

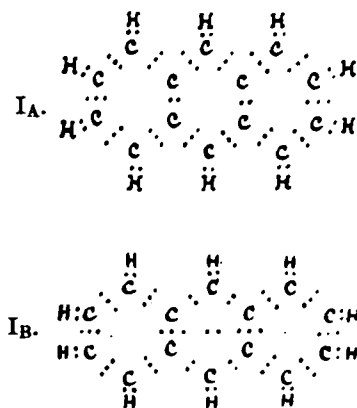
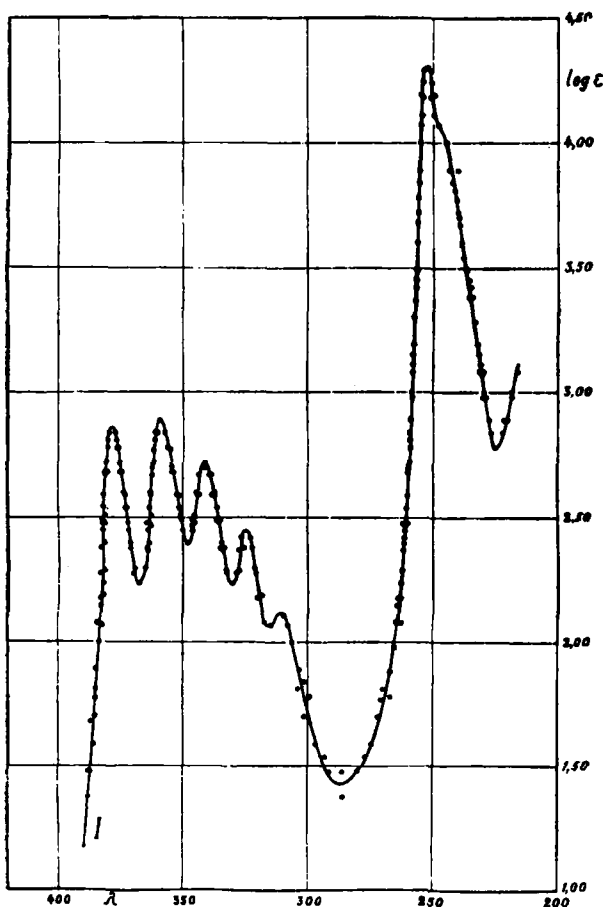
Der Einfluß läßt sich wie folgt beschreiben: Durch Ersatz der C-Atome durch N-Atome in dem Resonator-Träger fließen die einzelnen Banden zusammen, und es entsteht eine etwas verzerrte „Umhüllende“ des Banden-Systems des ursprünglichen homogenen Resonators.

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.

Fluoreszenz-Spektrums im festen Zustand, das fast ausschließliche Vorwiegen des der klassischen Formel IV entsprechenden Isomeren. Für Pyren

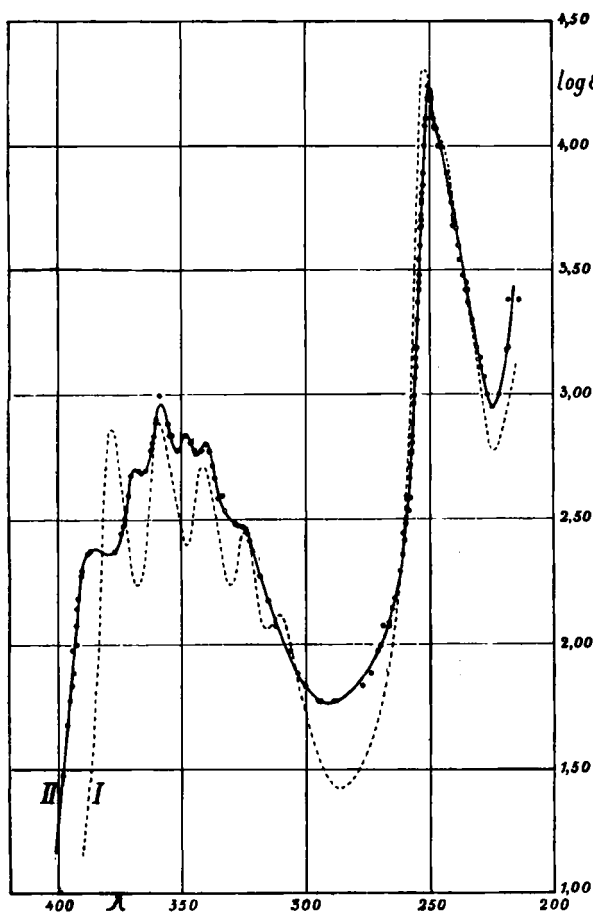
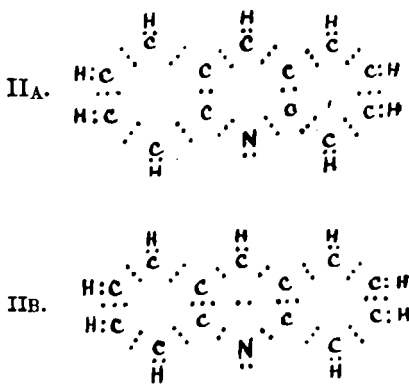


