

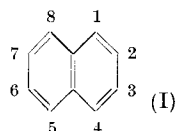
## 322. Ultraviolett-Absorptionsspektren der Trimethyl-naphtaline

von E. Heilbronner, U. Fröhlicher und Pl. A. Plattner.

(20. X. 49.)

Im Anschluss an die bereits veröffentlichten Absorptionsspektren Alkyl-substituierter Azulene<sup>1)</sup> und Phenanthrene<sup>2)</sup> sollen in dieser Arbeit die Ultraviolett-Absorptionsspektren von Naphtalin und von 12 der 14 möglichen Trimethyl-naphtaline beschrieben werden.

Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Naphtalins (I) in petrolätherischer Lösung ist bereits öfters gemessen und beschrieben



worden<sup>3)</sup>. Zwischen den zuverlässigsten der publizierten Daten bestehen zwar nur geringfügige, aber doch deutliche Abweichungen. Es wurde deshalb das Spektrum einer Probe analysenreinen Naphtalins, das auf eindeutigen, Isomere ausschliessendem Wege synthetisiert worden war, aufgenommen<sup>4)</sup>.

Das Spektrum ist in Figur 1 in Form seiner „ $\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$  gegen  $\lambda$ “-Kurve aufgetragen, welche Darstellung auch für alle anderen Spektren dieser Abhandlung beibehalten wurde<sup>5)</sup>. Lage und Intensität der Maxima sind in der Tabelle A gemeinsam mit den Werten für fünf bereits bekannte Absorptionsspektren des Naphtalins angegeben.

Bei der Einteilung der Maxima in vier Gruppen, sowie bei der Durchnummerierung innerhalb jeder Gruppe nach fallenden Werten der Wellenlänge sind wir wie folgt vorgegangen<sup>6)</sup>:

I. Gruppe: $\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}} = 1,3$	1 Maximum bei 321 m $\mu$ .
II. Gruppe: $\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}} \sim 2,4$	6 Maxima von 311 bis 297 m $\mu$ .
III. Gruppe: $\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}} \sim 3,7$	9 Maxima von 286 bis 249 m $\mu$ .
IV. Gruppe: $\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}} \sim 5,0$	2 Maxima von 221 bis 217 m $\mu$ .

<sup>1)</sup> Pl. A. Plattner und E. Heilbronner, *Helv.* **30**, 910 (1947); **31**, 804 (1948).

<sup>2)</sup> E. Heilbronner, H. U. Däniker und Pl. A. Plattner, *Helv.* **32**, 1723 (1949).

<sup>3)</sup> Vgl. die vorzügliche Zusammenfassung von R. A. Jones, *Chem. Rev.* **32**, 1 (1943).

<sup>4)</sup> Die Synthese wurde von Herrn K. Kreis unter der Leitung von Herrn Dr. O. Jeger ausgeführt.

<sup>5)</sup> Da sich in der Literatur immer wieder Verwechslungen bei der Verwendung des Symbols  $\epsilon$  für den molaren Absorptionskoeffizienten ergeben, möchten wir an seiner Stelle die von Zechmeister eingeführte Bezeichnung  $E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$  (entsprechend dem bereits eingebürgerten  $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ ) für den Wert von  $(C_{\text{Mol/Lit.}} L_{\text{cm}})^{-1} \log J_0/J$  verwenden.

<sup>6)</sup> Vgl. E. Clar, *B.* **65**, 202, 503 (1932).

Die Gewichte der dritten Zeile der Tabelle A beziehen sich auf die Mittelbildung, deren Resultat in den beiden letzten Kolonnen der gleichen Tabelle vermerkt ist. Die Werte der unter dem *American Petroleum Institute Research Project 44* aufgenommenen Spektren wurden aus den graphischen Darstellungen des *National Bureau of Standards* übernommen und zu den entsprechenden  $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$  Werten umgerechnet<sup>1)</sup>.

