

**113. Erich Clar und Maximilian Zander: Aromatische Kohlenwasserstoffe, LXXII. Mittel.<sup>1)</sup>: Die Zusammenhänge zwischen chemischer Reaktivität, Phosphoreszenz und *para*-Absorptionsbanden und die „Wasserstoffähnlichkeit“ des oberen Niveaus der *p*-Banden in den Absorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe**

[Aus der Chemischen Abteilung der Universität Glasgow, Schottland, und dem Zentral-laboratorium der Rütgerswerke-A.G., Castrop-Rauxel]

(Eingegangen am 4. Oktober 1955)

Es wird gezeigt, daß das obere Niveau der *p*-Absorption linearer aromatischer Kohlenwasserstoffe annähernd mit dem ersten angeregten Zustand des Wasserstoffatoms zusammenfällt. Die von G. Scheibe, D. Brück und F. Dörr gefundene „Wasserstoffähnlichkeit“ in den Absorptionsspektren organischer Verbindungen gilt also auch für die *p*-Banden aromatischer Kohlenwasserstoffe, während die oberen Niveaus der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Absorption davon unabhängige Verschiebungen bei der Anellierung erfahren. Weiterhin wird gezeigt, daß das obere Niveau der Phosphoreszenz-Emission (Triplet  $\rightarrow$  Singulett-Übergang) mit dem oberen *p*-Niveau gekoppelt ist und im Falle der Acene parallel mit dem ersten angeregten Zustand des Wasserstoffatoms verläuft. Einige Literaturangaben über Phosphoreszenzspektren, die diesem Zusammenhang zu widersprechen scheinen, werden berichtigt. Bisher nicht bekannte Phosphoreszenzspektren von zahlreichen aromatischen Kohlenwasserstoffen werden mitgeteilt.

Die Absorptionsbanden der aromatischen Kohlenwasserstoffe im sichtbaren Spektralbereich und im nahen UV konnten drei verschiedenen Elektronenübergängen zugeordnet werden, denen drei verschiedene Bandengruppen entsprechen (*p*,  $\alpha$ ,  $\beta$ -Banden). Sie unterscheiden sich durch Intensität, Temperaturabhängigkeit, Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln sowie vor allem in ihrer Abhängigkeit von der Anellierung<sup>2)</sup>. Die *p*-Banden werden bei der linearen Anellierung von Benzolkernen stark nach Rot verschoben. Desgleichen nimmt mit steigender Anellierung die chemische Reaktivität der Kohlenwasserstoffe zu und erreicht bei den höheren Acenen extreme Werte (Addition von Halogen, Wasserstoff, Alkalimetall, Maleinsäure-anhydrid und Sauerstoff<sup>3)</sup>). Ein quantitativer Zusammenhang zwischen chemischer Reaktivität und *p*-Absorption liegt vor im Falle der polarographisch ermittelten Halbwellen-Potentiale<sup>4)</sup> sowie in den relativen Affinitäten von CH<sub>3</sub>-Radikalen gegenüber Aromaten<sup>5)</sup>.

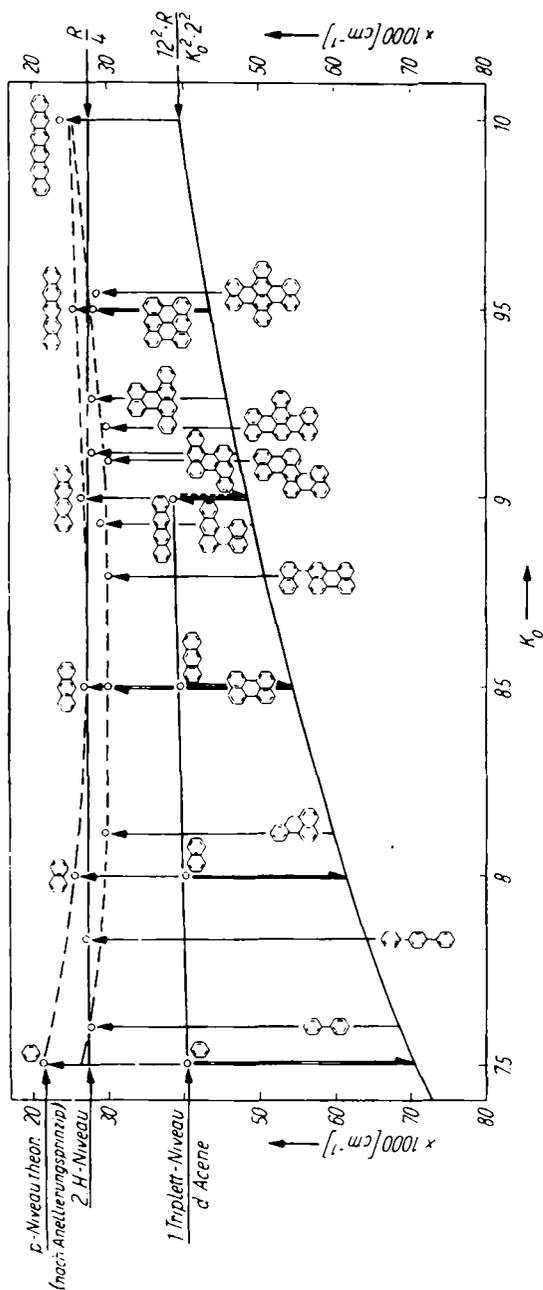
<sup>1)</sup> LXXI. Mittel.: E. Clar u. W. Willicks, Chem. Ber. **89**, 743 [1956], vorstehend.

