

38. E. Clar: Über eine Gesetzmäßigkeit im Aufbau der Absorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe (Aromatische Kohlenwasserstoffe, 19. Mittel.).

[Aus d. Istituto di Chimica Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 2. Januar 1933.)

In den früheren Arbeiten über aromatische Kohlenwasserstoffe wurde der Begriff der Diyl-Zustände eingeführt, teils zur Erklärung ihres chemisch-physikalischen Verhaltens, teils weil Kohlenwasserstoffe mit den Eigenschaften von Diradikalen tatsächlich dargestellt werden konnten¹⁾. Unter den Diyl-Zuständen hat man sich Anregungs-Zustände vorzustellen, in denen die Körper chemische Reaktionen eingehen und Strahlungs-Energie aufzunehmen vermögen. Ihre Entstehung ist darauf zurückzuführen, daß sich der Energie-Inhalt der Doppelbindungen des nicht angeregten Moleküls bei der Aktivierung auf Radikal-Atome höheren und auf einfachere Komplexe (z. B. Benzol- und Naphthalin-Reste) geringeren Energie-Inhalts verteilt.

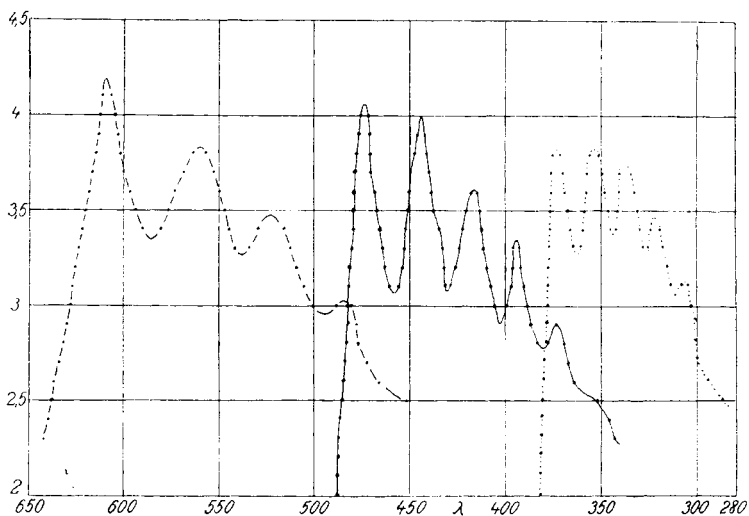
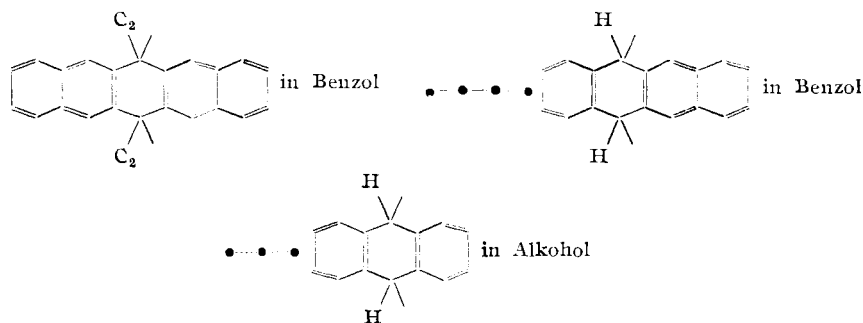


Fig. 1



¹⁾ E. Clar und Mitarbeiter, B. **63**, 2967 [1930], **64**, 981, 1676, 2194 [1931], **65**, 503, 846, 1411, 1420, 1521 [1932].

