

## 127. Otto Schmidt: Verschiebungen in den Absorptionsspektren einkerniger Aromaten.

(Eingegangen aus Ziegelhausen b. Heidelberg am 8. März 1941.)

Verschiebungen in den Absorptionsspektren einkerniger Aromaten sind schon häufig beobachtet worden. Sie erfolgen meist nach der langwelligen Seite hin und treten z. B. auf beim Übergang vom Dampf- in den flüssigen Zustand, bei Anwendung von indifferenten Lösungsmitteln, bei der Substitution des Benzols durch Kohlenwasserstoffreste und andere Gruppen oder Atome, in besonderem Maße aber, wie im folgenden gezeigt wird, bei Einwirkung elektronenaffiner Agenzien wie  $\text{SnCl}_4$ , fl.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , Öl,  $\text{SO}_3\text{HCl}$  auf. Hierbei sind die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß jede chemische Reaktion ausgeschlossen ist. (Abschnitt III.) Unter diesen Umständen tritt bei den Benzolkohlenwasserstoffen, deren langwellige Bandenkante im nahen U. V. liegt, wie z. B. dem Hexamethylbenzol, Gelbfärbung auf.

Die nach der langwelligen Seite erfolgenden Verschiebungen nennen wir kurz Rotverschiebungen, die nach der kurzwelligen Seite erfolgenden Blauverschiebungen; letztere sind wesentlich seltener, wenn wir, wie dies im folgenden geschieht, von Benzol als Bezugssubstanz ausgehen. Würden wir aber z. B. die Absorptionsspektren der Hexaalkylbenzole als Vergleichsspektren wählen, so würden die Spektren der niedriger alkylierten Benzole ihnen gegenüber eine Blauverschiebung aufweisen.

Es ist bisher noch nicht gelungen, die genannten, scheinbar so heterogenen Erscheinungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen. Wir wollen zeigen, daß dies mit Hilfe des Kastenmodells in einfacher Weise möglich ist und daß sich hierbei eine Fülle neuer Gesichtspunkte ergeben. Die vorliegende Arbeit bringt also neues experimentelles und theoretisches Material zu der vor kurzem in den „Berichten“ erschienenen zusammenfassenden Abhandlung: Das Kastenmodell in Theorie und Praxis der aromatischen Verbindungen<sup>1)</sup>.

Wir beschränken uns hierbei im folgenden mit Absicht auf die einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe, da hier besonders einfache Verhältnisse vorliegen; wir ermitteln zunächst rein theoretisch die Verschiebungsmöglichkeiten auf Grund des Kastenmodells und zeigen dann, daß sich mit diesen die beobachteten Verschiebungen in qualitativer und quantitativer Weise richtig beschreiben lassen. Da die Grundlage der Theorie in der oben genannten Veröffentlichung und in meinen dort zitierten Arbeiten eingehend erörtert ist, beschränken wir uns hier auf das zum Verständnis des Folgenden unbedingt erforderliche.

### I. Die Verschiebungen im Absorptionsspektrum einkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe nach dem Kastenmodell.

Die These der „Freiheit“ der B-Elektronen, die in den Zylinderkasten des Benzols „eingesperrt“ sind, führt mit Hilfe der nach Sommerfeld vereinfachten Schrödinger-Gleichung zu der folgenden Energiegleichung der B-Elektronen<sup>2)</sup>

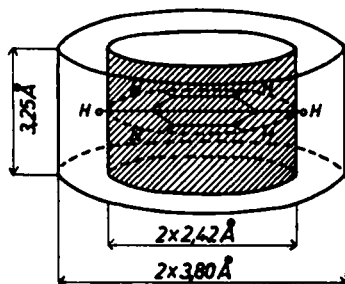
$$W = W_p + W_z = \frac{h^2}{8m} \left[ \left( \frac{n_{lp}}{\pi r_0} \right)^2 + \left( \frac{q}{c} \right)^2 \right], \quad (1)$$

<sup>1)</sup> O. Schmidt, B. **73** [A], 97 [1940].

<sup>2)</sup> O. Schmidt, Ztschr. physik. Chem. [B] **39**, 73 [1938].

wo  $W_p$  die Energie ist, die zur radialen,  $W_s$  die zur axialen Wellenfunktion gehört,  $n_p$  die pte Nullstelle der  $l$ . Besselfunktion ist, die den Tabellen entnommen wird<sup>3)</sup>;  $r_0$  ist der Zylinderradius,  $c$  die Zylinderhöhe,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $m$  die Elektronenmasse und  $l, p, q$  sind Quantenzahlen, von denen  $l$  von 0 an,  $p$  und  $q$  von 1 an die Reihen der ganzen Zahlen durchlaufen. Unter Benützung des Virialsatzes, des Ionisationspotentials des Benzols mit 9.19 eV<sup>4)</sup> und des mittleren Anregungspotentials des Benzols mit 4.84 eV<sup>5)</sup> erhält man als Kastenabmessungen:  $r_0 = 2.42 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.25 \text{ \AA}$  für unendlich hohe und steile Potentialwände.

Die Abbild. 1 zeigt das Zylindermodell des Benzolmoleküls. Der schraffierte Teil ist hierbei der eigentliche Kasten, in dem die B-Elektronen „eingesperrt“ sind; er hat die obigen Abmessungen. Der nicht schraffierte Mantel<sup>6)</sup> wird



Abbild. 1. Zylinderkasten des Benzols.

im Verband (z. B. im Krystall) im wesentlichen durch Haufen von A-Elektronen gebildet, die einen Potentialwall darstellen; er liefert zusammen mit den Bildkräften die „künstlichen Grenzbedingungen der Wellenmechanik“ im Sinne der Sommerfeldschen Terminologie<sup>7)</sup>, durch die die B-Elektronen „eingesperrt“ sind. Die Begrenzung in axialer Richtung ist durch den Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms gegeben (s. u.). Im Grundzustand werden die „freien“ B-Elektronen bevorzugt in der Nähe der Ebene festgehalten, die durch die sechs einfach positiv geladenen Kohlenstoffrümpfe gebildet wird; sie entfernen sich von dieser Ebene nicht weiter, als dem Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms mit  $1.63 \text{ \AA}$ <sup>8)</sup> entspricht. Daher ist die Höhe  $c$  bei diesem Modell mit  $3.25 \text{ \AA}$  gleich dem doppelten Wirkungsradius. Erst bei der Anregung erfolgt Hebung des B-Elektrons in Richtung der Zylinderachse, also in Abbild. 1 nach der oberen bzw. unteren Begrenzungsfläche. Aus dem Postulat der „Freiheit“ der B-Elektronen folgt die metallische Natur der aromatischen Bindung, die im Endglied der Reihe

<sup>3)</sup> E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln [1938], S. 168. Wir geben die wichtigsten Werte:

$l =$	0	1	2	3
$p = 1$	2.405	3.832	5.135	6.379
2	5.520	7.016	8.417	9.760
3	8.654	10.173	11.620	13.017

<sup>4)</sup> W. C. Price u. R. W. Wood, Journ. chem. Physics **3**, 439 [1935].

<sup>5)</sup> O. Schmidt, Ztschr. physik. Chem. [B] **47**, 20 [1940]; der Mittelwert  $\lambda = 2550 \text{ \AA}$  entspricht 4.84 eV.

