

# Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

## XX. Die optische Absorption der Pentazenkörper

Von

GUIDO MACHEK

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck und dem Institut für Biochemie und Mikrobiologie der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. November 1930)

Die Arbeiten über die lineare Pentazenreihe, über die ich in der letzten Abhandlung<sup>1</sup> auch einen zusammenfassenden Überblick gegeben habe, erfolgten bisher auf rein chemischer Basis. Nachdem sie aber nunmehr bis zu einem gewissen Abschluß gediehen waren, erschien es wünschenswert, auch in ihr optisches Absorptionsvermögen einen Einblick zu tun, und darüber soll nun berichtet werden. Zweck und Ziel dieser Arbeit war vor allem, die auf chemisch-präparativem Wege erschlossene Konstitution der Pentazenabkömmlinge mit ihrem optischen Verhalten in Einklang zu bringen und so auf physikochemischer Basis zu stützen. Da es sich hier aber durchwegs um Abkömmlinge desselben Stammkörpers handelt, durften mit einiger Sicherheit auf Grund moderner Ansichten weitgehende Unterschiede nicht erwartet werden, nur kleinere Verschiedenheiten waren zu erhoffen und haben sich bei den Messungen auch tatsächlich ergeben.

### I. Spektrographie der Pentazenkörper.

Die Absorption der einzelnen Körper wurde auf quantitativem Wege mittels des ZEISS'SCHEN Spektrographen für Chemiker untersucht unter Benützung der von G. SCHEIBE<sup>2</sup> ausgearbeiteten Meßmethode der Vergleichsspektren. Da mir diese Messungen nur durch die überaus entgegenkommende Gastfreundschaft Herrn

<sup>1</sup> G. MACHEK, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 116, bzw. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 386.

<sup>2</sup> G. SCHEIBE, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1330. G. RÖSSLER, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 2606, bzw. F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927.

Professors Dr. FRANZ FUHRMANN, Technische Hochschule Graz, ermöglicht wurden, sei es mir erlaubt, ihm sowie seinem Assistenten Herrn Dr. Ing. GEORG GORBACH hiefür sowie für die vielen wertvollen, praktischen Ratschläge auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Der ZEISSSCHE Spektrograph gestattet mittels eines verstellbaren, rotierenden Kreissektors die stufenweise Schwächung des das Lösungsmittel durchlaufenden Lichtstrahlenbündels um bestimmte Beträge, wobei die Schwächung eigentlich in einer Verkürzung der Expositionszeit besteht. Die Berechnung der als Funktion der Wellenlänge zur Darstellung gebrachten Extinktionskonstanten  $K$  erfolgte durch die Formel:

$$K = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{1}{s}.$$

Da der molekulare Extinktionskoeffizient  $K$  in Betracht kam, ist in obiger Formel für  $c$  die Molarkonzentration (Anzahl Grammole im Liter), für  $d$  die angewandte Schichtdicke der Lösung in Zentimetern und für  $s$  die Lichtschwächung um einen bestimmten Betrag einzusetzen. Weil nun  $K$  für jede Wellenlänge des Absorptionsspektrums einen bestimmten Wert hat, ergibt die Verbindungslinie all dieser Werte die Extinktionskurve. Diese ist für eine bestimmte Substanz nur dann charakteristisch (typische Farbkurve), wenn das LAMBERT-BEERSCHE Gesetz gültig ist, weil nur unter dieser Voraussetzung erwartet werden kann, daß sich die betreffende Substanz allein an der Absorption beteiligt und  $c$  nur die Konzentration der absorbierenden Teilchen eben dieses Körpers darstellt. Handelt es sich wie hier nun darum, die einzelnen Meßergebnisse untereinander zu vergleichen, so ist es am besten, in allen Fällen Lösungen gleicher molarer Konzentration zu messen, um sich so vom BEERSCHEN Gesetz unabhängig zu machen. Nun war dies bei diesen Messungen infolge der durchwegs sehr geringen Löslichkeit der Pentazendichinonderivate, wobei noch dazu die Löslichkeit des am schwerstlöslichen Abkömmlings als Grundlage hätte dienen müssen, nicht möglich. Es liegt darin eine im Wesen der Körper begründete Erschwerung der Messungen, die sich allgemein dem Chemiker des öfteren bieten wird, dem es darum zu tun ist, eine ganz bestimmte Körperklasse hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersuchen zu wollen. Die geringe Farbe der Lösungen dieser Körper (mit wenigen Ausnahmen) ließ erwarten, daß ihr Ab-