Das Studium der Extinktionskurven von Anthracenen hat ergeben, daß der 9.10-Diyl-Zustand nicht nur eine, sondern eine Serie von Banden hervorzubringen vermag. Die Abstände dieser Banden voneinander sind je nach der Lage im Spektrum verschieden. Wenn jedoch je eine Bande verschiedener Anthracen-Derivate bei der gleichen Wellenlänge auftritt, so ist der Abstand der nachfolgenden Bande in beiden Fällen der gleiche, d. h., daß jeder Bande einer 9.10-Diyl-Serie die nächste je nach der Lage der ersten in einem bestimmten Abstand folgen muß. Diese Regel konnte an einer großen Anzahl einfacher Anthracen-Derivate und ihren Benzo-Homologen geprüft werden. Fig. 1 und die Tabellen auf S. 204 bringen eine Auswahl davon.

Wie man sieht, nehmen die Abstände der Banden mit abnehmender Wellenlänge in dem hier untersuchten Bereich annähernd linear ab. Es scheinen also für die Absorption von Radikal-C-Atomen ähnliche Serien-Beziehungen zu gelten, wie sie für die Spektren des Wasserstoffes und der Alkalimetalle längst bekannt sind.

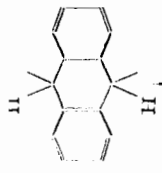
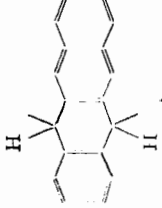
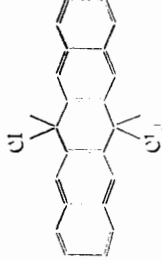
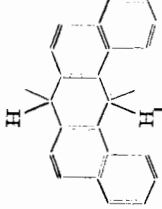
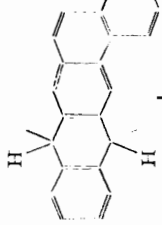
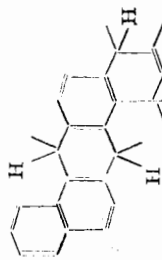
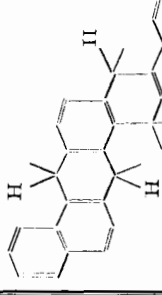
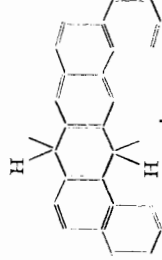
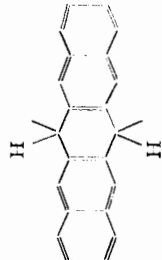
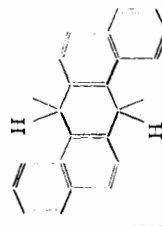
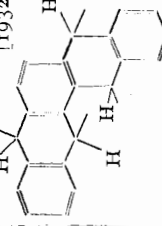
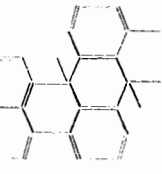
Diese Abstands-Regel zeigt ihre Leistungsfähigkeit besonders bei der Anwendung auf kompliziertere Extinktionskurven. In der 15. Mitteil.²⁾ wurde bei der Behandlung der Konstitutions-Probleme des Phenanthrens festgestellt, daß die Annahme eines 9.10-Diyl-Zustandes bei Phenanthren nicht genügt, sein chemisches Verhalten und seine Extinktionskurve zu erklären. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß das Phenanthren nicht nur einen 9.10-Diyl-Zustand ausbildet, sondern daß auch die Seitenkerne aktiviert werden, daß es also auch als Naphthalin-Derivat zu reagieren vermag³⁾. Die Annahme zweier Diyl-Zustände erfordert nun auch das Vorhandensein zweier Serien von Banden. Aus Fig. 2 ersieht man, daß sich die ersten 5 Banden des Phenanthrens aus 2 Serien zusammensetzen u. zw. gehören die 1., 3. und 5., sowie die 2. und 4. Bande zu je einer Serie. Es läßt sich also auf optischem Wege sicher feststellen, ob ein Kohlenwasserstoff zwei Diyl-Zustände auszubilden vermag. Denn in diesem Falle nimmt erst die 3. auf die erste folgende Bande den durch die Abstands-Regel vorgeschriebenen Platz ein. Das gleiche gilt für die 2. und 4. Bande. Die beiden Serien unterscheiden sich meist schon durch ihre verschiedene Intensität. Diese Intensitäts-Differenz variiert bei den Derivaten des Phenanthrens beträchtlich (s. Fig. 2, 3, 4, 5, 6, 7), und es kann der Fall vorkommen, daß nur eine Serie ausgebildet wird (s. Fig. 4).