<sup>6)</sup> Der Mantelradius von  $3.8 \text{ \AA}$  ist Fußnote 1, S. 106, errechnet.

<sup>7)</sup> A. Sommerfeld u. H. Welker, Ann. Physik. [5] **32**, 56 [1938]; A. Sommerfeld u. H. Hartmann, ebenda [5] **37**, 333 [1940].

<sup>8)</sup> M. Magat, Ztschr. physik. Chem. [B] **16**, 1 [1932]. Der Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms ist beim Graphit identisch mit der halben Höhe der Schichten, die durch van der Waalsche Kräfte zusammengehalten werden. Für Aromaten im Verband, z. B. im kristallisierten Zustand, wird diese halbe Schichthöhe ebenfalls gleich  $1.63 \text{ \AA}$  angesetzt.

der Aromaten, dem Graphit, auf das deutlichste hervortritt<sup>9)</sup>. Dieser ist ein einwertiges Metall<sup>1)</sup>, seine B-Elektronen sind zu annähernd 100% „frei“<sup>10)</sup>.

In der Gleichung (1) sind nun 2 Variable vorhanden: der Radius  $r_0$  und die Zylinderhöhe  $c$ . Von den Veränderungen von  $r_0$  haben wir bereits die Verkleinerungen untersucht<sup>1)</sup>, die zu einer Rotverschiebung führen. Zum besseren Verständnis wiederholen wir kurz die bisherigen Ergebnisse:

Die Absorptionsbanden des Benzols im nahen U. V. bestehen, wie in Abschnitt II ausgeführt wird, bei tieferen Temperaturen fast ausschließlich aus Übergängen von B-Elektronen von dem 4-fach aufgespaltenen Energieniveau  $W_{111}$  zu dem 2-fach aufgespaltenen Energieniveau  $W_{012}$ , dem ersten Anregungsniveau. Es gilt also nach Bohr:

$$W_{012} - W_{111} = h\nu, \quad (2)$$

wo  $\nu$  der Mittelwert der Schwingungszahlen der 8 Übergangsmöglichkeiten ist. Die Tafel 1 zeigt die Rotverschiebung bei Verkleinerung von  $r_0$ : die Differenz  $W_{012} - W_{111}$  nimmt mit kleiner werdendem Radius ab, also wird  $\nu$  kleiner und  $\lambda$  größer; wir erhalten daher langwellige, d. i. Rotverschiebung. Umgekehrt tritt bei Vergrößerung von  $r_0$  Blauverschiebung ein. Die Berechnungen der Tafel 1 gelten für konstante Zylinderhöhe  $c = 3.25 \text{ \AA}$ ; Energiewerte in eV (1 eV = 23 kcal).

Tafel 1.

$r_0$	$W_{111}$	$W_{012}$	$W_{012} - W_{111}$
2.42	13.03	17.87	4.84
2.38	13.34	17.99	4.65
2.34	13.67	18.12	4.45
2.30	14.03	18.26	4.23
2.26	14.40	18.41	4.01
2.22	14.80	18.57	3.77

Mit Verkleinerung des Kastenradius nimmt also die Anregungsenergie  $W_{012} - W_{111}$  ab, mit Vergrößerung zu. Eine solche Verkleinerung tritt, wie bereits ausgeführt, bei der Substitution der Wasserstoffatome des Benzols durch z. B. Kohlenwasserstoffreste ein, da deren Wirkungsradius größer ist als der des Wasserstoffatoms; daher wird der Zylinderkasten des Benzols bei der Substitution in radialer Richtung „eingebeult“, was im Mittel eine Verkleinerung von  $r_0$  bedeutet. Wie gezeigt wurde<sup>1)</sup>, verschiebt sich hierbei die langwellige Bandenkante des Absorptionsspektrums des Benzols um so mehr nach Rot, je größer die Zahl und Raumerfüllung der Substituenten ist.

Wir wollen eine solche durch die inneren Verhältnisse des Moleküls bedingte Verschiebung eine „innere Verschiebung“ nennen; die hier vorliegende „innere Rotverschiebung“ ist eine Folge der Kompression der B-Elektronen in radialer Richtung durch Verkleinerung des Zylinderradius  $r_0$ .

Verschiebungen, die durch äußere Verhältnisse bedingt sind, nennen wir „äußere Verschiebungen“.

<sup>9)</sup> A. Smekal, Physik regelmäÙ. Ber. 4, 17, 173 [1936]; B. Gudden, Ergebn. exakt. Naturwiss. 13, 224 [1932].

<sup>10)</sup> O. Schmidt, Physik. Ztschr. 42, 36 [1941].

Von den „äußeren Rotverschiebungen“ ist ein Teil ebenfalls auf Verkleinerung von  $r_0$  zurückzuführen. Hierhin gehört wohl vor allem die bemerkenswerte Erscheinung, daß im Spektrum des Benzoldampfes, wie V. Henri festgestellt hat<sup>11)</sup>, alle Banden im nahen U. V. nach Rot abgeschattiert sind. Dies mag folgenden Grund haben: E. Hückel hat darauf aufmerksam gemacht<sup>12)</sup>, daß nahe beieinander liegende Benzolkkerne die Tendenz haben, in eine gemeinsame Ebene zu rücken; dieser Effekt beruht auf quantenmechanischer Resonanz. Im Gegensatz zu Hückel nehmen wir an, daß dieser Effekt nicht groß ist und daher für die Deutung der Spaltungsvorgänge in der Hexaphenyläthanreihe nicht verantwortlich gemacht werden kann, die auf der Spaltungsregel beruhen<sup>13)</sup>. Dagegen wird er zur gegenseitigen Orientierung zweier nahe beieinander befindlicher Benzolmoleküle im Gasraum ausreichen. Diese werden also beim Zusammenstoß bevorzugt in Richtung der Molekülebenen, im Sinne des Modells also mit den Zylindermänteln zusammentreffen; die hierbei entstehende Einbeulung ist mit einer Verkleinerung des mittleren Zylinderradius wie im Falle der Substitution verknüpft, die hier eine schwache Rotverschiebung liefert, die sich durch Abschattierung nach langen Wellen geltend macht.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Übergang von dem gasförmigen in den flüssigen Zustand. Hierbei tritt Rotverschiebung ein, die im Mittel etwa 24 Å beträgt<sup>14)</sup>; sie beruht offenbar gleichfalls auf der komplanaren Orientierung benachbarter Benzolmoleküle und auf den starken van der Waalschen Kräften, die diese im flüssigen Zustand aufeinander ausüben.

Substitution und Zusammenstoß im Dampf- und Flüssigkeitsraum müssen also beim Benzol nach dem Modell Rotverschiebung liefern, wie es der Erfahrung entspricht.

Besonders groß ist die „äußere Rotverschiebung“ unter dem Einfluß eines elektronenaffinen Partners, wie im Abschnitt III gezeigt wird; sie beträgt z. B. bei der Kombination Hexäthylbenzol + Zinn-tetrachlorid 140 Å und übertrifft damit alle anderen Einflüsse der „inneren“ und „äußeren“ Rotverschiebung um ein Vielfaches. Hier handelt es sich aber nicht um eine Kompression in radialer Richtung; die Rotverschiebung wird vielmehr dadurch hervorgerufen, daß die Elektronenaffinität des Partners den Quantensprung  $111 \rightarrow 012$  erleichtert, also die Niveaudifferenz verkleinert. Die Anlagerung der elektronenaffinen Komponente erfolgt dementsprechend auch nicht, wie wir sehen werden, in radialer, sondern in axialer Richtung.