Fig. 2. Extinktions-Kurven des Acridins —o—o—o— und des Anthracens ————. Das Acridin-Spektrum (II) ist durch den Ersatz eines C-Atoms durch ein N-Atom soweit verschmiert, daß es fast zu einer Umhüllenden des ersten geworden ist. Die Benzol-Banden sind fast unverändert geblieben.



endlich ergeben sich aus der Anzahl der Elektronen und aus dem Symmetriegesetz der Elektronenverteilung³⁾ wieder nur zwei mögliche Elektromere V_A und V_B .

Es ist ersichtlich, daß diese Formeln dem chemischen Verhalten der Stoffe gut entsprechen. Nehmen wir deshalb diese Schlußfolgerungen Rădulescu als richtig an, so ergeben sich daraus in spektraler Hinsicht, unter Berücksichtigung der voranstehenden Arbeit, folgende, sehr bestimmte Voraussagen: 1. Das Anthracen-Spektrum muß aus zwei gut ausgebildeten Ästen bestehen: a) einem langwelligigen Banden-Spektrum vom Crocetin-

bzw. Naphthacen-Typus mit mehreren gut ausgeprägten Maximis, das dem Elektromeren I_A entsprechen muß; b) einem kurzwelligen Ast, der einer verschmierten⁴⁾ Benzol-Bande entsprechen muß und dem Elektromeren I_B zuzuschreiben ist. Wegen des Überwiegens dieser Form dürfte das

³⁾ Dan Rădulescu, *ibid.*, S. 271—278.

⁴⁾ s. Dan Rădulescu u. A. Georgescu, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 8, 371 [1930].

Spektrum des letzteren eine bedeutend größere Extinktion aufweisen. 2. Die Extinktions-Kurve des Phenanthrens darf keine Ähnlichkeit mit der Anthracen-Kurve aufweisen und muß viel weiter im Ultraviolett absor-

