

Mitteilung aus dem Institut für techn. Chemie der Kaiserl. Japanischen
Universität Kyoto

Die Absorptionsspektren der Oxy-anthra- chinone in verschiedenen Lösungsmitteln

Von Karl Lauer und Masao Horio

Mit 12 Figuren

(Eingegangen am 15. April 1936)

In einer früheren Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Lage der Absorptionsmaxima von Amino-anthrachinonen durch das Lösungsmittel stark beeinflußt wird¹⁾. Diese Erscheinung ist an und für sich nicht unbekannt, da durch die Arbeiten von G. Scheibe festgestellt ist, daß Dipol-Lösungsmittel die Banden der gelösten Verbindungen verschieben²⁾. Unerwartet aber war die Beobachtung, daß mit steigender DEK. des Lösungsmittels die Banden der beiden Monoamino-anthrachinone nach längeren Wellen verschoben werden, während die Verschiebung beim 1,4-Diamino-anthrachinon nach kürzeren Wellen erfolgt.

Nach Scheibe wird die Verschiebung der Banden durch Solvation verursacht, während eine Veränderung der Stärke der Absorption (Extinktion) ihren Grund in einer Änderung der inneren Verhältnisse des Moleküls haben soll. Wir konnten vor kurzem zeigen, daß diese Vorstellungen nicht vollständig sind, da außer einer Solvation noch eine Assoziation der gelösten Moleküle stattfinden muß, die sich ebenfalls in einer Bandenverschiebung äußert³⁾.

Wir haben im Anschluß an unsere Messungen der Absorptionsspektren des Anthracens und Anthrachinons⁴⁾ nun

¹⁾ Monatsschrift f. Textil-Ind. Leipzig 1934, 42.

²⁾ Ber. 59, 2617 (1926); 60, 1406 (1927).

³⁾ Ber. 69, im Druck.

⁴⁾ Ber. 69, 131 (1936).

auch die Veränderungen an den Absorptionsspektren einer Reihe von Oxy-anthrachinonen in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Gegen das Anthrachinon-Spektrum sind die Spektren der Oxy-anthrachinone mehr oder weniger verändert. Was an diesen Veränderungen für unsere Fragestellung von Bedeutung ist, ist der Sinn und der Grad der Verschiebungen der langwelligsten Banden, die, wie an den Spektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe gezeigt werden konnte, in erster Linie den Stellen des Moleküls zuzuordnen sind, die besondere polare Natur zeigen.

In den substituierten Anthrachinonen müssen wir grundsätzlich zwischen drei verschiedenen Stellen des Moleküls unterscheiden, die für die Absorptions-Erregung in Frage kommen können. Es sind dies die Carbonyle bzw. der p-chinoide Mittelkern, der eigentliche Substituent, in unserem Falle die Oxygruppe einschließlich des Kernes, an dem sie haftet, und schließlich bei einseitiger Substitution noch der unsubstituierte Benzolkern.

Wir konnten am Spektrum des Anthrachinons die Feststellungen machen¹⁾, daß

1. die kurzwelligste Bande (Hexan 2520 Å) in Alkohol um etwa 20 Å nach längeren Wellen verschoben ist,

2. die langwellige Bande (Hexan 3200 Å) durch Alkohol um 60 Å, durch Benzol um 40 Å nach längeren Wellen verschoben wird.

Im 1-Oxy-anthrachinon tritt bei etwa 4000 Å eine neue Bande, die sehr stark und breit ist, auf. In Fig. 1 und Tab. 1 wurden unsere Aufnahmen eingezeichnet, gleichzeitig mit den dem Schrifttum entnommenen²⁾ Aufnahmen des Spektrums des 1-Oxy-anthrachinons in wäßrig-alkalischer und konz. schwefelsaurer Lösung.

Aus diesen Werten lassen sich Schlüsse über die Zuteilung der Banden zu den einzelnen Stellen des Moleküls ziehen. Die kurzwelligste Bande gehört wohl zu den Carbonyl-Gruppen, ihre Verschiebung in Alkohol oder Alkalien ist nicht

¹⁾ Ber. 69, 131 (1936).

²⁾ R. Meyer und O. Fischer, Ber. 46, 85 (1913). Diese Kurven sind gegen den log Schichtdicke aufgetragen, die Minima geben daher die Maxima der Banden.

bedeutend, dagegen in konz. Schwefelsäure groß, da die Schwefelsäure, wie sich aus der Halochromie der schwefelsauren Anthrachinonlösung ergibt, sich an die Carbonyle unter Bildung loser Molekülverbindungen anlagert.

