

Es wurden also 8 Wasserstoffatome (ber. 995.4 ccm) und nicht 6 (ber. 746.5 ccm) addiert, das Molekül enthält mithin 2 dreifache Bindungen, nicht eine doppelte und eine dreifache. Die Reaktion scheint nach der nullten Ordnung zu verlaufen, wie die recht konstanten Größen von K beweisen.

Nach Abfiltrieren von Platin und Abdampfen des Äthers wurde 1.4-Diphenyl-butan (Schmp. 51—52°, Mischprobe) erhalten.

Untersuchung des harzigen Rückstandes.

Die gelblich-braune Substanz schmilzt, im Vakuum-Exsiccator getrocknet, bei 63—70°.

0.1830, 0.1660 g Subst.: 0.6214, 0.5658 g CO₂, 0.1231, 0.1073 g H₂O.

C₁₆H₁₀. Ber. C 95.01, H 4.99.

C₁₆H₁₄. „ „ 93.15, „ 6.85.

C₁₆H₁₈. „ „ 92.25, „ 7.75.

Gef. „ 92.61, 92.96, „ 7.50, 7.23.

0.1206 g Subst. in 28.03 g Benzol: Δ = 0.10°.

C₁₆H₁₄. Ber. Mol.-Gew. 206. Gef. Mol.-Gew. 219.5.

Komplexverbindung C₁₆H₁₀, CuCl.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die feste Schicht abgesaugt, gut ausgepreßt und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Bräunliches Pulver. Das Kupfer wurde nach Lösen in Salpetersäure, Abfiltrieren der organischen Substanz und Nachwaschen mit verd. Salpetersäure, als CuO bestimmt, das Chlor nach Stepanoff.

0.4866 g Subst.: 0.1288 g CuO. — 0.4280 g Subst.: 12.3 ccm AgNO₃-Lösung (Chlor-Titer 0.003540); 0.1844 g Subst.: 0.4306 g CO₂, 0.0696 g H₂O.

C₁₆H₁₀, CuCl. Ber. C 63.78, H 3.32, Cu 21.1, Cl 11.79.

Gef. „ 63.69, „ 3.98, „ 21.2, „ 10.1.

Leningrad, Laborat. für organ. Chemie d. Chem.-technolog. Institutes. 14. XI. 1935.

21. Karl Lauer und Masao Horio: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, I. Mittell.: Das Absorptions-Spektrum des Anthracens in verschiedenen Lösungsmitteln.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]
(Eingegangen am 19. Oktober 1935.)

Daß das Lösungsmittel auf den Ablauf aller Arten von chemischen Reaktionen größten Einfluß hat, ist bekannt. Bisher ist es aber noch nicht gelungen, die Ursachen dieser Beeinflussung allgemein festzulegen. Alle Versuche zur Aufstellung einer Theorie der Reaktionen, die in Lösung verlaufen, sind daher mit dem grundsätzlichen Mangel behaftet, daß bereits der Ausgangszustand, nämlich die Lösung der Reaktions-Teilnehmer, einer theoretisch einwandfreien Erfassung widersteht. Hierzu kommt noch, daß die Bestrahlung durch verschiedene Lichtarten Unsicherheit in theoretische Überlegungen hineinträgt. Es scheint daher angezeigt, die ganze Frage der Umsetzungen in Lösung eingehender als bisher zu studieren und hierbei alle Umstände zu berücksichtigen, die eine Rolle spielen können.

Wir haben bereits in früheren Arbeiten unabhängig voneinander darauf hingewiesen, daß die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bzw.

sein Dipol-Moment ebenso wie die der gelösten Stoffe für die Absorption gelöster Farbstoffe von größter Bedeutung sind¹⁾. Es ließen sich so gelegentliche Schwankungen des Farbtones beim Färben von Acetat-Kunstseide erklären²⁾. Immerhin aber sind diese Verhältnisse zu verwickelt, um ohne weiteres einleuchtende Deutungs-Versuche zuzulassen. So fiel auf, daß die Spektren benzolischer Lösungen sich deutlich von denen in Hexan, die nach V. Henri den Dampf-Spektren am ähnlichsten sind, unterscheiden. Eine vorläufige Erklärung wurde dahin gegeben, daß das Benzol, trotz Abwesenheit eines permanenten Dipols, infolge Solvatisierung durch elektrische Induktion bzw. sein großes Teilmoment auf das gelöste Molekül einwirkt. Jedenfalls schien die spektroskopische Untersuchung in Verbindung mit physikalisch-chemischen Methoden geeignet, näheren Einblick in die Verhältnisse, welche in Lösungen zu erwarten sind, zu gewinnen.