<sup>2)</sup> a) E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl. 1952, S. 36ff. (Springer-Verlag, Berlin). b) Chem. Ber. **82**, 495 [1949]; Spectrochim. Acta [London] **4**, 116 [1950]; J. chem. Physics **17**, 741 [1949]; c) siehe auch zusammenfassende Darstellung bei M. Pestemer u. D. Brück, „Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren und Ultraviolett“ in „Methoden der organischen Chemie“ (Houben-Weyl), herausgeg. von E. Müller, Band III, Teil 2, S. 680ff. (Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955).

<sup>3)</sup> E. Clar, l. c. <sup>2a)</sup>, S. 10ff.; Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1676 [1931].

<sup>4)</sup> J. Bergmann, Trans. Faraday Soc. **1954**, **50**, 829.

<sup>5)</sup> M. Levy u. M. Szwarc, J. chem. Physics **22**, 1621 [1954].



Abbild. 1. Wasserstoffähnlichkeit der *para*-Absorption linearer und kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe. Absorptionsspektrum von 1.9; 5.10-Di-*peri*-naphthylen-anthracen und 7.8-Benzoterylen bei E. Clar u. W. Kelly, *J. chem. Soc. [London]* 1954, 1108; 7.8; 15.16-Dibenzoterylen bei E. Clar u. W. Willicks, *Chem. Ber.* 88, 1205 [1955]; 1.2; 5.6-Dibenzoterylen, E. Clar u. W. Willicks, unveröffentlicht.

Nach dem Anellierungsverfahren<sup>6)</sup> lassen sich die Wellenzahlen ( $\tilde{\nu}_p$ ) der jeweils langwelligsten *p*-Banden berechnen nach:

$$\tilde{\nu}_p = \frac{12^2 \cdot R}{K_p^2 \cdot 3^2} \cdot \frac{12^2}{(2K_o - 9)^2} \cdot \frac{R}{3^2} \quad (1)$$

Hierbei bedeuten *R* die Rydberg-Konstante, *K<sub>o</sub>* die Ordnungszahl<sup>6)</sup> der *o*-Reihe und *K<sub>p</sub>* die Ordnungszahl der *p*-Reihe. *K<sub>o</sub>* ist im Sinne der Rydberg-Formel ein Maß für den Abschirmeffekt in reziproken Kernladungen. Das obere Niveau der *p*-Absorption (oberste gestrichelte Linie in Abbild. 1) läßt sich aus dem Grundzustand (unterste ausgezogene Kurve in Abbild. 1), berechnet nach:

$$E_N = \frac{12^2 \cdot R}{K_o^2 \cdot 2^2} \quad (2)$$

und der Frequenz der ersten *p*-Bande (1) erhalten:

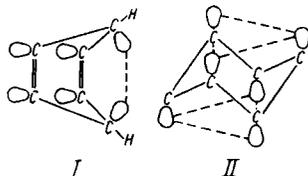
$$E_{sp} = \frac{12^2 \cdot R}{K_o^2 \cdot 2^2} - \frac{12^2 \cdot R}{(2K_o - 9)^2 \cdot 3^2} \quad (3)$$

Die entsprechende, in Abbild. 1 gestrichelte Kurve fällt beim Anthracen und Tetracen mit dem ersten angeregten Zustand des Wasserstoffatoms *R/2<sup>2</sup>* zusammen, um dann wieder bei den höheren Acenen etwas über dieses Niveau anzusteigen. Dieser Sachverhalt gibt einen Hinweis auf

das von G. Scheibe, D. Brück und F. Dörr<sup>7)</sup> aufgefundene Prinzip der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren einfacher organischer Moleküle mit dem Spektrum des Wasser-

) I. c.<sup>2a)</sup>, S. 25ff.; S. 65ff.; E. Clar, *Chem. Ber.* 82, 495 [1949]; siehe auch I. c.<sup>2c)</sup>.  
 ) *Chem. Ber.* 85, 867 [1952].

stoffs („Wasserstoffähnlichkeit“). Es zeigt sich, daß von den drei Klassen der Absorptionsbanden aromatischer Kohlenwasserstoffe nur die *p*-Banden in Zusammenhang mit dem ersten angeregten Wasserstoffniveau  $R/2^2$  stehen, während die oberen Niveaus der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Banden keinen derartigen Zusammenhang zeigen, sondern mit zunehmender Zahl von  $\pi$ -Elektronen ansteigen. Das steht in Übereinstimmung mit den früher<sup>8)</sup> gegebenen Modellvorstellungen für die Anregung der *o*- und *p*-Absorption. Die Abweichungen des oberen Niveaus der *p*-Absorption von  $R/2^2$  betragen bis zu ca. 6000  $\text{cm}^{-1}$  (Benzol). Wir glauben, diese Abweichungen auf eine Gestaltsänderung der Moleküle im oberen Zustand zurückführen zu können, die (nach dem Franck-Condon-Prinzip) einen zusätzlichen zum reinen Elektronenübergang hinzukommenden Energiebetrag erfordert. Die einleuchtendste Gestaltsveränderung im *p*-Niveau ist eine Abfaltung des Moleküls um die *p*- oder *meso*-Stellungen nach Abbild. 2, I. Dadurch wird das Molekül zur *p*-Addition prädestiniert, und der Valenzwinkel an den *meso*-Stellungen nähert sich dem Tetraederwinkel. Es ist nun durchaus verständlich, daß dieser zusätzliche Energieaufwand, der durch eine Gestaltsveränderung bedingt wird, bei den Acenen nicht gleich ist, sondern mit der Anellierung variiert, wie das die gestrichelte obere Kurve wiedergibt.