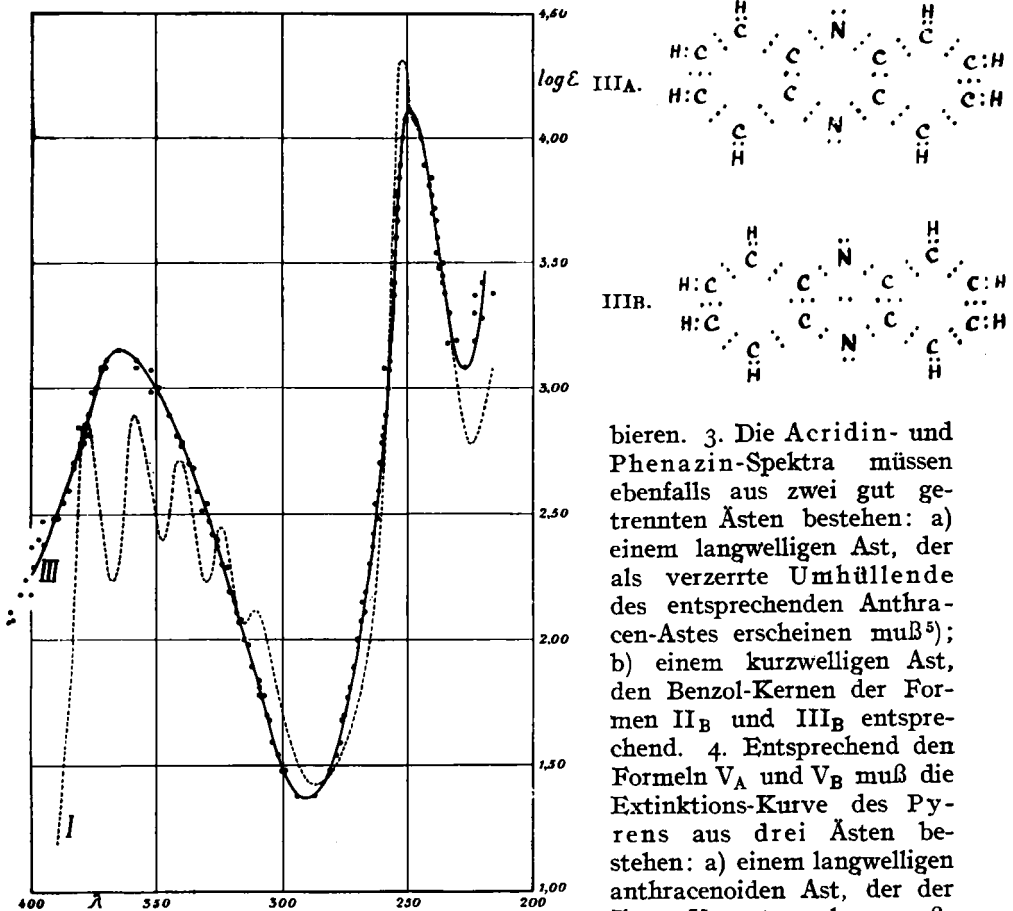


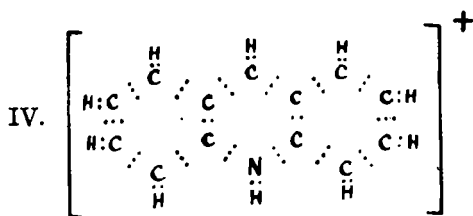
Fig. 3. Extinktions-Kurven des Phenazins ---o---o---o--- und des Anthracens --- . Der linke Ast der Phenazin-Kurve, entsprechend der Form IIIA, ist vollständig verschmiert. Die rechte Benzol-Bande fällt auch hier fast vollständig mit der Anthracen-Bande zusammen.

der dem sonst unbekanntem, stark gelockerten, zweigliedrigen Resonator der Form V_B entsprechen muß.

Wie aus den Figuren 1, 2, 3, 4 und 5 ersichtlich, treffen alle diese bestimmten Voraussagen genau zu. Dabei erweist sich die Pyren-Kurve als eine der schönsten in der organischen Chemie. In den Fig. 6 und 7 werden die Extinktions-Kurven des Acridin- bzw. Phenazin-Ions angegeben.

⁵⁾ s. die voranstehende Mitteil. X.

Endlich sind in den Fig. 8 und 9 die Extinktions-Kurven eines im Seitenkern substituierten Anthracen-Abkömmlings wiedergegeben, um den Einfluß der Substitution an irgendeiner Stelle des Gemeinschafts-Resonators zu zeigen.



Durch diese Arbeit dürfte die Struktur der Gemeinschafts-Resonatoren der wichtigen Anthracen-, Acridin- und Phenazin-Kerne festgestellt sein. Zieht man nun in Betracht, daß, wie Rădulescu und Bărbulescu