sorptionsvermögen im Ultraviolett bzw. hart an dessen Grenze gegen den sichtbaren Bereich gelegen sei, daß also neben Messungen im Ultraviolett wahrscheinlich auch solche im sichtbaren Spektralbereich erforderlich sind. Nur bei Anwendung von Pyridin als Solvens wäre es ermöglicht gewesen, durchwegs Lösungen gleicher molarer Konzentration zur Messung zu bringen, da in Pyridin alle Substanzen genügend löslich sind, um gefärbte, mithin im Sichtbaren meßbare Lösungen zu geben. Leider erwies sich dieses Mittel für Ultraviolettmessungen fast unbrauchbar, da es selbst von 300  $\mu\mu$  abwärts vollständig absorbiert, in dickeren Schichten (und solche mußten gewählt werden) bereits von 310  $\mu\mu$  an. Auch das Piperidin konnte nicht verwendet werden, weil es, wie eine Aufnahme zeigte, selbst in dünner Schicht (0.1 *cm*) von ca. 330  $\mu\mu$  an (bei 0.5 *cm* bereits von 370  $\mu\mu$  an), auslöscht, wenn hier auch selektive Absorption vorliegt, da die Auslöschung im tieferen Ultraviolett etwas zurückgeht, immerhin aber noch so beträchtlich bleibt, daß sie für Messungen unbrauchbar ist, Piperidin also als Lösungsmittel für diesen Zweck ebenfalls ungeeignet erscheinen läßt. So blieb als bestes Solvens für Ultraviolettmessungen nur Benzol übrig, wiewohl sich der brauchbare Meßbereich auch bei diesem nur um wenig tiefer in den kurzwelligen Spektralbereich erstreckt. (Bis 280  $\mu\mu$  in dünner, bis 290  $\mu\mu$  in dicker Schicht.) Nun war es trotzdem gerade noch verwendbar, da glücklicherweise der größte Teil des Absorptionsgebietes der untersuchten Pentazenkörper in diesem Bereich gelegen ist. Damit mußte ich jedoch auf die Möglichkeit, nur äquimolare Lösungen zu messen, aus praktischen Gründen verzichten, weil die Löslichkeit dieser Körper in Benzol zum größten Teil eine äußerst geringe ist (vielfach konnten nur 0.1 bis 0.17 *mg* in 100 *cm*<sup>3</sup> gelöst werden). Sollten die Meßergebnisse also vergleichbar bleiben, so mußte die Gültigkeit des BEERSCHEN Gesetzes erwiesen werden. Diese ergab sich einerseits daraus, daß die bei verschiedenen Schichtdicken erhaltenen Werte (innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen) das Zusammenfallen der Kurven ergaben, andererseits auch deshalb, weil die bei Auftragung von  $\log E$  aus  $E = \log \frac{1}{s}$  erhaltenen Kurven im Koordinatensystem sich durch Parallelverschiebung um  $\log c \cdot d$  in der Ordinatenrichtung mit den durch Auftragen von  $\log K$  erhaltenen Kurven zur Deckung bringen ließen (siehe F. WEIGERT, loc. cit.).

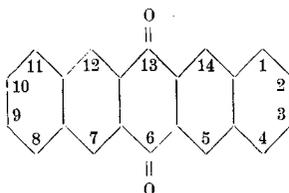
Für die Aufnahmen im sichtbaren Bereich (nahezu alle Körper wurden sowohl im Ultraviolett als auch im Sichtbaren aufgenommen) mußte ich wegen zu geringer Konzentration (Farbe) an Stelle der benzolischen Lösung die in Pyridin, welche weit höhere Konzentration zuläßt, wählen. Da das Lösungsmittel, über dessen Einfluß noch näher berichtet werden soll, eine Verschiebung der Extinktionskurven verursacht, wurden zur Gewinnung eines vergleichbaren Ergebnisses die hiezu geeigneten Körper (geeignet in bezug auf ihre Löslichkeit) im sichtbaren Wellenbereich sowohl in Pyridin als auch in Benzol aufgenommen.

