

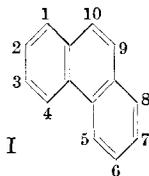
## 228. Ultraviolett-Absorptionsspektren alkylsubstituierter Phenanthrene

von E. Heilbronner, H. U. Däniker und Pl. A. Plattner.

(20. VI. 49.)

Seit der Einführung der systematischen Dehydrierung durch *Ruzicka*<sup>1)</sup> zum Zwecke der Konstitutionsaufklärung stellt sich immer wieder die Frage nach einer raschen und sicheren Identifizierung der aus den Dehydrierungsprodukten isolierten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Dabei hat sich die Ultraviolett-spektroskopie insbesondere dann als ein nützliches Hilfsmittel erwiesen, wenn ein umfangreicheres Vergleichsmaterial bereits vorlag.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Erythrophenleum-Alkaloide<sup>2)</sup> haben wir die UV.-Absorptionsspektren einer Reihe neuer Alkyl-phenanthrene aufgenommen. In der vorliegenden Arbeit sollen die beim Vergleich mit bekannten UV.-Absorptionsspektren der Klasse der Phenanthrene<sup>3)</sup> sich ergebenden empirischen Gesetzmässigkeiten diskutiert werden.



Das Ultraviolett-spektrum des Phenanthrens (I) ist schon zu wiederholten Malen eingehend beschrieben worden<sup>4)</sup>. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, die elf beobachtbaren Maxima in drei Gruppen einzuteilen, die sich aus den Regelmässigkeiten in der Verschiebung ergeben, die diese Maxima bei Substitutionen am Phenanthren-Gerüst erleiden.

1. Gruppe: 6 Maxima zwischen 350  $m\mu$  und 300  $m\mu$ .
2. Gruppe: 3 Maxima zwischen 300  $m\mu$  und 270  $m\mu$ .
3. Gruppe: 2 Maxima<sup>5)</sup> zwischen 250  $m\mu$  und 245  $m\mu$ .

<sup>1)</sup> *L. Ruzicka*, Fortschr. Chem. Physik und physik. Chem. Bd. **19**, Heft 5: Über die Konstitution und Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe. Berlin 1928; vgl. auch *Pl. A. Plattner*, Dehydrierungen mit Schwefel, Selen und Platinmetallen, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. **1**, 39, Berlin 1943.

<sup>2)</sup> *B. G. Engel*, *A. Ronco*, *K. Berse*, *Pl. A. Plattner* und *L. Ruzicka*, Helv. **32**, 1694 (1949).

<sup>3)</sup> Vgl. vor allem *F. A. Askew*, Soc. **1935**, 509.

<sup>4)</sup> *E. Clar*, B. **65**, 202, 503 (1932); *F. A. Askew*, l.c.; *N. S. Capper* und *J. K. Marsh*, Soc. **1926**, 724; *F. Bandow*, Bioch. Z. **301**, 37 (1939).

<sup>5)</sup> Beim Phenanthren selber tritt das zweite Maximum nur als Schulterstelle bei 245  $m\mu$  auf.

Das Absorptionsspektrum des Phenanthrens und die Eingliederung der Maxima in diese drei Gruppen ist in Figur 1 dargestellt.

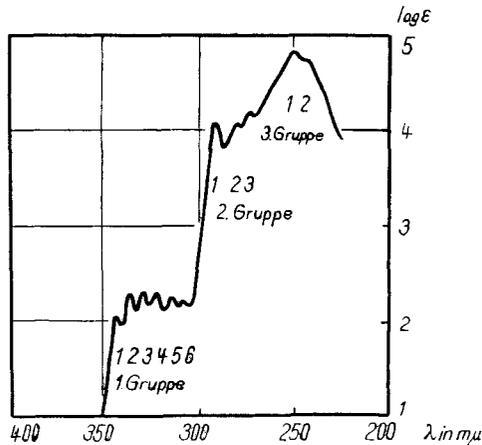
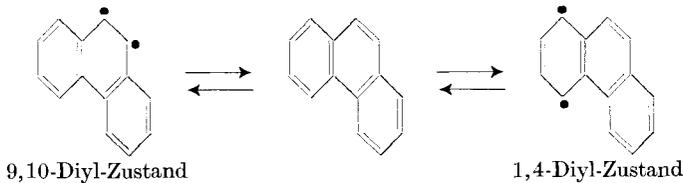


Fig. 1<sup>1)</sup>.

Die Absorptionsmaxima des Phenanthrens und ihre Einteilung in drei Gruppen.

Während die Maxima der zweiten und dritten Gruppe, was Extinktion und gegenseitige Lage betrifft, gegenüber Alkyl-Substitution wenig empfindlich sind, ist die erste Gruppe starken Änderungen unterworfen. Nach *Clar*<sup>2)</sup> und *Askew*<sup>3)</sup> sind für die Maxima der ersten Gruppe die „Diyl-Zustände“ des Phenanthrens verantwortlich<sup>4)</sup>, und



zwar versuchte *Clar*<sup>2)</sup>, die Maxima der ersten Gruppe auf folgende Weise den Diyl-Zuständen zuzuschreiben:

Zustand	Maxima		
9,10-Diyl-Zustand	N <sup>o</sup> 1 (345 mμ)	N <sup>o</sup> 3 (330 mμ)	N <sup>o</sup> 5 (316 mμ)
1,4-Diyl-Zustand	N <sup>o</sup> 2 (338 mμ)	N <sup>o</sup> 4 (324 mμ)	

Abgesehen vom physikalischen Inhalt, den *Clar* dem Begriff eines Diyl-Zustandes gibt, haben wir versucht, rein experimentell zu ent-

<sup>1)</sup> Als Abszisse wird in dieser Arbeit bei der Darstellung der Spektren durchwegs die Wellenlänge in mμ, als Ordinate log ε verwendet (log ε = log D - log C - log L; D = opt. Dichte (= log J<sub>0</sub>/J), C = Konzentration in Mol. pro Liter und L = Länge der Schicht in cm).

<sup>2)</sup> *E. Clar*, B. **65**, 202 (1932).

<sup>3)</sup> *F. A. Askew*, Soc. **1935**, 509.

<sup>4)</sup> *E. Clar*, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Leipzig 1941.

scheiden, ob Substitution an den „DiyI“-Stellen bei den von uns gemessenen Phenanthrenen die nach obigem Schema zugeordneten Banden besonders stark beeinflusst. Das vorliegende experimentelle Material erlaubt jedoch keine eindeutige Entscheidung dieser Frage (vgl. dazu auch die Ausführungen von *F. A. Askew*, loc. cit.).