Die benützten Agenzien  $\text{SnCl}_4$ , fl.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , Oleum,  $\text{SO}_3\text{HCl}$  besitzen durchweg ein kontinuierliches Absorptionsspektrum mit einer Bandenkante im nahen U. V. Sie befinden sich dort im Zustande der Prä- bzw. Dissoziation<sup>15)</sup>. Da sie aus elektronenaffinen Atomen, den Halogenen, Sauerstoff, Schwefel, aufgebaut sind, so besitzen sie unter den Versuchsbedingungen Elektronenaffinität. In schwächerem Maße gilt dies auch für den Tetrachlorkohlenstoff, dessen langwellige Bandenkante indes bei kleineren Wellen-

<sup>11)</sup> V. Henri, Journ. Physique Radium **3**, 181 [1923].

<sup>12)</sup> E. Hückel, Ztschr. Physik. **83**, 632 [1933].

<sup>13)</sup> O. Schmidt, B. **68**, 795 [1935].

<sup>14)</sup> Fußn. 11, S. 205.

<sup>15)</sup> R. S. Sharma, Bull. Acad. Science Unit. Prov. Agra Oudh Allahabad, India **3**, 84 [1933—1934].

längen liegt (Abschnitt III). Hierauf mag die relativ große Rotverschiebung beruhen, die V. Henri bei Lösungen von Benzol in Tetrachlorkohlenstoff fand<sup>11)</sup>; sie beträgt gegenüber der Lösung in Hexan 12 Å und stellt die größte Rotverschiebung dar, die V. Henri bei Benzol-Lösungen fand und die er nicht zu deuten vermochte. Ähnliche Beobachtungen machte Scheibe beim Hexamethylbenzol<sup>16)</sup>.

Wir untersuchen nunmehr die Wirkung der Änderung der Zylinderhöhe  $c$ , die sich aus Tafel 2 ergibt. Hier ist der Zylinderradius festgehalten. Verkleinerung der Zylinderhöhe liefert Zunahme der Differenz  $W_{012} - W_{111}$ , also Blauverschiebung.

Tafel 2.

$c$	$W_{111}$	$W_{012}$	$W_{012} - W_{111}$
3.25	13.03	17.87	4.84
3.20	13.13	18.31	5.18
3.15	13.25	18.78	5.53
3.10	13.37	19.27	5.90
3.05	13.50	19.79	6.29
3.00	13.63	20.32	6.69

Beobachtungen über Blauverschiebungen in dem hier angewandten Sinn liegen nur wenige vor. So haben Kronenberger und Pringsheim darauf hingewiesen<sup>17)</sup>, daß beim Absorptionsspektrum des festen Benzols bei  $-180^\circ$  bei einigen Nebenbanden sich eine Abschattierung nach Blau findet. Eine Blauverschiebung ist weiter zu erwarten bei der Anlagerung elektronenaffiner Agenzien in axialer Richtung senkrecht zur Molekülebene, denn die hierbei auftretenden van der Waalschen Kräfte werden die Zylinderaxe verkürzen. Die damit verbundene Blauverschiebung wird aber weit übertroffen durch die Rotverschiebung, die durch die Verminderung der Anregungsenergie unter Einfluß des elektronenaffinen Partners erfolgt. Wir kommen hierauf noch einmal im Abschnitt III zurück.

Übereinstimmend mit dieser Darstellung nimmt Briegleb an<sup>18)</sup>, daß der elektronenaffine Partner z. B.  $\text{SnCl}_4$  senkrecht zur Molekülebene des Aromaten angelagert wird; er macht hierbei für die häufig auftretende Färbung die Deformation des Zinntetrachlorids verantwortlich, die indes nach den Arbeiten von G. Briegleb und H. Lauppe<sup>19)</sup> nicht beträchtlich ist. Uns interessiert hier in erster Linie die Verschiebung im Spektrum des aromatischen Partners, bei der sich, wie eben ausgeführt, zwei entgegengesetzte Effekte überlagern, wobei die Rotverschiebung weit überwiegt; dazu kommt nun noch der durch die Deformation des elektronenaffinen Partners hervorgerufene Effekt, dessen Absolutgröße wir nicht kennen. Daß aber die Rotverschiebung des aromatischen Partners weit überwiegt, daran kann wohl kein Zweifel sein. Denn bei Anlagerungserscheinungen bei Aromaten werden häufig beträchtliche Rotverschiebungen gefunden; ein typisches Beispiel ist die Rotverschiebung

<sup>16)</sup> G. Scheibe, B. **59**, 2617 [1926].

<sup>17)</sup> A. Kronenberger u. P. Pringsheim, Ztschr. Physik. **40**, 75 [1926].

<sup>18)</sup> G. Briegleb, Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge **37**, 125 [1937].

<sup>19)</sup> Ztschr. physik. Chem. [B] **35**, 42 [1937].

der Alloxazinbande um 200 Å bei der Bindung von Alloxazin an Eiweiß, die O. Warburg beobachtet hat<sup>20)</sup>).

Wir fassen die Modellbetrachtungen kurz zusammen:

Eine Verkleinerung des Zylinderradius liefert Rotverschiebung; im gleichen Sinne wirkt eine Vergrößerung der Zylinderhöhe.

Eine Vergrößerung des Zylinderradius liefert Blauverschiebung; im gleichen Sinne wirkt eine Verkleinerung der Zylinderhöhe.

Es liegt nahe, diese Verkleinerungen und Vergrößerungen von Zylinderradius und Zylinderhöhe miteinander zu koppeln, sie als Volumschwingungen des die B-Elektronen enthaltenden Zylinders aufzufassen. Da die Feinstruktur der Banden bei tiefen Temperaturen besonders ausgeprägt ist, wo die Atomschwingungen und Molekülrotationen „eingefroren“ sind, ist es verlockend, die Zylinderschwingungen oder, was das gleiche ist, die Schwingungen der Wolke von B-Elektronen für die Feinstruktur verantwortlich zu machen. Dies würde dann bei tiefen Temperaturen eine Abschattierung der Banden nach beiden Seiten ergeben, was bei sehr tiefen Temperaturen in der Tat der Fall zu sein scheint<sup>17)</sup>. Solche Schwingungen der Elektronenwolken hat bereits Henrici untersucht<sup>21)</sup>; er hat aber aus ihnen nicht die Feinstruktur, sondern die Schwerpunkte der Hauptbanden abgeleitet, wozu hier das Bohrsche Grundgesetz gemäß Gleichung (2) benützt wurde. Wir kommen auf diese Deutung demnächst an anderer Stelle zurück.

## II. Die Absorptionsspektren von Benzol und seinen Homologen.

Das Absorptionsspektrum des Benzols setzt sich aus zwei Gruppen von Banden und Kontinuas zusammen, von denen die eine im nahen U.V. zwischen 2700 und etwa 2000 Å liegt, die andere im fernen U.V.; diese zeigt Banden zwischen 2000 und 1735 Å<sup>22)</sup>. Die Banden im nahen U.V. rühren zweifellos in erster Linie von Übergängen von B-Elektronen her, da sie in dem Absorptionsspektrum des Cyclohexans fehlen; im letzteren, das ja eine gesättigte Verbindung ist, sind nur in einfachen Bindungen unterzubringende Valenzelektronen, A-Elektronen, vorhanden. Dementsprechend enthält das Absorptionsspektrum des Cyclohexans ausschließlich Banden unter 2000 Å, nämlich bei 1835 und unterhalb 1770 Å<sup>23)</sup>, die den Benzolbanden im fernen U.V. entsprechen.