Abbild. 2. Hypothetische Wannen (I)- und Sesselform (II) des angeregten Benzolmoleküls

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei Kohlenwasserstoffen, die sich durch *peri*-Kondensation von nur linearen Kohlenwasserstoffen darstellen lassen. Deren obere Niveaus sind in der unteren gestrichelten Kurve (Abbild. 1) wiedergegeben. Sie wurden aus den Wellenzahlen der  $\beta$ -Banden (korrigiert auf den Gaszustand) gewonnen, in dem aus diesen durch Multiplikation mit 1.333 die Grundzustände (2) errechnet und von diesen Werten die gemessenen Wellenzahlen (korrigiert auf den Gaszustand) der *p*-Banden abgezogen wurden. Die so erhaltene Kurve (Abbild. 1) berührt mit Diphenyl das Niveau  $R/2^2$ , sinkt dann nach unten und steigt bei der Anellierung, insbesondere wenn die Kohlenwasserstoffe acen-ähnlicher werden, wieder bis nahe auf  $R/2^2$  an. Die Abweichung des oberen *p*-Niveaus kondensierter Aromaten von  $R/2^2$  muß man wahrscheinlich darauf zurückführen, daß die Ringebene der kondensierten Aromaten durch starkes Überlappen der Wasserstoffatome in der Nähe der Kondensationsstellen, z. B. beim Perylen in 1.2- und 6.7-Stellung, stark deformiert ist<sup>9)</sup>. Hierdurch kann nämlich ein Teil der Gestaltsveränderung im oberen Zustand vorweggenommen werden, so daß kein oder ein negativer zusätzlicher Energiebetrag zum reinen Elektronenübergang hinzukommt. Im einzelnen wird es noch vieler Versuche bedürfen, um diese Zusammenhänge

<sup>8)</sup> l. c.<sup>2a</sup>), S. 65ff.; siehe auch l. c.<sup>2c</sup>).

<sup>9)</sup> E. Merkel u. C. Wiegand, Z. Naturforsch. **3b**, 93 [1948]; E. Clar, Spectrochim. Acta [London] **4**, 116 [1950]; D. M. Donaldson, J. M. Robertson u. J. G. White, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **220**, 311 [1953].

experimentell zu beweisen. In einigen Fällen, besonders beim 1.9;5.10-Di-*[peri-naphthylen]*-anthracen, lassen sich beträchtliche Abweichungen von der uniplanaren Anordnung der Ringe durch Röntgen-Strukturanalyse feststellen<sup>10)</sup>.

Die Kohlenwasserstoffe des dritten Kondensationsgrades liegen wie die Kohlenwasserstoffe des zweiten Kondensationsgrades mit ihrem oberen Niveau der *p*-Absorption ebenfalls fast genau auf der zweiten gestrichelten Linie in Abbild. 1. Rührt die Abweichung des oberen *p*-Niveaus vom ersten angeregten Wasserstoffniveau von einer Gestaltsveränderung der kondensierten Kohlenwasserstoffe im Grundzustand her und nimmt beim Übergang vom zweiten zum dritten Kondensationsgrad nicht mehr zu, so muß man daraus schließen, daß dieser Einfluß bei der ersten Kondensation auftritt und bei den weiteren Kondensationen nicht mehr anwächst.

Obwohl die oberen Niveaus der *p*-Absorption bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen Abweichungen von  $R/2^2$  zeigen, deren mögliche Ursachen im vorangehenden diskutiert wurden, fällt jedoch der aus allen in Abbild. 1 dargestellten oberen Niveaus gebildete Mittelwert genau auf  $R/2^2$ . Daraus kann geschlossen werden, daß die von Scheibe, Brück und Dörr<sup>7)</sup> gefundene Beziehung der „Wasserstoffähnlichkeit“ in den Spektren organischer Verbindungen auch für die Spektren aromatischer Kohlenwasserstoffe gültig ist. Damit ergibt sich weiterhin die Korrektheit der nach (2) berechneten Grundzustände unter Verwendung von Ordnungszahlen, d. i. reziproken Kernladungen.