### Einfluss des Lösungsmittels.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf Lage und Intensität des Absorptionsspektrums kann unter Umständen bedeutend sein<sup>1)</sup>. Es sei hier nur auf die Einflüsse bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen hingewiesen, die insbesondere von *Woodward* eingehend untersucht worden sind<sup>2)</sup>. Da ein grosser Teil des bereits existierenden Vergleichsmaterials in alkoholischer Lösung aufgenommen worden war<sup>3)</sup>, während alle hier veröffentlichten UV.-Spektren an Petroläther-Lösungen vermessen wurden, ist der Einfluss des Lösungsmittels am Beispiel des unsubstituierten Phenanthrens genauer untersucht worden. Der Vergleich von Spektren des Phenanthrens, die in Alkohol oder in Petroläther von uns sowie von anderen Autoren aufgenommen worden sind, ergab:

a) Die Lage der Maxima ( $\lambda_{\max}$ ) bleibt beim Ersatz von Alkohol durch Petroläther als Lösungsmittel innerhalb der Fehlergrenzen konstant<sup>4)</sup>.

**Tabelle A.**

I	Phenanthren <sup>5)7)8)</sup>
II	2-Isopropyl-phenanthren
III	1,6-Dimethyl-phenanthren
IV	1,7-Dimethyl-phenanthren <sup>6)</sup>
V	1-Methyl-2-isopropyl-phenanthren
VI	1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren <sup>6)</sup>
VII	1-Methyl-7-sec. butyl-phenanthren
VIII	1,2,6-Trimethyl-phenanthren
IX	1,2,8-Trimethyl-phenanthren
X	1,9-Dimethyl-2-isopropyl-phenanthren
XI	1,9-Dimethyl-2-isopropcnyl-phenanthren
XII	1,2,7,8-Tetramethyl-phenanthren
XIII	1,7,8-Trimethyl-2-isopropyl-phenanthren

<sup>1)</sup> *K. Dimroth*, *Angew. Chem.* **52**, 545 (1939).

<sup>2)</sup> *R. B. Woodward*, *Am. Soc.* **63**, 1123 (1941).

<sup>3)</sup> *F. A. Askew*, *Soc.* **1935**, 509.

<sup>4)</sup> Das Absorptionsspektrum des Phenanthrens ist ferner in konzentrierter Schwefelsäure (*F. Bandow*, *Bioch. Z.* **301**, 37 (1939)) und in Chloroform (*N. S. Capper* und *J. K. Marsh*, *Soc.* **1926**, 724) gemessen worden.

<sup>5)</sup> *E. Clar*, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, loc. cit.

<sup>6)</sup> *F. A. Askew*, loc. cit.

<sup>7)</sup> *F. Bandow*, loc. cit.

<sup>8)</sup> *N. S. Capper* und *J. K. Marsh*, loc. cit.

b) Die Intensität der Absorption ( $\log \epsilon$ ) bleibt beim Ersatz von Alkohol durch Petroläther als Lösungsmittel für die zweite und dritte Gruppe der Maxima innerhalb der Fehlergrenzen konstant, während die Extinktion der Maxima der ersten Gruppe in alkoholischer Lösung etwas grösser ist, als in petrolätherischer Lösung (beim Phenanthren im Durchschnitt ca. 0,1 Einheiten in  $\log \epsilon$ ).

c) Der Erwartung gemäss (niedrige Dielektrizitätskonstante) sind die Banden in petrolätherischer Lösung schärfer, was sich besonders

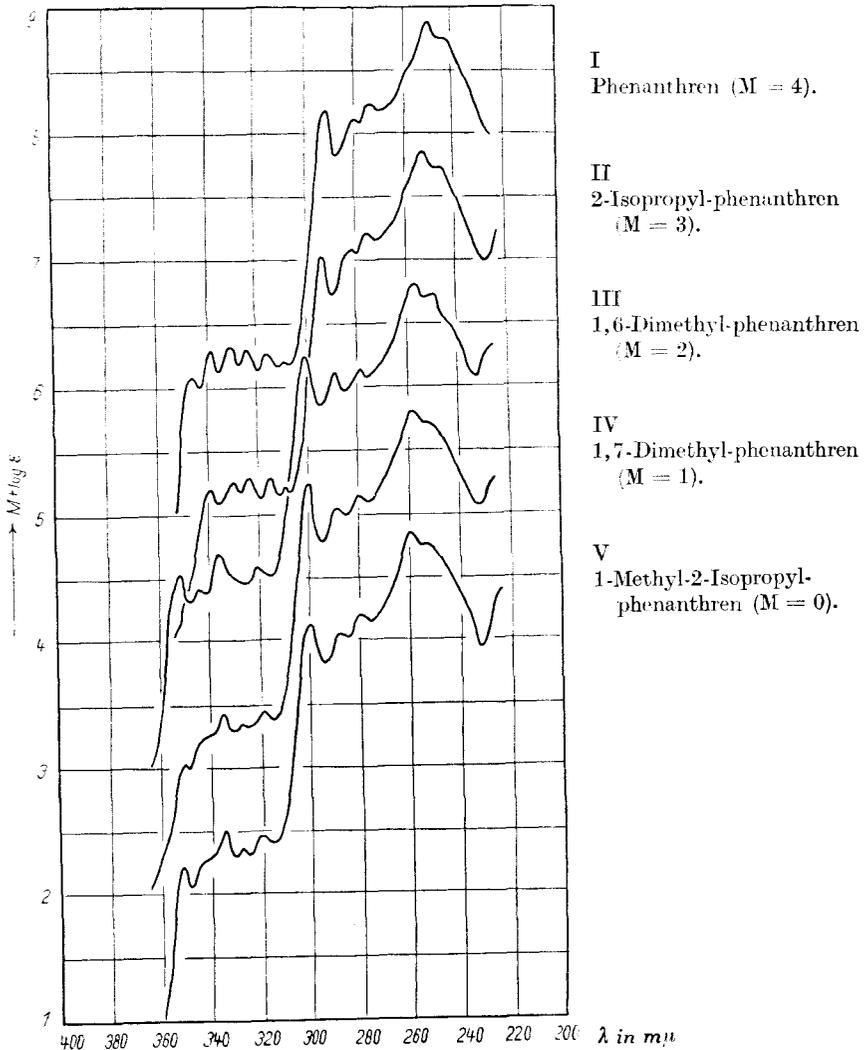
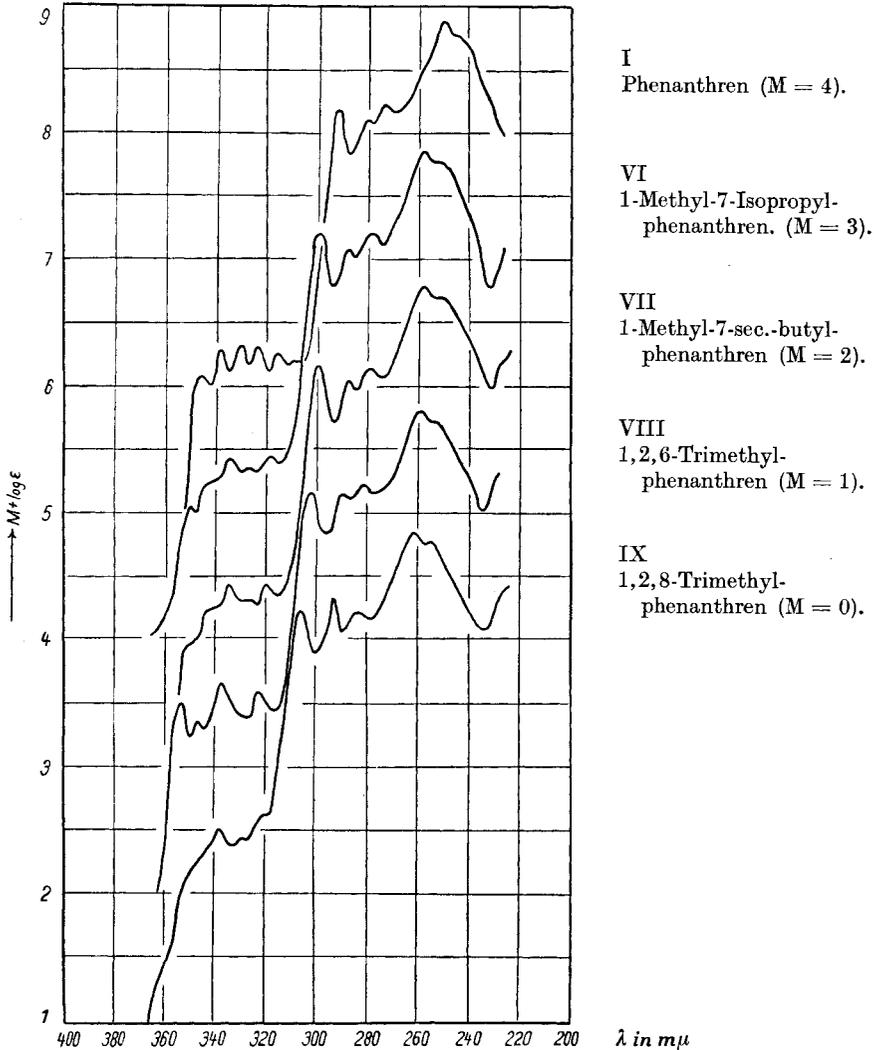


