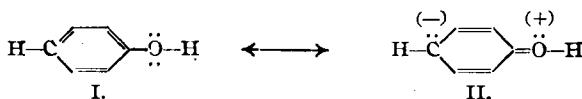


## 57. Gustav Kortüm: Über die Mesomerie nitrogruppenhaltiger Anionen.

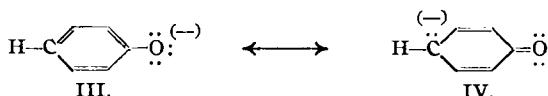
[Aus d. Physik.-chem. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 23. Januar 1941.)

Die Einführung von Substituenten in den Benzolkern hat nach übereinstimmenden Messungen verschiedener Autoren stets eine Verschiebung der längstwelligen Benzolbande in Richtung langerer Wellen, d. h. eine Verringerung der Elektronen-Anregungsenergie zur Folge. Während dies früher gewöhnlich auf einen je nach der Polarität des Substituenten verschiedenen stark induzierenden Effekt zurückgeführt wurde, beruht nach den heutigen Anschauungen diese „auxochrome“ Wirkung eines Substituenten in erster Linie auf seiner Beteiligung an der Mesomerie des *p*-Elektronen-Systems des ungesättigten Benzolkerns, die immer dann möglich ist, wenn der Substituent entweder selbst aufrichtbare Doppelbindungen oder freie Elektronenpaare besitzt, die sich in *p*-Zuständen befinden oder angenähert als *p*-Elektronen behandelt werden können. Tatsächlich läßt sich zeigen<sup>1)</sup>, daß für die Substituentenwirkung auf die Lichtabsorption Induktionseffekte praktisch völlig außer Betracht bleiben können, und daß der genannte elektromere Effekt allein zur Deutung der beobachteten Bandenverschiebungen ausreicht.

Die auch quantenmechanisch begründbare Regel, daß die Anregungsenergie eines Moleküls mit zunehmender Zahl der möglichen elektromeren Grenzstrukturen und damit mit der Ausdehnung des gemeinsamen *p*-Elektronen-Systems abnimmt, läßt erwarten, daß zur Ionisation befähigte ungesättigte Säuren bei der Abgabe eines Protons ihr Absorptionsgebiet nach längeren Wellen verschieben. Dabei ist also diese Erniedrigung der Anregungsenergie nicht eine Folge der entstehenden Ladung, sondern ist der Ausdehnung des *p*-Elektronen-Systems durch das zurückbleibende freie Elektronenpaar und der dadurch ermöglichten Beteiligung weiterer Grenzstrukturen an den stationären Zuständen des Ions zuzuschreiben. Während z. B. in dem mesomeren System des Phenols



die polare Struktur II energetisch so ungünstig ist, daß sie nur wenig zu den stationären Zuständen des Moleküls beiträgt, wird ihr Beteiligungsgrad durch die Ionisation erhöht

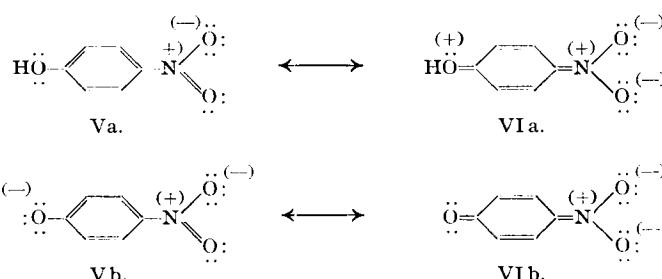


wodurch die Absorption nach längeren Wellen rückt. Man kann daher umgekehrt den Beteiligungsgrad neuer elektromerer Grenzstrukturen an den stationären Zuständen eines Moleküls danach abschätzen, wie stark die Ab-

<sup>1)</sup> Z. B. an den Spektren von Benzol, Phenol, Anilin und Anilinium-Ion; vergl. G. Kortüm, Ztschr. physik. Chem. [B] 42, 39 [1939].

sorption durch die Einführung bestimmter Substituenten oder durch die Ionisation verändert wird<sup>2)</sup>. Mit Hilfe der Absorptionsspektren lässt sich deshalb in vielen Fällen jedenfalls qualitativ etwas über den mengenmäßigen Anteil der einzelnen Grenzstrukturen an der Mesomerie aussagen, was für das reaktive Verhalten solcher Moleküle von Bedeutung ist, um so mehr, als die sonst zur Abschätzung dieser Beiträge herangezogenen Meßgrößen, wie Dipolmomente oder Atom-Abstände, wesentlich schwieriger zugänglich sind.

