

357. Dan Rădulescu und Vasile Alexa: Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptions-Resonatoren der organischen Chromophore, X. Mittel.: Extinktions-Kurven einiger Azine.

(Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Diese Untersuchung wurde unternommen, um in einfachen übersichtlichen Fällen folgende Frage experimentell einwandfrei beantworten zu können: „Welche Veränderung erleidet das charakteristische Spektrum eines

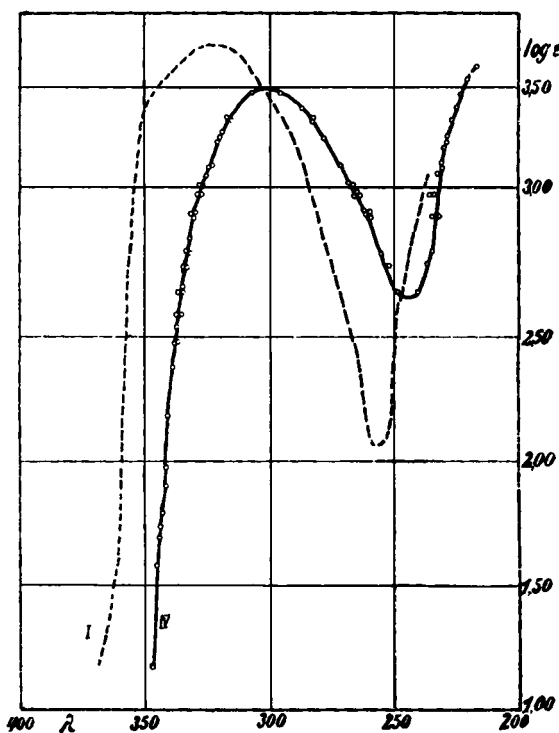
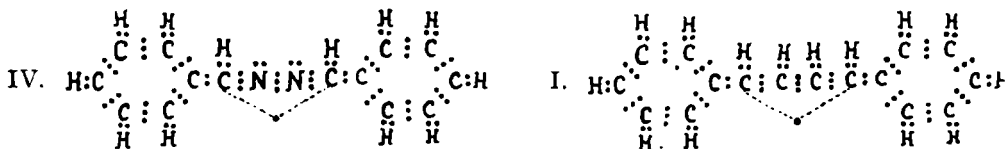


Fig. 1. Kurve I: 1,4-Diphenyl-butadien (I) ———
Kurve IV: Benzalazin (IV) —o—o—o—

bekanntenen Gemeinschafts-Resonators, wenn, ohne die Struktur und Symmetrie zu ändern, ein oder mehrere C-Atome des den Resonator tragenden Atom-Gerüsts durch fremde Atome ersetzt werden?“

Als geeignete Objekte wurden zunächst folgende drei Paare von Substanzen untersucht:

- 1.4-Diphenyl-butadien (I) Benzalazin (IV)
 1.8-Diphenyl-oktatetraen (II) Cinnamalazin (V)
 1.12-Diphenyl-dodekahexaen (III) ... 5-Phenyl-pentadienalazin (VI)

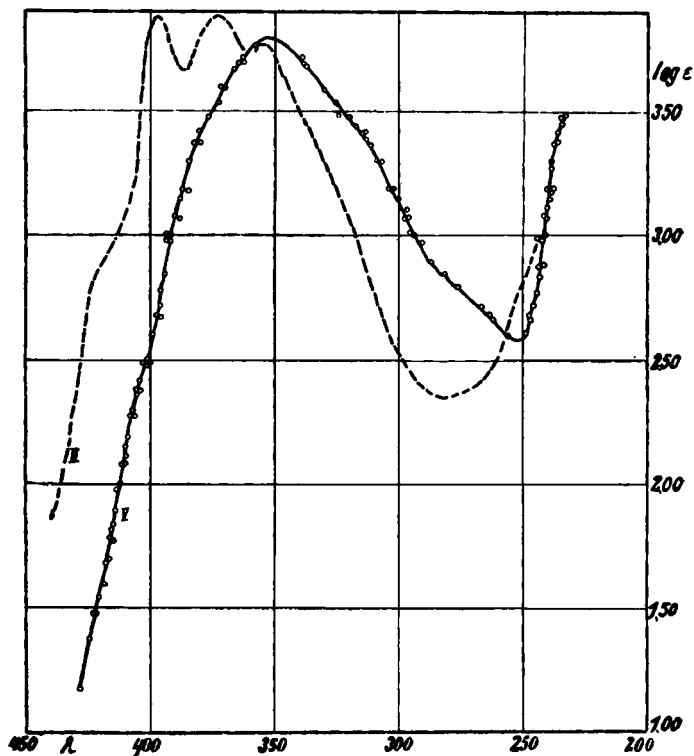
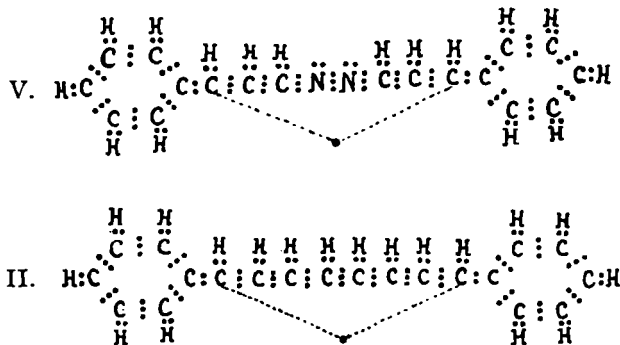