Tabelle 1

Wellenlänge der Bandenmaxima des 1-Oxy-anthrachinons in Å.

Gelöst in:	Å	Å	Å
n-Hexan	4020	3200	2460
Benzol	4050	3220	—
Äthylalkohol	4080	3290	2500
konz. H ₂ SO ₄	4160	3100	2660
Alkali	5000	—	2400

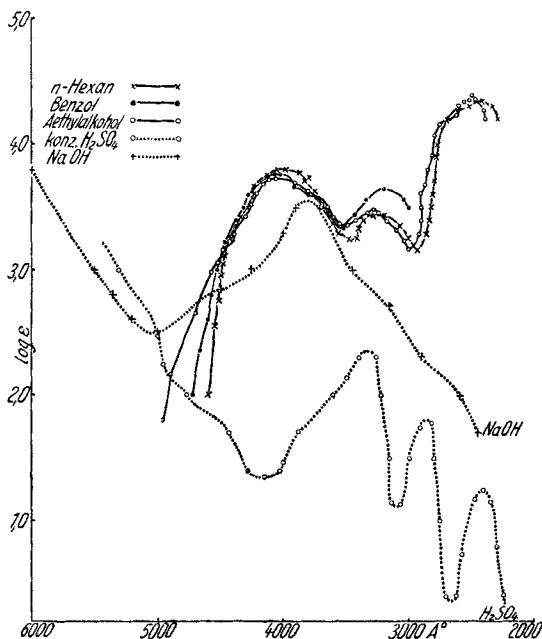


Fig. 1. 1-Oxy-anthrachinon

Im Gegensatz hierzu zeigt die Lösung in wäbrigem Alkali eine sehr starke Rotverschiebung der langwelligsten Bande um etwa 1000 Å gegen die Hexanlösung, während sich die Verschiebung durch Schwefelsäure mit etwa 140 Å zwar deutlich, aber innerhalb der normalen Verschiebungsgrenzen durch Sol-

vation, zu erkennen gibt. Diese Bande gehört demnach der Hydroxyl-Gruppe bzw. dem diese tragenden Teil des Moleküls an.

Für unsere Betrachtung ist bemerkenswert, daß die Verschiebungen der Hydroxyl-Bande parallel laufen mit der DEK. des Lösungsmittels, daß hier also die Scheibeschens Regeln gelten, d. h. in erster Linie Solvation für die Verschiebungen verantwortlich ist. In den Alkalisalzen hingegen liegt eine energetisch von den freien Oxyverbindungen sehr stark verschiedene Form vor¹⁾.

Beachtenswert sind die Ergebnisse beim 2-Oxy-anthrachinon, für das die in Tab. 2 und Fig. 2 dargestellten Werte gefunden wurden.

Tabelle 2
Wellenlängen der Bandenmaxima des 2-Oxy-anthrachinons in Å.

Gelöst in:	Å	Å	Å	Å
n-Hexan	3850	—	3060	2750
Benzol	3900	3300	3080	—
Äthylalkohol	3840	—	3010	2750
konz. H ₂ SO ₄	5000	4080	3210	2890
Alkali	4980	3400	3020	2350

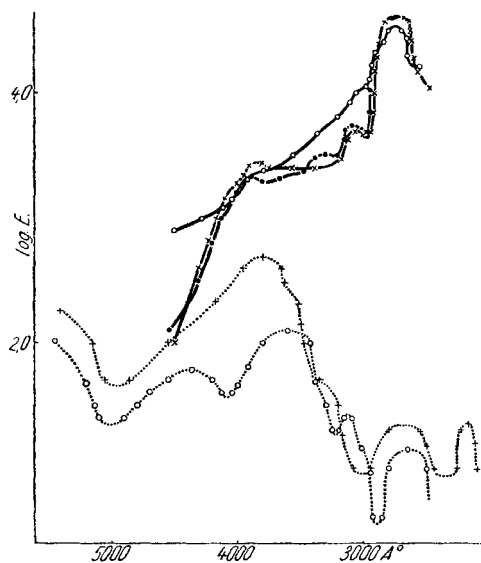


Fig. 2. 2-Oxy-anthrachinon

Die Verschiebung der langwelligsten Bande ist in konz. Schwefelsäure ebenso groß wie in alkalischer Lösung, während diese Bande in organischen Lösungsmitteln nur angedeutet ist. Stimmen die Vorländerischen Anschauungen, dann würde dies bedeuten, daß das 2-Oxy-anthrachinon auch in konz. schwefelsaurer Lösung in ähnlicher Form vorliegt wie in alkalischer Lösung, d. h. daß dort das Wasser-