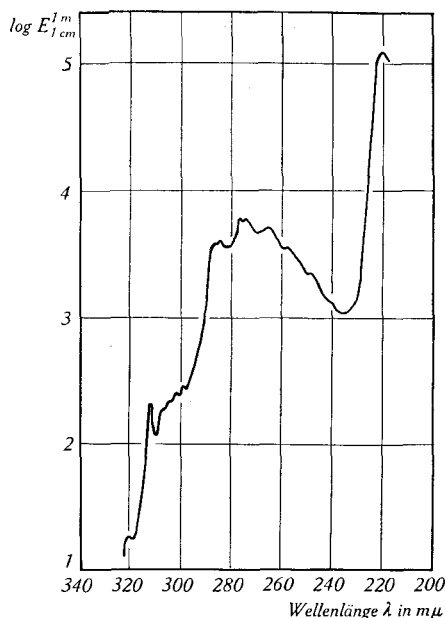


Fig. 1.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Naphtalins in Pentan.

Die Ultraviolett-Absorptionsspektren von 12 isomeren Trimethylnaphtalinen sind in den Figuren 2, 3, 4 und 5 dargestellt und Lage und Intensität der beobachteten Maxima in der Tabelle B angegeben.

Über experimentelle Einzelheiten orientiert die Tabelle D des experimentellen Teils.

Die Spektren der folgenden Trimethylnaphtaline waren bereits bekannt:

Naphtaline IV, IX und XII: *P. H. Müller*, Dissertation ETH. (1943).

Naphtaline VIII und IX: *R. A. Morton* und *A. J. A. de Gouveia*, Soc. **1934**, 917.

In der letztgenannten Arbeit ist auch das Spektrum des 2,3,5-Trimethylnaphtalins angegeben, das in der vorliegenden Abhandlung fehlt.

<sup>1)</sup> Angaben über Aufnahmetechnik und Wertetabellen für die optischen Dichten der Maxima fehlen in den Darstellungen.

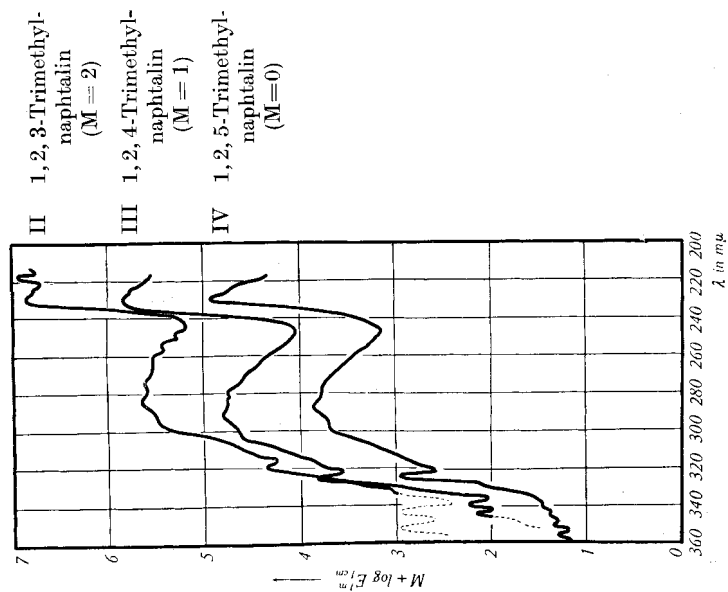


Fig. 2.

UV.-Absorptionsspektren der Trimethyl-naphthaline II, III und IV. Die Spektren der einzelnen Naphthaline sind gegeneinander um je eine Einheit von  $\log E_{1m}$  verschoben.