Die zur Messung nötigen Lösungen wurden hergestellt, indem die einzelnen auf der Mikrowaage ausgewogenen Körper bei 15° C im 100 -  $cm^3$  - Maßkolben in Benzol (kristall. tiophenfrei) bzw. im 50 -  $cm^3$  - Maßkolben in Pyridin (MERCK, reinst) gelöst wurden. Die hiezu erforderliche Reinheit der Substanzen dürfte durch mehrmaliges Umkristallisieren und Hochvakuumsublimieren wohl erreicht worden sein.

Zur photographischen Aufnahme diente, wie schon erwähnt, der Spektrograph für Chemiker von ZEISS. Als Lichtquelle für die Aufnahmen im Ultraviolett stand mir die ebenfalls von ZEISS gelieferte Funkenstrecke (einfache Form) mit WOLFRAM-Elektroden, für jene im sichtbaren Gebiet die ein weitgehend kontinuierliches und lichtstarkes Spektrum liefernde WOLFRAM-Punktlichtlampe zur Verfügung. Als Aufnahmematerial für das Ultraviolett wurden Germaniaplatten (Firma LAINER & HRDLICZKA, Wien), für das sichtbare Licht Perortho-Braunsiegelplatten (Firma OTTO PERUTZ, München) verwendet. Letztere zeigen im Grün bzw. Gelbgrün eine Empfindlichkeitslücke, die die Ausmessung bei den in diesem Gebiet absorbierenden Amino- und Nitrokörpern einigermaßen erschwert, bei kräftiger Belichtung aber doch ausführen läßt. Die Ausmessung selbst, das ist die Aufsuchung gleich geschwärtzter Stellen im Absorptions- und Vergleichsspektrum, erfolgte mit Hilfe des Vergleichsmikroskops für Spektre von ZEISS, dessen optische Einrichtung genügende Meßgenauigkeit verbürgt.

Für die graphische Darstellung der Meßergebnisse sind in den beigegebenen Figuren die BRIGGSCHEN Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten ( $K$ ) als Ordinaten, die dazugehörigen Wellenlängen (in  $\mu\mu$ ) als Abszissen im rechtwinkligen Koordinatensystem aufgetragen, die so wiedergegebenen Kurven stellen also logarithmische Extinktionskurven dar.

## II. Meßergebnisse.

1. Pentazenmonochinon-6, 13,  $C_{22}H_{12}O_2$ .

Lösung in Benzol:  $4.382 \cdot 10^{-6}$  normal (entsprechend  $0.135 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und  $10 \text{ cm}$  im Ultraviolett.

Lösung in Pyridin:  $6.446 \cdot 10^{-5}$  normal (entsprechend  $1.986 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 0.5, 1, 2 und  $5 \text{ cm}$  im sichtbaren Gebiet.

In Benzol sind zwei Banden meßbar. Die erste Bande mit ihrem Maximum bei  $300 \mu\mu$  ( $K = 81.300$ ); diese Bande ist nur beim Monochinon so weit gegen Rot verschoben, daß sie bei den gegebenen Versuchsbedingungen meßbar wurde. Maximum der zweiten Bande bei  $402 \mu\mu$  ( $K = 13.700$ ). Der linke Abfall dieser zweiten Bande könnte eventuell auch im Sinne der gestrichelten Linienführung (Fig. 1, Kurve I) verlaufen, doch waren diesbezüglich keine Punkte ausmeßbar. Ein gleiches gilt für alle analogen Fälle der Figuren 1—3. Halbwertsbreite (Begriffserklärung und ihr Zweck folgt später) der ersten Bande  $26 \mu\mu$ , die der zweiten  $25 \mu\mu$ . In Pyridin ist nur die zweite Bande meßbar, Maximum bei  $406 \mu\mu$  ( $K = 16.200$ ), Halbwertsbreite  $27 \mu\mu$ .

Meßergebnisse siehe Fig. 1 und Tabelle 1 (A u. B). In den Tabellen ist die molare Extinktion stets auf die Zehnerstelle, die Wellenlänge auf halbe  $\mu\mu$  abgerundet.

2. Pentazendichinon-5, 7, 12, 14,  $C_{22}H_{10}O_4$ .

Lösung in Benzol:  $5.206 \cdot 10^{-6}$  normal (entsprechend  $0.176 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und  $10 \text{ cm}$  im Ultraviolett.

Lösung in Pyridin:  $6.548 \cdot 10^{-5}$  normal (entsprechend  $2.214 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und  $10 \text{ cm}$  im Ultraviolett und im sichtbaren Gebiet.