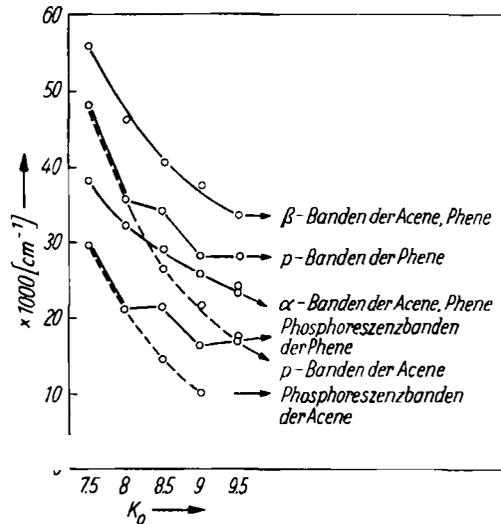
#### Der Zusammenhang zwischen Phosphoreszenz-Emission und *p*-Absorption

Wie G. N. Lewis und M. Kasha<sup>11)</sup> gezeigt haben, ist die Phosphoreszenz ungesättigter organ. Verbindungen in fester Lösung bei tiefen Temperaturen auf einen (verbotenen) Übergang vom untersten Triplett zum Grundzustand zurückzuführen. Um eine Zuordnung des untersten Triplettzustandes von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu einem der drei Singulett-Zustände (*p*-,  $\alpha$ -,  $\beta$ -Niveau) zu gewinnen, muß jeweils die kurzwelligste Bande des Phosphoreszenzspektrums mit der langwelligsten Bande der *p*-,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Bandengruppe verglichen werden. Trägt man die Phosphoreszenzübergänge auf die Kurve der nach (2) berechneten Grundzustände auf (s. Abbild. 1), so erhält man ein oberes Triplett-Niveau, das für die Acene fast gleich hoch ist (ca.  $40000\text{ cm}^{-1}$ ) und im Abstand von ca.  $12600\text{ cm}^{-1}$  parallel mit dem ersten angeregten Wasserstoffniveau verläuft. Der Zusammenhang zwischen *p*-Absorption und Phosphoreszenz ist nun keinesfalls auf die Acene beschränkt. Wie in Abbild. 3 gezeigt ist, laufen nicht nur die Phosphoreszenzübergänge der Acene sondern auch die der Phene mit den *p*-Banden parallel, während mit den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Banden kein Zusammenhang besteht. Die Beziehungen zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Banden der Phene und ihrer *p*-Banden werden in einer weiteren

<sup>10)</sup> J. M. Robertson u. M. G. Rossmann, Privatmitteilung.

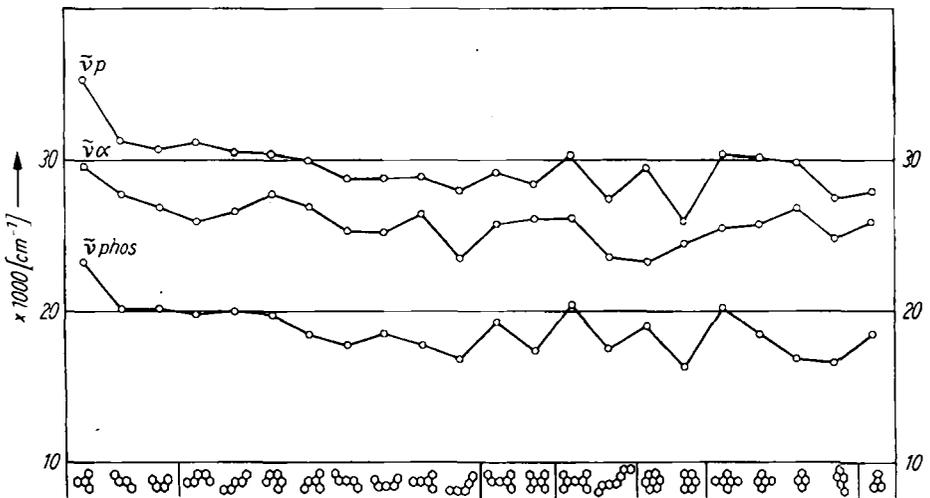
<sup>11)</sup> a) J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 [1944]; b) M. Kasha, Chem. Reviews **41**, 401 [1947].

Mitteil. gezeigt werden. Der Zusammenhang zwischen Phosphoreszenz und *p*-Absorption wurde an zahlreichen weiteren *kata*-anellierten und *peri*-kondensierten Kohlenwasserstoffen nachgewiesen. Die Meßergebnisse zeigt die Tafel.



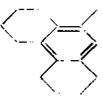
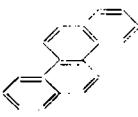
Abbild. 3. Zusammenhang zwischen *ortho*- und *para*-Absorption und Phosphoreszenz bei Acenen und Phenen. – Wellenzahlen aufgetragen gegen Ordnungszahl  $K_0$

Für einen Teil der dort aufgeführten Verbindungen sind die Verhältnisse in Abbild. 4 dargestellt. Man sieht auch hier, daß die Phosphoreszenzübergänge mit der *p*-Absorption parallel gehen.

