

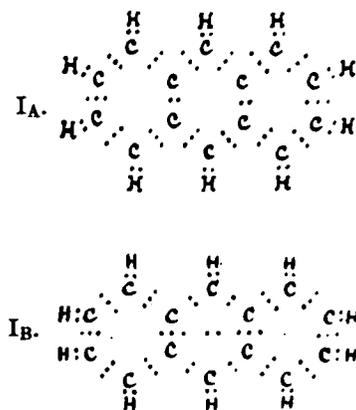
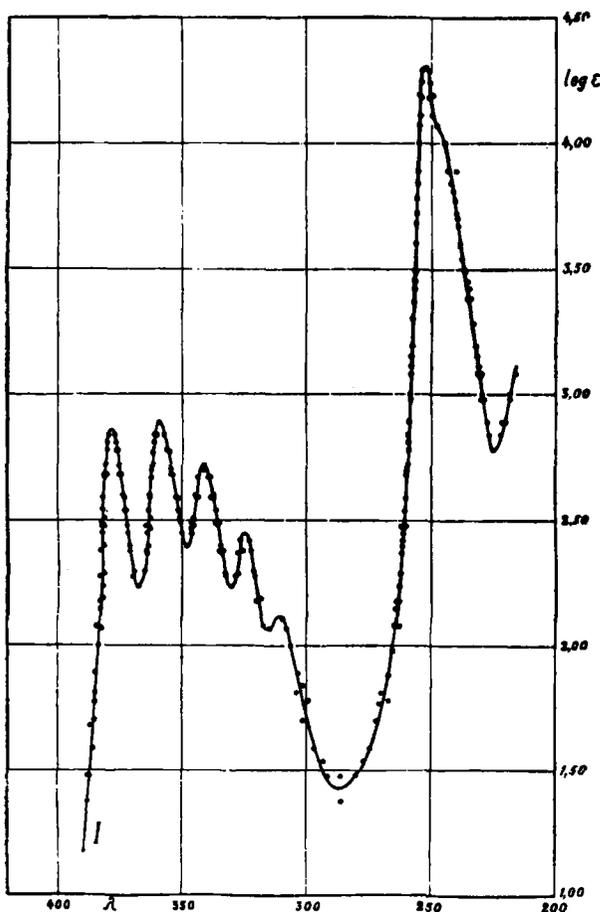
Der Einfluß läßt sich wie folgt beschreiben: Durch Ersatz der C-Atome durch N-Atome in dem Resonator-Träger fließen die einzelnen Banden zusammen, und es entsteht eine etwas verzerrte „Umhüllende“ des Banden-Systems des ursprünglichen homogenen Resonators.

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 Rădulescu<sup>1)</sup> 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 daselbst<sup>2)</sup>, 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.

<sup>1)</sup> Dan Rădulescu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj 4, 289 [1928].

<sup>2)</sup> 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

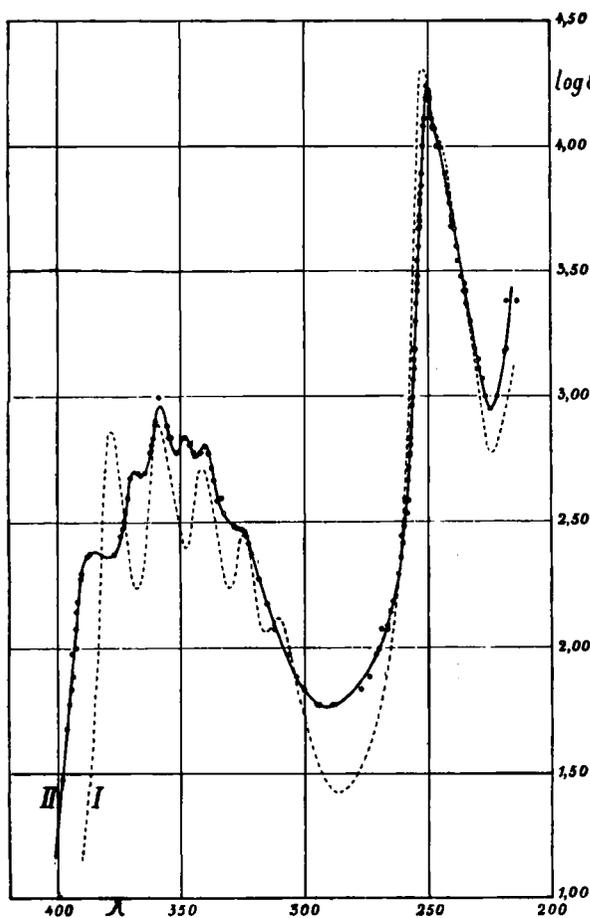
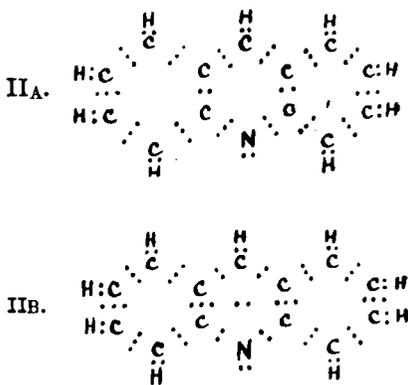