Ähnlich wie beim Phenanthren liegen die Verhältnisse beim Naphthalin. Hier wird ebenfalls aus chemischen und optischen Gründen die Annahme zweier Diyl-Zustände notwendig. In Fig. 8 und 9 sind Diyl-Banden des Naphthalins und des 2.6-Dimethyl-naphthalins nach Aufnahmen von H. de Laszlo⁴⁾ wiedergegeben. Während das Bild beim Naphthalin durch

²⁾ E. Clar u. L. Lombardi, B. **65**, 1411 [1932].

³⁾ Der 2. Zustand in Fig. 2 mit dem 1.4-Diyl-Zustand soll nur eine Aktivierung des Seitenkerns kennzeichnen. Es kann sich ebensogut in demselben Ring ein *o*-Diyl-Zustand ausbilden. Eine Entscheidung darüber läßt sich z. Z. nicht treffen.

⁴⁾ H. de Laszlo, Ztschr. physikal. Chem. **118**, 369 [1925]. Diese Aufnahmen wurden nach den Physikal.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein, I. Ergbd., S. 447, 455, wiedergegeben und vermessen.

 <p>11</p>	<p>374 355 339 324 310</p>	<p>19 16 15 14</p>	<p>B. 65, 506 [1932]</p>	 <p>11</p>	<p>474 444 418 394 374</p>	<p>30 26 24 20</p>	<p>B. 65, 506 [1932]</p>	 <p>Cl</p>	<p>609 561 522</p>	<p>48 39</p>	<p>B. 65, 504 [1932]</p>	 <p>11</p>	<p>395 [384]* 373</p>	<p>22</p>	<p>B. 65, 506 [1932]</p>	 <p>11</p>	<p>432 425 401 380</p>	<p>27 24 21</p>	<p>B. 65, 508 [1932]</p>	 <p>11</p>	<p>422 399</p>	<p>23</p>	<p>unveröffentlicht</p>	 <p>11</p>	<p>420 397 377 358</p>	<p>23 20 19</p>	<p>B. 65, 510 [1932]</p>	 <p>11</p>	<p>388 [377]* 368</p>	<p>20</p>	<p>B. 65, 503 [1932]</p>	 <p>11</p>	<p>580 534 495</p>	<p>46 39</p>	<p>B. 65, 503 [1932]</p>	 <p>11</p>	<p>394 [384]* 373</p>	<p>21</p>	<p>azz. chim. Ital. 62, 541 [1932]</p>	 <p>11</p>	<p>424 [411]* 399</p>	<p>25</p>	<p>B. 65, 508 [1932]</p>	 <p>11</p>	<p>643 591 544</p>	<p>52 47</p>	<p>B. 65, 508 [1932]</p>
--	--	--------------------------------	--------------------------	--	--	--------------------------------	--------------------------	--	----------------------------	------------------	--------------------------	---	-------------------------------	-----------	--------------------------	---	------------------------------------	-------------------------	--------------------------	---	--------------------	-----------	-------------------------	---	------------------------------------	-------------------------	--------------------------	---	-------------------------------	-----------	--------------------------	--	----------------------------	------------------	--------------------------	--	-------------------------------	-----------	--	---	-------------------------------	-----------	--------------------------	---	----------------------------	------------------	--------------------------

*) Phenanthren-Banden s. weiter unten.

b) Von diesen Kohlenwasserstoffen wurden mir von Hrn. Dr. J. W. Cook, London, freundlichst Proben zur Verfügung gestellt.
 c) Hr. I. F. Fieser hatte die Freundlichkeit, mir eine Probe dieses Kohlenwasserstoffes zu übersenden.