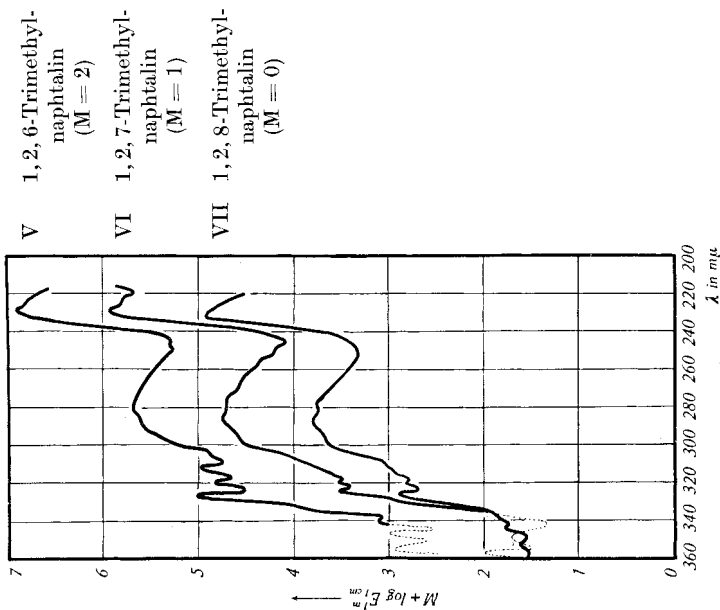


Fig. 3.

UV.-Absorptionsspektren der Trimethyl-naphthaline V, VI und VII. Die Spektren der einzelnen Naphthaline sind gegeneinander um je eine Einheit von  $\log E_{1m}$  verschoben.

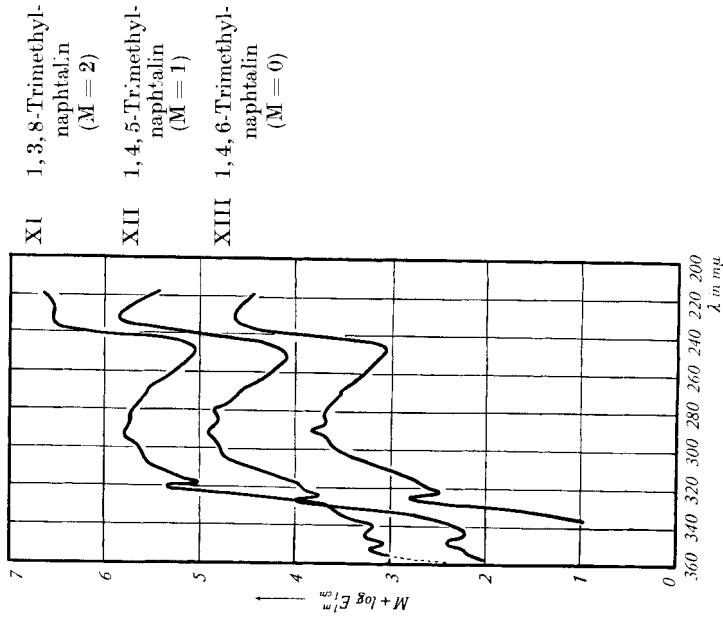


Fig. 5.

UV.-Absorptionsspektren der Trimethyl-naphthalene XI, XII und XIII. Die Spektren der einzelnen Naphthalene sind gegeneinander um je eine Einheit von  $\log E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ cm}}$  verschoben.

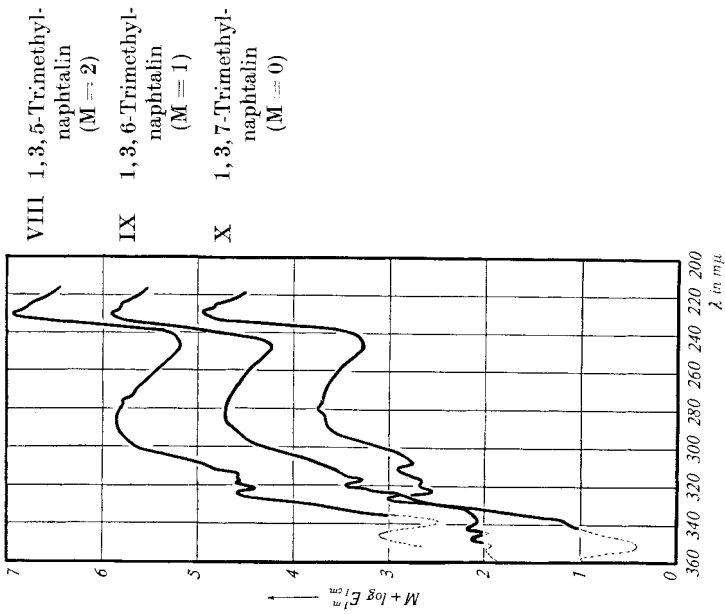


Fig. 4.