Die Anwendung dieser Überlegungen auf die Spektren der Nitrophenole lässt erwarten, daß hier eine sehr beträchtliche Erniedrigung der Anregungsenergie bei der Ionisation eintritt, da im Fall der Ionen die beiden elektromeren Grenzstrukturen an den stationären Zuständen in ähnlichem Maße beteiligt sein werden, weil hier zwei O-Atome hoher Elektronen-Affinität als Träger der negativen Ladung in Betracht kommen. Im Falle des *p*-Nitrophenols bzw. seines Ions sind z. B. folgende Grenzstrukturen möglich:



Die Struktur VIb ist gegenüber VIa energetisch begünstigt und wird deshalb an den stationären Zuständen des Ions stärker beteiligt als die Struktur VIa an den stationären Zuständen des undissozierten Moleküls. Entsprechendes gilt naturgemäß für das *o*-Nitrophenol. Wie die Abbildd. 1 und 2 zeigen, wird tatsächlich die längstwellige Bande der Nitrophenole bei

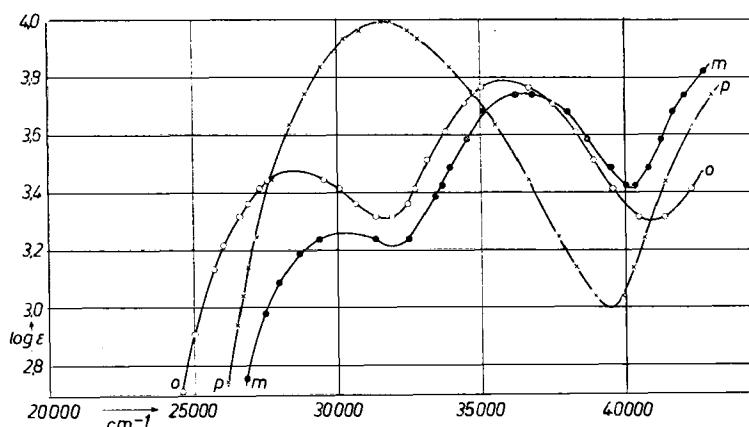
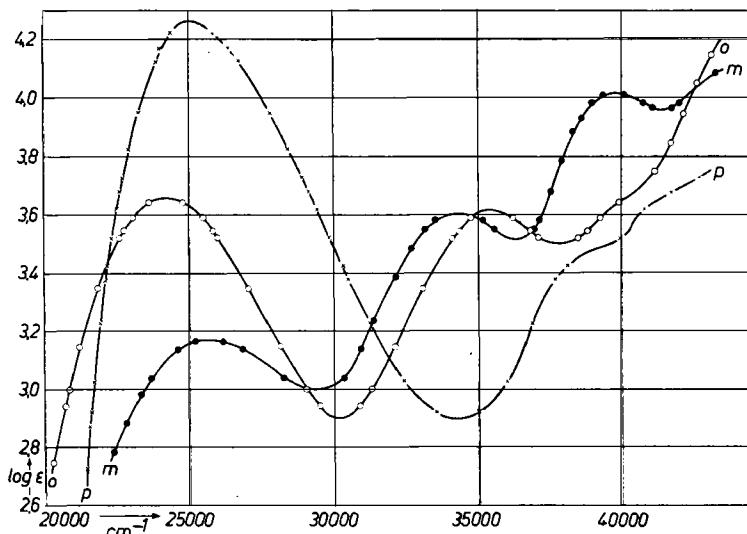


Abbildung 1. Absorptionsspektrum von *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenol in  $10^{-2}\text{-}n\text{. HCl}$ .