Fig. 2. Kurve II: 1.8-Diphenyl-oktatetraen (II) ———
 Kurve V: Cinnamalazin (V) —o—o—o—

Die zwei letzten Paare sind in der Farbe und im Krystall-Habitus täuschend ähnlich. Auch in spektraler Hinsicht ist ihre Zusammengehörigkeit unverkennbar, nur ist der von der Theorie erwartete Störungs-Effekt deutlich zu erkennen (s. Fig. 1, 2 und 3). Durch Ersatz der C-Atome durch 2 N-Atome

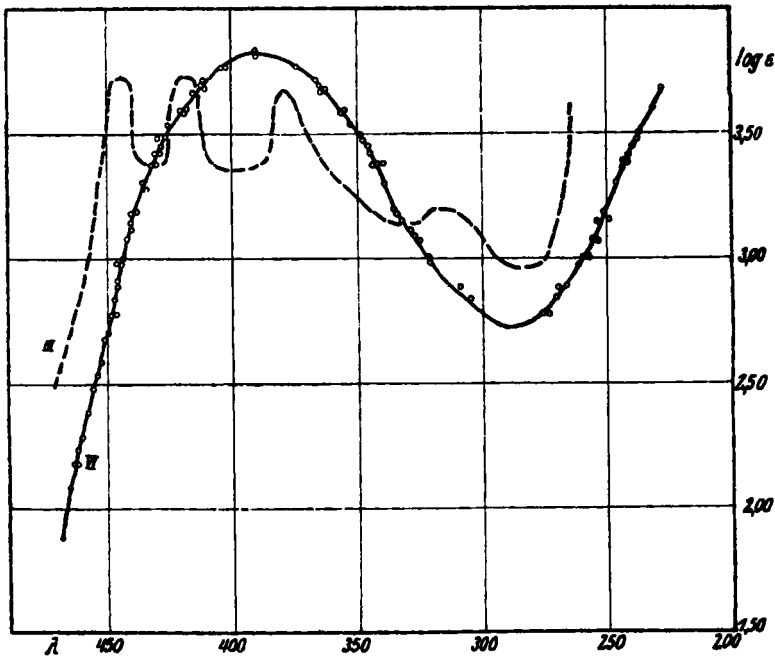
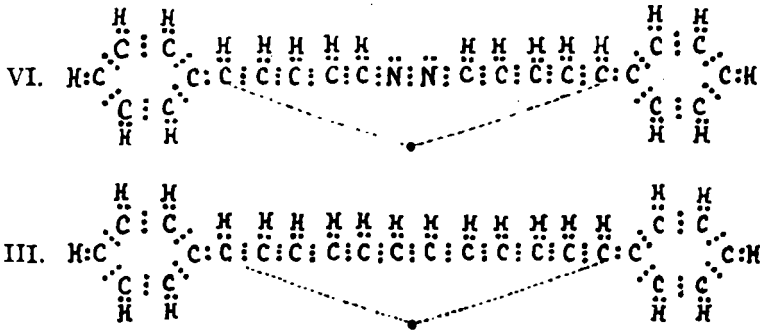


Fig. 3. Kurve III: 1.12-Diphenyl-dodekahexaen (III) ---
Kurve VI: Bis-[5-phenyl-pentadienal]-azin (VI) —○—○—

ist die elektrische Spannung in drei der Elementar-Resonatoren stark verändert worden; denn der Gemeinschafts-Resonator besteht nun nicht mehr aus lauter ähnlichen, sondern aus drei Arten von Komponenten: C:C, C:N und N:N, mit Atomträger-Paaren von verschiedener Polarität und in- folgedessen von verschiedener Spannung. Diese Heterogenität der Komponenten des Gemeinschafts-Resonators äußert sich erwartungsgemäß durch eine Verschmierung des charakteristischen Spektrums des Resonators.