UV.-Absorptionsspektren der Trimethyl-naphthalene VIII, IX und X. Die Spektren der einzelnen Naphthalene sind gegeneinander um je eine Einheit von  $\log E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ cm}}$  verschoben.

**Tabelle A.**

Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Naphtalins in Petroläther. Alle Wellenlängen verstehen sich in m $\mu$ . Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen.

Autor:	C. R. C. <sup>1)</sup>		Sun Oil <sup>2)</sup>		Shell <sup>3)</sup>		Plattner <sup>4)</sup>		Morton <sup>5)</sup>		Diese Arbeit		Mittel		
	Lösungsmittel:		Iso-oktan		2		1		1		Pentan				
Gewicht:	$\lambda$	$\log E_{1\text{m}}^{1\text{cm}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{m}}^{1\text{cm}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{m}}^{1\text{cm}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{m}}^{1\text{cm}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{m}}^{1\text{cm}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{m}}^{1\text{cm}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{m}}^{1\text{cm}}$	
	I. Gruppe	1	320	1,28	321	1,36	321	1,35	321	1,13	321	1,3	321	1,28	321
II. Gruppe	1	311	2,36	312	2,38	311	2,39	312	2,50	312	2,54	311	2,32	311	2,39
	2	(304)	(2,31)	(305)	(2,33)	307	2,29	307	2,33	307	2,4	(306)	(2,29)	(306)	(2,32)
	3					304	2,32					304	2,34	304	2,33
	4	301	2,42	302	2,38	302	2,44	303	2,45	302	2,54	301	2,41	302	2,43
	5					(299)	(2,40)					(299)	(2,43)		(2,43)
	6	297	2,47	297	2,48	297	2,55	299	2,50	298	2,6	298	2,46	297	2,50
III. Gruppe	1	286	3,58	286	3,59	286	3,58	286	3,63	287	3,74	(286)	(3,58)	286	3,60
	2	283	3,56	284	3,57	284	3,57	283	3,63	284	3,74	284	3,60	284	3,60
	3	275	3,75	275	3,81	275	3,75	275	3,82	276	3,90	276	3,77	275	3,79
	4					(273)	(3,79)					273	3,78	273	3,79
	5	266	3,70	266	3,77	266	3,77	266	3,77	266	3,78	266	3,72	266	3,75
	6					262	3,67								
	7	(258)	(3,58)	(259)	(3,55)	258	3,52	(258)	(3,68)	257	3,70	257	3,55	258	3,57
	8	(248)	(3,30)	(249)	(3,34)	249	3,33					248	3,34	249	3,33
	9	(240)	(3,05)	238	3,06	238	3,06					(239)	(3,10)	(249)	(3,07)
IV. Gruppe	1	221	5,03	221	4,93	221	5,08	221	5,18	221	5,18	221	5,10	221	5,05
2					(217)	(4,91)								(217)	(4,91)

<sup>1)</sup> American Petroleum Institute Research Project 44. Ultraviolet Absorption Spectrograms. Serial Nr. 87. Contributed by the California Research Corporation, Richmond, California. (1945).

<sup>2)</sup> American Petroleum Institute Research Project 44. Ultraviolet Absorption Spectrograms. Serial Nr. 130. Contributed by the Sun Oil Company, Norwood, Pennsylvania (1946).

<sup>3)</sup> American Petroleum Institute Research Project 44. Ultraviolet Absorption Spectrograms. Serial Nr. 169. Contributed by the Shell Development Company, Emeryville, California (1947).

<sup>4)</sup> Pl. A. Plattner, unveröffentlichte Arbeiten. Aufgenommen mit einem Hilger-Spektrographen (Type Medium) und Spekker-Photometer.

<sup>5)</sup> R. A. Morton und A. J. A. de Gouveia, Soc. 1934, 917.

Tabelle B.

UV.-Absorptionsspektren der Trimethyl-naphtaline.

Alle Wellenlängen verstehen sich in  $m\mu$ . Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen.