Lösungs-Spektren des Anthracens in verschiedenen Lösungsmitteln wurden mehrmals aufgenommen³⁾. Es schien dennoch notwendig, die Messungen teilweise zu wiederholen, um einwandfrei vergleichbare Bedingungen sicherzustellen. Das Anthracen wurde als gelöster Körper für die Untersuchung herangezogen, weil es besondere Eigenschaften besitzt, die eine Bearbeitung rein chemischer Fragen erleichtern sollten, über die in den folgenden Arbeiten berichtet werden wird.

Wir haben das Lösungs-Spektrum des Anthracens in Hexan, Cyclohexan, Cyclohexen, Benzol, Äthylalkohol und Essigsäure aufgenommen. Im Schaubild 1 sind die gefundenen Extinktionskurven dar-

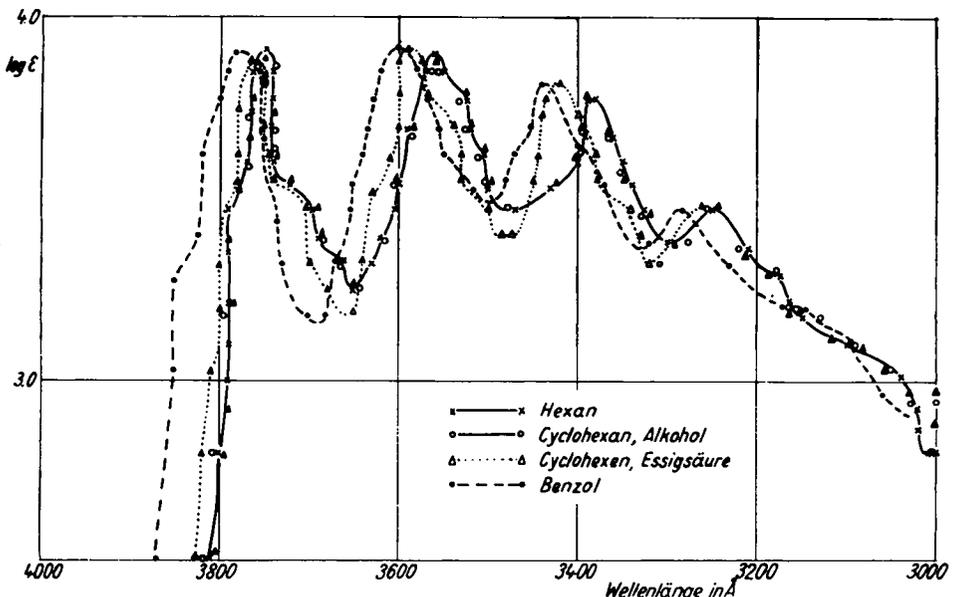


Fig. 1. Langwelliger Teil des Anthracen-Spektrums in verschiedenen Lösungsmitteln.

¹⁾ M. Horio u. S. Yamashita, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **37**, 491 (B) [1934].

²⁾ K. Lauer, Monatsschr. Textilind. **1934**, Heft 2/3.