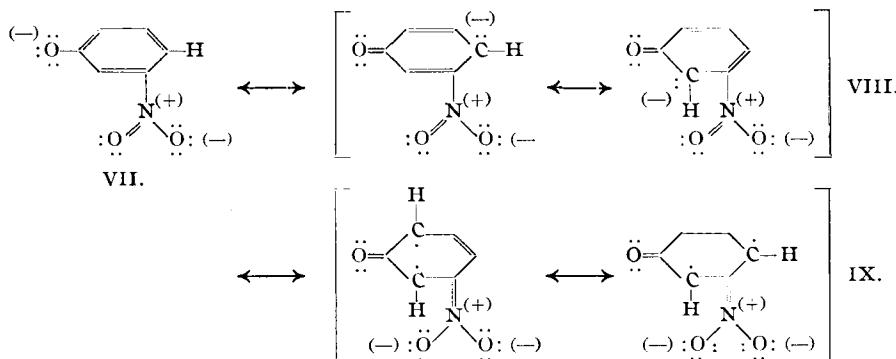
<sup>2)</sup> Vergl. G. Kortüm, Ztschr. Elektrochem. **47**, 55 [1941].

der Ionisation um etwa  $4000 \text{ cm}^{-1}$  gegen Rot verschoben. Dies tritt aber nicht nur bei der *o*- und *p*-Verbindung, sondern auch beim *m*-Nitrophenol ein, und zwar ist sowohl die Lage der längstwelligsten Bande als auch ihre Verschiebung bei der Ionisation bei allen drei Isomeren nahezu die gleiche<sup>3)</sup>, lediglich die



Abbild. 2. Absorptionsspektrum von *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenolat-Ion in  $5 \cdot 10^{-3}$ -n. NaOH.

Intensitäten zeigen größere Unterschiede. Daraus ist zu schließen, daß die Ladungsverteilung des *p*-Elektronen-Systems in allen drei Fällen wenigstens ähnlich sein muß. Eine formelmäßige Darstellung der elektromeren Grenzstrukturen ist aber im Falle der *m*-Verbindung nur unter Verwendung entkoppelter Bindungen möglich, wie sie etwa in den Benzolformeln von Ladenburg verwendet worden sind:

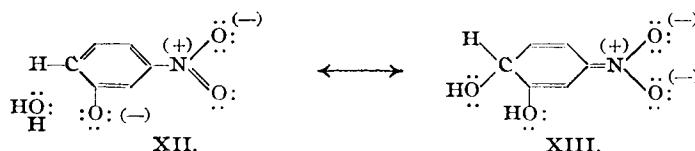


<sup>3)</sup> Wie sich im einzelnen zeigen läßt (vergl. G. Kortüm, Ztschr. physik. Chem. [B] 42, 39 [1939]), ist die breite Bande des undissozierten *p*-Nitrophenols durch Verschmelzung mehrerer Banden entstanden, die längstwelligste Bande dürfte etwa bei  $29000 \text{ cm}^{-1}$  liegen.

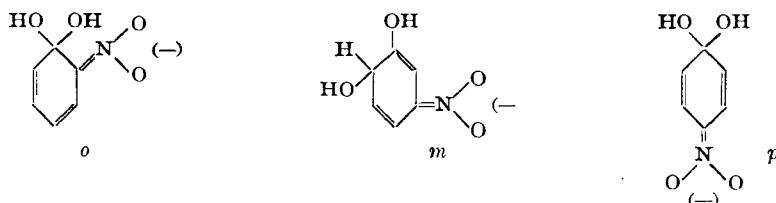
In neuerer Zeit sind auch Davis und Richmond<sup>4)</sup> auf Grund der ähnlichen Temperatur-Abhängigkeit der Farbe von Nitrophenolat-Lösungen zu der Auffassung gekommen, daß die drei isomeren Ionen eine analoge „Resonanzstruktur“ besitzen müssen. Man kann zu einer solchen gelangen, wenn man, worauf schon Eistert<sup>5)</sup> früher hingewisen hat, eine Beteiligung des Lösungsmittels bei der Ionisation annimmt. Ein elektromerer Effekt der Nitrogruppe, d. h. eine Wechselwirkung mit dem *p*-Elektronen-System des Kerns ist nur dann möglich, wenn ihr ein freies Elektronenpaar zur Verfügung steht, wie es im mesomeren System des Nitrobenzols zum Ausdruck kommt:



Ein solches mesomeres System liegt natürlich auch beim *m*-Nitrophenol bzw. seinem Ion vor, es genügt aber offenbar nicht, wie der Vergleich mit den Spektren der Nitrobenzole zeigt, die Lage der Absorptionsbande und ihre starke Rotverschiebung bei der Ionisation des Moleküls verständlich zu machen. Nimmt man jedoch eine Anlagerung des Lösungsmittels bei der Ionisation an, so gelangt man zu folgenden Grenzstrukturen:



wobei bei genügendem OH'-Überschluß natürlich auch die phenolische Hydroxylgruppe ionisiert bleiben kann, so daß die chinolartige Struktur XIII lediglich durch die Anlagerung eines OH'-Ions entstanden gedacht sein kann. Die Formel XIII stellt nach Eistert<sup>6)</sup> nicht einen stationären Zustand des Ions, sondern einen Grenzfall der Wechselwirkung zwischen Ion und Lösungsmittel dar: letztere kann deshalb auch etwa als Deformation des Nitrophenolat-Ions durch das angelagerte OH'-Ion bezeichnet werden. Eine entsprechende Anlagerung von Wasser an die Ionen des *o*- und *p*-Nitrophenols führt zu den drei bezüglich der *p*-Elektronen-Verteilung völlig analogen chinolartigen Grenzstrukturen



<sup>4)</sup> T. L. Davis u. J. L. Richmond, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 756 [1940].

<sup>5)</sup> Nach freundlicher privater Mitteil.; vergl. G. Kortüm, I. c. S. 61.

<sup>6)</sup> Mesomerie und Tautomerie (Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Heft 40, 1938, S. 160).

deren Resonanz mit den entsprechenden normalen (benzoiden) Strukturen die gleichartige Absorption der drei isomeren Ionen verständlich machen würde.

Gegen diese Auffassung lassen sich jedoch, worauf früher schon hingewiesen wurde, verschiedene Einwände machen. Einmal sollte man erwarten, daß auch die Grenzstruktur XI des Nitrobenzols selbst oder, wenn schon die induzierende Wirkung eines o-ständigen Substituenten notwendig ist, jedenfalls die entsprechende Grenzstruktur des *m*-Dinitrobenzols einen derartigen Deformationskomplex in alkalischer Lösung zu bilden imstande sei, was sich ebenfalls in einer Rotverschiebung der Absorption auswirken müßte. Tatsächlich zeigt jedoch das *m*-Dinitrobenzol auch in *n*-NaOH praktisch dasselbe Spektrum wie in reinem Wasser. Wenn ferner die Rotverschiebung der längstwelligen Bande bei der Ionisation durch die Mitwirkung des Lösungsmittels bedingt wäre, so bliebe es unverständlich, daß z. B. das (rote) Rb-Salz des *m*-Nitrophenols ohne Krystallwasser kry stallisiert und daß auch die übrigen Alkalosalze sich entwässern lassen, ohne daß die Farbe verschwindet; diese vertieft sich vielmehr bei der Entwässerung noch gegen Rot<sup>7)</sup>. Aus diesen Beobachtungen ist also zu schließen, daß die bei der Ionisierung der drei isomeren Nitrophenole gefundene gleichartige Erniedrigung der Anregungsenergie auch ohne Anlagerung des Lösungsmittels und eine dadurch bewirkte Deformation der Ionen stattfindet.

Da nun subjektive Beobachtungen über die Farbe fester Salze naturgemäß nicht beweiskräftig sind, haben wir die Spektren der drei isomeren