Die Gruppe von Banden und Kontinua der B-Elektronen im nahen U.V. zerfällt nun wieder in Untergruppen, von denen die erste von etwa 2700 bis 2200 Å reicht, an die sich dann von 2080 Å an eine zweite Gruppe mit ziemlich verwaschenen Maxima anschließt. Die bekannten, im nahen U.V. gelegenen 8 Maxima<sup>24)</sup> entsprechen den 8 möglichen Übergängen von dem doppelt entarteten Zustand 111, dem das 4-fach aufgespaltene Energieniveau 111 entspricht, zu dem nicht entarteten Zustand 012, dem das doppelt aufgespaltene Energieniveau 012 entspricht<sup>24)</sup>. Die im fernen U.V. liegenden

<sup>20)</sup> O. Warburg, *Ergebn. Enzymforsch.* 7, 224 [1938].

<sup>21)</sup> A. Henrici, *Ztschr. physik. Chem. [B]* 47, 93 [1940].

<sup>22)</sup> H. Sponer, *Molekülspektren* [1935], Bd. I, S. 112.

<sup>23)</sup> H. Sponer, *ebenda* Bd. I, S. 121.

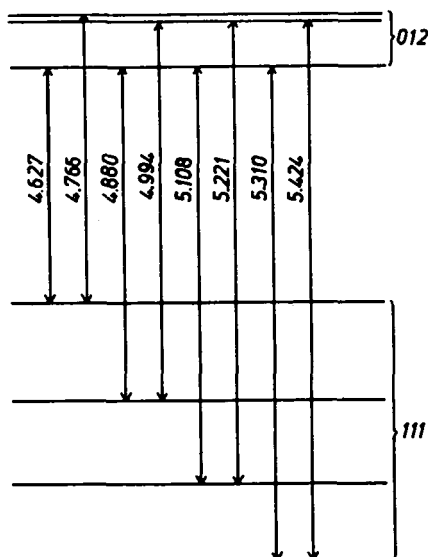
<sup>24)</sup> O. Schmidt, *Ztschr. physik. Chem. [B]* 39, 76 [1938].

Banden entsprechen höheren Anregungszuständen. Die Intensität der zweiten Gruppe ist bei gewöhnlicher Temperatur um fast zwei Zehnerpotenzen größer als die der ersten<sup>25)</sup>; doch nimmt die Intensität der im langwelligen U.V. gelegenen mit sinkender Temperatur systematisch zu, um bei  $-120^{\circ}$  bei der Hauptbande C sich um fast 50% zu erhöhen, wie Mayneord und Roe gezeigt haben<sup>26)</sup>. Ob eine ähnliche Steigerung auch bei dem Bandensystem bei 2000 Å eintritt, ist nicht bekannt. Die starke Zunahme der Intensität der meisten Maxima im nahen U.V. steht mit der von mir entwickelten Vorstellung vom metallischen Charakter der B-Elektronen der Aromaten in guter Übereinstimmung: Wie die Leitfähigkeit der B-Elektronen der Metalle mit sinkender Temperatur zunimmt, um bei tiefen Temperaturen sehr groß zu werden, so wird man auch hier die starke Zunahme der Intensität der Maxima im nahen U.V., also die erhöhte Übergangswahrscheinlichkeit, auf dieselben Gründe zurückführen: Mit der Abnahme der Bewegungen der C<sup>+</sup> Rumpfe mit sinkender Temperatur werden auch die Bewegungen der B-Elektronen weniger gestört. Dies stimmt durchaus mit der oben aus anderen Gesichtspunkten entwickelten Auffassung überein, daß das Absorptionsspektrum des Benzols bei tiefen Temperaturen im nahen U.V. im wesentlichen aus reinen B-Elektronenbanden besteht.

Das Schema der 8 Übergänge von B-Elektronen im nahen U.V. zeigt Abbild. 2. Man sieht das 4-fach aufgespaltene Niveau 111 und das 2-fach aufgespaltene 012. Der Abstand zwischen diesen Niveaus ist in der Zeichnung aus Raumgründen verkleinert, und zwar um 4 Einheiten; bei dem ersten Übergang von links gesehen von 4.627 eV auf 0.627. Alle übrigen Entfernungen sind maßstäblich so, wie es das Absorptionsspektrum des Benzols für die Maxima in Dampfform liefert<sup>14)</sup>.

Da die Potentialwälle des Benzolkastens, die wir zur Vereinfachung der Rechnung zunächst als unendlich hoch und steil angenommen hatten, in Wirklichkeit endlich hoch und steil sind, ergeben sich bei den höheren Niveaus Differenzen, wie Abbildd. 3a und 3b zeigen; die Darstellung ist rein schematisch, da der Wert der höheren Niveaus nicht bekannt ist.

Wir beschränken uns im folgenden auf die Elektronenbanden im nahen U.V.; sie liegen beim Benzol mit dem Schwerpunkt um 2550 Å und einer

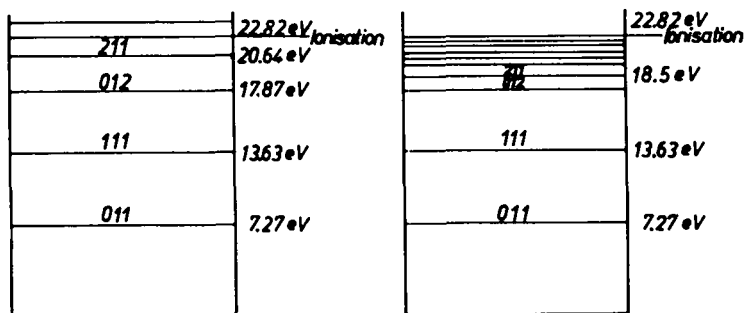


Abbild. 2. Übergänge zwischen den aufgespaltenen Niveaus 012 und 111; der Abstand zwischen den Niveaus ist um 4 Einheiten verkleinert; alles übrige ist maßstäblich.

<sup>25)</sup> H. Sponer, G. Nordheim, A. L. Sklar u. E. Teller, Journ. chem. Physics 7, 207 [1939].

<sup>26)</sup> W. V. Mayneord u. E. M. Roe, Proceed. Roy. Soc. London Ser. A 158, 647 [1937].

langwelligen Bandenkante bei 2640 Å für  $\log \epsilon = 1.5$  in Lösung. Diese Kante zeigt, wie schon hervorgehoben<sup>27)</sup>, bei den Homologen eine systemati-



Abbild. 3. Energieniveaus des Benzols.

a) Zylinderkasten mit unendlich hohen und steilen Potentialwänden.

b) Zylinderkasten mit endlich hohen und steilen Potentialwänden.

sche Rotverschiebung. Die schon früher veröffentlichte Tafel 3 geben wir des besseren Verständnisses wegen größtenteils noch einmal wieder:

Tafel 3. Rotverschiebung der langwelligen Bandenkante bei Benzolkohlenwasserstoffen in Lösung für  $\log \epsilon = 1.5$ .