³⁾ G. Hartley, Journ. chem. Soc. London **89**, 162 [1881]; E. C. Baly u. W. Tuck, Journ. chem. Soc. London **93**, 1912 [1907]; J. Stark u. W. Steubing, Physikal. Ztschr. **9**, 481 [1908].

gestellt, wobei nur der Teil des Spektrums aufgenommen wurde, in dem sich nennenswerte Verschiebungen bemerkbar machen. Die Spektren aller Lösungen zeigen bei etwa 2300—2600 Å sehr starke Absorption, die sich mit wechselndem Lösungsmittel nicht bemerkenswert verändert. Hingegen zeigen alle Lösungen zwischen 3000 und 4000 Å 6 schmale Banden (A, B, C, D, E, F), die durch das Lösungsmittel deutlich beeinflußt werden. Der Hauptcharakter der Extinktionskurven erfährt durch die Einwirkung des Lösungsmittels keine Änderung, dagegen ist die Lage der Banden in den verschiedenen Lösungsmitteln stark verschoben. Schaubild 2 gibt die Lagen der Absorptions-

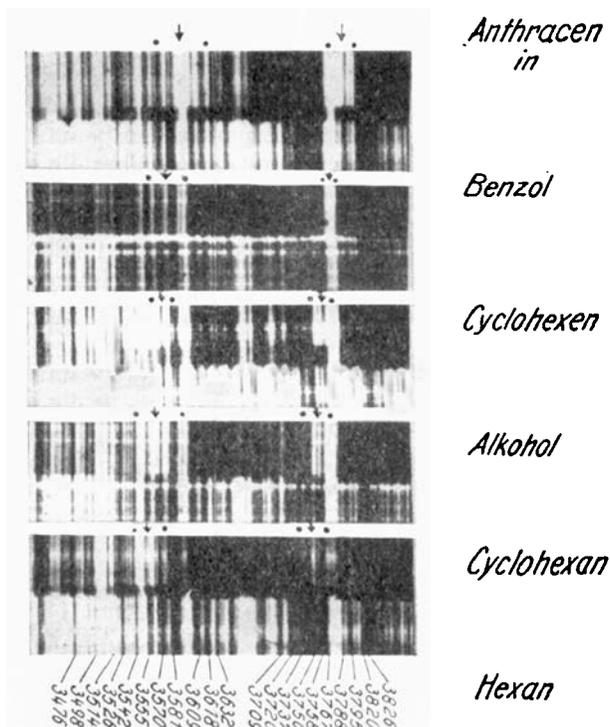


Fig. 2.

Maxima (für die Banden A und B) in den verschiedenen Lösungsmitteln. Jedes Paar der Aufnahmen zeigt oben das Absorptions-Spektrum, unten das Vergleichs-Spektrum des Eisen-Bogens. Die eingezeichneten Punkte geben die Kanten der Banden, die Pfeile die Meßpunkte an.

In Tabelle 1 sind die Wellenlängen und die Wellenzahlen der Absorptions-Maxima für jede Lösung zusammengestellt. Da die Breite der Anthracen-Banden in Lösung stets größer als 10 Å ist, ist die Genauigkeit geringer als 10 Å. Die in der Tafel in Klammer gesetzten Wellenzahlen sind der Kaiserschen Tabelle (Leipzig 1925) entnommen, ausgedrückt in cm^{-1} und auf das

Hier sei noch kurz auf die Anordnung der Anthracen-Banden in den Lösungs-Spektren eingegangen. Die Abstände zwischen den benachbarten, scharf ausgeprägten Banden in den verschiedenen Lösungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Wellenzahlen-Unterschiede zwischen benachbarten Banden in cm^{-1} .

Lösungsmittel	A—B	B—C	C—D	Mittelwert
Hexan	1462	1421	1380	1421
Cyclohexan	1464	1398	1467	1440
Äthylalkohol	1469	1412	1362	1414
Cyclohexen	1494	1361	1500	1452
Essigsäure	1452	1404	1421	1425
Benzol	1417	1422	1435	1425

Mittelwert: 1430

Die durchschnittlichen Banden-Abstände betragen etwa 1400 cm^{-1} , was in guter Übereinstimmung mit dem von H. Göpfert⁵⁾ am Dampf-Spektrum ermittelten Wert steht. Diese Hauptdistanz ist wahrscheinlich eine Schwingungs-Frequenz des Anthracen-Kerns, die etwa 50% über der des Benzols liegt.

Die 9.10-Stellungen als Angriffspunkte der Induktions-Wirkung der Lösungsmittel.