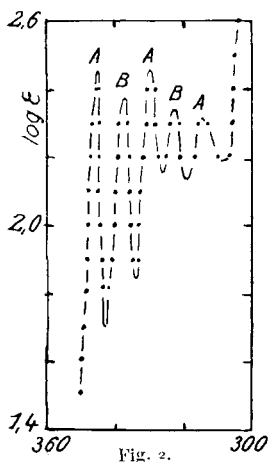


Fig. 2.

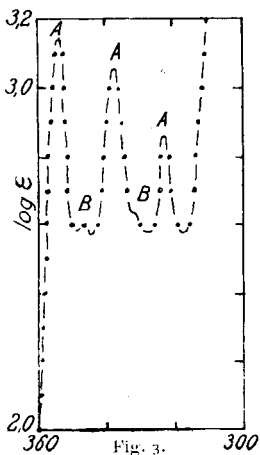


Fig. 3.

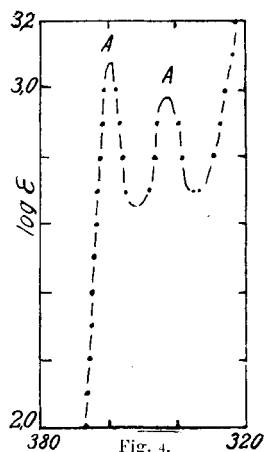
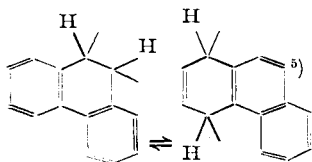
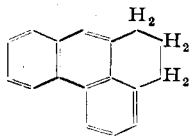


Fig. 4.



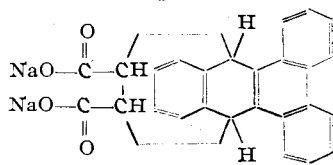
in Alkohol
B. 65, 1412 [1932].

Serie A	345	329	314
Diff. $\mu\mu$	16	15	—
Serie B	337	322	—
Diff. $\mu\mu$	15	—	—



in Alkohol
B. 65, 1421 [1932].

Serie A	354	337	322
Diff. $\mu\mu$	17	15	—
Serie B	346	330	—
Diff. $\mu\mu$	16	—	—



in Wasser
B. 65, 1415 [1932].

Serie A	359	343	—
Diff. $\mu\mu$	16	—	—
Serie B	—	—	—
Diff. $\mu\mu$	—	—	—

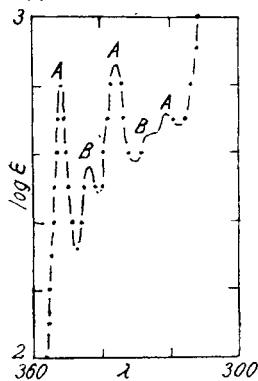


Fig. 5.

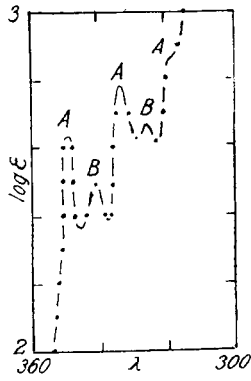


Fig. 6.

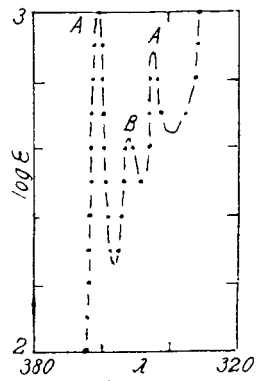
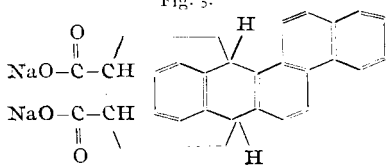
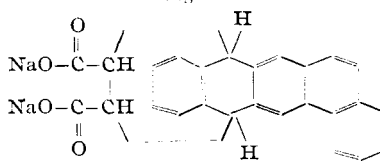


Fig. 7.