In Benzol ist nur die zweite Bande mit dem Maximum bei  $348 \mu\mu$  ( $K = 10.100$ ) meßbar. Halbwertsbreite  $27 \mu\mu$ . In Pyridin wird sowohl im Ultraviolett als auch im sichtbaren Gebiet nur der rechtsseitige, steile Abfall der zweiten Bande erreicht.

Meßergebnisse siehe Fig. 1 und Tabelle 2 (A u. B).

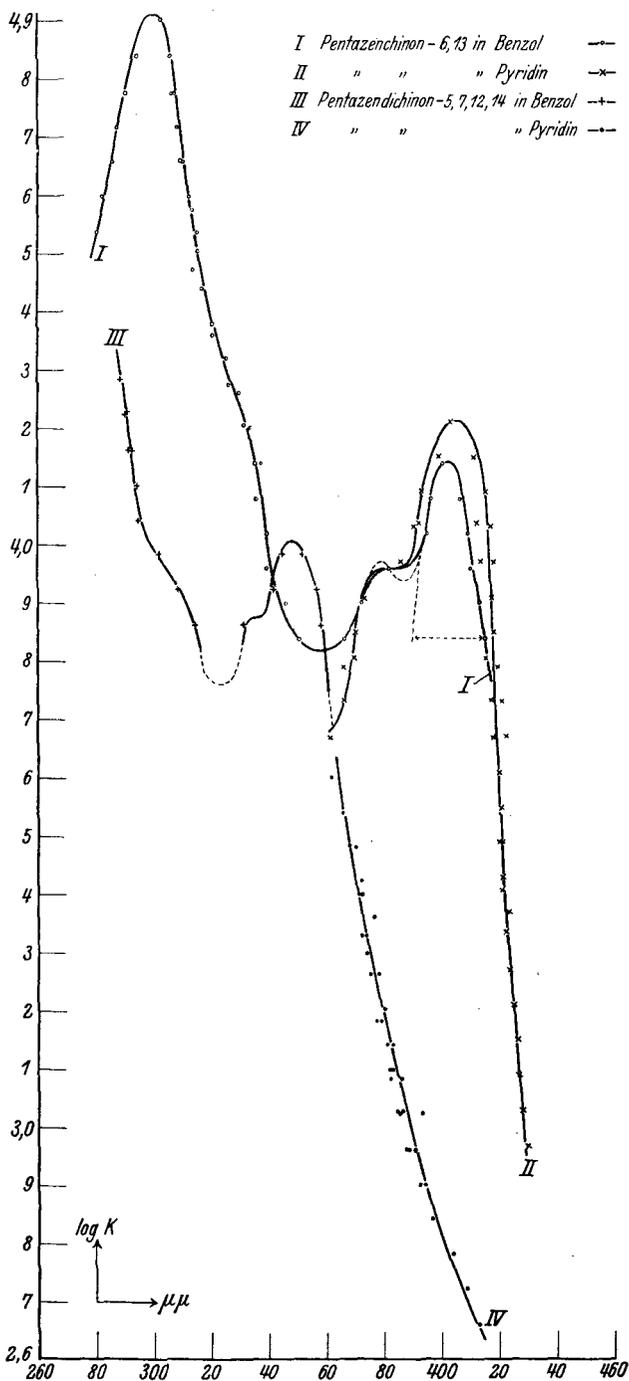


Fig. 1.

3. 1,8-Dioxy-pentazendichinon-5,7,12,14,  $C_{22}H_{10}O_6$ .

Lösung in Benzol:  $9.647 \cdot 10^{-6}$  normal (entsprechend  $0.357 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und  $10 \text{ cm}$  im Ultraviolett und im sichtbaren Gebiet.

Lösung in Pyridin:  $5.507 \cdot 10^{-5}$  normal (entsprechend  $2.038 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 0.5, 1 und  $2 \text{ cm}$  im sichtbaren Gebiet.

In Benzol ist die zweite Bande meßbar; Maximum bei  $434 \mu\mu$  ( $K = 11.200$ ), Halbwertsbreite  $62 \mu\mu$ . In Pyridin liegt ihr Maximum bei  $432 \mu\mu$  ( $K = 12.800$ ), Halbwertsbreite  $71 \mu\mu$ .

Meßergebnisse siehe Fig. 2 und Tabelle 3 (A u. B).