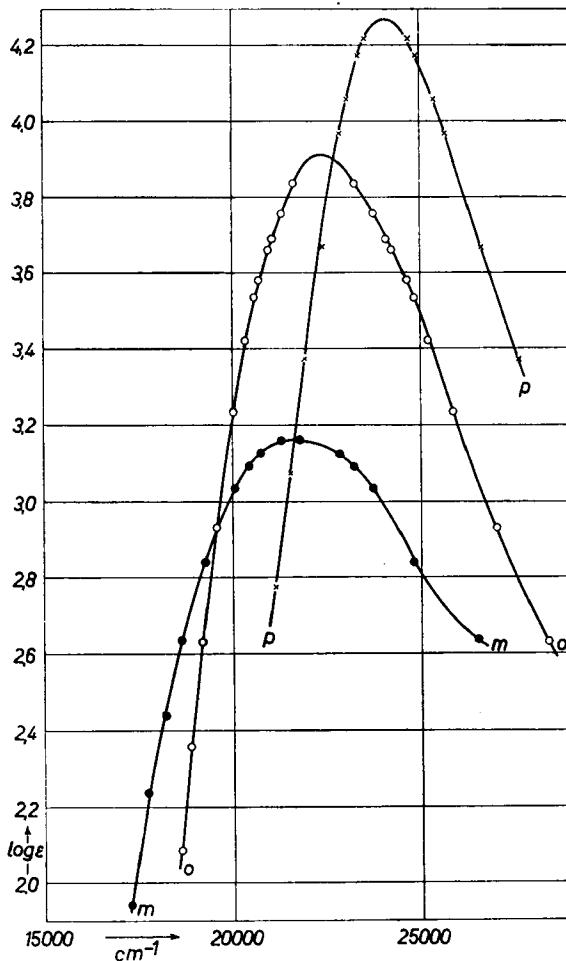


Abbildung 3. Absorptionsspektren von o-, m-, p-Nitrophenolat-Ion in Dioxan.

<sup>7)</sup> C. W. Frazer, Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 309 [1903].

Nitrophenolat-Ionen in trocknem Dioxan als Lösungsmittel aufgenommen. Zur Verwendung gelangten die Tetramethylammoniumsalze, die bei 100° und 10<sup>-2</sup> mm Druck über BaO sorgfältig entwässert waren, und frisch über Natrium destilliertes, nach K. Hess und H. Frahm<sup>8)</sup> gereinigtes Dioxan. Die Herstellung der Lösungen und ihre spektrographische Aufnahme<sup>9)</sup> geschahen unter völligem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Die gemessenen längstwelligsten Absorptionsbanden sind in Abbild. 3 wiedergegeben<sup>10)</sup>. Die Lage ihrer Maxima in cm<sup>-1</sup> ist die folgende:

	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
In Wasser ..	24 250	25 700	25 100
In Dioxan ..	22 300	21 600	24 100

In beiden Lösungsmitteln ist die Anregungsenergie bei allen drei Isomeren durchaus von gleicher Größenordnung, und es ergibt sich sogar das überraschende Resultat, daß in Dioxan die Rotverschiebung bei der *m*-Verbindung am stärksten ist, was auch bereits in der Farbe der festen Salze zum Ausdruck kommt<sup>11)</sup>. Da eine Anlagerung des Lösungsmittels in der durch die Grenzformel XIII gekennzeichneten Weise beim Dioxan offenbar nicht möglich ist, bleibt für die Beschreibung der Mesomerie bei den *m*-Nitrophenolaten zunächst keine andere Möglichkeit, als sie in den Grenzformeln VII bis IX angegeben ist, obwohl alle Beobachtungen für eine weitgehend analoge Ladungsverteilung der *p*-Elektronen bei den drei Isomeren sprechen. Die Grenze des formelmäßigen Darstellungsvermögens elektromerer Strukturen ist hier offenbar erreicht.

Im Gegensatz zu dem Verhalten der Nitrophenole scheint das *symm.*-Trinitrobenzol bei der Bildung seiner (roten) Anionen auf die Mitwirkung des Lösungsmittels angewiesen zu sein. Die elektrolytische Dissoziationsfähigkeit des Trinitrobenzols in alkalischer Lösung wurde schon von V. Meyer<sup>12)</sup> auf die aczidifizierende Wirkung der Nitrogruppen infolge induktiver Effekte zurückgeführt, wodurch die H-Atome des Benzolkerns stark gelockert werden. Allerdings ist das *symm.*-Trinitrobenzol immer noch eine sehr schwache Säure, seine Dissoziationskonstante wurde auf Grund optischer Messungen zu etwa  $6.7 \times 10^{-14}$  bestimmt<sup>13)</sup>; die Salze sind infolgedessen in wässriger Lösung stark hydrolysiert. Aus der Hydrolysenkonstante, der Konzentration und dem pH der Lösung läßt sich das Konzentrationsverhältnis von Ion und undissoziierter Säure leicht ermitteln. Ist außerdem die Absorptionskurve des undissozierten Moleküls durch Messung in saurer Lösung bekannt, so kann man die Absorp-

<sup>8)</sup> B. 71, 2627 [1938].