Fig. 2.

UV.-Absorptionsspektren des Phenanthrens (I) und substituierter Phenanthrene (II, III, IV, V). — Die Spektren der einzelnen Phenanthrene sind gegeneinander um je eine Einheit von  $\log \epsilon$  verschoben.

bei der photographischen Aufnahme des Spektrums im Spektrographen günstig auf die Auswertung der Spektren auswirkt.

d) Bei der Aufnahme des Spektrums in Petroläther wurde für Phenanthren ein 6. Maximum innerhalb der ersten Gruppe gemessen, das in alkoholischer Lösung nicht beobachtet werden kann<sup>1)</sup>.



UV.-Absorptionsspektren des Phenanthrens (I) und substituierter Phenanthrene (VI, VII, VIII, IX). — Die Spektren der einzelnen Phenanthrene sind gegeneinander um je eine Einheit von  $\log \epsilon$  verschoben.

<sup>1)</sup> Diese Bande wird weder von *Askew*, noch von *Clar* vermerkt. Ebenso erwähnt keiner der beiden Autoren die Schulterstelle (Inflexion) bei  $245 \text{ m}\mu$ , da sich diese in keinem der von ihnen gemessenen Spektren substituierter Phenanthrene zu einem Maximum ausbildet, wie das bei uns in drei Fällen zutraf (Spektren III, IX und XII).

Die von uns neu aufgenommenen UV.-Spektren substituierter Phenanthrene sind in den Figuren 2, 3 und 4 in Form ihrer „log  $\epsilon$  gegen  $\lambda$ “ Kurven angegeben. Wie erwähnt, wurde durchwegs Petroläther als Lösungsmittel verwendet.

Sofern die Spektren bereits von anderen Autoren beschrieben worden sind, ist dies in der Tabelle A (S.1725), in der die untersuchten Phenanthrene aufgeführt sind, jeweils vermerkt.

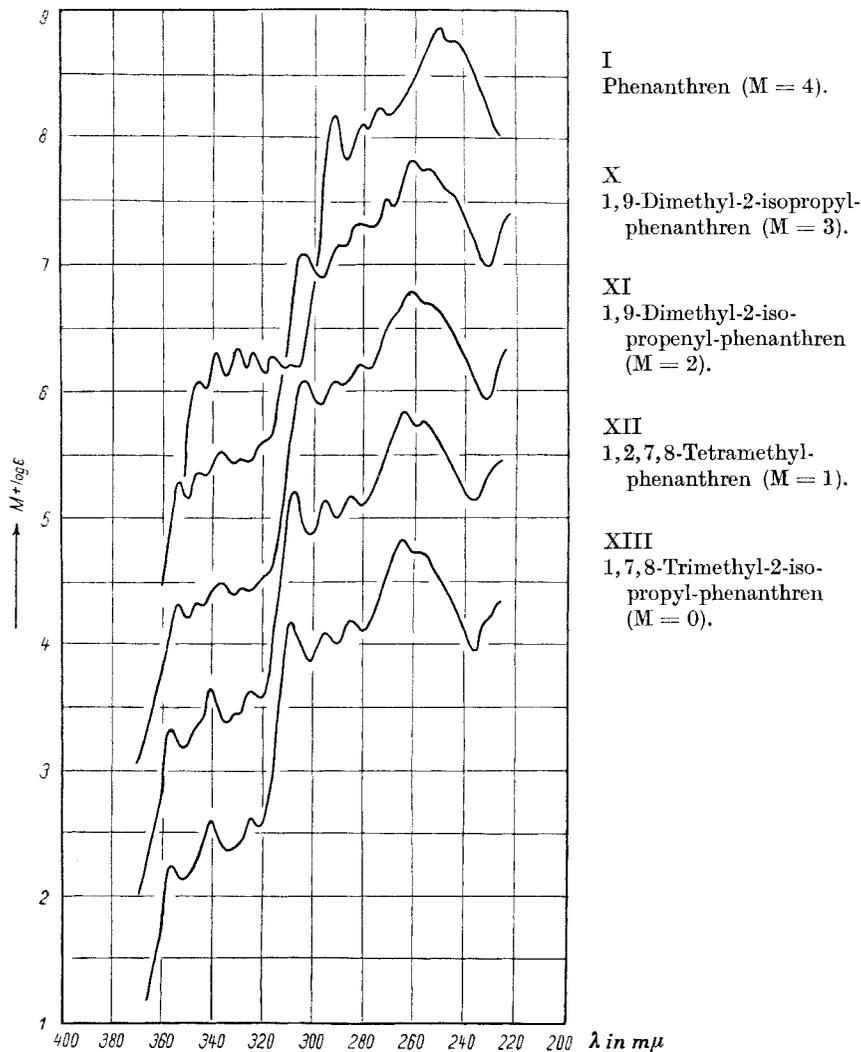


Fig. 4.