Fig. 2. Extinktions-Kurven des Acridins —o—o—o— und des Anthracens ————. Das Acridin-Spektrum (II) ist durch den Ersatz eines C-Atoms durch ein N-Atom soweit verschmiert, daß es fast zu einer Umhüllenden des ersten geworden ist. Die Benzol-Banden sind fast unverändert geblieben.

bzw. Naphthacen-Typus mit mehreren gut ausgeprägten Maximis, das dem Elektromeren  $I_A$  entsprechen muß; b) einem kurzwelligen Ast, der einer verschmierten<sup>4)</sup> Benzol-Bande entsprechen muß und dem Elektromeren  $I_B$  zuzuschreiben ist. Wegen des Überwiegens dieser Form dürfte das



endlich ergeben sich aus der Anzahl der Elektronen und aus dem Symmetriegesetz der Elektronenverteilung<sup>3)</sup> 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 langwelligen Banden-Spektrum vom Crocetin-

<sup>3)</sup> Dan Rădulescu, *ibid.*, S. 271—278.

<sup>4)</sup> 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-

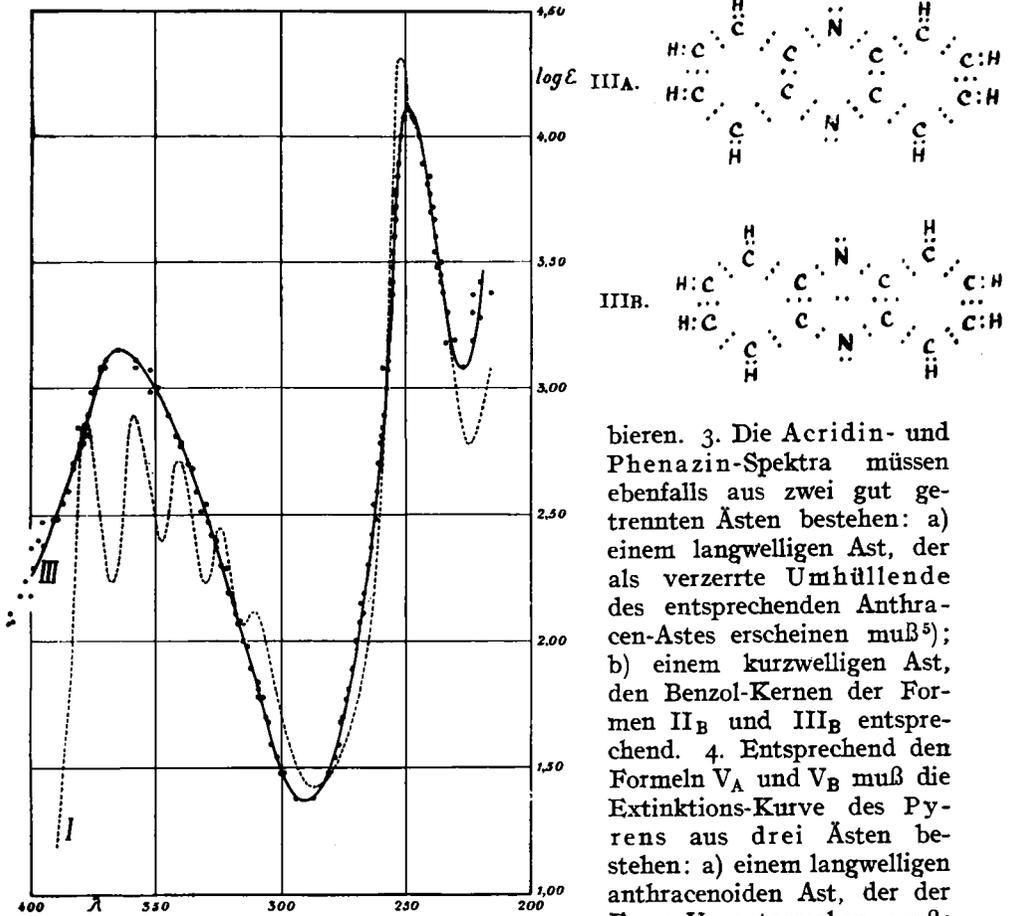


Fig. 3. Extinktions-Kurven des Phenazins  $-o-o-o-$  und des Anthracens  $---$ . Der linke Ast der Phenazin-Kurve, entsprechend der Form IIIA, ist vollständig verschmiert. Die rechte Benzol-Bande fällt auch hier fast vollständig mit der Anthracen-Bande zusammen.

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.

<sup>5)</sup> s. die voranstehende Mitteil. X.



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

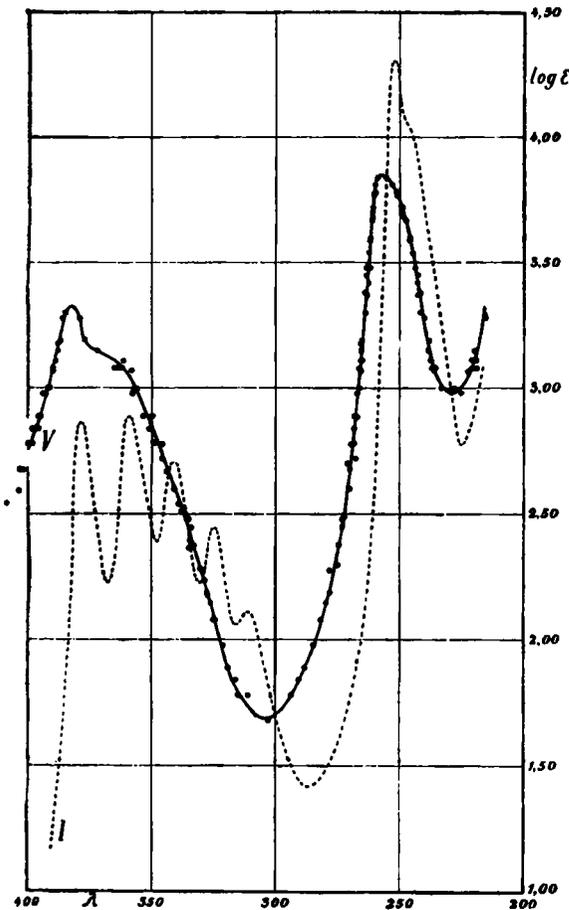
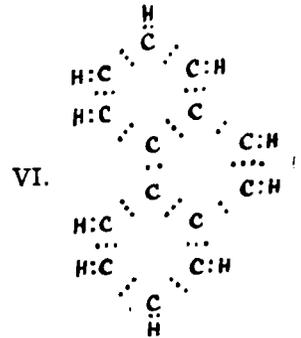
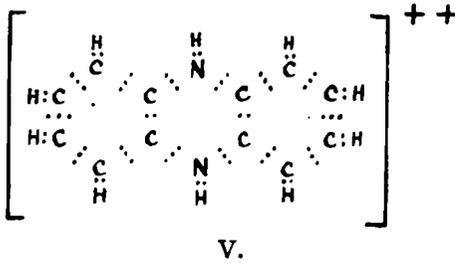


Fig. 5. Extinktions-Kurve des Phenazin-Ions in konz. Alkohol. Salzsäure  $\circ-\circ-$  und Extinktions-Kurve des Anthracens  $---$ .

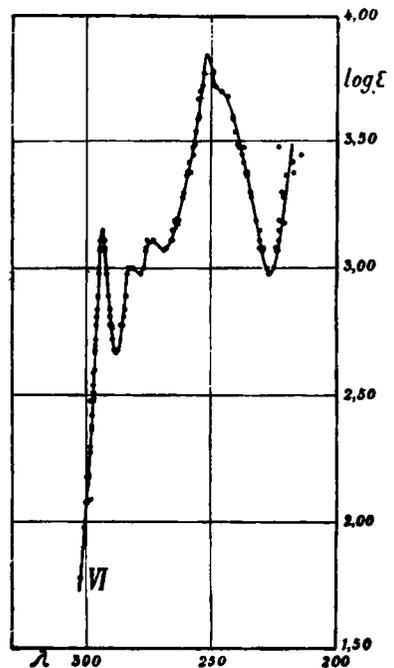


Fig. 6. Extinktions-Kurve des Phenanthrens: Sie weist keine Ähnlichkeit mit der Extinktions-Kurve des isomeren Anthracens auf.