Ein strenger Beweis für die Stelle eines Moleküls, die einem bestimmten Teil seines Spektrums entspricht, ist sehr schwer zu führen, vor allem, weil selbst geringe Änderungen im inneren Bau des Moleküls große Auswirkungen im Gesamt-spektrum zeigen. Wenn wir es dennoch unternehmen, gewisse Aussagen in dieser Richtung zu machen, dann deshalb, weil wir genügend Gründe für unsere Auffassung zu haben glauben.

Bei Betrachtung der Absorptions-Spektren des Benzols, Naphthalins und Anthracens fällt auf, daß mit steigender Molekülgröße erstens sich die Lage des Spektrums nach dem langwelligen Ende hin verschiebt, und zweitens, daß sich die allgemeine Form des langwelligen Endes des Spektrums nicht wesentlich verändert, indem die ersten 6 Banden des Benzol-Spektrums erhalten bleiben, nur beim Naphthalin um etwa 500 Å und beim Anthracen um etwa 1000 Å verschoben sind. Bei beiden Spektren schließt sich dann gegen das kurzwellige Ende des Spektrums zu ein neuer Teil an, der beim Naphthalin aus einem stark verwaschenen Benzol-Spektrum zu bestehen scheint, das beim Anthracen in eine starke Bande bei etwa 2500 Å verwandelt ist.

Wir glauben, das Benzol-Spektrum mit seinen 6 Banden dem angeregten, polarisierten Molekül zuordnen zu müssen. Dieses aktivierte Benzol-Molekül erscheint nun in den Spektren aller anellierten Benzole wieder, wie man aus der Tabelle 3 erkennen kann, in der die Lage der ersten und sechsten Bande einer Reihe von Kohlenwasserstoffen zusammengefaßt ist. Man erkennt aus den Abständen gegenüber den entsprechenden Banden des Benzols das Vorhandensein einer gewissen Gesetzmäßigkeit, da die erste Bande des Benzols im Naphthalin um 500 Å, im Anthracen um etwa 1000 Å, im *lin.* Benzanthracen um etwa 2000 und im *lin.* Dibenzanthracen

⁵⁾ Ztschr. wiss. Photogr. 84, 156 [1935].

um etwa 3000 Å verschoben ist, während die Werte für die sechste Bande in der gleichen Reihenfolge etwa 500, 500, 1000 und 2000 Å betragen.

Der kurzwellige Teil des Spektrums bleibt in allen diesen Kohlenwasserstoffen ziemlich unverändert als starke Bande bei etwa 2500 Å bestehen. Dieser Teil des Spektrums ist den anellierten, nicht angeregten Benzol-Kernen zuzuordnen.

Zu ähnlichen Folgerungen kam E. Clar auf Grund seiner Untersuchungen, vor allem auf Grund der Spektren der Anlagerungs-Produkte von Maleinsäure-anhydrid an die Kohlenwasserstoffe⁶⁾. Er hat im Zusammenhang mit der erhöhten Reaktionsfähigkeit dieser anellierten Benzol-Kohlenwasserstoffe sich dann aber verleiten lassen, von einer radikalischen Form dieser Körper zu sprechen. Diese Anschauungen sind durchaus nicht haltbar, da unter anderem die Spektrographie derartige Schlüsse nicht gestattet und für gesteigerte Reaktionsfähigkeit nicht-radikalische Natur angenommen werden muß.