Name	Kante bei $\epsilon = 1.5$	$\Delta \lambda$ gegen Benzol	Literatur
Benzol .....	264.0 m $\mu$	9.0	Landolt-Börnstein
Toluol .....	273	10.5	"
n-Hexylbenzol .....	274.5	15.5	"
o-Xylol .....	279.5	15.8	"
m-Xylol .....	279.8	16.0	"
p-Xylol .....	280.0	"	"
Hexamethylbenzol ....	286	22.0	Abbild. 4.
Hexaäthylbenzol .....	290	26.0	Abbild. 5.

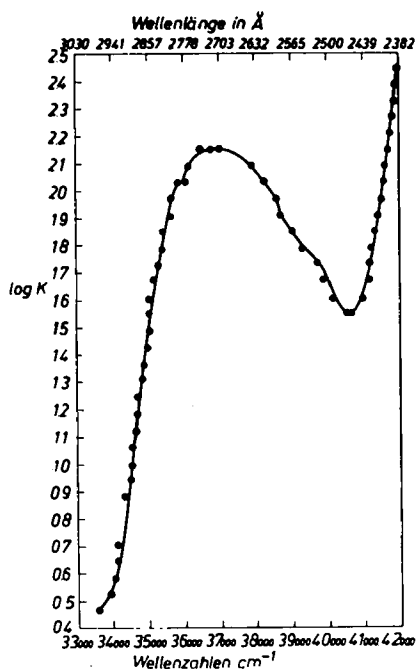
Man ersieht aus der Tafel, daß die Rotverschiebung, ausgedrückt durch  $\Delta \lambda$  gegen die Bandenkante von Benzol, systematisch mit der Zahl und Raumerfüllung der Substituenten wächst. Man kann also die Verschiebung der langwelligen Bandenkante als Maß der Wirkung der Substituenten betrachten.

Die in Abbildd. 4 und 5 wiedergegebenen Extinktionskurven wurden in üblicher Weise mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen erhalten,

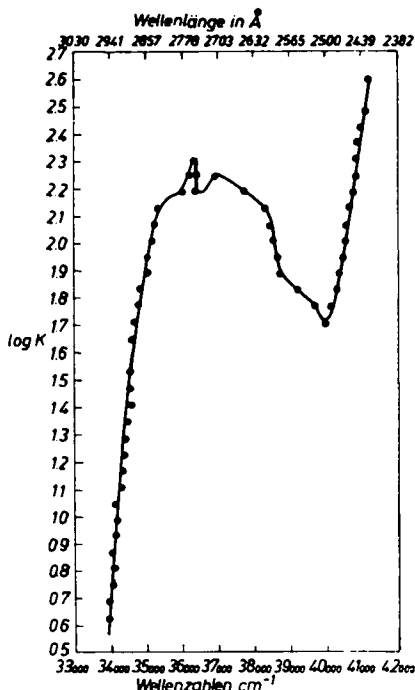
<sup>27)</sup> O. Schmidt, Ztschr. physik. Chem. [B] **42**, 92—93 [1939]; **47**, 23 usw. [1940]. Auf Gesetzmäßigkeiten bei Rotverschiebungen ist schon vielfach, insbesondere von H. Conrad-Billroth, Ztschr. physik. Chem. [B] **19**, 222, 227 [1932]; **25**, 139, 217 [1934]; **29**, 170 [1935]; **31**, 475 [1935]; **33**, 133, 311 [1936]; ferner von G. Scheibe, z. B. B. **59**, 2617 [1932]; K. L. Wolf u. W. Herold, Ztschr. physik. Chem. [B] **13**, 201 [1931] hingewiesen worden. Die Überlegungen und die Fassungen der Gesetzmäßigkeiten sind z. Tl. von der obigen — wenn auch nicht grundsätzlich — verschieden. Hierauf soll jedoch nicht eingegangen werden.



wobei die photographisch-photometrische Auswertung mit Vergleichsspektren nach der Sektormethode erfolgte<sup>28)</sup>. Als Beleuchtungsquelle diente ein Kupfer-Eisenlichtbogen, der mit 120 V und 6 A betrieben wurde. Das Bogenlampenlicht ging durch eine Quarzmattscheibe, dann durch einen Kondensor, von dort zum Rhombus, vor dem sich über der Lösungsmittelkuvette eine weitere Kuvette befand, in die die Lösungen verschiedener,



Abbild. 4. Extinktionskurve von Hexamethylbenzol in Cyclohexan.



Abbild. 5. Extinktionskurve von Hexaäthylbenzol in Cyclohexan

logarithmisch abgestufter Konzentrationen gegeben wurden. Den Extinktionskurven liegt die Beersche Formel zugrunde:

$$\log K = \log \frac{\log I_0/I}{d} - \log c$$

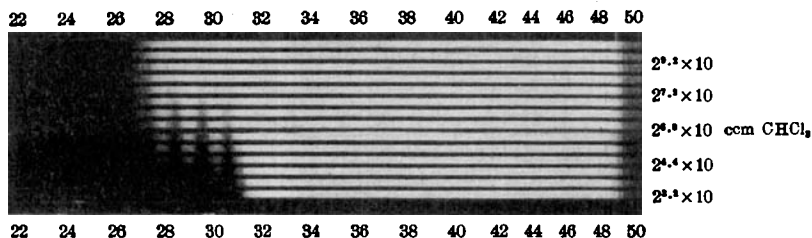
wobei  $I_0$  die eingestrahlte Intensität,  $I$  die erhaltene,  $K$  der molekulare Extinktionskoeffizient,  $c$  die Konzentration des gelösten Stoffes in Mol/l bedeutet und  $d$  die Schichtdicke ist; letztere blieb bei der Untersuchung konstant und betrug 1 cm.

Die Aufnahmen der Abbild. 6 und 7 wurden mit dem Zeiss'schen Quarzspektrographen Q 24 gemacht; als Lichtquelle diente ein Wasserstoff-Geißler-Rohr, das mit 3000 V betrieben wurde.

Es wurde größter Wert auf die Reinheit der angewandten Lösungsmittel und Stoffe gelegt. Das zu den Versuchen benutzte Cyclohexan wurde

<sup>28)</sup> F. Weigert, *Optische Methoden der Chemie* 1927, S. 630 und Tafel 14.

durch Ausschütteln mit Oleum, Waschen, Trocknen und Kolonnendestillation gereinigt; in gleicher Weise erfolgte die Reinigung des Chloroforms. Die Reinheit wurde mit dem Quarzspektrographen kontrolliert. Darstellungs-



Abbild. 6. Benzol in Chloroform.

Einwaage = 0.4 g = 0.00513 Mol.

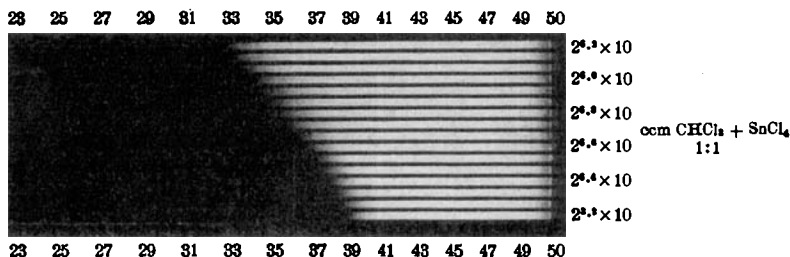
weise, Schmelzpunkte und Analysenwerte der angewandten Stoffe gibt die Tafel 4.