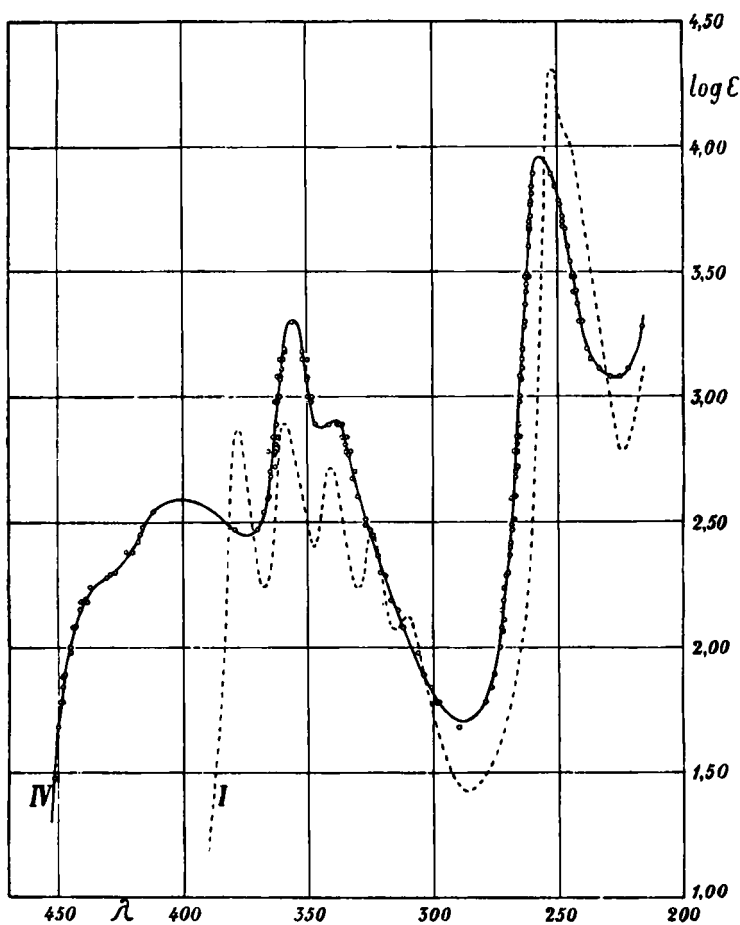


Fig. 4. Extinktions-Kurve des Acridin-Ions in konz. alkohol. Salzsäure - - - - - und Extinktions-Kurve des Anthracens ———.

einwandfrei bewiesen haben⁶⁾, in den farbigen Chinonen und in allen chinoiden Abkömmlingen derselben als absorbierender Resonator der

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 5, 177—188 [1929].

Gemeinschafts-Resonator des entsprechenden Kernes fungiert, so ist durch diese Arbeit der absorbierende Resonator aller wichtigen Farbstoffe der Anthracen-, Acridin- und Phenazin-Reihe bestimmt worden.

Das werden wir in einer späteren ausführlichen Arbeit

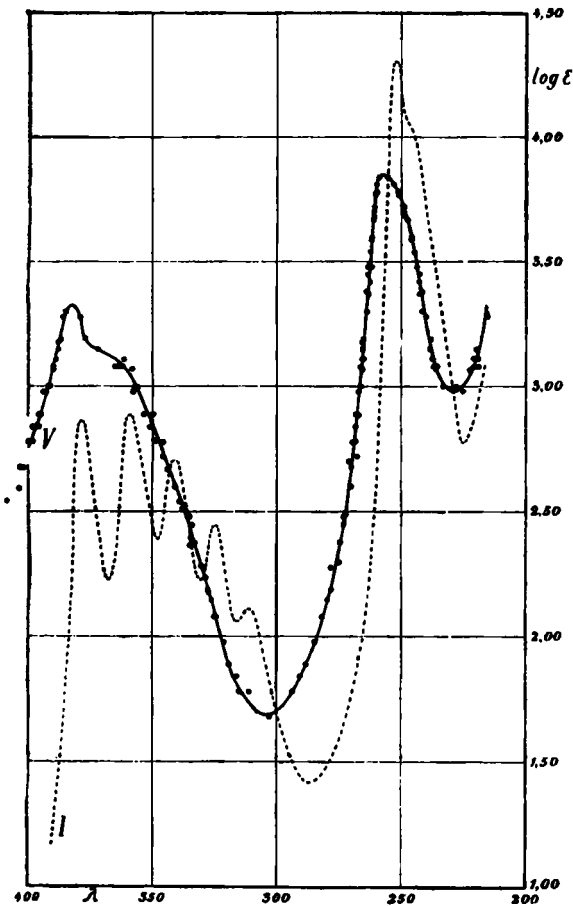
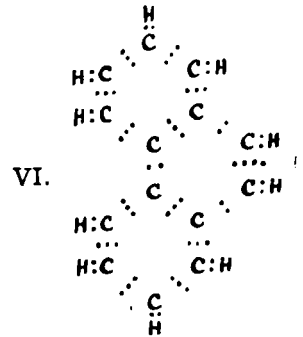
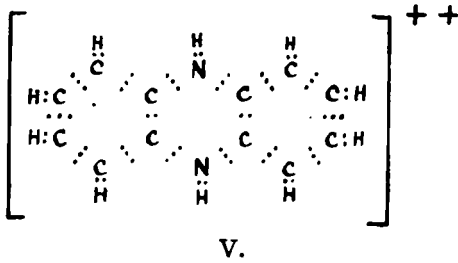