UV.-Absorptionsspektren des Phenanthrens (I) und substituierter Phenanthrene (X, XI, XII, XIII). — Die Spektren der einzelnen Phenanthrene sind gegeneinander um je eine Einheit von log  $\epsilon$  verschoben.

**Tabelle B. (1. Teil)**

$\lambda_{\max}$  und  $\log \epsilon$  der Maxima.

(Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen.)

Alle Wellenlängen verstehen sich in  $m\mu$ .

		Gruppe 1											
		1		2		3		4		5		6	
		$\lambda$	$\log \epsilon$										
I	Phenanthren	345	2,07	338	2,29	330	2,31	324	2,29	316	2,24	308	2,18
II	2-Isopropyl-phenanthren	—	—	339	2,19	330	2,24	325	2,28	316	2,27	309	2,22
III	1,6-Dimethyl-phenanthren	351	2,52	344	2,41	336	2,67	—	—	320	2,57	—	—
IV	1,7-Dimethyl-phenanthren	350	2,06	—	—	335	2,44	326	2,36	318	2,44	—	—
V	1-Methyl-2-isopropyl-phenanthren	352	2,23	—	—	335	2,49	327	2,37	320	2,45	—	—
VI	1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren	350	2,06	—	—	334	2,43	327	2,34	318	2,43	—	—
VII	1-Methyl-7-sec. butyl-phenanthren	(350)	(1,98)	—	—	334	2,44	326	2,33	320	2,41	—	—
VIII	1,2,6-Trimethyl-phenanthren	354	2,54	346	2,38	338	2,66	—	—	323	2,59	—	—
IX	1,2,8-Trimethyl-phenanthren	—	—	—	—	338	2,52	—	—	(320)	(2,60)	—	—
X	1,9-Dimethyl-2-isopropyl-phenanthren	353	2,30	346	2,35	337	2,55	329	2,44	(319)	(2,58)	—	—
XI	1,9-Dimethyl-2-isopropenyl-phenanthren	353	2,34	346	2,33	336	2,48	329	2,43	(319)	(2,52)	—	—
XII	1,2,7,8-Tetramethyl-phenanthren	356	2,32	—	—	340	2,68	(331)	(2,42)	325	2,61	—	—
XIII	1,7,8-Trimethyl-2-isopropyl-phenanthren	356	2,25	—	—	340	2,62	—	—	324	2,62	—	—

Tabelle B (2. Teil).

$\lambda_{\max}$  und  $\log \epsilon$  der Maxima.  
(Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen.)  
Alle Wellenlängen verstehen sich in  $m\mu$ .

	Gruppe 2						Gruppe 3					
	1		2		3		1		2		3	
	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$
I	Phenanthren	291	4,17	280	4,09	274	4,21	250	4,85	(245)	(4,76)	
II	2-Isopropyl-phenanthren	294	4,04	282	4,10	276	4,21	253	4,88	(247)	(4,74)	
III	1,6-Dimethyl-phenanthren	301	4,25	289	4,10	279	4,14	257	4,81	250	4,70	
IV	1,7-Dimethyl-phenanthren	300	4,24	288	4,04	279	4,15	258	4,78	(252)	(4,71)	
V	1-Methyl-2-isopropyl-phenanthren	300	4,13	288	4,06	280	4,18	259	4,85	(253)	(4,74)	
VI	1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren	300	4,18	288	4,07	279	4,21	258	4,85	(252)	(4,75)	
VII	1-Methyl-7-sec. butyl-phenanthren	300	4,16	288	4,06	280	4,15	258	4,81	(252)	(4,73)	
VIII	1,2,6-Trimethyl-phenanthren	302	4,16	290	4,15	280	4,21	259	4,81	(253)	(4,73)	
IX	1,2,8-Trimethyl-phenanthren	307	4,26	294	4,34	282	4,23	262	4,87	254	4,78	
X <sup>1)</sup>	1,9-Dimethyl-2-isopropyl-phenanthren	304	4,09	290	4,16	282	4,33	261	4,80	(255)	(4,75)	
IX	1,9-Dimethyl-2-isopropenyl-phenanthren	304	4,09	291	4,06	282	4,19	261	4,80	(256)	(4,75)	
XII	1,2,7,8-Tetramethyl-phenanthren	307	4,22	295	4,15	285	4,19	264	4,82	256	4,75	
XIII	1,7,8-Trimethyl-2-isopropyl-phenanthren	308	4,19	295	4,12	285	4,19	264	4,84	(257)	(4,74)	

<sup>1)</sup> Beim 1,9-Dimethyl-2-isopropyl-phenanthren tritt in der 2. Gruppe noch ein weiteres Maximum auf mit  $\lambda_{\max} = 272 m\mu$  und  $\log \epsilon = 4,51$ .

Angaben über die Herkunft und die Daten der verwendeten Präparate sind im experimentellen Teil unter den entsprechenden Nummern zu finden.

Die Lage der Maxima ( $\lambda_{\max}$ ) und ihre Höhe (in  $\log \epsilon$  ausgedrückt) sind in der Tabelle B zusammengefasst. Der Zuordnung der einzelnen Maxima liegen nur praktische Gesichtspunkte zugrunde, die sich aus den beobachteten empirischen Regeln ergeben haben.

### Ergebnisse.

In diesem Abschnitt sollen die Regelmässigkeiten zusammengestellt werden, die sich aus der Betrachtung des vorliegenden Materials ergeben. Dabei kann in erster Näherung der Einfluss der Grösse eines Alkyl-Substituenten auf Form, Lage und Intensität des Absorptionsspektrums vernachlässigt werden. Ein Vergleich der Spektren des 1,7-Dimethyl-(IV), 1-Äthyl-7-Methyl<sup>1)</sup>, 1-Methyl-7-isopropyl-(VI), 1-Methyl-7-sec.butyl-(VII) und 1-Äthyl-7-isopropylphenanthrens zeigt nämlich lediglich eine mit zunehmender Vergrösserung der Seiten-

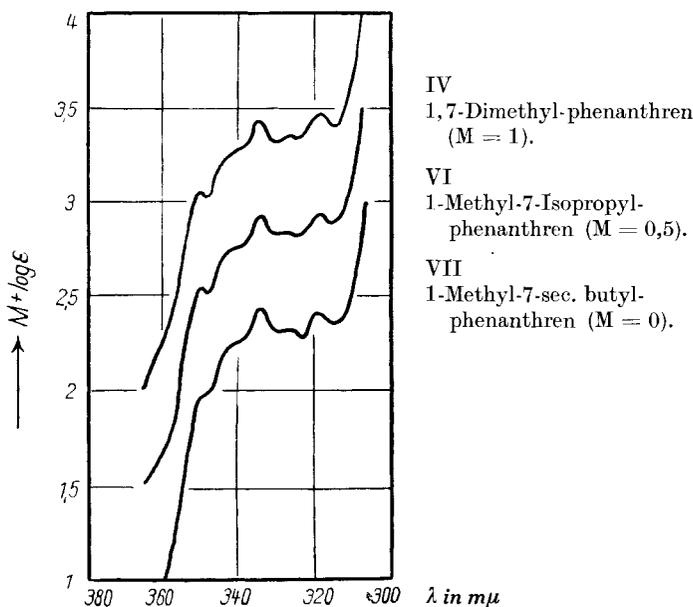


Fig. 5.