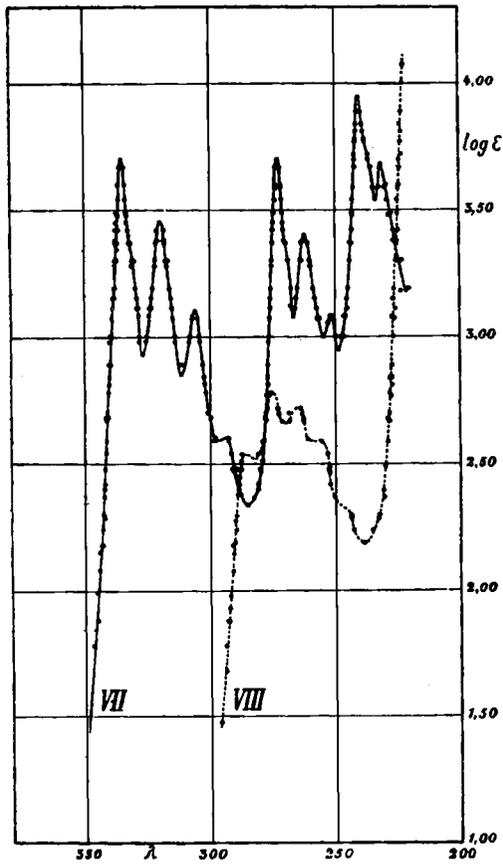
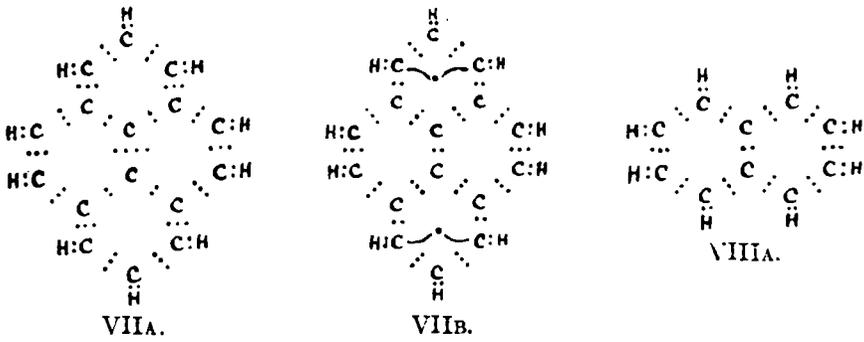


Fig. 7. Extinktions-Kurven des Pyrens (VII) -o-o-o- und des Naphthalins (VIII) -o--o-. Der linke langwellige Ast der Pyren-Kurve entspricht dem Elektromeren VIIA; der mittlere entspricht dem Naphthalin-Kern in VII B, mit dem er in der Lage fast zusammenfällt, der kurzwelligste wahrscheinlich den beiden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