<sup>9)</sup> Zum Verfahren vergl. H. v. Halban, G. Kortüm u. B. Szigeti, Ztschr. Elektrochem. 42, 628 [1936].

<sup>10)</sup> Die Intensität der Banden ist teils wegen der Schwerlöslichkeit der Salze, teils wegen der notwendigen geringen Einwaagen nicht so sicher wie bei den Messungen in Wasser.

<sup>11)</sup> Das Salz der *m*-Verb. ist dunkelrot, das der *o*-Verb. hellrot, das der *p*-Verb. gelb.

<sup>12)</sup> B. 27, 3153 [1894].

<sup>13)</sup> J. Eisenbrand u. H. v. Halban, Ztschr. physik. Chem. [A] 146, 111 [1930].

tionskurve des Ions aus den Messungen berechnen. Sie ist in Abbild. 4 nebst der des undissoziierten *symm.*-Trinitrobenzols wiedergegeben<sup>14)</sup>.

Man sieht, daß auch hier eine starke Rotverschiebung der längstwelligen Bande um etwa  $7000 \text{ cm}^{-1}$  und außerdem eine Intensitätssteigerung um etwa den Faktor 100 eintritt. Nimmt man bei der Ionisation die primäre Abspaltung

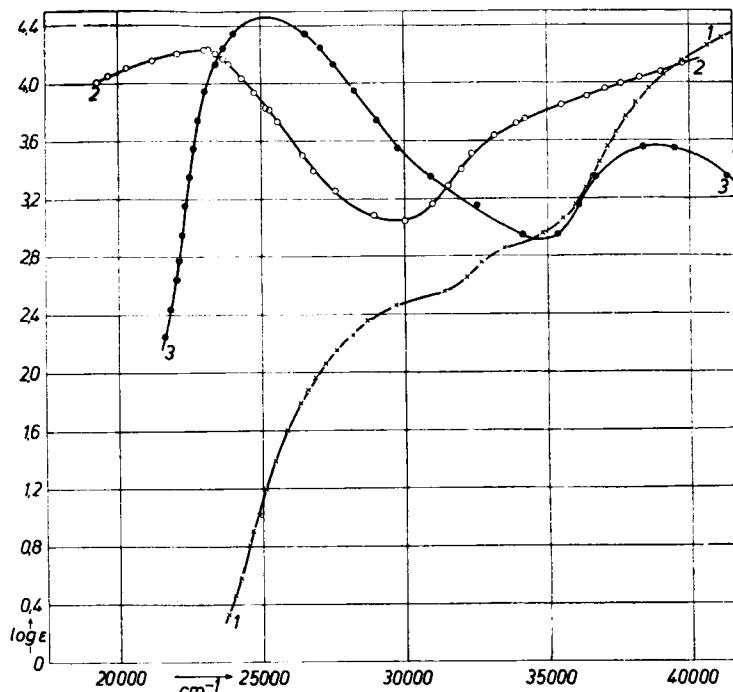
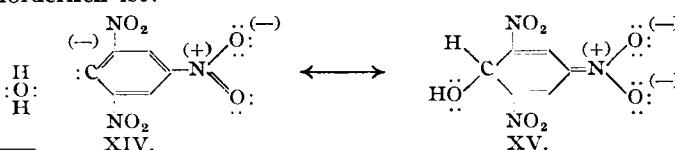


Abbildung 4. Absorptionsspektren von  
 1. *symm.* Trinitrobenzol in  $10^{-3}\text{-n. HCl}$ ,  
 2. *symm.* Trinitrobenzol-Anion in  $10^{-1}\text{-n. NaOH}$  (korrig.),  
 3. *p*-Nitrosophenolat-Ion in  $10^{-2}\text{-n. NaOH}$ .