Tafel 4.

Kohlenwasserstoff	Darstellung	Schmp.	Analysendaten			
			C		H	
			gef.	ber.	gef.	ber.
Hexamethylbenzol ....	B. 46, 2363 [1913]	166°	88.70	88.82	10.73	11.18
Hexäthylbenzol .....	B. 31, 1726 [1898]	126°	87.67	87.73	12.23	12.27
Monochlorbenzol .....	I. G.		64.14	64.00	4.72	4.48
Diphenylbutadien ....	Helv. chim. Acta 11, 87 [1928].	152°	92.93	93.14	7.07	6.86

### III. Rotverschiebungen und Färbungen durch elektronenaffine Agenzien.

Die Begründung der Elektronenaffinität der verwandten Agenzien  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , Oleum und  $\text{SO}_3\text{HCl}$  ist bereits oben gegeben worden.



Abbild. 7. Benzol in Chloroform + Zinntrichlorid 1:1.

Einwaage = 0.4 g = 0.00513 Mol.

Wir geben nun zunächst die Absorptionsspektren der verwandten Lösungsmittel und Agenzien. Sie sind z. Tl. den Angaben von Sponer<sup>22)</sup>, z. Tl. eigenen Bestimmungen entnommen; die letztgenannten sind mit einem Sternchen versehen; zum Vergleich ist auch  $\text{CCl}_4$  aufgenommen.

Tafel 5. Die Absorptionsbanden der verwandten Lösungsmittel und Agenzien.

Nr.	Substanz	Absorptionsbanden
1.	Chloroform .....	*Bei 2400 Å langwellige Grenze der kontinuierlichen Absorption.
2.	CCl <sub>4</sub> .....	Unterhalb 2300 Å kontinuierliche Absorption.
3.	Cyclohexan .....	Einzelbande bei 1835 Å, unterhalb 1770 Å Banden und kontinuierliche Absorption.
4.	SnCl <sub>4</sub> .....	*Kontinuierliche Absorption unterhalb 2760 Å für die reine Substanz, unterhalb 2730 Å für Lsg. in Chloroform.
5.	SOCl <sub>2</sub> .....	*Absorptionsgrenze bei 3690 Å.
6.	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	*Absorptionsgrenze bei 3650 Å.
7.	Oleum .....	*Absorptionsgrenze bei 3460 Å.
8.	SO <sub>2</sub> HCl .....	*Absorptionsgrenze bei 2900 Å.

Die Bandengrenzen sind in allen Fällen sehr verwaschen, so daß die Zahlen der Tafeln 5 und 6 nur Näherungswerte darstellen.

Die Tafel 6 zeigt die Rotverschiebung der Mischungen der Polyalkylbenzole und der Agenzien 4 und 8 in Chloroform gegenüber den reinen Lösungen. Da die Absorptionsgrenzen von SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Oleum noch über die von den Polyalkylbenzolen hinausgehen, wurden die durch diese Agenzien hervorgerufenen Farbänderungen nur im Reagenzglas geprüft. Die Ergebnisse sind in Tafel 7 und 8 angegeben. Bei der Verwendung von SnCl<sub>4</sub> ist natürlich auf peinlichsten Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten.

Tafel 6. Verschiebung der langwelligen Bandenkante durch SnCl<sub>4</sub>.

Nr.	Mischung	1/Mol	Kante in mμ	Verschiebg. in mμ
1a	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> in CHCl <sub>3</sub> .....	91.9	266	
1b	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> in CHCl <sub>3</sub> + SnCl <sub>4</sub> (1:1) .....	91.9	328	62
2a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl in CHCl <sub>3</sub> .....	44.9	279	
2b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl in CHCl <sub>3</sub> + SnCl <sub>4</sub> (1:1) .....	44.9	324	45
3a	C <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> in CHCl <sub>3</sub> .....	73.9	290	
3b	C <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> in CHCl <sub>3</sub> + SnCl <sub>4</sub> (1:1) .....	73.9	420	130
3c	C <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> in SO <sub>2</sub> HCl bei -60° C...	73.9	>500	>210

Die Verschiebungen beim Benzol zeigen Abbild. 6 und 7.

Die Ergebnisse beim Monochlorbenzol bestätigen die allgemeine Erfahrung<sup>29)</sup>, daß Rotverschiebung und Beständigkeit der Molekülverbindungen mit Eintritt der Halogene abnehmen. Im Sinne des Kastenmodells heißt dies, daß die Elektronenaffinität des in der Molekülebene befindlichen Halogenatoms den Austritt eines der in dieser Ebene befindlichen B-Elektronen in axialer Richtung gegenüber einem durch Alkylgruppen substituierten Benzol erschwert. Von den elektronenaffinen Agenzien bewirkt die Chlorsulfonsäure die stärkste Rotverschiebung.

<sup>29)</sup> Fußn. 18, S. 170.

Tafel 7. Farbreaktionen der Kohlenwasserstoffe mit  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Nr.	Kohlenwasserstoffe	g Substanz in ccm $\text{CHCl}_3$	zu 1 ccm $\text{SO}_2$ fl. zugegeben	zu 1 ccm $\text{SnCl}_4$ zugegeben	zu 1 ccm $\text{SOCl}_2$ zugegeben	zu 1 ccm $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ zugegeben
1	Durol.....	0.05/1 ccm	citronengelb	schwach grün, gelbstichig	farblos	farblos
	Hexamethylbenzol	0.05/1 ccm	citronengelb	gelb bis orange	citronengelb	schwach gelb, verschwindet sofort
3	Hexaäthylbenzol .	0.05/1 ccm	citronengelb	gelb	schwach citronengelb, grünlich	schwach gelb, verschwindet sofort
4	Diphenylbutadien	0.05/1 ccm	intensiv orange	orange	rein gelb	gelb-rötlich, verschwindet sofort
5	Diphenylhexatrien	0.05/2 ccm	blutorange	gelblich braun	gelb, rotstichig	rötlich, verschwindet sofort

Tafel 8. Farberscheinungen der Kohlenwasserstoffe mit 23° Oleum und Chlorsulfonsäure.

Nr.	Kohlenwasserstoffe	a) Chloroform-Lösungen		b) Unverdünnte Kohlenwasserstoffe	
		Oleum 23°	Chlorsulfonsäure	Oleum 23°	Chlorsulfonsäure
1	Hexamethylbenzol ...	citronengelb	citronengelb	citronengelb	citronengelb 0° C.
2	Hexaäthylbenzol .....	citronengelb	citronengelb	citronengelb	citronengelb

Unter den gewählten Versuchsbedingungen findet keine chemische Einwirkung der Agenzien statt, wie wir gleich zeigen werden. Es ist bekannt, daß insbesondere Hexaalkylbenzole durch eine große Beständigkeit gegenüber rauchender Schwefelsäure ausgezeichnet sind. So hat K. Galle bereits 1883 festgestellt<sup>30)</sup>, daß sich Hexamethylbenzol aus rauchender Schwefelsäure unverändert umkrystallisieren läßt; von einer Färbung hat er jedoch nichts berichtet. Es ist auch bekannt, daß zahlreiche Metallsalze, darunter auch  $\text{SnCl}_4$ , mit aromatischen Kohlenwasserstoffen charakteristische Färbungen liefern; aber diese Beobachtungen betreffen so gut wie ausschließlich kondensierte oder höhere Aromaten wie Naphthalin, Anthracen, Stilben, Tolan u. a.<sup>31)</sup>. Die hier beobachteten Färbungen mit  $\text{SnCl}_4$  bei einfachen Aromaten mit einer großen Zahl von Alkylgruppen runden das Bild nach unten ab. Wie zu erwarten war, sind die Färbungen schwächer als bei den kondensierten Aromaten und bleiben beim Benzol und seinen niedrigen Homologen aus.