Fig. 5. Extinktions-Kurve des Phenazin-Ions in konz. Alkohol. Salzsäure $\circ-\circ-$ und Extinktions-Kurve des Anthracens $---$.

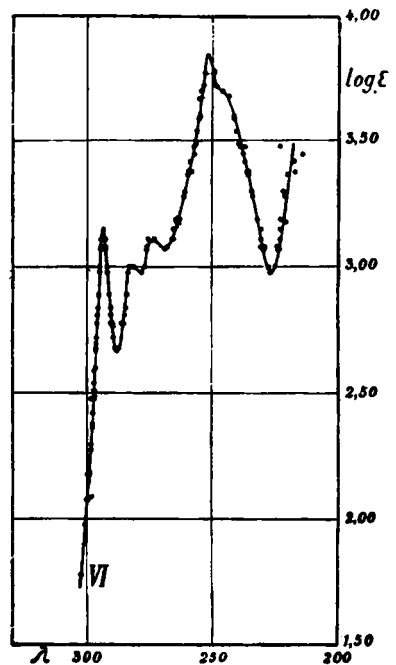


Fig. 6. Extinktions-Kurve des Phenanthrens: Sie weist keine Ähnlichkeit mit der Extinktions-Kurve des isomeren Anthracens auf.

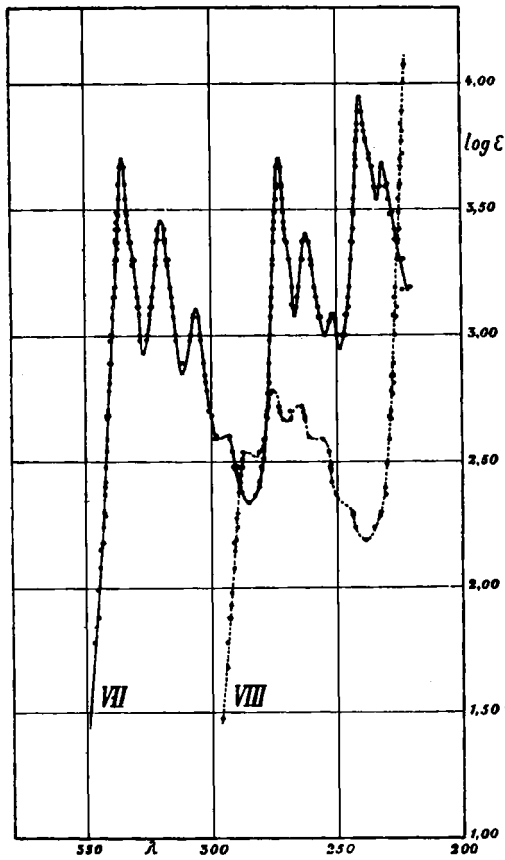
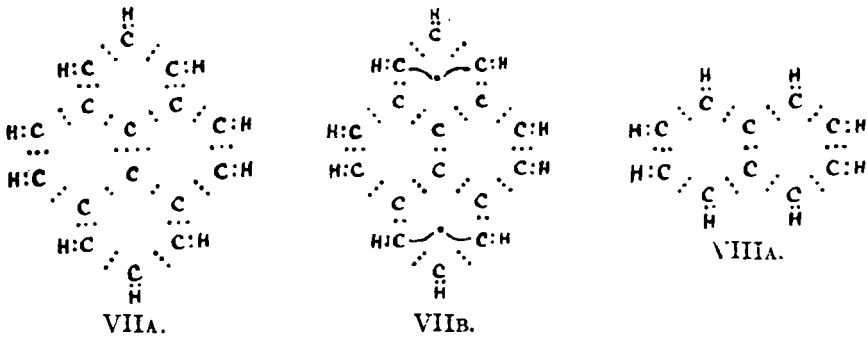