¹⁾ D. Vorländer, Ber. 58, 118 (1925).

stoffion bereits weitgehend vom Sauerstoff entfernt ist. Damit übereinstimmend ist die Dissoziationskonstante des 2-Oxy-anthrachinons um etwa 10^4 -mal größer als die des 1-Oxy-anthrachinons. In organischen Lösungsmitteln ist eine derartige „Prädissoziation“ nicht zu beobachten, während die relativ hohe Extinktion im langwelligen Gebiet in alkoholischer Lösung dafür spricht, daß hier bereits der Beginn der „Prädissoziation“ liegt.

Eine Bestätigung dieser Vorstellung wurde durch Messung der Absorption der Dioxy-anthrachinone gesucht. Diese Messungen wurden lediglich für die längeren Wellen mittels eines Zeiss'schen Spektrodensographen ausgeführt, genügen jedoch für den vorliegenden Zweck.

Tabelle 3

Wellenlängen der ersten Bande in Å für die α, α -Dioxy-anthrachinone.

Gelöst in:	1, 4-	1, 5-	1, 8-
n-Hexan	4820 (5135)	4370	4300
Benzol	4780	4360	4300
Äthylalkohol	4685	4205	4300
konz. H_2SO_4	5070 (5480)	5200 (5650)	—
NaOH	5600	5000	—



Fig. 3. 1,4-Dioxy-anthrachinon

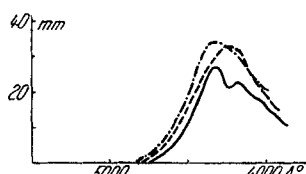


Fig. 4. 1,5-Dioxy-anthrachinon

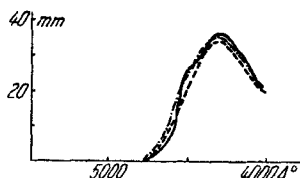


Fig. 5. 1,8-Dioxy-anthrachinon

n-Hexan — Benzol - - - - - Alkohol - - - - -

In Tab. 3 und in den Fig. 3—5 sind die ermittelten Werte eingetragen. Bemerkenswert ist die Auflösung der ersten Bande in mehrere Teilbanden in Hexanlösung für das 1,4-

und 1,5-Dioxy-anthrachinon, die dafür spricht, daß in diesem Lösungsmittel das Molekül eine Anthracen-ähnliche Struktur aufweist. Wir nehmen die Zacke mit der größten Extinktion als Lage der Summenbande zum Vergleich.

Hier fällt auf, daß nicht nur die alkalische Lösung ein stark verschobenes Band zeigt, sondern auch die schwefelsaure Lösung. Damit gleichlaufend sind die Dissoziationskonstanten für die entsprechenden ersten Hydroxylgruppen wesentlich größer als die des 1-Oxy-anthrachinons¹⁾, d. h. der Prädissoziationszustand gegenüber dem 1-Oxy-anthrachinon erhöht. Wir finden demnach auch hier ein Parallelgehen der Dissoziationskonstanten mit der Verschiebbarkeit der ersten Bande in konz. Schwefelsäure.

Tabelle 4

Wellenlängen in Å für die ersten Banden, bzw. Bandengrenzen für die α, β -Dioxy-anthrachinone

Gelöst in:	1, 3-		1, 6-	
n-Hexan	4100	4625	4100	4590
Benzol	4080	4795	4085	4740
Äthylalkohol	4180	5700	4085	5750

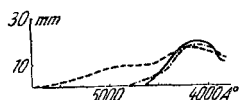


Fig. 6. 1,3-Dioxy-anthrachinon

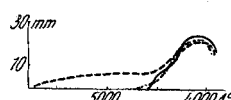


Fig. 7. 1,6-Dioxy-anthrachinon

Tabelle 5

Wellenlängen in Å für die β, β -Dioxy-anthrachinone

Gelöst in:	2, 3-		2, 6-		2, 7-	
n-Hexan	3940	4385	4080	4570	3900	4350
Benzol	4000	4545	4120	4810	4000	4600
Äthylalkohol	4100	5550	4770	5620	4635	5030
konz. H ₂ SO ₄	—	—	4900	—	5250	—
NaOH	—	—	5000	—	5050	—