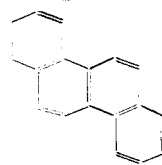
in Wasser
B. 65, 1416 [1932].

Serie A	351	335	320
Diff. $\mu\mu$	16	15	—
Serie B	343	327	—
Diff. $\mu\mu$	16	—	—



in Wasser
B. 65, 1417 [1932].

Serie A	349	333	—
Diff. $\mu\mu$	16	—	—
Serie B	341	326	—
Diff. $\mu\mu$	15	—	—



in Alkohol
B. 65, 1412 [1932].

Serie A	360	343	—
Diff. $\mu\mu$	17	—	—
Serie B	351	—	—
Diff. $\mu\mu$	—	—	—

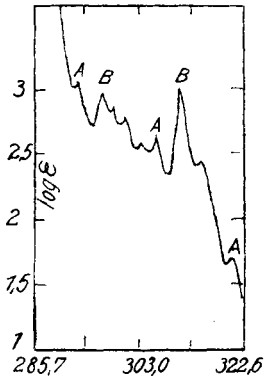


Fig. 8.

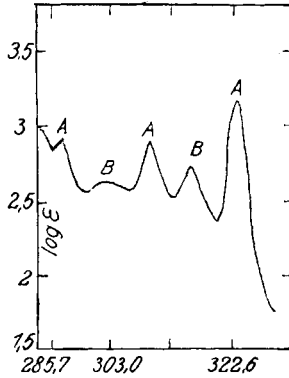


Fig. 9.

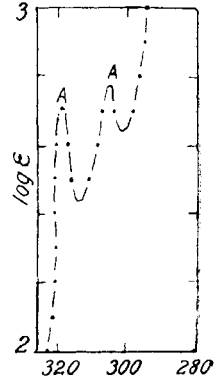
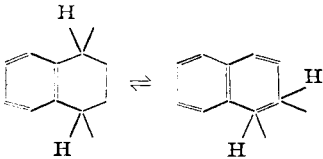
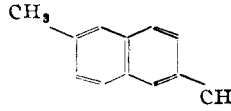


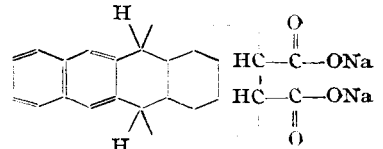
Fig. 10.



in Hexan^o)



in Hexan^o)



in Wasser

B. 65, 515 [1932].

Serie A	320.8	306.5	293.5
Diff. $\mu\mu$	14.3	13	—
Serie B	311.4	298.—	—
Diff. $\mu\mu$	13.4	—	—

Serie A	322.9	309.3	297.3
Diff. $\mu\mu$	13.6	12	—
Serie B	316	304.2	—
Diff. $\mu\mu$	11.8	—	—

Serie A	319	305
Diff. $\mu\mu$	14	—
Serie B	—	—
Diff. $\mu\mu$	—	—

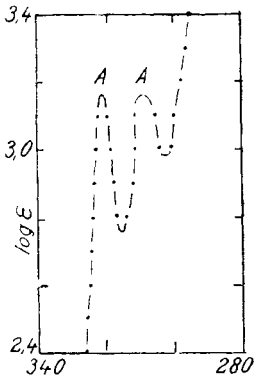


Fig. 11.

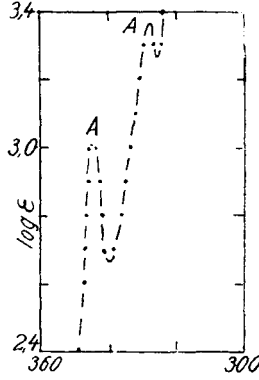


Fig. 12.