Fig. 7. Extinktions-Kurven des Pyrens (VII) - - - - und des Naphthalins (VIII) - - - - . Der linke langwellige Ast der Pyren-Kurve entspricht dem Elektromeren VIIA; der mittlere entspricht dem Naphthalin-Kern in VII B, mit dem er in der Lage fast zusammenfällt, der kurzwelligste wahrscheinlich den beiden eigenartigen zweigliedrigen Resonatoren von VII B.

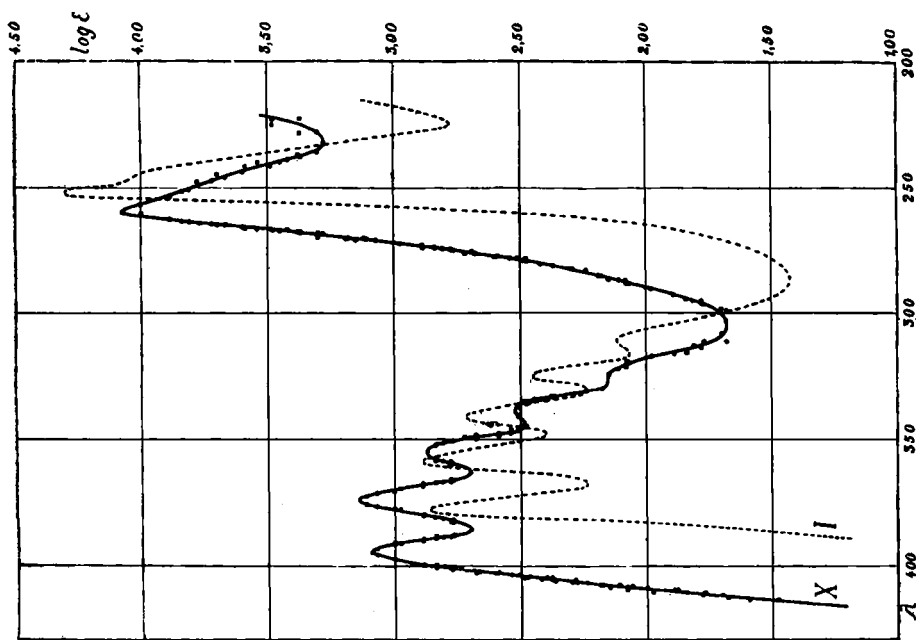


Fig. 9. Extinktions-Kurven des 9,10-Diphenyl-anthracens (X) -o-o- und des Anthracens (I) - - - -