4. 6,13-Dioxy-pentazendichinon-5,7,12,14,  $C_{22}H_{10}O_6$ .

Lösung in Benzol:  $4.539 \cdot 10^{-6}$  normal (entsprechend  $0.168 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und  $10 \text{ cm}$  im Ultraviolett und im sichtbaren Gebiet.

Lösung in Pyridin:  $5.447 \cdot 10^{-5}$  normal (entsprechend  $2.016 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 0.5, 1 und  $2 \text{ cm}$  im sichtbaren Gebiet.

In Benzol ist die zweite Bande mit dem Maximum bei  $373 \mu\mu$  ( $K = 18.200$ ) und der Halbwertsbreite von  $28 \mu\mu$  meßbar, überdies eine dritte Bande, deren Maximum bei  $420 \mu\mu$  ( $K = 14.860$ ) liegt und deren Halbwertsbreite  $49 \mu\mu$  ausmacht. In Pyridin wird nur die dritte Bande erreicht, Maximum bei  $423 \mu\mu$  ( $K = 21.100$ ), Halbwertsbreite  $51 \mu\mu$ .

Meßergebnisse siehe Fig. 2 und Tabelle 4 (A u. B).

5. 1,8-Dibrom-pentazendichinon-5,7,12,14,  $C_{22}H_8O_4Br_2$ .

Lösung in Benzol:  $8.994 \cdot 10^{-6}$  normal (entsprechend  $0.446 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und  $10 \text{ cm}$  im Ultraviolett.

Lösung in Pyridin:  $4.230 \cdot 10^{-5}$  normal (entsprechend  $2.050 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und  $10 \text{ cm}$  im sichtbaren Gebiet.

In Benzol war die zweite Bande meßbar; Maximum bei  $366 \mu\mu$  ( $K = 10.060$ ), Halbwertsbreite  $18 \mu\mu$ . In Pyridin liegt ihr Maximum bei  $372 \mu\mu$  ( $K = 10.840$ ), Halbwertsbreite  $19 \mu\mu$ .

Meßergebnisse siehe Fig. 3 und Tabelle 5 (A u. B).

6. 1,11-Dibrom-pentazendichinon-5,7,12,14,  $C_{22}H_8O_4Br_2$ .

Lösung in Pyridin:  $4.098 \cdot 10^{-5}$  normal (entsprechend  $2.032 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und  $10 \text{ cm}$  im sichtbaren Gebiet.

In Pyridin kann nur der rechte Abfall der zweiten Bande gemessen werden; dieser zeigt, daß die Bande hier sich mit der beim 1,8-Isomeren so ziemlich decken dürfte.

Meßergebnisse siehe Fig. 3 und Tabelle 6.