Nr.	Verbindung	1		2		3		4		5	
		$\lambda$	$\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$
1. Gruppe	Naphtalin	321	1,30								
	1,2,3-Tmn. <sup>1)</sup>	352	0,98	344	0,98	(333)	(1,02)				
	1,2,4-Tmn.	344	1,18	339	1,24						
	1,2,5-Tmn.	355	1,30	350	1,36	(345)	(1,38)	340	1,47	(330)	(2,04)
	1,2,6-Tmn.	355	0,94	347	1,00	341	1,12				
	1,2,7-Tmn.	357	1,00	348	0,71						
	1,2,8-Tmn.	353	1,62	344	1,79	(339)	(1,83)				
	1,3,5-Tmn.	346	1,10	(332)	(1,50)						
	1,3,6-Tmn.	354	0,98	348	1,13	343	1,18	(327)	(1,76)		
	1,3,7-Tmn.	358	1,00	(340)	(1,10)						
	1,3,8-Tmn.	352	1,23	344	1,29	(331)	(1,62)				
	1,4,5-Tmn.	(353)	(1,19)	348	1,39						
	1,4,6-Tmn.										
2. Gruppe	Naphtalin	311	2,39	(306)	(2,32)	302	2,43	297	2,50		
	1,2,3-Tmn.	320	2,36								
	1,2,4-Tmn.	326	2,82	(317)	(2,84)						
	1,2,5-Tmn.	324	2,96								
	1,2,6-Tmn.	327	3,03	320	2,83	312	2,97	(305)	(2,88)		
	1,2,7-Tmn.	325	2,53	320	2,53						

1) Tmn. = Trimethyl-naphtalin.

**Tabelle B.**

UV.-Absorptionsspektren der Trimethyl-naphtaline (Fortsetzung).

Alle Wellenlängen verstehen sich in  $m\mu$ . Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen.

Nr.	Verbindung	1		2		3		4		5		6		
		$\lambda$	$\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$	
2. Gruppe	VII	327	2,89	321	2,80	(311)	(3,01)							
	VIII	324	2,60	319	2,61	315	2,58	(311)	(2,87)					
	IX	320	2,45	(313)	(2,52)									
	X	327	3,01	320	2,68	312	2,91							
	XI	320	3,35	(315)	(3,16)									
	XII	326	3,00	(320)	(2,91)									
	XIII	325	2,80											
	I	Naphtalin	286	3,60	284	3,60	275	3,79	266	3,75	258	3,57	249	3,33
	II	1,2,3-Tmn.	(296)	(3,50)	285	3,66	276	3,62	261	3,56	254	3,48	249	3,32
	III	1,2,4-Tmn.	(304)	(3,59)	292	3,82	280	3,76	(270)	(3,55)				
	IV	1,2,5-Tmn.	(300)	(3,68)	288	3,87	(278)	(3,78)						
	V	1,2,6-Tmn.	(291)	(3,57)	282	3,69								
	VI	1,2,7-Tmn.	(300)	(3,51)	287	3,76	(279)	(3,72)	(269)	(3,59)	(357)	(3,36)	(251)	(3,19)
VII	1,2,8-Tmn.	(300)	(3,63)	288	3,80	279	3,75							
VIII	1,3,5-Tmn.	(296)	(3,75)	286	3,85	(278)	(3,80)	(272)	(3,68)					
IX	1,3,6-Tmn.	(293)	(3,57)	284	3,70	(276)	(3,68)							
X	1,3,7-Tmn.	(287)	(3,65)	280	3,74									
XI	1,3,8-Tmn.	(308)	(2,55)	292	3,80	280	3,73	(269)	(3,55)					
XII	1,4,5-Tmn.	(303)	(2,75)	292	3,90	278	3,83	(269)	(3,52)					
XIII	1,4,6-Tmn.	(299)	(3,60)	290	3,82	(280)	(3,68)							

<sup>1)</sup> Tmn. = Trimethyl-naphtalin.

**Tabelle B.**

UV.-Absorptionsspektren der Trimethyl-naphtaline (Fortsetzung).  
Alle Wellenlängen verstehen sich in  $m\mu$ . Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf  
Schulterstellen.

