d. Staatl. Hessisch. Institut für Quellen-Forschung, Bad-Nauheim.]
(Eingegangen am 12. Dezember 1933.)

Die Licht-Absorption organischer Verbindungen ist in neuerer Zeit in steigendem Maße zur Aufklärung von Fragen der Konstitution und der Bindungsart herangezogen, wohl nicht zuletzt dadurch, daß die für den Chemiker außerordentlich bequeme und gleichzeitig sehr exakte Meßmethodik von G. Scheibe diese Untersuchungen wesentlich vereinfacht hat. Im Nachfolgenden seien einige Vertreter einer Gruppe von Verbindungen gezeigt, die sich durch besondere charakteristische Licht-Absorption auszeichnen und deren chemisches Verhalten diesen optischen Eigenschaften entspricht.

Als hervorstechendste Vertreter dieses Verbindungs-Typs können die drei isomeren Nitraniline gelten, die bekanntlich alle drei auch in Lösungen mit polaren Lösungsmitteln gelb sind. Die intensive Farbe dieser Verbindungen ist mehrfach diskutiert worden. Baly¹⁾), dem wir die ältesten Messungen verdanken, schreibt zunächst die Farbe in üblicher Weise einer chinoiden Bindung zu. Um dann auch für das *m*-Nitranilin die Farbe zu erklären, nimmt er eine metachinoide Bindung, die in einem Vibrationszustand vorübergehend auftritt, an. Zweifellos ist aber eine solche von der normalen chinoiden Bindung doch so stark abweichend, daß wohl kaum ein so gleiches Absorptionsbild bei den drei Isomeren bestehen würde, wie es die Kurven tatsächlich zeigen (Fig. 1). So verläßt denn auch Baly in einer späteren Arbeit²⁾ unter Hinweis darauf, daß bei den Dimethyllderivaten der Nitraniline die Annahme einer chinoiden Bindung ausscheidet, seine Auffassung und schiebt die Farbe ausschließlich auf „Isorropesis“. Auch Ley³⁾ bezeichnet die Annahme einer chinoiden Bindung mit Recht als abwegig und führt die Farbe ausschließlich auf die sowohl durch NO_2 als durch NH_2 eintretende Verschiebung der Absorption nach dem Gebiete längerer Wellen zurück. Auch das gibt keine befriedigende Erklärung für die starke, bis weit ins Sichtbare reichende Absorption aller drei Nitraniline.

Man wird deshalb die Ursache der Absorption in einer Einwirkung der beiden Substituenten auf einander zu suchen haben. Diese Auf-

¹⁾ Baly, Edwards, Stewart, Journ. chem. Soc. London **89**, 514 [1906].

²⁾ Baly, Tuck, Madsen, Journ. chem. Soc. London **97**, 571 [1910].

³⁾ H. Ley im Geiger-Scheel, Handb. d. Physik, Bd. **21**, 125 [1929].

fassung erfährt eine Stütze in der Tatsache, daß Nitro-benzol und Anilin in reinem Zustande und in Lösung beim Vermischen eine orange bzw. eine