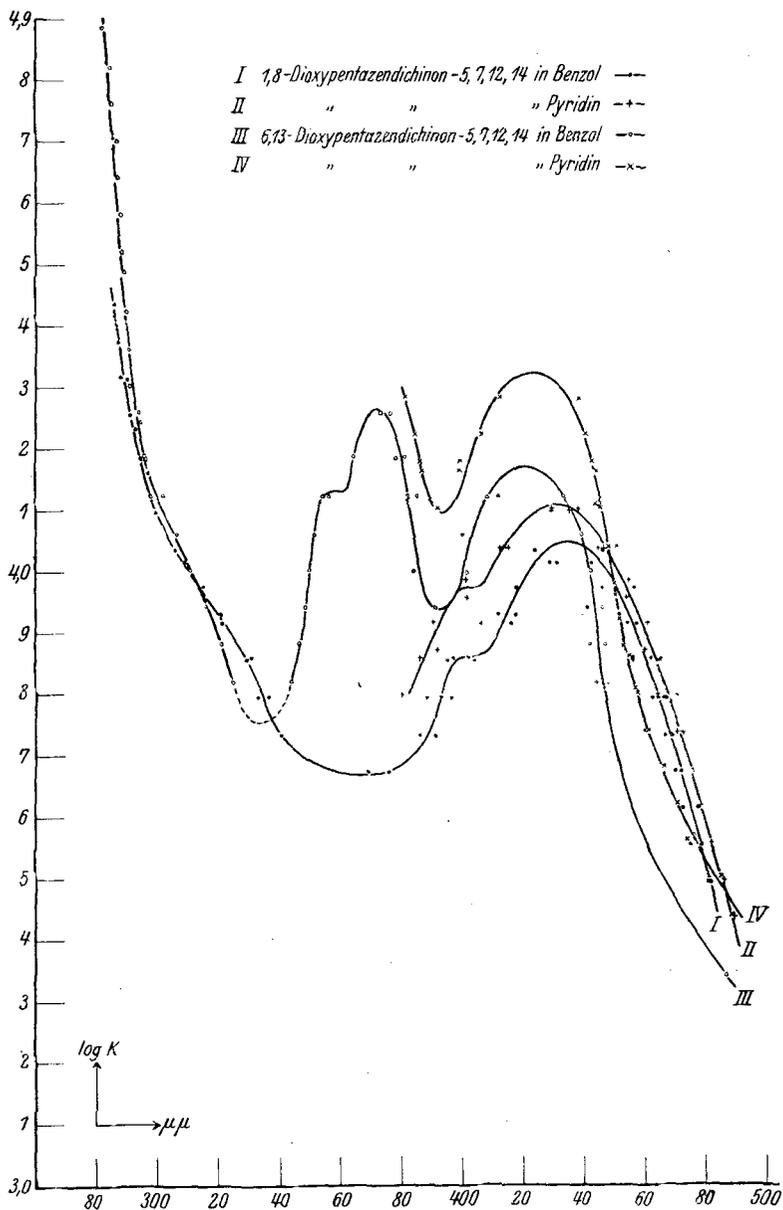


Fig. 2.

7. 2,9-Dibrompentazendichinon-5, 7, 12, 14,  $C_{22}H_8O_4Br_2$ .

Lösung in Pyridin:  $1 \cdot 684 \cdot 10^{-5}$  normal (entsprechend 0.835 mg in 100  $cm^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und 10 cm im Ultraviolett.

Nur ein kurzes Kurvenstück ist meßbar. Nach seiner Lage dürfte es sich um den rechten, hier auffällig flachen Abfall der zweiten Bande handeln.

Meßergebnisse siehe Fig. 3 und Tabelle 7.