Einfluss der Grösse von Alkyl-Substituenten auf die Form der Maxima der ersten Gruppe. — Die Spektren der einzelnen Phenanthrene sind gegeneinander um je 0,5 Einheiten von  $\log \epsilon$  verschoben.

<sup>1)</sup> F. A. Askew, Soc. **1935**, 509. In dieser Arbeit befinden sich auch Spektren von 1,2-Dimethylphenanthren und 1,2-Cyclopenteno-phenanthren. Das letztere weist bei gleicher Lage der Maxima eine bedeutende Intensitätserhöhung der Maxima der ersten Gruppe gegenüber dem 1,2-Dimethyl-phenanthren auf.

ketten eintretende Glättung der Maxima der ersten Gruppe, wie in Figur 5 für die von uns gemessenen, in Stellung 1 und 7 substituierten Phenanthrene gezeigt wird. Ähnliche Verhältnisse wurden bekanntlich auch bei anderen aromatischen Systemen vorgefunden.

a) Mit zunehmender Zahl der Alkyl-Substituenten wird die Absorptionskurve nach längeren Wellenlängen verschoben, wie das bei allen bisher untersuchten Derivaten aromatischer Systeme festgestellt wurde<sup>1)</sup><sup>2)</sup>. Diese Verschiebung ist vor allem und am deutlichsten am 1. Maximum der 2. Gruppe beobachtbar.

**Tabelle C.**

Verschiebung  $\Delta$  (in  $m\mu$ ) der Maxima.

Die Verschiebungswerte beziehen sich auf Phenanthren. Zahlen in Klammern bedeuten, dass nur noch eine Schulterstelle vorhanden ist.

	1. Gruppe						2. Gruppe			3. Gruppe		Zahl d. Subst.
I	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0)	0
II	—	1	0	1	0	1	3	2	2	3	(2)	1
III	6	6	6	—	4	—	10	9	5	7	5	}
IV	5	—	5	2	2	—	9	8	5	8	7	
V	7	—	5	3	4	—	9	8	6	9	(8)	
VI	5	—	4	3	2	—	9	8	5	8	(7)	}
VII	(5)	—	4	2	4	—	9	8	6	8	(7)	
VIII	9	8	8	—	7	—	11	10	6	9	(8)	}
IX	—	—	8	—	(4)	—	16	14	8	12	9	
X	8	8	7	5	(3)	—	13	10	8	11	10	
XI	8	8	6	5	(3)	—	13	11	8	11	(11)	}
XII	11	—	10	(7)	9	—	16	15	11	14	11	
XIII	11	—	10	—	8	—	17	15	11	14	(12)	

b) Pro neu-eintretenden Substituenten nimmt die Intensität des 3. Maximums der ersten Gruppe und mit ihm auch diejenige der gesamten Gruppe im Mittel um 0,09 Einheiten in  $\log \varepsilon$  zu (Tabelle D; Fig. 6).

Eine Ausnahme bildet das einzige von uns untersuchte Monoalkyl-phenanthren II (2-Isopropyl-).

c) Einfluss der Lage der Seitenkette. Die Lage der Seitenkette am Kern hat auf die bathochrome Verschiebung des Spek-

<sup>1)</sup> Vgl. *C. Billroth*, *Z. physikal. Ch. B.* **33**, 133 (1936). Eine Ausarbeitung von präziseren Regelmässigkeiten im Sinne von *C. Billroth* ist an Hand des vorliegenden Materials nicht möglich, dies um so mehr, als die *Billroth'schen* Regeln nur für stark polare Substituenten volle Gültigkeit haben. Vgl. auch *R. N. Jones*, *Chem. Rev.* **32**, 1 (1943).

<sup>2)</sup> Eine Ausnahme von dieser Regel scheinen bisher nur die Azulene zu bilden, bei denen Alkyl-Substitution im langwelligen Teil ihres Spektrums auch Verschiebungen nach kürzeren Wellenlängen hervorrufen kann: *Pl. A. Plattner* und *E. Heilbronner*, *Helv.* **30**, 910 (1947).

trums einen ziemlich starken Einfluss. Doch sind die Verhältnisse sehr unübersichtlich. Es sind nur wenige Spektren monoalkylierter Phenanthrene vorhanden. Bei polyalkylierten Phenanthrenen spielt wohl nicht nur die Lage an sich, sondern auch die Lage der Substituenten zueinander eine Rolle.

**Tabelle D.**

Abhängigkeit der Höhe des Maximums Nr. 3 der 1. Gruppe von der Zahl der Alkyl-Substituenten.

Zahl der Substituenten	$\log \epsilon$ des Maximums Nr. 3 der 1. Gruppe	Mittel
0	2,31 (I)	2,31
1	2,24 (II)	2,24
2	2,67 (III); 2,44 (IV); 2,49 (V); 2,43 (VI); 2,44 (VII)	2,49
3	2,66 (VIII); 2,52 (IX); 2,55 (X)	2,58
4	2,68 (XII); 2,62 (XIII)	2,65

Die römische Zahl, die hinter dem Wert von  $\log \epsilon_{\max}$  angegeben ist, bezieht sich auf das betreffende Phenanthren.

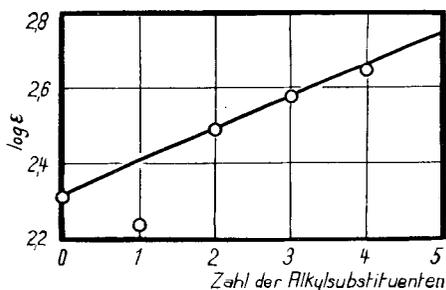


Fig. 6.

*Jones*<sup>1)</sup> bemerkt, dass im allgemeinen Alkyl-Substituenten an reaktionsfähigen Stellen (für Phenanthren wohl 9,10) die grösste Spektrumsverschiebung bewirken, wobei er allerdings Chrysen als Ausnahme nennt. Dagegen bemerkt *Askew*<sup>2)</sup>, dass beim Phenanthren Alkyl-Substitution an der 1-Stellung den grössten bathochromen Effekt ausübe.

An Angaben über monoalkylierte Phenanthrene stehen nur die Spektren von 9-Methyl-phenanthren (*Askew*), 1-Äthyl-phenanthren (*Askew*) und 2-Isopropyl-phenanthren zur Verfügung, die in Tabelle E verglichen sind. Das von *Grewe*<sup>3)</sup> gemessene Spektrum von 1-Methyl-phenanthren ist zu ungenau.