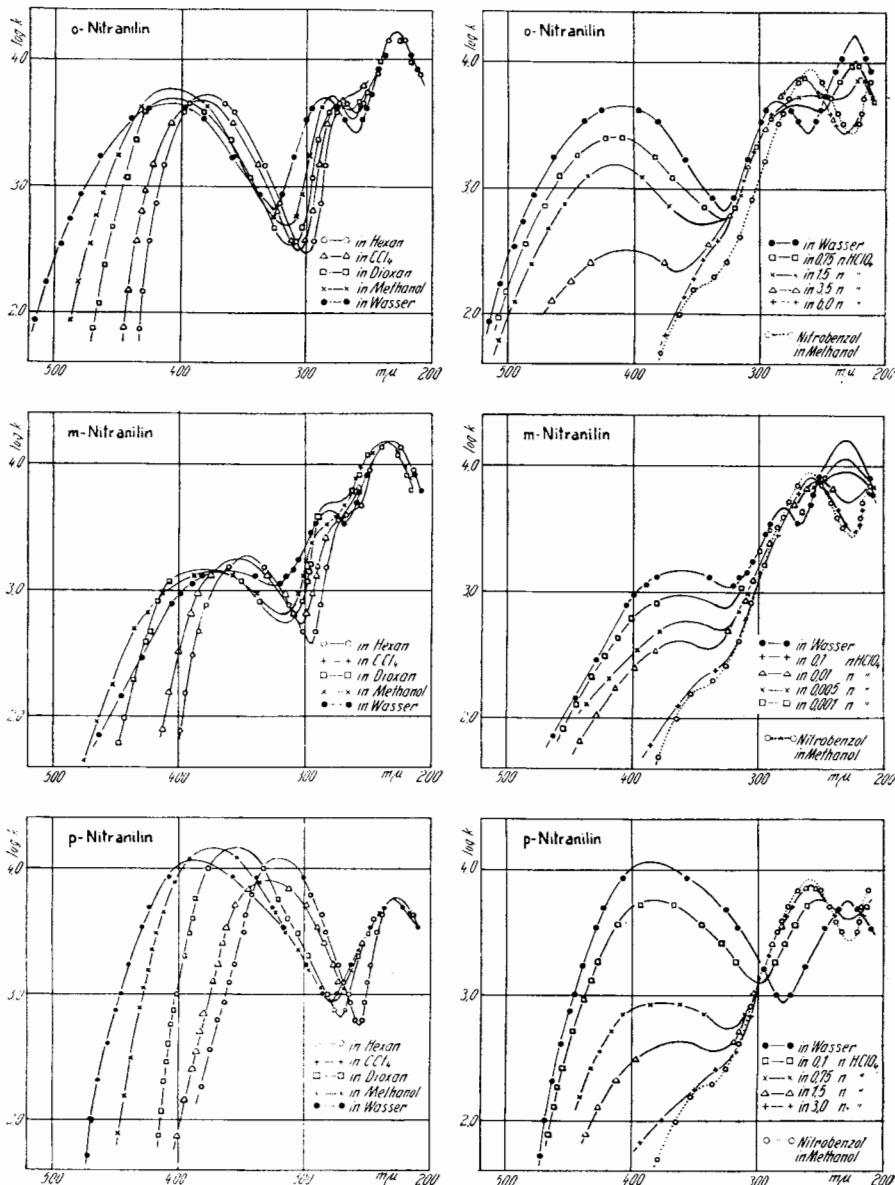


Fig. 1.

gelbe Farbe geben, die auf die Bildung einer Molekülverbindung zurückgeführt werden muß.

Geben Nitro-benzol und Anilin aber eine (gefärbte) Molekülverbindung, so ist nicht einzusehen, warum die wirksamen Radikale dieser beiden Körper

nicht auch dann mit einander eine analoge Bindung eingehen sollen, wenn sie beide im gleichen Molekül vorhanden sind, es sei denn, daß besondere konstitutionelle Umstände sie daran hindern.

Man wird es bei den Nitranilinen also mit ähnlichen Verbindungen zu tun haben, wie sie die inneren Metallkomplexe von H. Ley darstellen. Auch bei diesen inneren Metallkomplexen steht das Metallatom mit einem anderen Atom oder Radikal des gleichen Moleküls in fester Bindung. Daher möchte ich den Verbindungs-Typ, wie er beispielsweise durch die Nitraniline repräsentiert wird, als innere Molekülverbindungen bezeichnen, einmal um den Parallelismus mit den inneren Metallkomplexen, andererseits die nahen Beziehungen zu den normalen oder offenen Molekülverbindungen zu kennzeichnen.

Der Parallelismus mit den inneren Metallkomplexen geht erheblich weiter, als der erste Blick zeigt. Ich möchte an die Farben-Ähnlichkeit zwischen Glykokoll-Kupfer und Diammin-Cupriacetat erinnern, vor allem aber darauf hinweisen, daß das offene Diammin-Cupriacetat in Lösung stark der Dissoziation unterliegt, während das Glykokoll-Kupfer eine solche nur in sehr geringem Umfange zeigt. Auch die offene Molekülverbindung aus Anilin und Nitro-benzol erfährt starke Dissoziation beim Auflösen, so daß quantitative Absorptions-Aufnahmen an der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes scheiterten. Die innere Molekülverbindung dagegen ist so fest, daß das Beersche Gesetz, wie die Kurven zeigen, in allen Fällen gültig ist.