Die Beständigkeit von Hexaalkylbenzolen gegenüber Zinntetrachlorid und Chlorsulfonsäure unter den Versuchsbedingungen zeigen die folgenden Versuche:

Zinntetrachlorid: 1 g Hexaäthylbenzol wurde in 50 ccm einer Mischung von Chloroform und Zinntetrachlorid 1:1 10 Min. bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen und dann auf Eis gegossen; geringe Mengen ausgeschiedener Krystalle wurden in Chloroform aufgenommen; die Chloroform-Lösungen wurden vereinigt, mit Wasser und Natronlauge ausgeschüttelt, getrocknet; das Chloroform wurde abgedunstet. Der Schmelzpunkt des Rückstandes stimmte genau mit dem des Ausgangsmaterials überein.

<sup>30)</sup> K. Galle, B. 16, 1748 [1883].

<sup>31)</sup> Fußn. 18, S. 123.

Chlorsulfonsäure: 1 g des Kohlenwasserstoffs wurde bei  $-80^{\circ}$  in 23 ccm Chlorsulfonsäure gelöst und über Nacht bei dieser Temperatur stehengelassen; alsdann wurde auf ein Gemisch von fester Kohlensäure und Eis gegeben, der ausgefallene Kohlenwasserstoff abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet: Hexamethylbenzol Schmp.  $162^{\circ}$  statt  $166^{\circ}$ , Hexaäthylbenzol Schmp.  $125^{\circ}$  statt  $126^{\circ}$ . Bei der visuellen Prüfung war die Zeit, in der die Kohlenwasserstoffe in der Chlorsulfonsäure-Lösung blieben, wesentlich kürzer.

Die Beständigkeit der Kohlenwasserstoffe gegen  $\text{SO}_2$  und  $\text{SOCl}_2$  bei gewöhnlicher Temperatur wurde nicht geprüft, da hierbei noch nie Einwirkung beobachtet wurde und auch im Laufe der Untersuchung keine Veränderungen bemerkt wurden. Dagegen zeigt das rasche Verschwinden der Farbe mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , daß nach kurzer Zeit Einwirkung, vermutlich Chlorierung, erfolgt.

Die „bathochrome“ Wirkung der Schwefelsäure ist bekannt; insbesondere hat F. Bandow<sup>32)</sup> diese Wirkung an zahlreichen Beispielen, auch auf dem Gebiete der Aromaten, festgestellt; daß die Phosphorsäure in gleicher Weise, wenn auch schwächer, wirkt, ergibt sich ebenfalls aus diesen Arbeiten. Färbungen wurden indes nicht beobachtet.

Während für die Färbungen mit Schwefelsäure, die Kuhn und Winterstein bei Diphenylpolyenen beobachteten<sup>33)</sup>, hauptsächlich die B-Elektronen der olefinischen Doppelbindungen verantwortlich zu machen sind, und auch die Färbungen der Fulvene und des Carotins mit Schwefelsäure auf olefinische B-Elektronen zurückgehen, sind es bei den Polyalkylbenzolen die B-Elektronen des aromatischen Kerns, die sich somit sehr ähnlich verhalten.

Während die Färbungen bei Polyalkylbenzolen mit farblosen anorganischen Agenzien vom Typus der Salze, Säuren, Säurechloride und Anhydride anscheinend nicht beschrieben sind, liegt für das farblose organische Säureanhydrid, das Maleinsäureanhydrid, eine eingehende Untersuchung von Pfeiffer und Böttler vor<sup>34)</sup>. Das Verhalten dieses Anhydrids ist so ähnlich dem der oben genannten Agenzien, daß wohl kein Zweifel sein kann, daß die Ursache in allen Fällen die gleiche ist. Maleinsäureanhydrid löst sich, wie Pfeiffer schreibt<sup>35)</sup>, in Benzol, Toluol und Xylol noch ohne jede Farbreaktion auf; hingegen sind die Schmelzen mit Tetramethylbenzol (Durol), Hexamethylbenzol und Naphthalin schön grünstichig gelb; dies entspricht vollständig dem Verhalten der Chloroform-Lösungen der Benzolkohlenwasserstoffe gegen obige Agenzien. Die Pfeifferschen Schmelzen erstarren zu farblosen Krystallgemischen, ein Zeichen, „daß die gelbe Farbe nicht etwa von einer Zersetzung des Anhydrids herrührt“. Die dabei auftretenden Molekülverbindungen werden als chinhydronartige Verbindungen aufgefaßt, wobei das Maleinsäureanhydrid als Chinon des Furans betrachtet wird. Vom Standpunkt der vorliegenden Arbeit ist das Maleinsäureanhydrid mit seiner Häufung von Sauerstoffatomen und Doppelbindungen als zu der Gruppe der elektronenaffinen Substanzen gehörig zu betrachten.

Die Gelbfärbung, die bei Polyalkylverbindungen mit rauchender Schwefelsäure eintritt, zeigt, daß hier eine Vorstufe der Sulfierung vorliegt, die nur deshalb festgehalten werden kann, weil der Eintritt der Sulfogruppen in die Ringebene durch die Substituenten erschwert oder verhindert wird.

<sup>32)</sup> F. Bandow, *Biochem. Ztschr.* **294**, 124 [1937]; **296**, 105 [1938]; **298**, 81 [1938]; **299**, 199 [1938]; **301**, 37 [1939].

<sup>33)</sup> R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 87 [1928].

<sup>34)</sup> P. Pfeiffer u. Th. Böttler, *B.* **51**, 1819 [1918].

<sup>35)</sup> P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, 1927, S. 17.

Wir zeigen noch einmal an Hand der so wichtigen Sulfierung das Bild, das das Kastenmodell von der Einwirkung eines elektronenaffinen Partners entwirft:

Die Einwirkung erfolgt zunächst senkrecht zur Molekülebene, also in axialer Richtung; die Konfiguration des Anlagerungsproduktes entspricht der Schilderung von Briegleb; sie hat die Hebung von B-Elektronen des obersten Niveaus unter dem Einfluß des elektronenaffinen Partners in axialer Richtung und damit die Verringerung der Anregungsenergie zur Folge, die mit einer Rotverschiebung gleichbedeutend ist. Man kann den Vorgang auch als induzierte Dipolwirkung beschreiben, wir ziehen aber die obige Darstellung vor, weil sie die Erscheinung direkt auf das Bohrsche Grundgesetz der Spektroskopie (Gleichung 2) zurückführt.