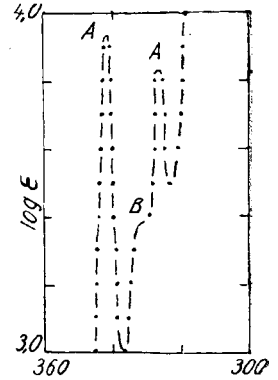
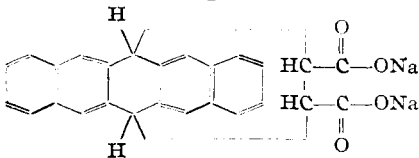


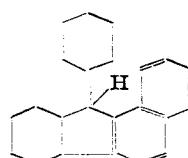
Fig. 13.



in Wasser

B. 65, 513 [1932]

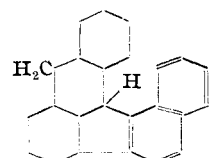
Serie A	321	307
Diff. $\mu\mu$	14	—



in Alkohol

B. 63, 512 [1930]

Serie A	344	328
Diff. $\mu\mu$	16	—



in Alkohol

unveröffentlicht

Serie A	341	326
Diff. $\mu\mu$	15	—

eine Feinstruktur etwas kompliziert wird⁷⁾, ist es beim 2.6-Dimethyl-naphthalin klarer. Wie man aus der den beiden Figuren nachfolgenden Tabelle entnehmen kann, bilden die beiden Kohlenstoffe einen *o*- und einen *p*-Diyl-Zustand aus, was auch ihrem chemischen Verhalten entspricht. Möglicherweise hat das Naphthalin auch noch andere Diyl-Zustände, (1.5- oder 2.6-), wie aus der Feinstruktur geschlossen werden könnte, sofern sich diese nicht noch auf andere Weise erklären sollte. Die Naphthalin-Derivate von Fig. 10, 11, 12 und 13 bilden nur einen Diyl-Zustand aus. Wie beim Phenanthren

wird auch hier insbesondere durch die Angliederung hydro-aromatischer Ringe die Ausbildung des einen oder des anderen Zustandes unterdrückt. Die Extinktionskurve des Benzols in Fig. 14⁸⁾ zeigt auch, daß es in mindestens zwei Zuständen optisch wirksam sein kann. Das Nächstliegende ist die Annahme eines *o*- und *p*-Diyl-Zustandes. In diesen beiden dürften die Benzol-Derivate, die Substituenten erster Ordnung tragen, chemisch in Reaktion treten, während bei *meta*-dirigierenden Gruppen der polarisierte Benzolkern reagiert. Die Banden unter 240 $\mu\mu$ scheinen einem Tetra- und einem Hexayl-Zustand anzugehören. Doch sind hierüber eingehendere Untersuchungen erforderlich, bevor weitere Aussagen gemacht werden können.

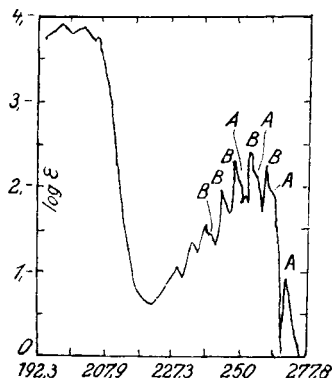
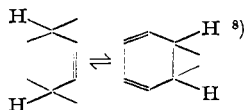


Fig. 14



Serie A	270.1	263.1	256.5	250.—	—
Diff. $\mu\mu$	7	6.6	6.5	—	—
Serie B	261.3	255.1	249.3	244.5	240.5
Diff. $\mu\mu$	6.2	5.8	4.8	4.—	—

Trägt man die Abstände zweier Banden gegen die Wellenlänge der vorangehenden Bande auf, so erhält man die in Fig. 15 wiedergegebene Kurve. Aus ihr ergeben sich die durchschnittlichen Abstände zweier gleichen Serien angehörigen Banden aus der Wellenlänge der vorangegangenen wie folgt:

Lage der Banden in $\mu\mu$	250	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440
Abstand der ihr folgenden in $\mu\mu$...	6	7	9	11	13	15	17	19	21	24	26
Lage der Banden in $\mu\mu$	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	650
Abstand der ihr folgenden in $\mu\mu$...	28	30	33	36	38	41	44	47	49	52	54

Die Abweichungen von der Abstands-Regel sind so gering, daß sich mit ihrer Hilfe die zusammengehörigen Banden zweier durch zwei verschiedene

⁷⁾ Die Aufnahme von V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris 1919, läßt eine solche nicht erkennen.