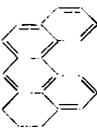


Abbild. 4. Zusammenhang zwischen  $\alpha$ - und *p*-Absorption und Phosphoreszenz bei einigen *kata*-anellierten und *peri*-kondensierten Kohlenwasserstoffen

## Phosphoreszenzspektren von aromatischen Kohlenwasserstoffen

Kohlenwasserstoff	Phosphoreszenzbanden (cm <sup>-1</sup> ) (a)	<i>para</i> -Bande (cm <sup>-1</sup> ) (b)	Singulett-Trip-lett-Differenz (cm <sup>-1</sup> ) (c)	Mittlere Lebensdauer d. Phosphorescenz (sec) (d)
A. <i>kka</i> -anellierte Kohlenwasserstoffe				
1. Phenanthren 	0, 21640 (Max) (I) 3, 20020 (sst) 6, 18630 (sst) 9, 17090 (m)	2, 20890 (m) 5, 19230 (schw) 8, 18080 (Schu)	12540	3,3 ± 2 (d)
2. Triphenylen 	0, 23250 (m) (2) 3, 22270 (st) 6, 21270 (st) 9, 20320 (sst) 12, 18990 (m)	1, 22830 (st) 4, 21970 (sst) 7, 20980 (st) 10, 19680 (schw) 13, 18480 (schw)	11960	15,9 ± 3 (d)
3. Dodekahydrotriphenylen 	kont. Emission zwischen ca. 27800 und 20050 cm <sup>-1</sup> mit schwach ausgeprägten Banden bei: 0, 26420 (m) 1, 25700 (m) 2, 25090 (m)			
4. Chrysen 	0, 20040 (sst) (3) 3, 18600 (Schu) 6, 17060 (Schu)	2, 19510 (Schu) 5, 18240 (Schu) 8, 15550 (schw)	11300	2,5 ± 1 (d)
5. 3,4-Benzphenanthren 	0, 20020 (st) 3, 18010 (Schu)	2, 18450 (Max) 4, 17070 (st)	10700	ca. 3,5

6. 8,9-Trimethylen-3,4-benzophenanthren .....



0, 19640 (m) (4)  
4, ~15000 (m)

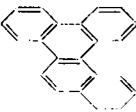
2, 17950 (sst)

3, 16520 (Max)

30210

10570

7. 1,2-Benzchrysen .....



0, 18650 (st)

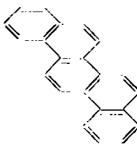
1, 17630 (Max)

2, 17240 (Schu)

29940

11280

8. Picen .....



0, 20080 (st)

1, 19820 (st)

2, 18410 (Max)

30440

10360

(a) Der mittlere Fehler der angegebenen Wellenzahlen beträgt ca.  $\pm 30$  bis  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Der max. Fehler kann (bei sehr breiten Banden) bis zu ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$  betragen. Die Abkürzungen in () bezeichnen die relativen Intensitäten der Banden. Es bedeutet: Max: stärkste Bande, sst: sehr stark, st: stark, m: mittel, schw: schwach, Schu: Schulter.

(b) Die angegebene langwelligste *para*-Bande ist den in Alkohol gemessenen Absorptionsspektren (E. Clar, l. c.<sup>2a</sup>), und Robert A. Friedel u. Milton Orchin, „Ultraviolet Spectra of aromatic compounds“, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, Limited, London, 1951) entnommen.

Bei Verbindungen, von denen nur die in Benzol gemessenen Spektren bekannt sind, wurde nach:

$$\tilde{\nu}_p (\text{Benzol}) + 300 (\text{cm}^{-1}) = \tilde{\nu}_p (\text{Alkohol})$$

auf Alkohol umgerechnet (s. l. c.<sup>2b</sup>). Die Absorptionsspektren von 8,9-Trimethylen-3,4-benzphenanthren, 1,2;7,8-Dibenzchrysen, 1,1,12-Trimethylen-tetraphen, 1,2;3,4;5,6;7,8-Tetrabenzanthracen und 1,3,5-Triphenylbenzol wurden im Zusammenhang mit dieser Arbeit gemessen.

(c) Unter Singulett-Triplett-Differenz ist die Differenz zwischen langwelligster *para*-Bande und kurzwelligster Phosphoreszenzbande verstanden.

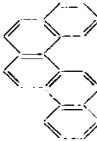
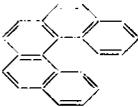
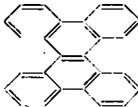
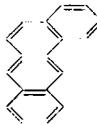
(d) Die mit „(d)“ gekennzeichneten mittleren Lebensdauern des Phosphoreszenzabklingvorgangs sind einer Arbeit von Donald S. McClure, J. chem. Physics 17, 910 [1944], entnommen. Spätere Messungen von D. P. Craig und I. G. Ross (J. chem. Soc. [London] 1954, 1955) sowie eigene Messungen stimmen mit diesen gut überein. Bei einigen Verbindungen sind nur ungefähre Angaben der mittleren Lebensdauer gegeben. Die Abkürzungen bedeuten: lg:  $\tau = 5-10 \text{ sec}$ , m:  $> 2 \text{ sec}$ , k:  $> 1 \text{ sec}$ , sk:  $< 0.5 \text{ sec}$ .

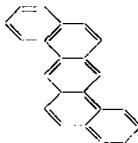
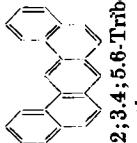
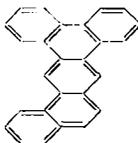
(1) Siehe auch D. S. McClure, l. c. (d).

(2) Nach D. S. McClure, l. c. (d), liegt die kurzwelligste Bande des Triphenylen-Phosphoreszenzspektrums bei  $23800 \text{ cm}^{-1}$ . Auch bei sehr langen Belichtungszeiten wurde an dieser Stelle bei eigenen Messungen (in EPA bzw. Alkohol bei  $77^\circ \text{K}$ ) keine Plattenschwärzung gefunden, so daß angenommen werden kann, daß die von McClure angegebene Bande einer Verunreinigung zuzuschreiben ist.