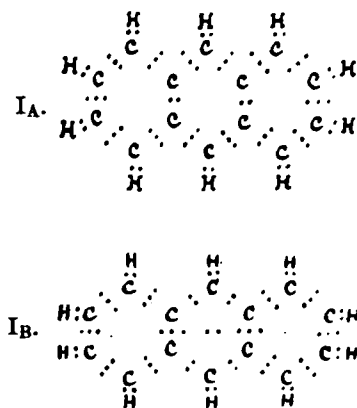
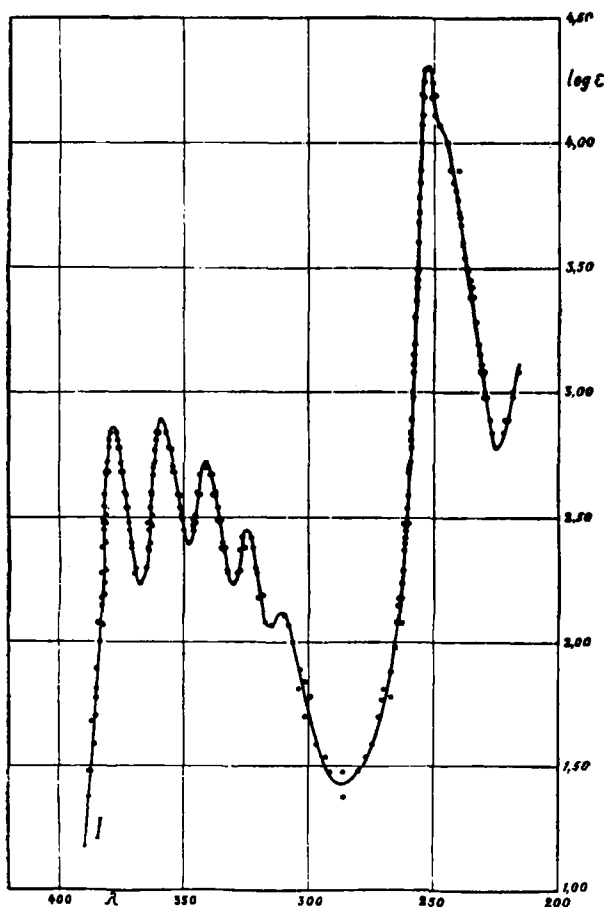
Der Einfluß läßt sich wie folgt beschreiben: Durch Ersatz der C-Atome durch N-Atome in dem Resonator-Träger fließen die einzelnen Banden zusammen, und es entsteht eine etwas verzerrte „Umhüllende“ des Banden-Systems des ursprünglichen homogenen Resonators.

Diese Erkenntnis wird besonders wertvoll für die Beurteilung der nächstfolgenden Untersuchung sein.

358. Dan Rădulescu und Giorgio Ostrogovich: Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptions-Resonatoren der organischen Chromophore, XI. Mittel.: Die Struktur der Gemeinschafts-Resonatoren im Anthracen, Acridin, Phenazin, Phenanthren und Pyren.

(Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Nach Rădulescu¹⁾ sollte Anthracen aus einem Gemisch von zwei Elektromeren I_A und I_B im allelotropen Gleichgewicht bestehen, worin das



chemisch aktive I_B stark überwiegen sollte. Desgleichen sollten Acridin und Phenazin eine dem Anthracen ähnliche Struktur haben und ebenfalls aus zwei Formen bestehen (II_A, II_B bzw. III_A und III_B), worin aber das Gleichgewicht mehr zugunsten der inaktiven Form A verschoben wäre. Für Phenanthren aber befürwortet Rădulescu daselbst²⁾, auf Grund seines

Fig. 1. Extinktions-Kurve des Anthracens —o—o—o—. Der linksstehende langwellige Ast entspricht der Form I_A, der rechtsstehende kurzwellige Ast der Form I_B. Es ist ein Benzol-Ast.

¹⁾ Dan Rădulescu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj 4, 289 [1928].

²⁾ Dan Rădulescu u. N. Bărbulescu, *ibid.*, S. 342.