	Nr.	Verbindung	1		2		3	
			$\lambda$	$\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	$\lambda$	$\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$
4. Gruppe	I	Naphtalin	221	5,05				
	II	1,2,3-Tmn. <sup>1)</sup>	230	4,88	(226)	(4,81)	218	4,95
	III	1,2,4-Tmn.	232	4,86	(226)	(4,79)		
	IV	1,2,5-Tmn.	230	4,96	(226)	(4,73)		
	V	1,2,6-Tmn.	229	4,92	(227)	(4,84)		
	VI	1,2,7-Tmn.	230	4,96	(225)	(4,82)		
	VII	1,2,8-Tmn.	232	4,92				
	VIII	1,3,5-Tmn.	231	4,96	(227)	(4,81)		
	IX	1,3,6-Tmn.	230	4,90	(227)	(4,81)		
	X	1,3,7-Tmn.	230	4,96	(227)	(4,84)		
	XI	1,3,8-Tmn.	230	4,55				
	XII	1,4,5-Tmn.	230	4,85				
	XIII	1,4,6-Tmn.	230	4,65				

<sup>1)</sup> Tmn. = Trimethyl-naphtalin.

**Tabelle C.**

Bandenverschiebungen. Alle Zahlenangaben verstehen sich in  $m\mu$ .

	2. Gruppe	3. Gruppe	3. Gruppe	3. Gruppe	4. Gruppe	Mittel
	Maximum Nr. 1 des Trimethyl- naphtalins minus Maximum Nr. 1 des Naphtalins	Maximum Nr. 1 des Trimethyl- naphtalins minus Maximum Nr. 1 des Naphtalins	Maximum Nr. 2 des Trimethyl- naphtalins minus Maximum Nr. 3 des Naphtalins	Maximum Nr. 3 des Trimethyl- naphtalins minus Maximum Nr. 4 des Naphtalins	Maximum Nr. 1 des Trimethyl- naphtalins minus Maximum Nr. 1 des Naphtalins	
I	0	0	0	0	0	0
II	9	10	10	10	9	9,6
III	15	18	17	14	11	15,0
IV	13	14	13	12	9	12,2
V	16	5	7		8	9,5
VI	14	14	12	13	9	12,5
VII	16	14	13	13	11	13,5
VIII	13	10	11	12	10	11,2
IX	9	7	9	10	9	8,8
X	16	1	5		9	7,7
XI	9	22	17	14	9	14,2
XII	15	17	17	12	9	14,0
XIII	14	13	15	14	9	13,0



**Tabelle D.**  
Experimentelle Angaben.

Nr.	Verbindung	Spektrum Figur Nr.	Derivat	Mikro-F. <sup>1)</sup> (K)	Einwaage <sup>2)</sup> in mg	$C_1$ <sup>3)</sup>	4)	5)
I	Naphtalin	1	Freie Substanz					
II	1,2,3-Trimethyl-n. <sup>6)</sup>	2	Pikrat	143°	1,200	$7,05 \cdot 10^{-4}$	3,15	3,98
III	1,2,4-Trimethyl-n.	2	Styphnat	123,5°	1,098	6,45	3,14	3,67
IV	1,2,5-Trimethyl-n.	2	Styphnat	130,5°	1,174	6,90	3,15	3,64
V	1,2,6-Trimethyl-n.	3	Pikrat	120°	1,168	6,86	2,99	3,87
VI	1,2,7-Trimethyl-n.	3	Pikrat	127°	1,053	6,19	3,07	3,79
VII	1,2,8-Trimethyl-n.	3	Pikrat	132°	1,112	6,53	3,13	4,07
VIII	1,3,5-Trimethyl-n.	4	Pikrat	139°	1,120	6,58	3,00	3,99
IX	1,3,6-Trimethyl-n.	4	Trinitrobenzol	148,5°	1,210	7,11	2,99	3,96
X	1,3,7-Trimethyl-n.	4	Pikrat	142°	1,100	6,46	3,14	3,74
XI	1,3,8-Trimethyl-n.	5	Pikrat	127,5°	1,170	6,87	3,32	3,79
XII	1,4,5-Trimethyl-n.	5	Pikrat	144°	1,260	7,40	3,13	3,68
XIII	1,4,6-Trimethyl-n.	5	Pikrat	133°	1,165	6,84	3,34	3,87

1) Alle Mikro-F. (K) sind korrigiert. (Mikro-F. (K) = Mikroschmelzpunkte bestimmt nach *Kofler*).

2) Die Einwaagen verstehen sich in mg freien Naphtalins.