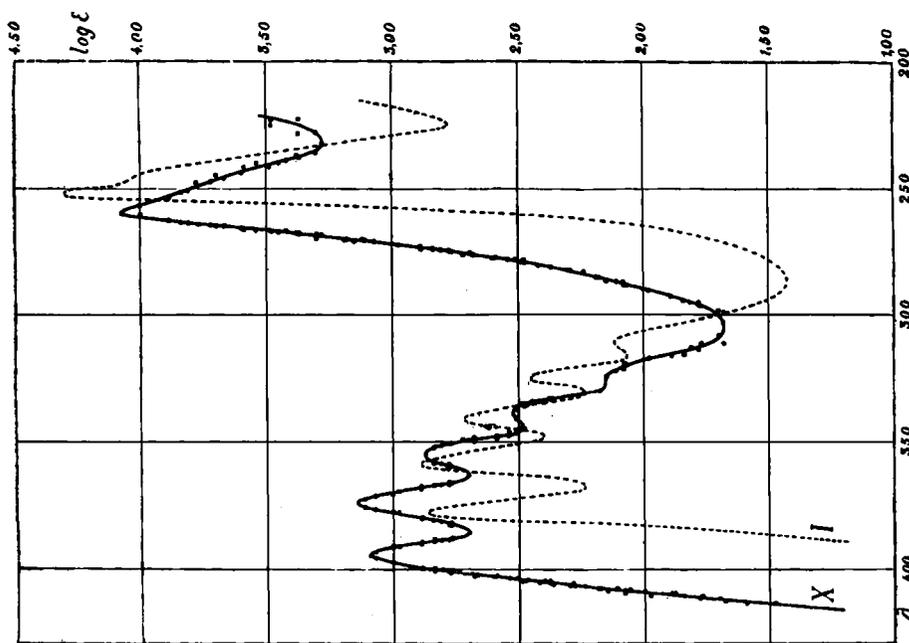


Fig. 9. Extinktions-Kurven des 9,10-Diphenyl-anthracens (X) -o-o- und des Anthracens (I) - - - -

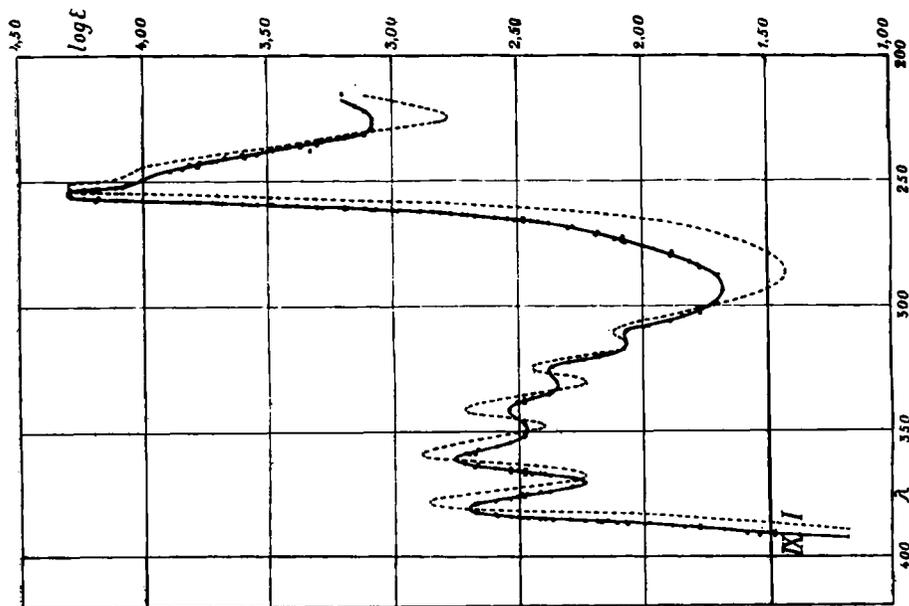


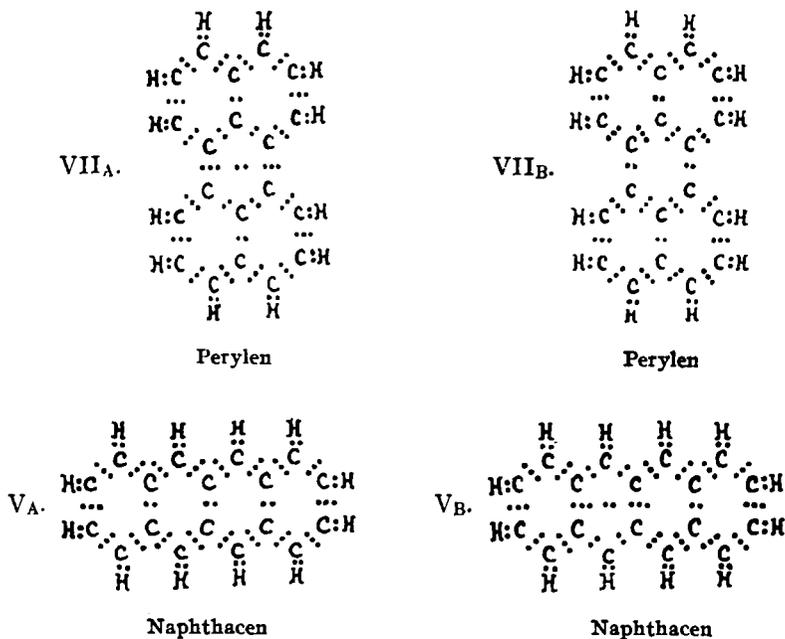
Fig. 8. Extinktions-Kurven des  $\beta$ -Methyl-anthracens (IX) -o-o- und des Anthracens (I) - - - -

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,