<sup>1)</sup> *R. N. Jones*, Chem. Rev. **32**, 1 (1943).

<sup>2)</sup> *F. A. Askew*, Soc. **1935**, 509.

<sup>3)</sup> *R. Grewe*, B. **72**, 785 (1939).

**Tabelle E.**Verschiebung  $\Delta$  (in  $m\mu$ ) der Maxima bei monoalkylierten Phenanthrenen:

	1. Gruppe					2. Gruppe			3. Gr.		
1-Äthyl-	4	4	4	4	—	7	6	2	5	(in Alk.)	
9-Methyl-	4	3	2	3	—	4	2	2	1	(in Alk.)	
2-Isopropyl-	—	1	1	1	0	1	3	2	2	3	(in Pä.)

Tatsächlich hat also die 1-Substitution den grössten farbvertiefenden Verschiebungseffekt auf das Spektrum. Eine differenzierte Beeinflussung der von *Clar* verschiedenen Diyl-Zuständen zugeordneten Banden 1, 3, 5 bzw. 2,4 der 1. Gruppe lässt sich dagegen nicht feststellen.

Bei mehrfach substituierten Phenanthrenen überlagern sich 2 Effekte, die für die bathochrome Verschiebung des Spektrums verantwortlich sind.

1. Die Stellung der Substitution an und für sich.
2. Die Stellung der Substituenten zueinander.

Es zeigen sich in den vorliegenden Beispielen folgende Regelmässigkeiten (in der Reihenfolge der „Stärke“ des Einflusses):

$\alpha$ ) Disubstitution in 1,8-Stellung erzeugt den grössten bathochromen Effekt. Das Spektrum von 1,8-Dimethyl-phenanthren zeigt die grösste Farbvertiefung unter allen disubstituierten Phenanthrenen. Dasjenige von 1,2,8-Trimethyl-phenanthren ist unter allen trisubstituierten Phenanthrenen am meisten gegen Rot verschoben (siehe Tabelle F).

**Tabelle F.**Verschiebung  $\Delta$  (in  $m\mu$ ) der Maxima (Regelmässigkeit a).

	1. Gruppe					2. Gruppe			3. Gr.	Herkunft	
1,2-Dimethyl-	5	6	6	6	6	7	6	4	7	—	<i>Askew</i> <sup>1)</sup>
1,6-Dimethyl-	6	6	6	—	4	10	9	5	7	5	III
1,7-Dimethyl-	5	—	5	2	2	9	8	5	8	7	IV
1,8-Dimethyl-	6	6	7	6	8	13	10	6	8	—	<i>Askew</i>
1,2,6-Trimethyl-	9	8	8	—	7	11	10	6	9	(8)	VIII
1,2,7-Trimethyl-	8	—	8	—	8	9	9	8	9	—	<i>Askew</i>
1,2,8-Trimethyl-	—	—	8	—	(4)	16	14	8	12	9	IX

(Ohne das 6. Maximum der 1. Gruppe, das nirgends vorhanden.)

$\beta$ ) Je weiter die Substituenten im Kern voneinander entfernt sind, desto grösser ist im allgemeinen ihr farbvertiefender Einfluss auf das Spektrum; dies gilt für die 2. und 3. Gruppe der Maxima.

<sup>1)</sup> *F. A. Askew, Soc. 1935, 509.*

Beispiel: Unter den Dimethyl-derivaten zeigt 1,7-Dimethyl-phenanthren (und auch 1,8; 1,6) eine stärkere Verschiebung als 1,2-Dimethyl-phenanthren (7- ist zugleich 2-Stellung). Für die Zahlenwerte siehe Tabelle F. Ausnahme: 1,3-Dimethyl-phenanthren hat ein stärker verschobenes Spektrum als 1,7-Dimethyl-phenanthren. Man vergleicht aber vielleicht besser 1,3- und 1,6-Dimethyl-phenanthren (3 ist zugleich 6-Stellung), wo die Regelmässigkeit wieder bestätigt wird.

$\gamma$ ) Bei 1-substituierten Phenanthrenen ist das Spektrum im allgemeinen stärker verschoben, als bei nicht 1-substituierten. Beispiel: 1,2- und 1,3-Dimethyl-phenanthrene zeigen eine stärkere Verschiebung, als 2,3-Dimethyl-phenanthren.

**Tabelle G.**  
Verschiebung  $\Delta$  (in  $m\mu$ ) der Maxima (Regelmässigkeit c):

	1. Gruppe					2. Gruppe			3. Gr.	
1,2-Dimethyl-	5	6	6	6	6	7	6	4	7	<i>Askew</i> <sup>1)</sup>
1,3-Dimethyl-	5	7	6	7	6	10	8	4	7	<i>Askew</i>
2,3-Dimethyl-	4	3	3	4	3	4	3	4	3	<i>Askew</i>

(Ohne 6. Maximum der ersten und 2. Maximum der 3. Gruppe.)

Leider stehen keine Angaben über 9,10- oder 1,4-disubstituierte Phenanthrene zur Verfügung (Diyl-Zustände!). *Jones*<sup>2)</sup> stellte für die 9,10-Substitution bei Anthracen ganz besonders starke Effekte fest.

Ungesättigte Seitenketten. Der Einfluss einer zum aromatischen Kern  $\alpha$ -ständigen Doppelbindung ist besonders bei kleineren Ringsystemem sehr deutlich<sup>3)</sup>. Auch bei den Phenanthrenen konnte bisher ein starker Einfluss der  $\alpha$ -ständigen Doppelbindung beobachtet werden<sup>4)</sup>.

Im Gegensatz dazu sind die Spektren X und XI (1,9-Dimethyl-2-isopropyl-phenanthren und 1,9-Dimethyl-2-isopropenyl-phenanthren) miteinander praktisch identisch. Dieser Sachverhalt lässt sich jedoch zwanglos durch sterische Hinderung der Resonanz erklären, da die Methyl-Gruppe in Stellung 1 die Isopropenyl-Gruppe an einer mit dem Phenylkern koplanaren Konstellation verhindert.

### Experimenteller Teil.

#### Messmethoden und Fehlerbreite.

Zur Messung der Absorptionskurven diente ein *Beckman*-Spektrophotometer DU mit einer Wasserstofflampe als Lichtquelle. Als Lösungsmittel wurde durch Destillation gereinigter<sup>5)</sup> Petroläther (ohne merkliche Absorption bis 218  $m\mu$ ) verwendet.

<sup>1)</sup> Soc. **1935**, 509.

<sup>2)</sup> *R. N. Jones*, Chem. Rev. **41**, 353 (1947).

<sup>3)</sup> *A. Hillmer* und *P. Schroning*, Z. physikal. Ch. (A) **167**, 407 (1933); *R. A. Morton* und *A. J. A. de Gouveia*, Soc. **1934**, 916; *R. N. Jones*, Chem. Rev. **32**, 1 (1943).