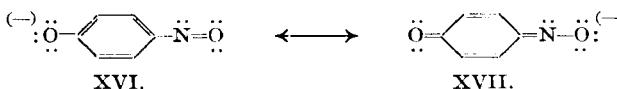
eines Protons aus dem Benzolkern an, so erhält man am C-Atom ein freies Elektronenpaar, das sich an der Mesomerie des Ions beteiligen kann, wobei gleichzeitig eine Mitwirkung des Lösungsmittels in der oben diskutierten Form erforderlich ist:



<sup>14)</sup> Die Konzentration betrug  $1.33 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ ;  $K_{\text{Hydrol}}$  ergibt sich aus der Dissoziationskonstanten zu 1/6.7; die Konzentration an freien  $\text{OH}^-$ -Ionen betrug 0.108; daraus errechnet sich für die Konzentration an undissoziiertem Säure  $7.7 \times 10^{-6}$ , an Anionen  $5.6 \times 10^{-6}$ . Es waren also nicht, wie früher irrtümlich angegeben (vergl. G. Kortüm, Ztschr. physik. Chem. [B] **42**, 39 [1939]), nur 2 %, sondern 58 % des Salzes hydrolisiert. Dementsprechend mußte die früher angegebene Absorptionskurve des Anions korrigiert werden.

Es braucht also nicht einmal eine primäre Abspaltung des Protons aus dem Benzolkern einzutreten, sondern es genügt auch hier eine Anlagerung eines OH<sup>-</sup>-Ions zu einem „Deformationskomplex“, der wieder nicht als stationärer Zustand, sondern als elektromere Grenzformel aufzufassen ist. Die Berechtigung dieser Hypothese scheint sich in diesem Fall daraus zu ergeben, daß *symm.*-Trinitrobenzol in Dioxan gelöst unter Einwirkung trocknen Ammoniaks keine Farbeffekte zeigt, daß diese aber sofort bei Wasserzusatz auftreten. Die Salzbildung allein genügt hier also offenbar nicht, um das Spektrum in den sichtbaren Spektralbereich zu verschieben.

Die starke Intensitätserhöhung der Absorption erklärt sich in diesem Fall daraus, daß mit dem Übergang vom Grund- zum Anregungszustand eine Ladungs-Verschiebung verbunden ist, weil sich die beiden stationären Zustände in verschiedener Weise aus den Grenzstrukturen XIV und XV zusammensetzen, die ihrerseits die Ladung an verschiedenen Atomen tragen. Beim undissozierten Molekül dagegen existiert kein so großes Übergangsmoment, da, wie oben erwähnt, in dem analogen mesomeren System des Nitrobenzols die Grenzstruktur XI nur in geringem Maß an den stationären Zuständen des Moleküls beteiligt sein dürfte, und eine starke Ladungs-Verschiebung bei der Anregung nicht auftreten kann<sup>15)</sup>. Zum Vergleich ist in Abbild. 4 noch das Spektrum des *p*-Nitrosophenolat-Ions wiedergegeben, an dessen mesomerem System die beiden Grenzformeln



ebenfalls in ähnlichem Maße beteiligt sind, wie aus dem Vergleich seines Spektrums mit denen des *p*-Nitrosoanisols einerseits und des Chinonmonoxim-methylesters andererseits hervorgeht<sup>16)</sup>. Auch hier tritt mit der Ionisierung ein starkes Übergangsmoment auf, das dadurch bedingt ist, daß zwei O-Atome als gleichberechtigte Träger der negativen Ladung vorhanden sind.

### 58. Adolf Müller und Lothar Kindlmann\*): Vielgliedrige cyclische Verbindungen, XI. Mitteil.\*\*): Über das Cyclo-di-oktamethylen-diimin (1.10-Diaza-cyclooctadecan).

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 24. Januar 1941.)

Für Untersuchungen in der Reihe der vielgliedrigen Ringhomologen des Piperazins (I) war die Ausarbeitung eines Verfahrens erforderlich, welches diese Verbindungen ohne erhebliche Schwierigkeit in größerer Menge darzustellen gestattet. Bisher liegen nur die folgenden wenigen Arbeiten über Ringhomologe des Piperazins vor.



<sup>15)</sup> Vergl. dazu Th. Förster, Ztschr. Elektrochem. **45**, 548 [1939].

<sup>16)</sup> Vergl. L. C. Anderson u. M. B. Geiger, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3064 [1932].

\* ) Auszug aus L. Kindlmann, Dissertat. Wien 1941.

\*\*) X. Mitteil.: B. **71**, 692 [1938].