Trotzdem sind auch die relativen Festigkeiten der inneren Molekülverbindungen bei den drei isomeren Nitranilinen verschieden; ihre Messung ergibt sich aus folgender Überlegung: Würde man versuchen, eines der beiden Radikale, die die innere Molekülverbindung bedingen, durch eine von außen zugeführte Verbindung koordinativ völlig abzusättigen, so könnte die innere Molekülverbindung nicht mehr zustande kommen, und das zugehörige Absorptionsband müßte verschwinden. Ein solcher Vorgang läßt sich durch Zugabe von Säure erzielen, denn dadurch wird die NH_2 -Gruppe koordinativ abgesättigt. Es wird aber ein Gleichgewichts-Zustand eintreten zwischen der äußeren Absättigung und der inneren Molekülverbindung, der bei gleicher Säure-Konzentration um so mehr zugunsten der inneren Molekülverbindung verschoben ist, je fester diese ist. Oder, um die innere Molekülverbindung völlig zu spalten und damit das dieser zugeordnete Absorptionsband verschwinden zu lassen, ist ein um so höherer Säure-Überschuß erforderlich, je fester die innere Molekülverbindung ist. Als Säure haben wir zu diesem Zweck Überchlorsäure benutzt, da diese Säure die stärkste ist, keine störende Eigen-absorption besitzt und das Perchlorat-Ion koordinativ so gesättigt ist, daß irgend welche Nebenreaktionen ausgeschlossen erscheinen.

Die rechte Seite der Fig. 1 zeigt den Einfluß steigenden Säure-Zusatzes auf die Licht-Absorption; das

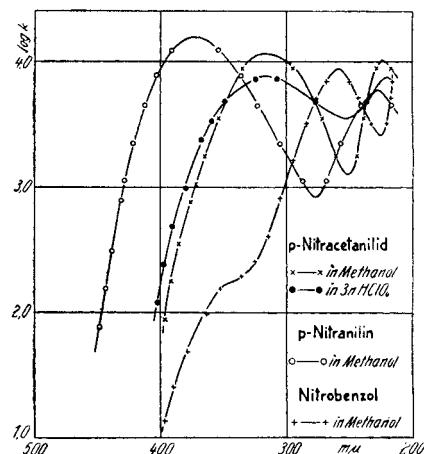


Fig. 2.

Endergebnis ist in allen Fällen praktisch das Absorptionsspektrum des Nitrobenzols, es wird erreicht beim *o*-Nitranilin in einer 6-*n.*, beim *p*-Nitranilin in einer 3-*n.* und beim *m*-Nitranilin bereits in einer 0.1-*n.* Überchlorsäure-Lösung. Die Konzentrationen an Nitranilin lagen bei 0.001-molar und darunter.

Von besonderem Interesse sind die Nitracetanilide, von denen wir die *p*-Verbindung untersucht haben (Fig. 2). Die Inanspruchnahme des