(3) Siehe auch l. c.<sup>11a</sup>). (4) l. c.<sup>1</sup>).

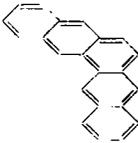
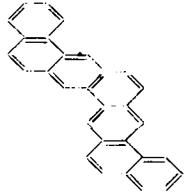
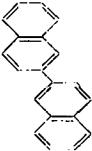
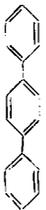
## Fortsetzung der Tafel

Kohlenwasserstoff	Phosphoreszenzbanden (cm <sup>-1</sup> ) (a)	<i>para</i> -Bande (cm <sup>-1</sup> ) (b)	Singulett-Trip-lett-Differenz (cm <sup>-1</sup> ) (c)	Mittlere Lebensdauer d. Phosphoreszenz (sec) (d)
9. 5.6-Benzchrysen 	0, 19760 (st) 1, 18190 (Max) 2, 16890 (m)	31200	11440	—
10. 3.4;5.6-Dibenzphenanthren 	0, 19800 (st) 3, 16800 (st) 1, 19370 (st) 2, 18210 (Max)	30390	10590	ca. 2.5
11. 1.2;7.8-Dibenzchrysen 	0, 17270 (sst) 1, 16890 (Max) 2, 15770 (m)	28400	11130	—
12. 1.2-Benzanthracen 	0, 16520 (Max) (I) 3, 13790 (5) 1, 16120 (m) 2, 15240 (m)	28150	11630	0.3 ± 1 (d)
13. 11.12-Trimethylen-tetra-phen 	0, 16120 (Max) 1, 15640 (m)	26880	10760	sk

14. 1,2;3,4-Dibenzanthracen 	0, 17770 (Max)	16330 (sst)	16180 (sst)	28950	11180	—
15. 1,2;5,6-Dibenzanthracen 	0, 18260 (Max)(I) 3, 17000 (Schu)	1, 17950 (m) 4, 16630 (st)	2, 17630 (schw)	28790	10530	1.5 ± 1 (d)
16. 1,2;7,8-Dibenzanthracen 	0, 18500 (Max) 3, 17540 (schw)	1, 18190 (m) 4, 17240 (m)	2, 18010 (Schu) 5, 16890 (st)	28790	10290	—
17. 1,2;3,4;5,6-Tribenzanthracen ..... 	0, 19370 (Max)	17660 (sst)		29280	9910	—
18. 1,2;3,4;5,6;7,8-Tetra- benzanthracen (6) ..... 	0, 20550 (st) 3, 19170 (st) 6, 18240 (m)	1, 20240 (m) 4, 18860 (Max) 7, 17459 (st)	2, 19600 (m) 5, 18530 (m)	30260	9710	—

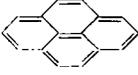
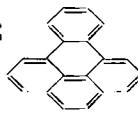
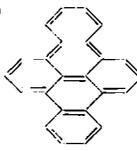
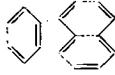
(5) Nach M. M. Moodie u. C. Reid, l. c.<sup>14b</sup>.  
(6) Für die Überlassung einer Probe dieser Substanz sind wir Hrn. Prof. R. H. Martin, Universität Brüssel, zu Dank verpflichtet.

Fortsetzung der Tafel

Kohlenwasserstoff	Phosphoreszenzbanden (cm <sup>-1</sup> ) (a)	<i>para</i> -Bande (cm <sup>-1</sup> ) (b)	Singulett-Trip-lett-Differenz (cm <sup>-1</sup> ) (c)	Mittlere Lebensdauer d. Phosphoreszenz (sec) (d)
19. Pentaphen 	0, 16930 (Max) 3, 15740 (m)	28150	11220	sk
20. 3,4;9,10-Dibenzpentaphen 	0, 17600 16120	27470	9870	sk
<b>B. peri-kondensierte Kohlenwasserstoffe</b>				
21. Diphenyl 	0, 22850 (Max) (3) 1, 21730 (sst)	40000	17120	3.6 ± 2 (d)
22. 2,2'-Dinaphthyl 	0, 19560 (st) 3, ~15870 (schw)	32780	13220	—
23. <i>p</i> -Terphenyl 	0, 20570 (Max) 1, 18340 (sst)	36230	15660	m

24. 1.3.5-Triphenylbenzol .. 	0, 22620 (st) 3, 18600 (m)	1, 21320 (Max) 2, 19610 (m)	40000	17380	ca. 5
25. 1.2-Benzofluoren .....	 0, 20080 (sst) 3, 18650 (Schu) 6, 17730 (m)	1, 19600 (m) 4, 18460 (Max) 7, 16860 (m)	31840	11760	—
26. 2.3-Benzofluoren .....	 0, 20080 (Max) 3, 18650 (Schu) 6, 16940 (m)	1, 19600 (m) 4, 18450 (Max) 5, 18050 (m)	31440	11840	—
27. Coronen .....	 0, 19040 (m) (f) 3, 17950 (st) 6, 16830 (m)	1, 18550 (schw) 4, 17770 (Max) 7, 16590 (schw) 8, 16390 (m)	29580	10540	9.4 + 2 (d)
28. 1.12-Benzperylen .....	 0, 16180 (Max)	1, ~15920	26100	9920	—