Die Ergebnisse für die untersuchten α, β -Dioxy-anthrachinone sind in Tab. 4 und den Fig. 6—7 wiedergegeben, die für die β, β -Dioxy-anthrachinone in Tab. 5 und den Fig. 8—10. In der ersten Längsreihe sind jeweils die Lagen der ersten

¹⁾ G. F. Hüttig, Ztschr. phys. Chem. 87, 129 (1914).

Banden-Maxima angegeben, in der zweiten die Wellenlängen, bei denen die Extinktion 0 wird.



Fig. 8. 2,3-Dioxy-anthrachinon

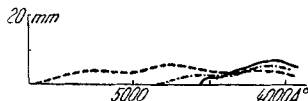


Fig. 9. 2,6-Dioxy-anthrachinon



Fig. 10. 2,7-Dioxy-anthrachinon

Auch hier zeigt sich die „prädissoziierende“ Wirkung des Alkohols und der konz. Schwefelsäure aus der Verschiebung. In Übereinstimmung damit, daß die Dissoziation bei den α, β -Dioxy-anthrachinonen zuerst an der β -Oxygruppe erfolgt, verhalten sich auch die Spektren dieser Verbindungen wie die von β -Oxyverbindungen in Aussehen und Verschiebbarkeit durch Lösungsmittel.

Hier sei noch erwähnt, daß auch beim 1,4- und 1,5-Dioxy-anthrachinon ebenso wie seinerzeit beim 1,4-Diamino-anthrachinon durch Alkohol die langwelligste Bande nach kürzeren Wellen verschoben wird. Auch aus unseren neuerlichen Messungen ergeben sich für die Ursache dieser Erscheinung keine neuen Gesichtspunkte.

Wir haben zur Ergänzung auch die genauen Spektren der beiden Monoamino-anthrachinone aufgenommen. Nach den Angaben von Scheibe soll die einer Aminogruppe zugeord-

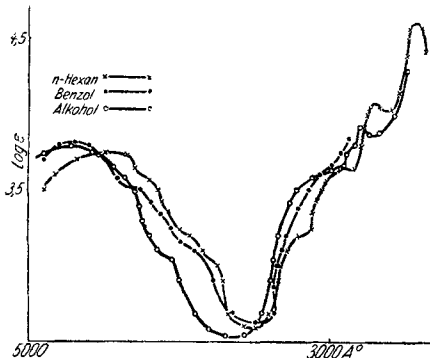
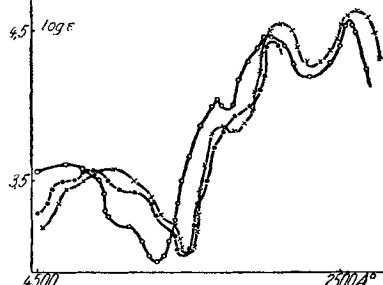
Fig. 11. α -Amino-anthrachinon

Fig. 12. 2-Amino-anthrachinon

nete Bande durch Lösungsmittel mit steigender DEK. nach kürzeren Wellen verschoben werden. Weder die kurzwelligen noch die langwelligen Banden der beiden Amino-anthrachinone zeigen nun eine Verschiebung in diesem Sinne, die Verschiebung nach langen Wellen ist vielmehr sehr deutlich zu beobachten. Nur im Falle möglicher Salzbildung an den Aminogruppen ist diese negative Verschiebung zu erwarten, nicht hingegen in neutralen Lösungsmitteln, in denen wie in anderen Fällen lediglich die Stärke des induzierten Moments für die Verschiebung verantwortlich sein wird.

Versuche.

Die Extinktionskurven wurden nach Henri photographisch ermittelt. Die Extinktionskurven im langwelligen Gebiet wurden mittels eines Zeissschen Spektrodensographen bestimmt. In den Fig. 3—10 sind die Wellenlängen in Å angegeben, die Extinktion in Millimeter der Skala, von der 1 mm 0,068 der Extinktion entspricht. Die verwendeten Lösungen waren $1,3 \times 10^{-3}$ molar.