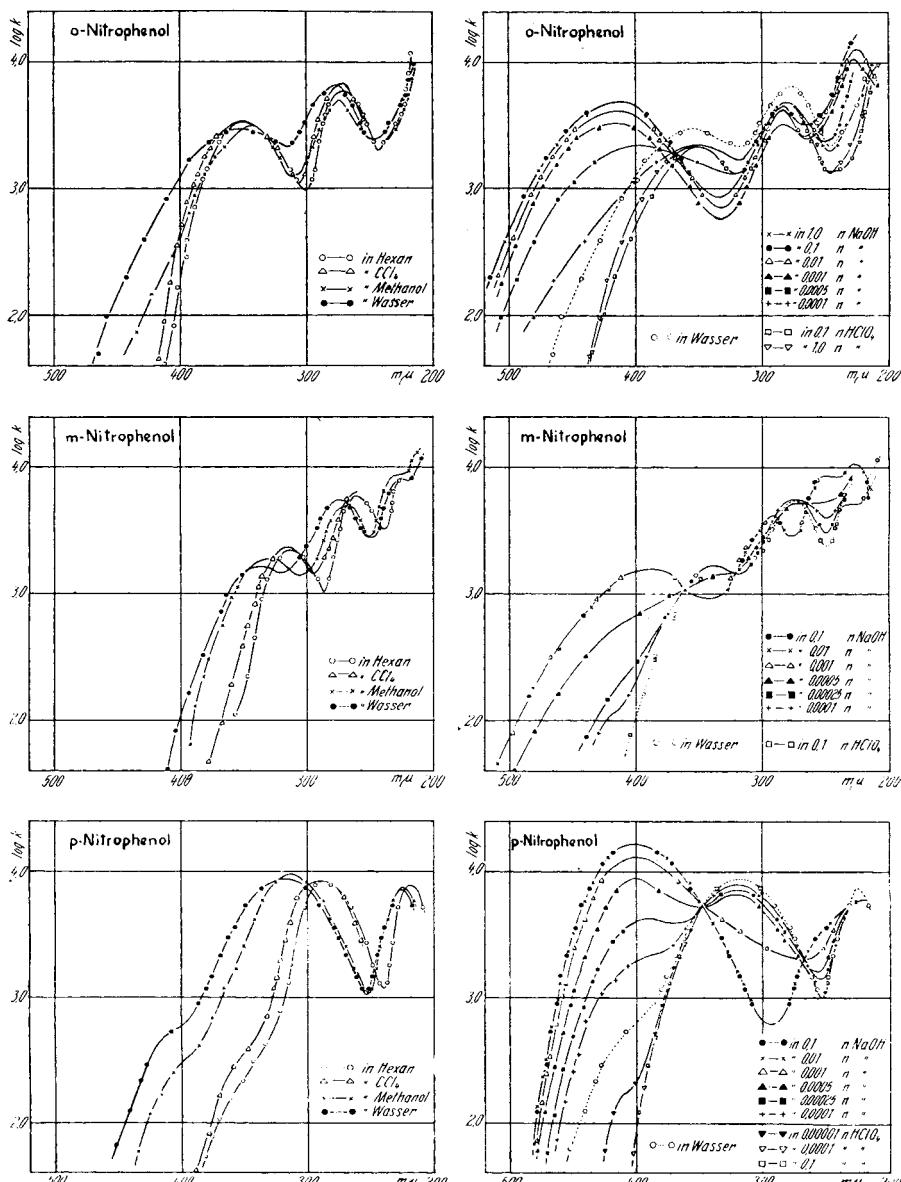


Fig. 3.

Stickstoffs durch den Acylrest läßt erwarten, daß die Bildung der inneren Molekülverbindung zu mindest stark erschwert wird. Demzufolge ist auch das auf die innere Molekülverbindung bezügliche Absorptionsband gegenüber dem *p*-Nitranilin weit in das Gebiet kürzerer Wellen verschoben. Der Säure-Einfluß bleibt hier aus, die geringe Verschiebung des Bandes durch Säure-Zusatz in das Gebiet langerer Wellen liegt wohl daran, daß das reine Nitracetanilid wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser in Methanol gemessen wurde, die Überchlorsäure-Lösung dagegen wäßrig war.

Analoge Verhältnisse finden wir bei den Mononitro-phenolen (Fig. 3). Auch hier haben wir eine innere Molekülverbindung zwischen der NO_2 -Gruppe und dem Sauerstoff des Hydroxyls anzunehmen. Daß es das O-Atom und nicht die ganze OH-Gruppe ist, die bei der Bildung der inneren Molekülverbindung in Anspruch genommen wird, ergibt sich schon daraus, daß durch die Einführung der NO_2 -Gruppe der Wasserstoff der OH-Gruppe ionogener wird; d. h. das Nitro-phenol ist saurer als das Phenol. Erhöht man das Dissoziationsvermögen durch Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs durch Alkali, so wird die Bildung der Molekülverbindung erleichtert, die Verbindung wird also auf Zusatz von Alkalilauge tieferfarbig.

Andererseits kann man durch Zurückdrängen der Dissoziation mittels Säure-Zusatzes das Zustandekommen der inneren Molekülverbindung erschweren; es erfolgt dann Aufhellung bzw. Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen. Auch hier erfordert die *m*-Verbindung den geringsten Säure-Zusatz, weil hier die Molekülverbindung am lockersten ist. -- Die Verwendbarkeit der Nitro-phenole zu p_H -Indicatoren hat hierin ihre Ursache. -- Da es aber durch Säuren nicht möglich ist, das O-Atom in ähnlicher Weise koordinativ abzusättigen, wie bei der NH_2 -Gruppe, der Säure vielmehr eine andere Funktion zukommt, so gelangt man bei den Nitro-phenolen wohl zu einer Abschwächung der Absorption, nicht aber bis zum Spektrum des Nitro-benzols.