Fortsetzung der Tafel

Kohlenwasserstoff	Phosphoreszenzbanden (cm <sup>-1</sup> ) (a)	para-Bande (cm <sup>-1</sup> ) (b)	Singulett-Trip-lett-Differenz (cm <sup>-1</sup> ) (c)	Mittlere Lebensdauer d. Phosphorescenz (sec) (d)
29. Pyren 	0, 16850 (l) (7)	29 980	13 120	ca. 0.2 (d)
30. 1.2-Benzopyren (β) 	0, 18510 (Max) 3, 17240 (st) 6, 16180 (m) 1, 18140 (sst) 4, 16890 (sst) 7, 15890 (schw) 2, 17850 (st) 5, 16550 (st)	30 160	11 650	k
31. 1.2;6.7-Dibenzopyren 	0, 20360 (Max) 3, 19080 (sst) 6, 18010 (m) 9, 17120 (m) 1, 20080 (st) 4, 18720 (sst) 7, 17730 (m) 2, 19760 (m) 5, 18380 (st) 8, 17420 (st)	30 390	10 330	ca. 7.5
32. Fluoranthen 	0, 18510 (Max) 3, 16860 (Schu) 1, 17920 (m) 4, 16440 (m) 2, 17020 (st) 5, ~15870 (schw)	27 890	9 380	—

(7) Phosphoreszenzspektrum bei C. Reid, l. c.<sup>14a</sup>).

(8) 3,4-Benzopyren hat eine außerordentlich schwache Phosphorescenz. Nach einer visuellen Beobachtung liegt die Emission der Molekülverbindung mit *symm.* Trinitrobenzol bei ca. 16700 cm<sup>-1</sup>. (Zur Emission von Aromaten-TNB-Komplexen siehe l. c.<sup>14a</sup>.)

Verlängert man die gerade Linie des ersten Triplett-Niveaus der Acene (s. Abbild. 1), so nähert sich diese bei den höheren Acenen immer mehr der Kurve des Grundzustandes. Nach neueren, unveröffentlichten Untersuchungen läßt sich Heptacen noch darstellen, es kann jedoch nicht in reinem Zustand gewonnen werden, da es sich bereits beim Sublimieren zum größten Teil zersetzt. Die grüne Färbung dünner Schichten des Kohlenwasserstoffes verschwindet auch im Dunkeln allmählich. Die abweichenden Angaben von W. J. Bailey und Ch.-W. Liao<sup>12)</sup> über die bequeme Reindarstellung des Heptacens durch Sublimation können wir nicht bestätigen. Aus diesen Eigenschaften des Heptacens muß man nun ableiten, was aus der erwähnten Extrapolation ebenfalls hervorgeht, daß das Triplett-Niveau des Heptacens dem Grundzustand so nahe kommt, daß sich bereits bei Raumtemperatur im Dunkeln eine beträchtliche Anzahl der Moleküle im reaktionsfähigen diradikalischen Zustand befindet. Die Möglichkeit der thermischen Anregbarkeit der Triplett's höherer Acene wurde kürzlich auch von M. Kasha und Mitarbb.<sup>13)</sup> ausgesprochen.

Wenn man dem oberen Zustand der *p*-Absorption eine der Wannensform des Cyclohexans analoge Konfiguration zuordnet (s. Abbild. 2, I), dann ist es naheliegend, für den Triplett-Zustand eine entsprechende Sesselform (s. Abbild. 2, II) anzunehmen. Diese hat den Vorteil, daß die ungepaarten Elektronen nicht lokalisiert werden, sondern sich über zwei  $\pi$ -Elektronenebenen gleichmäßig verteilen. Offensichtlich erhöht eine solche Anordnung die Stabilität des Triplett's beträchtlich. Es erscheint berechtigt, auch für die höheren Kohlenwasserstoffe derartige Sesselformen im Triplett-Zustand anzunehmen.

#### Die Reinigung der Kohlenwasserstoffe und die angebliche Phosphoreszenz des Tetracens

Alle hier untersuchten Kohlenwasserstoffe wurden nur in reiner Form, wie sie durch Chromatographie erhalten werden, für die Phosphoreszenzmessungen verwendet.

Tetracen: Besondere Aufmerksamkeit wurde der Reinigung des Tetracens gewidmet, das nach C. Reid<sup>14)</sup> eine (unter den üblichen Versuchsbedingungen gemessene) Phosphoreszenz mit Banden bei 5100 (19600  $\text{cm}^{-1}$ ), 5550, 6110  $\text{AE}$  haben soll. Wäre dies der Fall, so würde dieser Befund, ebenso wie die im Gegensatz zu früheren Befunden<sup>11)</sup> von denselben Autoren für das Anthracen gefundene Phosphoreszenz (19000  $\text{cm}^{-1}$ ), die in Abbild. 1 wiedergegebenen Zusammenhänge zwischen Phosphoreszenz und *p*-Absorption sinnlos machen.