⁸⁾ V. Henri u. B. Steiner, Compt. rend. Acad. Sciences **175**, 421 [1922], entnommen und vermessen nach den Physikal.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein, I. Ergbd., S. 443.

Diyl-Zustände hervorgerufenen Serien leicht feststellen lassen und die daraus folgenden Schlüsse auf die Konstitution eines Kohlenwasserstoffes mit Sicherheit gezogen werden können. Die Regel gilt zunächst nur für Kohlenwasserstoffe und ihre nächsten Abkömmlinge. Für solche, die stark polare Substituenten tragen, werden die Abweichungen größer. Auch Lösungsmittel mit größerem Dipolmoment sind von schwachem Einfluß. Hierüber ist eine besondere Untersuchung beabsichtigt.

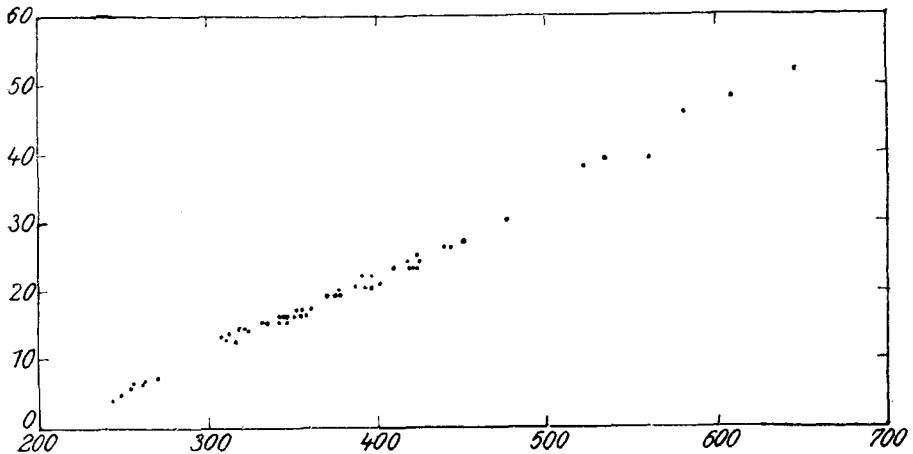


Fig. 15

Wie aus Fig. 15 hervorgeht, scheint die Grenze der Diyl-Serien unterhalb 200 $\mu\mu$ zu liegen. Das ist also jener Ort des Spektrums an dem die Abstände der einzelnen Banden Null werden, und aus dessen Frequenz sich die Ionisierungs-Energie des 3-wertigen C-Atoms errechnen läßt. Banden im noch kurzwelligeren Gebiet dürften also nicht von Diyl-Zuständen, die sich aus Doppelbindungen ausgebildet haben, hervorgerufen werden. Es ist nicht anzunehmen, daß die Grenzen der einzelnen Serien die gleiche Lage haben, weshalb eine summarisch mathematische Behandlung der Serien-Regel nicht zulässig erscheint. Immerhin dürften sie nicht weit voneinander liegen.

Es möge noch hinzugefügt werden, daß die sog. Konjugations-Banden aromatischer Kohlenwasserstoffe der Regel genau so folgen wie die R-Banden. Desgleichen die Banden der Polyene, die von D. Radulescu und F. Barbulescu⁹⁾ optisch untersucht wurden. Anscheinend gilt die Regel für alle Banden die durch Radikal-C-Atome hervorgerufen werden. Besonders zur Deutung von komplizierten Extinktionskurven, z. B. denen des Pyrens und seiner Abkömmlinge, hat sie sich als leistungsfähig erwiesen. Darüber wird binnen kurzem berichtet werden.

⁹⁾ B. 64, 2225 [1931].