In ähnlicher Weise erklärt sich die Verschiebung der Absorption der Nitro-phenole mit Wechsel des Lösungsmittels. Während beim Hexan mit seiner kleinen Dielektrizitätskonstante, die eine Dissoziation des phenolischen H nicht zuläßt, das Spektrum der Nitro-phenole sich schon dem des Nitro-benzols nähert, werden die Lösungen der Nitro-phenole immer tieferfarbig, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist.

Von besonderem Interesse ist nun die Bildung offener Molekülverbindungen aus Phenolen und aromatischen Aminen und deren Beeinflussung durch die Einführung einer Nitrogruppe. Darüber berichtet P. Pfeiffer⁴⁾, daß die Additionsfähigkeit völlig verschwindet, wenn in Anilin eine Nitrogruppe eingeführt wird; andererseits sollte man erwarten, daß bei den Phenolen die Einführung einer Nitrogruppe die Anlagerungstendenz erhöhe. Aber gerade beim sauersten der drei Nitro-phenole, beim *o*-Nitro-phenol, besteht keine Additionsfähigkeit weder gegenüber Anilin, noch den drei Phenylendiaminen oder dem α - und β -Naphthylamin, während *m*- und *p*-Nitro-phenol Molekülverbindungen geben.

Dieses Verhalten ist vom Standpunkte der inneren Molekülverbindungen ohne weiteres verständlich. In den Nitranilinen ist die NH_2 -Gruppe durch die NO_2 -Gruppe bereits so fest gebunden, daß sie zur Bildung weiterer Molekül-

⁴⁾ P. Pfeiffer, Organ. Molekülverbb., 2. Aufl. [1927], S. 332.

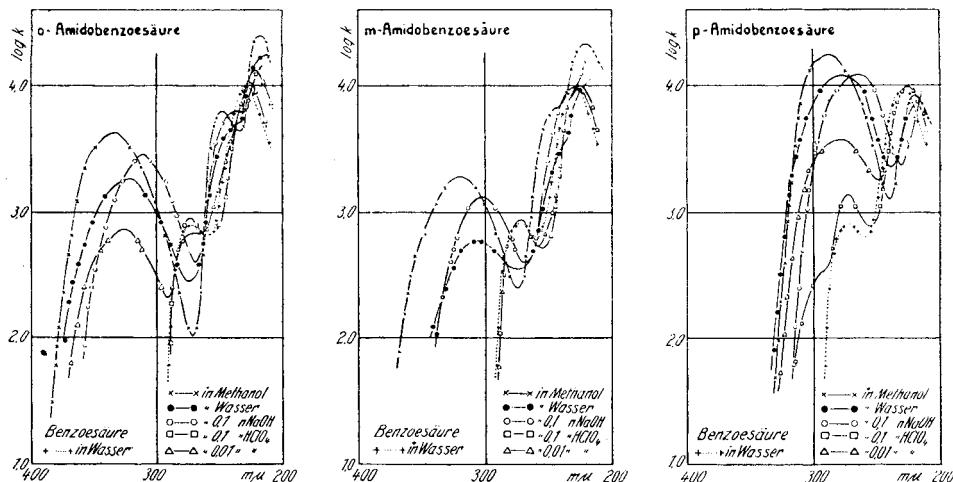


Fig. 4.