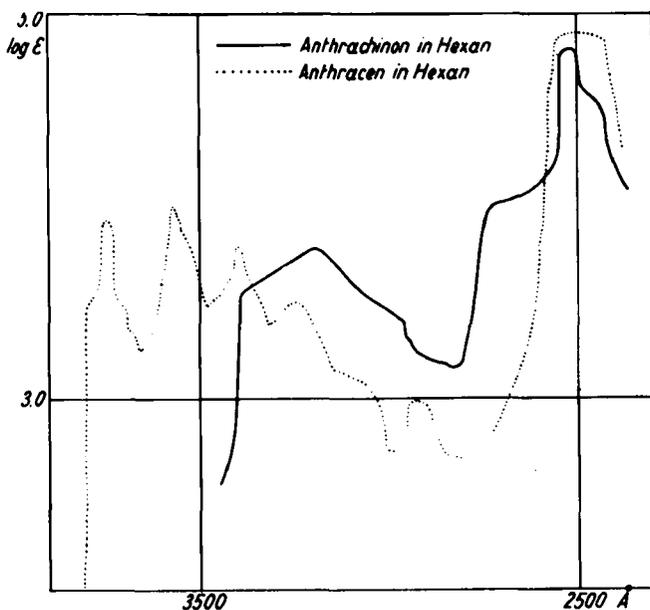


Fig. 3.

Wir haben weiterhin das Absorptions-Spektrum des Anthrachinons in Hexan aufgenommen und genau ausgemessen. Im Schaubild 3 sind die gefundenen Kurven dargestellt. Was an dieser Stelle von Bedeutung ist, ist die Tatsache, daß der dem benzolischen Teil des Moleküls zugeteilte kurzwellige Ast des Spektrums wenig verändert ist im Verhältnis zu dem Ast des Spektrums, der dem Mittelkern zugeteilt wurde. Die 6 Banden des angeregten Mittelkernes sind verschwunden und durch ein sehr breites Absorptionsgebiet ersetzt, dessen langwelliges Ende um etwa 350 Å zurückgegangen ist.

⁶⁾ B. 65, 503 [1932].

Wir glauben nach dem bisher Gesagten, daß die Zuordnung des langwelligen Teiles des Anthracen-Spektrums zum Mittelkern bzw. den Stellungen 9 und 10 berechtigt ist.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Absorptions-Spektrum des Anthrachinons.

Im Schaubild 4 sind die Spektren des Anthrachinons, aufgenommen in Hexan, Äthylalkohol und Benzol zusammen dargestellt. Das Anthrachinon ist ein Molekül, das in den beiden Carbonylgruppen zwei polare Gruppen enthält, ohne daß das Molekül infolge seines symmetrischen Baues ein nennenswertes Dipol-Moment aufweisen wird. Es schien uns also besonders geeignet, die Einwirkung des Lösungsmittels auf polare Gruppen zu studieren.

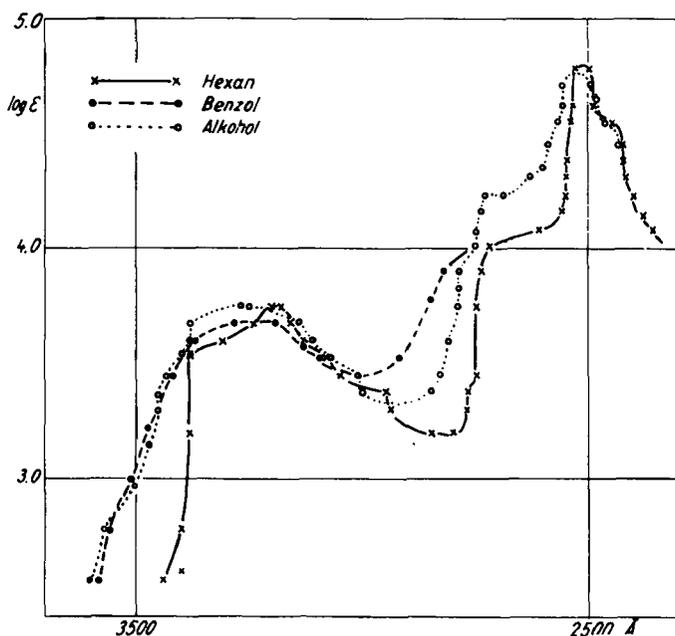


Fig. 4. Anthrachinon.

Man erkennt aus dem Schaubild zweierlei: Erstens wird durch polare Lösungsmittel, wie Äthylalkohol, der Benzol-Ast des Spektrums um einen geringen Betrag von etwa 20—30 Å verbreitert. Der mittlere Teil des Spektrums wird ebenso wie der langwellige Teil durch Alkohol verändert, wobei vor allem die Verschiebung des Maximums bei etwa 3200 Å um etwa 70 Å nach 3270 Å auffällt. Man erkennt also, daß das Dipol-Molekül des Alkohols hier zum Unterschied von den Beobachtungen beim dipol-freien Anthracen auf das Gesamt-spektrum des Anthrachinons mit seinen polaren Gruppen einwirkt.