<sup>4)</sup> *V. Henri* und *E. Bergmann*, Nature **143**, 278 (1939). (Cyclopentenyl-phenanthren und Cyclohexenyl-phenanthren.)

<sup>5)</sup> Vgl. Helv. **31**, 813 (1948).

Die Lösungen wurden folgendermassen hergestellt: Ca. 3—5 mg Substanz wurden eingewogen und in einem Masskölbchen in 10 cm<sup>3</sup> Petroläther gelöst (Stammlösung c<sub>1</sub>). Aus dieser Lösung wurde eine 10mal verdünnere Lösung (1. Verdünnung c<sub>2</sub>) und daraus eine 100mal verdünnere Lösung (2. Verdünnung c<sub>3</sub>) (in 2 Fällen nur 50mal verdünnere) hergestellt. Für log  $\epsilon = 1,00$ —3,00 wurde c<sub>1</sub>, für log  $\epsilon = 3,00$ —4,00 c<sub>2</sub> und für log  $\epsilon$  über 4,00 c<sub>3</sub> verwendet. Für jedes einzelne Absorptionsspektrum wurden ca. 60 einzelne Punkte bestimmt, wobei besonders die nächste Umgebung jedes Maximums genau ausgemessen wurde. In den graphischen Darstellungen wurde der Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten (log  $\epsilon$ ) gegen die Wellenlänge  $\lambda$  aufgetragen.

Fehlerbreite. Für die Abschätzung des möglichen Fehlers müssen folgende Fehlerquellen berücksichtigt werden:

- a) Genauigkeit der Waage ( $\pm 5 \gamma$ );
- b) Genauigkeit der verwendeten 1 cm<sup>3</sup>-Pipetten ( $\pm 0,5\%$ ) und der 10 cm<sup>3</sup> Masskölbchen ( $\pm 0,2\%$ );
- c) Genauigkeit der Schichtdicke der Küvetten ( $\pm 0,1\%$ );
- d) Konstanz und Ablesegenauigkeit am *Beckman*-Spektrophotometer DU ( $\pm 0,002$  Einheiten von D);
- e) Verdunstung des Lösungsmittels: in 1 Stunde verdunsteten ca. 2% des Lösungsmittels.

Unter Berücksichtigung aller dieser Fehlerquellen kann geschätzt werden, dass der maximale Fehler von log  $\epsilon \pm 0,02$  beträgt (für c<sub>3</sub>; für die Konzentrationen c<sub>1</sub> und c<sub>2</sub> ist der Fehler geringer), was mit den experimentellen Befunden im Einklang steht.

Auflösevermögen. Da einerseits die Spaltbreite gegen die kürzeren Wellenlängen hin zunimmt (von 0,5 mm bis über 1 mm), sich andererseits aber das Auflösungsvermögen des Prismas gegen die kürzeren Wellenlängen hin in ungefähr gleichem Masse verbessert, beträgt das Auflösungsvermögen für den ganzen Verlauf der Kurven 2—3  $\mu$ , d. h. dass Maxima, deren Abstand über 3  $\mu$  beträgt, noch einwandfrei getrennt beobachtet werden können.

Das verwendete Spektrophotometer wurde mit Hilfe einer Quecksilberdampflampe geeicht. Die Genauigkeit in der Ablesung der Wellenlänge betrug  $\pm 0,2 \mu$ .

### Schmelzpunkte.

Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Sie wurden nach *Kofler*<sup>1)</sup> bestimmt (Schmelzpunktsblock, Mikroskop). Diese Methode erwies sich auch deshalb als günstig, weil verschiedene der untersuchten Verbindungen in der Nähe des Schmelzpunktes ein besonderes Verhalten (Sublimation!) zeigten (siehe unten), das nur mit dem Schmelzpunktmikroskop genau beobachtet werden konnte. Nach einem Vorschlag von *Kofler* wurden die so bestimmten Schmelzpunkte als Mikro-F. (K) bezeichnet.

### Verwendete Präparate.

I. Phenanthren (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, Mol.-Gew.: 178,2). Das verwendete Präparat wurde nach der Methode von *Pschorr*<sup>2)</sup> synthetisiert. Die analysenreine Substanz wurde im Hochvakuum bei 95° sublimiert.

Mikro-F. (K) = 99°—100,5°.

c<sub>1</sub> = 0,00246 Mol/l; c<sub>2</sub> = 0,000246 Mol/l; c<sub>3</sub> = 0,0000246 Mol/l.

II. 2-Isopropyl-phenanthren<sup>3)</sup> (C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>, Mol.-Gew.: 220,3). Das analysenreine Trinitrobenzol wurde an einer Säule von Aluminiumoxyd zerlegt und das freie 2-Isopropyl-phenanthren im Hochvakuum bei 50° sublimiert.

<sup>1)</sup> L. *Kofler* und A. *Kofler*, Mikromethoden, S. 78, Innsbruck 1948.

<sup>2)</sup> R. *Pschorr*, B. **29**, 496 (1896). Die Synthese wurde in unserem Laboratorium von Hrn. R. *Eck* ausgeführt.

<sup>3)</sup> Vgl. vorstehende Arbeit von B. G. *Engel*, A. *Ronco*, K. *Berse*, Pl. A. *Plattner* und L. *Ruzicka*, Helv. **32**, 1713 (1949); R. D. *Haworth*, C. R. *Mavin* und G. *Sheldrick*, Soc. **1934**, 454. Die Synthese wurde in unserem Laboratorium von Hrn. Dr. K. *Berse* ausgeführt.

Mikro-F. ( $K$ ) = 55–56°.

$c_1$  = 0,00109 Mol/l;  $c_2$  = 0,000109 Mol/l;  $c_3$  = 0,0000109 Mol/l.

III. 1,6-Dimethyl-phenanthren<sup>1)</sup> ( $C_{16}H_{14}$ , Mol.-Gew. 206,3). Die analysenreine Substanz wurde aus Petroläther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 68° sublimiert.

Mikro-F. ( $K$ ) = 79–80°.

$c_1$  = 0,00246 Mol/l;  $c_2$  = 0,000246 Mol/l;  $c_3$  = 0,0000246 Mol/l.

IV. 1,7-Dimethyl-phenanthren (Pimanthren) ( $C_{16}H_{14}$ , Mol.-Gew. 206,3). Das analysenreine Pikrat wurde an einer Säule Aluminiumoxyd zerlegt und das freie Pimanthren bei 68° im Hochvakuum sublimiert.

Mikro-F. ( $K$ ) = 80°.

$c_1$  = 0,00258 Mol/l;  $c_2$  = 0,000258 Mol/l;  $c_3$  = 0,0000258 Mol/l.