3) Konzentration der Stammlösung. Einwaage gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Petroläther.

4) Obere Grenze der  $\log-E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$ -Werte, bis zu der hin die Stammlösung bei einer Schichtdicke von 1 cm für die Aufnahmen verwendet wurde.

5) Obere Grenze der  $\log-E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$ -Werte, bis zu der hin die Lösung der Konzentration  $C_2 = C_1 \cdot 10^{-1}$  bei einer Schichtdicke von 1 cm für die Aufnahmen verwendet wurde. Für die höheren Werte in  $\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$  kam, bei gleicher Schichtdicke, die Lösung der Konzentration  $C_3 = C_1 \cdot 10^{-2}$  zur Anwendung.

6) Trimethyl-n. = Trimethyl-naphtalin.

Während die Übereinstimmung unserer Messungen mit denjenigen von *Müller* befriedigend ist, sind die Unterschiede zwischen unseren Aufnahmen und denen von *Morton* zu gross, um nur auf einen experimentellen Fehler bei der Bestimmung der Spektren zurückgeführt werden zu können.

In der Tabelle C sind die Verschiebungen einander entsprechender Banden des Naphtalins und der Trimethyl-naphtaline angegeben. Der Mittelwert der Verschiebungen ist in der letzten Kolonne vermerkt. Nach ihm lassen sich die Trimethyl-substituierten Naphtaline in zwei Gruppen einteilen:

1. diejenigen, deren Mittelwert der Verschiebungen bei  $9\text{ m}\mu$  liegt und die nur eine Methyl-Gruppe in einer der  $\alpha$ -Stellungen haben;
2. diejenigen, deren Mittelwert der Verschiebungen bei  $13\text{ m}\mu$  liegt und die zwei oder drei Methyl-Gruppen in  $\alpha$ -Stellungen haben<sup>1)</sup>.

Eine Diskussion der Regelmässigkeiten soll auf eine spätere Arbeit verschoben werden.

### Experimenteller Teil.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Ultraviolett-Absorptionsspektren wurden in petrolätherischer Lösung aufgenommen<sup>2)</sup>. Die Messmethodik und die Bestimmung der Schmelzpunkte waren die gleichen wie in der vorhergehenden Abhandlung dieser Reihe<sup>3)</sup>. Die zur Untersuchung gelangenden Trimethyl-naphtaline wurden in Form ihrer Pikrate, Styphnate oder Trinitrobenzolate mehrmals aus Feinsprit umkrystallisiert, faserfrei filtriert und im Hochvakuum getrocknet.

Eine genau abgewogene Menge des Derivates wurde in einer kleinen Glaskugel eingewogen, mit Aluminiumoxyd (Aktivität I, alkalisch) verrieben und auf einer 2 cm hohen Säule von 500 mg Aluminiumoxyd der gleichen Aktivität durch Elution mit Petroläther zerlegt. Die Lösung des freien Kohlenwasserstoffes wurde dann jeweils auf  $10\text{ cm}^3$  mit Petroläther verdünnt, und bildete die Stammlösung der Konzentration  $C_1$ .

In der Tabelle D sind die untersuchten Naphtaline, die zur Anwendung gelangten Derivate und deren Schmelzpunkte, die eingewogene Menge Derivat, die Konzentration der Stammlösung und der Intensitätsbereich innerhalb dessen die einzelnen Verdünnungen Anwendung fanden, angegeben.

### Zusammenfassung.

Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Naphtalins wurde in petrolätherischer Lösung neu aufgenommen und mit bereits existierenden Daten verglichen. Die Ultraviolett-Absorptionsspektren von 12 isomeren Trimethyl-naphtalinen wurden in petrolätherischer Lösung bestimmt.

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

<sup>1)</sup> Eine Ausnahme bildet einzig das 1,2,7-Trimethyl-naphtalin mit einer mittleren Verschiebung von  $12,5\text{ m}\mu$  und nur einer Methyl-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung.

<sup>2)</sup> Vgl. *Helv.* **31**, 813 (1948).

<sup>3)</sup> *E. Heilbronner, H. U. Däniker und Pl. A. Plattner, Helv.* **32**, 1723 (1949).