Bei den niederen Benzolhomologen folgt im Falle der Reaktion fast momentan auf den Zustand der axialen Anlagerung der der radialen, indem der elektronenaffine Partner Halogen oder in diesem Falle die Schwefelsäure in die Molekülebene wandert, um sich hier anzulagern; hierbei entsteht eine Dihydroverbindung, aus der nach der Doppelbindungsregel<sup>36)</sup> (Spaltungsregel) Wasser abgespalten wird. Die entstandene Sulfonsäure zeigt gegenüber dem Ausgangsprodukt eine Rotverschiebung, weil ein neuer Substituent eingetreten ist; doch ist diese Rotverschiebung im allgemeinen geringer als bei dem Eintritt einer Alkylgruppe, wie oben auseinander-gesetzt wurde. Die axialen Anlagerungsprodukte werden beim Graphit, dem Endglied der Reihe der Aromaten, relativ beständig, wie aus zahlreichen Arbeiten, so von O. Ruff<sup>37)</sup>, U. Hofmann<sup>38)</sup>, W. Rüdorff und Mitarbeitern<sup>39)</sup> hervorgeht; auf die Identität des Reaktionsmechanismus beim Benzol und Graphit habe ich schon mehrfach hingewiesen<sup>10)</sup>.

#### IV. Zusammenfassung der Ergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß die Verschiebungen in den Absorptionsspektren einkerniger Aromaten auf Grund des Kastenmodells eine einfache Deutung finden; sie ergeben sich durch Änderung der beiden Variablen der Energiegleichung des Zylinders: nämlich des Radius  $r_0$  und der Höhe  $c$ . Die durch intramolekulare Verhältnisse bedingte „innere Rotverschiebung“, die mit der Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste verknüpft ist, folgt aus der Verkleinerung des Zylinderradius, die gemäß der Energiegleichung (1) mit einer Verminderung der Anregungsenergie verknüpft ist. Die durch extramolekulare Verhältnisse bedingte „äußere Rotverschiebung“, wie die Abschattierung der Bänder nach Rot im Benzoldampf, die Rotverschiebung beim Übergang vom dampfförmigen zum flüssigen Zustand, die beim Benzol 18 Å beträgt, wird ebenfalls auf Verkleinerung von  $r_0$  zurückgeführt. Daß hierbei  $r_0$  und nicht etwa  $c$  verkleinert wird, liegt daran, daß — entsprechend den Ausführungen von E. Hückel — benachbarte Benzolkerne die Tendenz haben, ihre Molekülebenen zum Zusammenfallen zu bringen, Stöße im Gasraum daher bevorzugt in radialer Richtung erfolgen, von der Waalssche Kräfte in der Flüssigkeit bei neutralen Partnern sich gleichfalls bevorzugt in radialer Richtung auswirken.

Weit größer als diese Rotverschiebungen ( $\sim 5$ – $30$  Å) sind diejenigen, die unter dem Einfluß von elektronenaffinen Reaktionspartnern wie  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SO}_2$  flüssig,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , Oleum,  $\text{SO}_3\text{HCl}$  eintreten und auf 100 bis  $>200$  Å steigen können; bei Hexamethyl-

<sup>36)</sup> O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **43**, 853 [1937].

<sup>37)</sup> Ztschr. Elektrochem. **44**, 335 [1928].

<sup>38)</sup> Ztschr. Elektrochem. **42**, 504 [1936]; Angew. Chem. **47**, 37 [1934].

<sup>39)</sup> W. Rüdorff u. U. Hofmann, Ztschr. anorgan. Chem. **238**, 1 [1938]; W. Rüdorff, ebenda **245**, 383 [1941]. W. Rüdorff u. H. Schulz, Ztschr. anorgan. Chem. **245**, 121 [1940].

und Hexaäthylbenzol führen sie zu Gelbfärbungen. Hier ist die Rotverschiebung auf eine Verringerung der Anregungsenergie durch Anlagerung des elektronenaffinen Partners in axialer Richtung zurückzuführen, da nach dem Modell die Hebung der B-Elektronen nur in axialer Richtung erfolgen kann.

Unter diese Kategorie der „äußeren Rotverschiebung“ fallen auch die zahlreichen Beobachtungen über Rotverschiebungen durch Salze, Säuren und Säureanhydride, über die eine umfangreiche Literatur vorliegt und die hier eine neue Deutung erfahren; man denke z. B. an die Färbungen der Triphenylmethylhalogenide mit fl.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und ihre Deutung durch E. Weitz<sup>40)</sup>.

Hrn. W. Brett danke ich für wertvolle Unterstützung.

### 128. Karl Freudenberg und Wilhelm Jakob: Esterbildung unter dem katalytischen Einfluß von Säurechloriden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 8. Mai 1941.)

Vor kurzem wurde gezeigt<sup>1)</sup>, daß die 2.3.6-Trimethyl-glucose in einem Gemisch von *o*-Ameisensäure-methylester und Methanol schon bei 20° in das entsprechende Methylglucosid verwandelt wird, wenn sehr geringe Mengen Acetylchlorid zugegeben werden. Das Säurechlorid ist dem sonst als Katalysator verwendeten Chlorwasserstoff weit überlegen.

Denselben Vorteil haben Säurehalogenide gegenüber dem Chlorwasserstoff bei der Veresterung von organischen Säuren. Die Gegenwart eines Orthoesters ist hierbei nicht nötig. Wir haben dieses Verfahren auf Veratrumsäure, *p*-Nitro-benzoesäure und Stearinsäure angewendet, weil diese Säuren krystallisierende Methylester bilden. Auch Äthanol läßt sich verwenden. Als Säurechloride wurden mit Erfolg benutzt Acetylchlorid, Chlorkohlensäure-äthylester, Thionylchlorid und Stearylchlorid. Acetylbromid leistet denselben Dienst. In allen Fällen wurden 20° nicht überschritten. Mandelsäure-methylester wird unter diesen Bedingungen nicht gebildet. Polyacrylsäure wird zu 40% verestert.

Besonders anschaulich ist die Veresterung der Stearinsäure. Wird sie mit nicht zu viel Methanol übergossen, in dem die Säure schwer löslich ist, so verwandelt sich der Bodenkörper nach dem Zusatz eines Säurechlorids vollständig in den gleichfalls schwer löslichen Stearinsäure-methylester.

Der Mechanismus der Reaktion wird von anderer Seite bearbeitet. Das Chlorid kann mit dem Alkohol oder mit der Säure — wir vermuten mit dieser — eine Additionsverbindung bilden, die durch den Hinzutritt der anderen Komponente — Säure oder Alkohol — unter Rückbildung des Chlorids und Bildung von Ester und Wasser zerfällt. Wesentlich ist, daß diese Reaktionen demnach schneller verlaufen als die Umsetzung des Chlorids mit dem Alkohol oder dem entstandenen Wasser. In diesem Sinne läßt sich der letzte Versuch deuten, aus dem hervorgeht, daß Glykol-monopalmitat sich nur dann bildet, wenn Glykol in großem Überschuß vorhanden ist. Dipalmitat hat sich nicht nachweisen lassen.

#### Beschreibung der Versuche.

Die Lösung von 2 g Veratrumsäure in 40 ccm Methanol wird nach Zusatz von 0.3 g Acetylchlorid 24 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach Ab-

<sup>40)</sup> Ztschr. Elektrochem. 47, 65 [1941]; E. Weitz, F. Schmidt u. J. Singer, Ztschr. Elektrochem. 46, 222 [1940]; E. Weitz u. F. Schmidt, B. 72, 2099 [1939].

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. W. Jakob, B. 74, 162 [1941].