V. 1-Methyl-2-isopropyl-phenanthren<sup>2)</sup> ( $C_{18}H_{18}$ , Mol.-Gew. 234,3). Die analysenreine Substanz wurde bei 109° im Hochvakuum sublimiert. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte es sich, dass diese Verbindung auch bei Normaldruck von ca 100° an zu sublimieren beginnt.

Ursprüngliche Krystalle: Mikro-F. ( $K$ ) = 108–110°.

Sublimat (Nadeln): Mikro-F. ( $K$ ) = 114,5°.

$c_1$  = 0,00214 Mol/l;  $c_2$  = 0,000214 Mol/l;  $c_3$  = 0,0000214 Mol/l.

VI. 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren (Reten) ( $C_{18}H_{18}$ , Mol.-Gew. 234,3). Die analysenreine Substanz wurde aus Petroläther umkrystallisiert und bei 90° im Hochvakuum sublimiert.

Mikro-F. ( $K$ ) = 94°–96°.

$c_1$  = 0,00208 Mol/l;  $c_2$  = 0,000208 Mol/l;  $c_3$  = 0,0000208 Mol/l.

VII. 1-Methyl-7-sec. butyl-phenanthren<sup>3)</sup> ( $C_{19}H_{20}$ , Mol.-Gew. 248,4). Das analysenreine Präparat wurde im Hochvakuum bei 50–55° sublimiert.

Mikro-F. ( $K$ ) = 64,5–65°.

$c_1$  = 0,000967 Mol/l;  $c_2$  = 0,0000967 Mol/l;  $c_3$  = 0,00000967 Mol/l.

VIII. 1,2,6-Trimethyl-phenanthren<sup>4)</sup> ( $C_{17}H_{16}$ , Mol.-Gew. 220,3). Die analysenreine Substanz wurde aus Petroläther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 117° sublimiert.

Mikro-F. ( $K$ ) = 128,5°.

$c_1$  = 0,00220 Mol/l;  $c_2$  = 0,000220 Mol/l;  $c_3$  = 0,0000220 Mol/l.

IX. 1,2,8-Trimethyl-phenanthren<sup>5)</sup> ( $C_{17}H_{16}$ , Mol.-Gew. 220,3). Das analysenreine Präparat wurde bei 97° im Hochvakuum sublimiert. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte diese Substanz folgendes Verhalten: Sie sublimierte bei Normaldruck bei 130° und hatte darauf einen Mikro-F. ( $K$ ) = 146°.

$c_1$  = 0,00166 Mol/l;  $c_2$  = 0,000166 Mol/l;  $c_3$  = 0,0000166 Mol/l.

X. 1,9-Dimethyl-2-isopropyl-phenanthren<sup>6)</sup> ( $C_{19}H_{20}$ , Mol.-Gew. 248,4). Das analysenreine Präparat wurde bei 70° im Hochvakuum sublimiert.

<sup>1)</sup> R. D. Haworth, C. R. Mavin und G. Sheldrick, Soc. **1934**, 454. Die Synthese wurde in unserem Laboratorium von Fr. S. Dannacher ausgeführt.

<sup>2)</sup> Vgl. vorstehende Arbeit von B. G. Engel, A. Ronco, K. Berse, Pl. A. Plattner und L. Ruzicka, Helv. **32**, 1713 (1949).

<sup>3)</sup> L. Ruzicka und E. Bernold, Helv. **24**, 939 (1941). Die Synthese wurde in unserem Laboratorium von Hrn. Dr. L. Werner ausgeführt.

<sup>4)</sup> L. Ruzicka, E. Rey und W. J. Smith, Helv. **26**, 2057 (1943). Die Synthese wurde in unserem Laboratorium von Hrn. R. Allemann ausgeführt.

<sup>5)</sup> L. Ruzicka, L. L. Engel und W. M. Fischer, Helv. **21**, 364 (1938) (aus Selaren); R. D. Haworth und C. R. Mavin, Soc. **1932**, 2720 (Synthese).

<sup>6)</sup> B. G. Engel, A. Ronco, K. Berse, Pl. A. Plattner und L. Ruzicka, Helv. **32**, 1713 (1949).

Mikro-F. ( $K$ ) = 80,5—81,5°.

$c_1 = 0,00192$  Mol/l;  $c_2 = 0,000192$  Mol/l;  $c_3 = 0,0000192$  Mol/l.

XI. 1,9-Dimethyl-2-isopropenyl-phenanthren<sup>1</sup>) ( $C_{19}H_{18}$ , Mol.-Gew. 246,3). Die analysenreine Substanz wurde aus Petroläther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 70° sublimiert. Die Schmelzpunktsbestimmung nach *Kofler* ergab, dass diese Verbindung auch bei Normaldruck kurz vor dem Schmelzen sublimiert; deswegen war der Schmelzpunkt unscharf.

Mikro-F. ( $K$ ) = 94—98°.

$c_1 = 0,00186$  Mol/l;  $c_2 = 0,000186$  Mol/l;  $c_3 = 0,0000186$  Mol/l.

XII. 1,2,7,8-Tetramethyl-phenanthren<sup>1</sup>) ( $C_{18}H_{18}$ , Mol.-Gew. 234,3). Die analysenreine Substanz wurde aus Petroläther umkrystallisiert und anschliessend bei 110° im Hochvakuum sublimiert. Auch diese Substanz sublimiert bei Normaldruck kurz vor dem Schmelzen.

Mikro-F. ( $K$ ) = 173°.

$c_1 = 0,00224$  Mol/l;  $c_2 = 0,000224$  Mol/l;  $c_3 = 0,0000224$  Mol/l.

XIII. 1,7,8-Trimethyl-2-isopropyl-phenanthren<sup>2</sup>) ( $C_{20}H_{22}$ , Mol.-Gew. 262,4). Das analysenreine Trinitrobenzolat wurde an einer Säule von Aluminiumoxyd zerlegt. Die mit Petroläther eluierten, gelblichweissen Krystalle wurden an einer Säule von Aluminiumoxyd (Aktivität III) chromatographiert. Die freie Verbindung, die mit Petroläther eluiert wurde, wurde im Hochvakuum bei 92° sublimiert. Auch diese Verbindung sublimierte bei Normaldruck, kurz vor dem Schmelzen.

Mikro-F. ( $K$ ) = 124—127°.

$c_1 = 0,00133$  Mol/l;  $c_2 = 0,000133$  Mol/l;  $c_3 = 0,0000133$  Mol/l.

### Zusammenfassung.

Es wurden die Ultraviolett-Absorptionsspektren alkylsubstituierter Phenanthrene beschrieben und der Einfluss der Stellung der Substituenten auf Lage und Intensität der Absorptionsmaxima diskutiert.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>1</sup>) *B. G. Engel, A. Ronco, K. Berse, Pl. A. Plattner und L. Ruzicka, Helv. 32, 1713 (1949).*

<sup>2</sup>) *L. Ruzicka, B. G. Engel, A. Ronco und K. Berse, Helv. 28, 1038 (1945).*