Das nach E. Clar<sup>15)</sup>, ausgehend von Tetralin und Phthalsäure-anhydrid, synthetisierte Tetracen wurde durch Umkristallisieren und Hochvakuumsublimation (alle Operationen unter Lichtausschluß) gereinigt. Die vollständige Reinigung von aus Steinkohlenteer gewonnenem Tetracen durch Chromatographie gelang nicht. Das verwendete Tetracen zeigte in fester Lösung (Lösungsmittel: Alkohol-Isopentan-Äther-Gemisch (2:5:5) („EPA“) bei 77° K auch bei intensiver Erregung mit Hg-Höchstdrucklampe keine Phosphoreszenz im Sichtbaren. Es wurde dagegen gefunden, daß Tetracenchinon-(5.12)<sup>16)</sup> eine

<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 992 [1955].

<sup>13)</sup> S. P. McGlynn, M. R. Padhye u. M. Kasha, J. chem. Physics 23, 593 [1955].

<sup>14)</sup> a) J. chem. Physics 20, 1212 [1952]; b) M. M. Moodie u. C. Reid, ebenda 22, 252 [1954].

<sup>15)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1271 [1942].

<sup>16)</sup> S. Gabriel u. E. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1277 [1898].

äußerst intensive gelbgrüne Phosphoreszenz mit starken Banden bei 5115, 5560 und 6090 Å und einer schwächeren bei 5325 Å zeigt. Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmen diese Banden mit den von Reid für das Tetracen gefundenen überein. Es muß hieraus geschlossen werden, daß die von Reid am Tetracen gefundene Phosphoreszenz auf eine Verunreinigung von Spuren Tetracenchinon zurückzuführen ist, das sich durch Photooxydation außerordentlich leicht aus Tetracen bildet. Eine Lösung von reinem (nicht phosphoreszierendem) Tetracen zeigt nach 1 bis 2 Min. langer Belichtung (bei Zimmertemperatur) mit der Quecksilberdampfampe und neuerlicher Abkühlung auf 77° K deutlich die gelbgrüne Chinonphosphoreszenz mit den oben angegebenen Banden. Neuerdings haben Kasha und Mitarbb.<sup>13)</sup> Messungen des untersten Triplettts von Anthracen (in Absorption und Phosphoreszenz) durchgeführt und die ältere Messung von Lewis<sup>11)</sup> im wesentlichen bestätigt. Versuche, den untersten Triplett-Zustand des Tetracens in Phosphoreszenz zu erhalten, führten – wie die eigenen Versuche – nicht zum Erfolg. Dagegen gelang es den Autoren, den untersten Triplett-Zustand des Tetracens in Absorption mit Hilfe der sog. „solvent-perturbation techniques“ zu messen. Die von M. Kasha und Mitarbb. für Anthracen und Tetracen gefundenen Werte wurden in Abbild. 1 verwendet.

Die Phosphoreszenzspektren der in der Tafel aufgeführten Kohlenwasserstoffe wurden in Alkohol-Isopentan-Äthermischung (2:5:5) „EPA“ bzw. absol. Alkohol bei 77° K unter Verwendung eines einfachen Phosphoroskops und eines Quarzspektrographen (Fuess 110c) bzw. eines Glasspektrographen (Krüss) aufgenommen. Die Auswertung der Platten erfolgte mit dem Spektrenauswertegerät Fuess 118 S.

Die in Abbild. 1 zur Berechnung des Grundzustandes verwendete  $\beta$ -Bande des *p*-Terphenyls liegt bei 47150  $\text{cm}^{-1}$  (in Alkohol).

Der eine von uns (M. Z.) ist der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft dafür zu Dank verpflichtet, daß es ihm ermöglicht wurde, die hier wiedergegebenen Messungen im optischen Laboratorium des Werkes Castrop-Rauxel durchzuführen.

#### 114. Woldemar Schneider: Aconitum-Alkaloide<sup>\*)</sup>, V. Mittel.<sup>1)</sup>: Zur Struktur der Oxonitins

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Freiburg i. Br.,  
Direktor: Prof. Dr. Dr. K. W. Merz]  
(Eingegangen am 3. November 1955)

Oxonitin, das Oxydationsprodukt des Aconitins, ist ein 6-gliedriges Lactam der Formel  $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{O}_{12}\text{N}$ , enthält kein *N*-Alkyl und liefert ein *O,N*-Tetraacetylderivat.  $\text{LiAlH}_4$  reduziert Oxonitin zu Nor-Aconin, welches sich zum Aconin äthylieren läßt.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten zur Konstitutionsermittlung des Delphinins<sup>1)</sup> erschien es angebracht, die Untersuchungen auf das Aconitin auszudehnen, da beide Alkaloide zahlreiche Analogien in ihrem chemischen Bau, soweit dieser bisher bekannt ist, aufweisen. Die Gattungen Aconitum und Delphinium, zur Familie der Ranunculaceen gehörend, führen neben diesen beiden Hauptalkaloiden zahlreiche engverwandte Basen<sup>2)</sup>.

\*) Die mit Mitteilungen über das Delphinin begonnene Reihe wird unter dieser Bezeichnung fortgesetzt.

1) I. Mittel.: W. Schneider, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 288, 86 [1950]; II. Mittel.: W. Schneider, ebenda 288, 281 [1950]; III. Mittel.: W. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 590, 155 [1954]; IV. Mittel.: W. Schneider, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 288, 365 [1955].

2) W. Schneider, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 90, 151 [1951].