Die Wirkung des Benzols bzw. seiner Teilmomente an den Doppelbindungen ist äußerst bemerkenswert. Die Wirkung auf das langwellige Ende des Spektrums ist gut zu erkennen, sie ist deutlich schwächer als die des Alkohols. Auch diese Tatsache ist ein Beweis für die Richtigkeit

unserer Auffassung. Noch mehr aber die andere Verschiebung im Mittelteil des Spektrums, in dem das Benzol bedeutend stärker verschiebt als der Alkohol. Es handelt sich an dieser Stelle eben bereits um die Absorption der Benzol-Kerne, an denen Doppelbindungen stärker wirksam sind als Dipole.

Zusammenfassung.

Aus unseren Messungen ergeben sich demnach die folgenden Tatsachen:

1) Lösungsmittel, die Doppelbindungen enthalten, wirken auf gelöste, aromatische Verbindungen ohne Dipol-Charakter und ohne polare Gruppe derart ein, daß sich das Absorptions-Maximum nach längeren Wellen hin verschiebt.

2) Dipol-Lösungsmittel wirken auf die unter 1) genannten Verbindungen nicht oder nur so wenig ein, daß die Verschiebungen innerhalb der Meßgenauigkeit liegen.

3) Lösungsmittel, die keine Dipole, jedoch Doppelbindungen enthalten, wirken auf polare Moleküle so ein, daß sowohl das der polaren Gruppe zugehörige Spektrum als auch das des aromatischen Teiles der gelösten Substanz nach den langen Wellen hin verschoben wird.

4) Dipol-Lösungsmittel wirken auf die unter 3) genannten Stoffe ein, indem sie den durch den Dipol des gelösten Stoffes verursachten Teil des Spektrums stärker als die dipol-freien Lösungsmittel beeinflussen, hingegen den aromatischen Anteil des Spektrums zwar deutlich, aber geringer als die Lösungsmittel unter 3) verschieben.

5) Die genannten Verschiebungen erfolgen stets im selben Sinne wie die durch lineare Anellierung von Benzolkernen an das Benzol zu beobachtenden, nach dem langwelligeren Ende des Spektrums.

22. Karl Lauer und Ryohei Oda: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, II. Mitteil.: Die photochemische Reaktion Anthracen \rightarrow Dianthracen in verschiedenen Lösungsmitteln.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]
(Eingegangen am 26. Oktober 1935.)

In der voranstehenden I. Mitteilung wurde über die Beeinflussung des Absorptions-Spektrums des Anthracens durch verschiedene Lösungsmittel berichtet. Es besteht kein Zweifel, daß die Ursache dieser Beeinflussung in einer Einwirkung der Doppelbindungen des Lösungsmittel-Moleküls auf besondere Stellen des gelösten Moleküls zu suchen ist, im Falle des Anthracens auf die Stellungen 9 und 10¹⁾.

Da die einzelnen Banden im Spektrum eines aromatischen Körpers dadurch zustande kommen, daß eine bestimmte Anzahl von Elektronen bestimmte, quantenmäßig festgelegte Sprünge ausführt, würde eine Verschiebung der Banden dadurch erfolgen, daß eine andere, wieder bestimmte Anzahl von Elektronen Sprünge in andere Bahnen ausführt. Dies bedeutet jedoch ins Chemische übertragen eine Änderung der „Affinität“ in diesen Stellungen, die sich in veränderter Reaktionsfähigkeit ausdrücken sollte.

Da aus unseren Messungen hervorzugehen scheint, daß bereits die Anwesenheit von Doppelbindungen im Molekül des Lösungsmittels eine starke, affinitäts-verändernde Wirkung hat, schien es vor allem wichtig, Bedingungen auszuwählen, welche das Eindringen unübersichtlicher Einflüsse nicht

¹⁾ B. 69, 134 [1936].