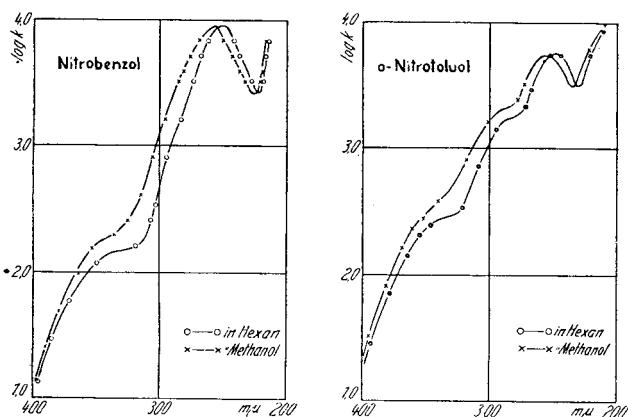


Fig. 5.

verbindungen nicht mehr befähigt ist. Bei den Nitro-phenolen ist der Sauerstoff als Träger der Additionsfähigkeit bereits stark in Anspruch genommen, und zwar am stärksten bei der *o*-Verbindung, also bleibt gerade hier die Molekülverbindung aus. Wichtig wäre festzustellen, wie groß die Festigkeit der entsprechenden offenen Molekülverbindungen mit *m*- und *p*-Nitro-phenol ist; diese Prüfung steht noch aus.

Einen NO_2 -freien Typus innerer Molekülverbindungen haben wir in den drei Aminobenzoicäuren vorliegen, wie die Betrachtung ihrer Absorptionspektren zeigt (Fig. 4). Auch hier haben alle drei Isomeren die Bänder der inneren Molekülverbindungen, auch hier lässt sich die NH_2 -

Gruppe durch Überchlorsäure völlig ausschalten und so das Spektrum der Benzoësäure erhalten, auch hier ist die geringste Festigkeit bei der *m*-Verbindung. Entsprechend der geringeren Additionsfähigkeit der Carboxylgruppe im Vergleich zur Nitrogruppe ist bei den Amino-benzoësäuren die zur Ausschaltung der Aminogruppe erforderliche Säure-Konzentration viel geringer als bei den Nitranilinen.

Tritt die Bildung innerer Molekülverbindungen infolge zu geringer Additionsfähigkeit der betreffenden Radikale nicht ein, so finden wir auch keine darauf bezüglichen Absorptionsbänder. So haben die drei Nitrotoluole keine vom Nitro-benzol wesentlich abweichenden Absorptionspektren (Fig. 5), ebenso zeigen die Spektren des *p*-Chlor-anilins und der drei Toluidine weitgehende Übereinstimmung mit dem des Anilins (Fig. 6).

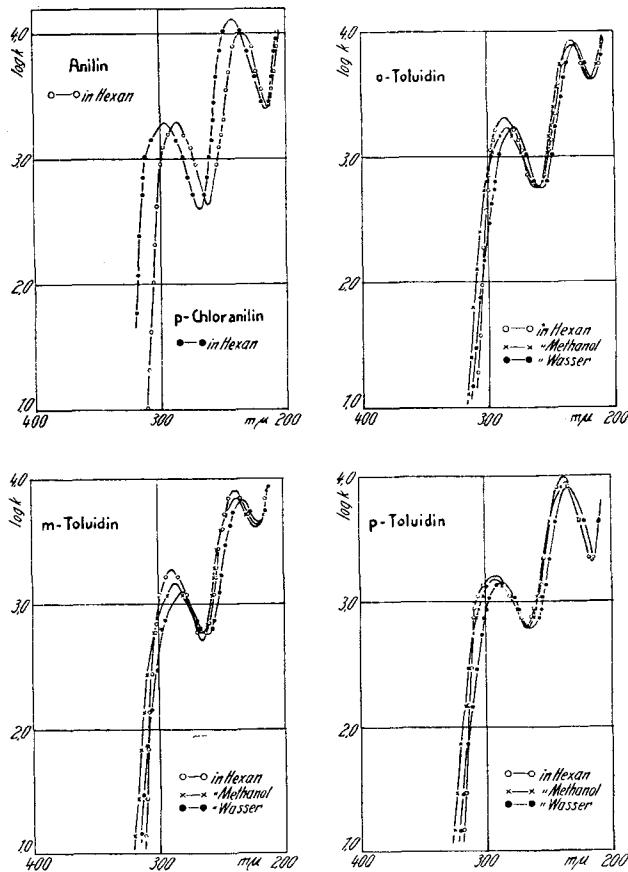


Fig. 6.

Wir haben weiter bei einer Reihe anderer Verbindungen cyclischer und acyclischer Natur die optischen Merkmale der inneren Molekülverbindungen gefunden, doch sind in diesen Fällen die Verhältnisse noch zu unübersichtlich und bedürfen noch weiterer Klärung.