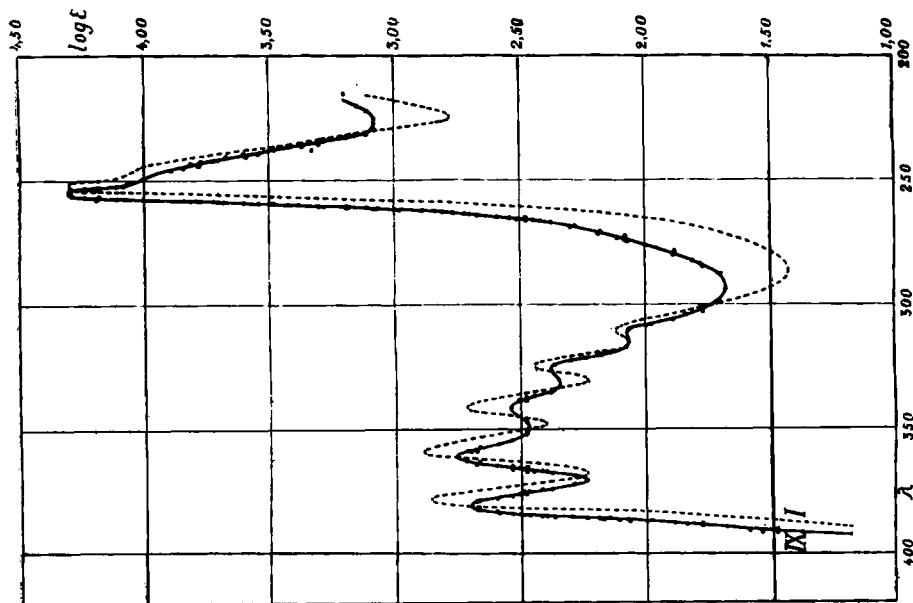


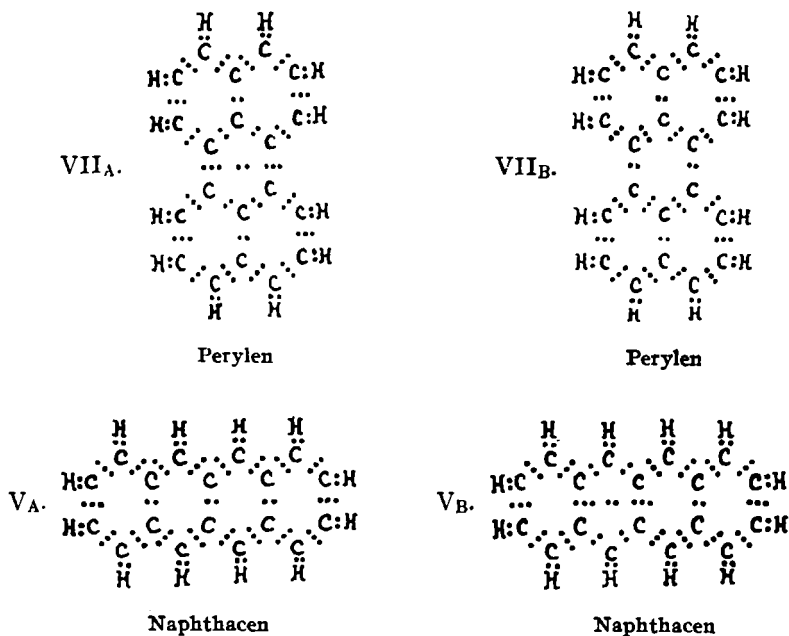
Fig. 8. Extinktions-Kurven des β-Methyl-anthracens (IX) -o-o- und des Anthracens (I) - - - -

für die wichtigsten Farbstoffklassen noch weiter beweisen. Es möge nur hinzugefügt werden, daß wegen der Wichtigkeit dieser Substanzen und der aus diesen Studien gezogenen Schlüsse die Messungen mit einer besonderen Sorgfalt ausgeführt worden sind. Es entsprechen einigen dieser Kurven viele Hunderte von Einzelbestimmungen von vorzüglicher Übereinstimmung, so daß diese als die zur Zeit zuverlässigsten betrachtet werden können.

359. Dan Rădulescu, Giorgio Ostrogovich und F. Bărbulescu: Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptions-Resonatoren der organischen Chromophore, XII. Mitteil.: Einfluß der Anellierungsart auf die Frequenz eines Gemeinschafts-Resonators. Bestimmung der Struktur des Perylens.

(Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Naphthacen kann in zwei elektromeren Formen I_A und I_B auftreten. Nach dem Gesetz der symmetrischen Verteilung der Elektronen sollte Perylen auch in zwei elektromeren Formen II_A und II_B auftreten. Wie man sieht, besitzen die Formen I_A und II_A des Naphthacens bzw. des Perylens denselben Gemeinschafts-Resonator mit 18 identischen Elementar-Komponenten, nur die Art der Anellierungsart ist verschieden. Die B-Formen besitzen ebenfalls gemeinsame Resonatoren: Perylen 2 Naphthalin-Kerne, Naphthacen 1 Benzol- und 1 Naphthalin-Kern.



Treffen diese Annahmen zu, dann folgt unmittelbar, daß die Spektren beider Kohlenwasserstoffe eine sehr große Ähnlichkeit aufweisen müssen,