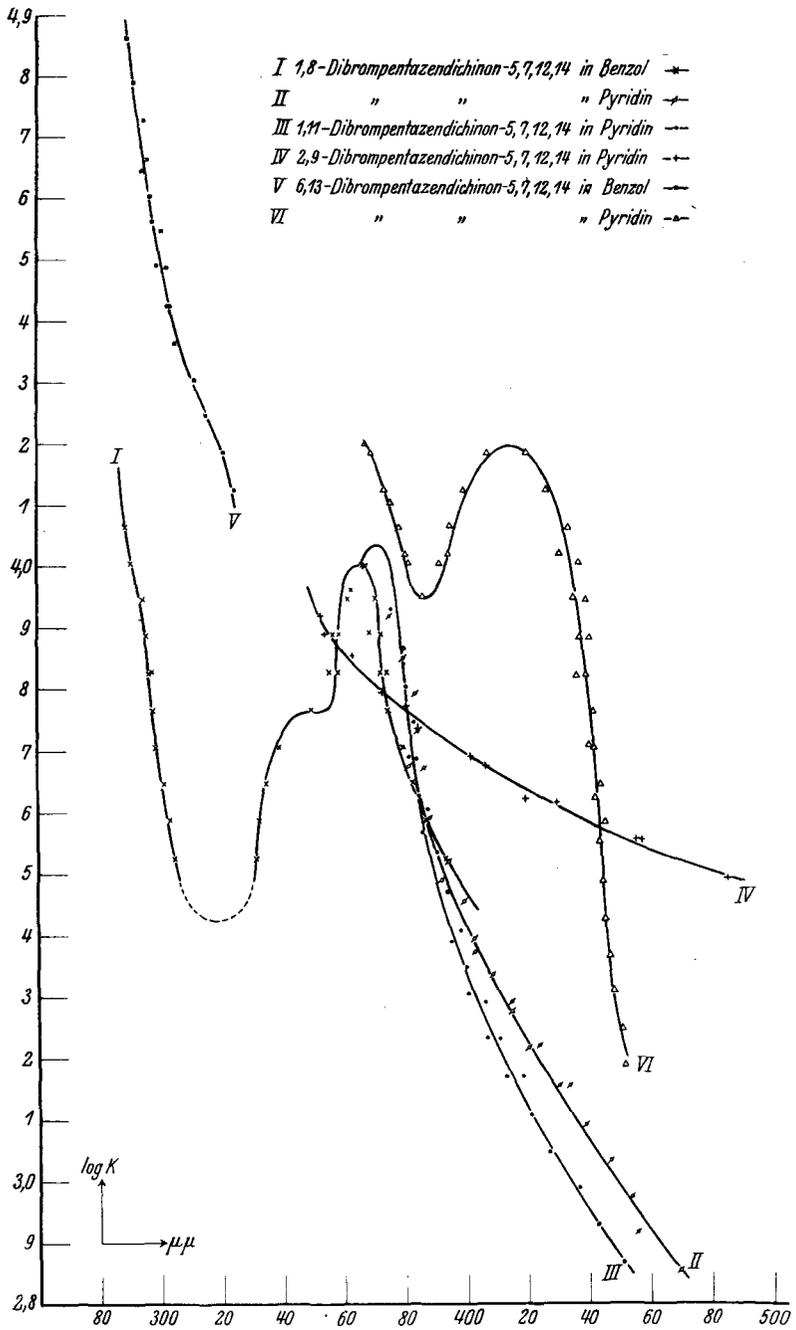


Fig. 3.

8. 6,13-Dibrompentazendichinon-5,7,12,14,  $C_{22}H_8O_4Br_2$ .

Lösung in Benzol:  $2.258 \cdot 10^{-6}$  normal (entsprechend  $0.112 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und  $10 \text{ cm}$  im Ultraviolett.

Lösung in Pyridin:  $3.924 \cdot 10^{-5}$  normal (entsprechend  $1.946 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 0.5, 1, 2 und  $5 \text{ cm}$  im sichtbaren Gebiet.

In Benzol ist nur der rechte Abfall der ersten Bande meßbar, in Pyridin nur eine Bande, nach deren Lage es sich offenbar um die bei den 6,13-Derivaten neu hinzukommende, dritte Bande handeln dürfte. Ihr Maximum liegt bei  $415 \mu\mu$  ( $K = 15.700$ ), Halbwertsbreite  $46 \mu\mu$ .

Meßergebnisse siehe Fig. 3 und Tabelle 8 (A u. B).

9. 1,8-Diaminopentazendichinon-5,7,12,14,  $C_{22}H_{12}N_2O_4$ .

Lösung in Pyridin:  $5.554 \cdot 10^{-5}$  normal (entsprechend  $2.044 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 0.5, 1 und  $2 \text{ cm}$  im sichtbaren Gebiet.

Die stark verbreiterte zweite Bande ist meßbar; Maximum bei  $513 \mu\mu$  ( $K = 12.560$ ), Halbwertsbreite  $106 \mu\mu$ . Bei den Amino- und Nitrokörpern ist der Buckel im linken Abfall der zweiten Bande nicht mehr ausmeßbar, da er wahrscheinlich durch die kräftige Verbreiterung überdeckt wird.

Meßergebnisse siehe Fig. 4 und Tabelle 9.

10. 1,11-Diaminopentazendichinon-5,7,12,14,  $C_{22}H_{12}N_2O_4$ .

Lösung in Pyridin:  $5.505 \cdot 10^{-5}$  normal (entsprechend  $2.026 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 0.5, 1 und  $2 \text{ cm}$  im sichtbaren Gebiet.

Es erscheint die zweite, stark verbreiterte Bande; Maximum bei  $509 \mu\mu$  ( $K = 14.500$ ), Halbwertsbreite  $104 \mu\mu$ .

Meßergebnisse siehe Fig. 4 und Tabelle 10.

11. 1,8-Dinitropentazendichinon-5,7,12,14,  $C_{22}H_8N_2O_8$ .

Lösung in Pyridin:  $2.411 \cdot 10^{-5}$  normal (entsprechend  $1.032 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und  $10 \text{ cm}$  im sichtbaren Gebiete.

Die zweite, stark verbreiterte Bande, hier von sehr geringer Intensität, ist meßbar; Maximum bei ca.  $568 \mu\mu$  ( $K = 3430$ ), Halbwertsbreite ca.  $212 \mu\mu$ .

Meßergebnisse siehe Fig. 4 und Tabelle 11.

12. 1,11-Dinitropentazendichinon-5,7,12,14,  $C_{22}H_8N_2O_8$ .

Lösung in Benzol:  $3.598 \cdot 10^{-6}$  normal (entsprechend  $0.154 \text{ mg}$  in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und  $10 \text{ cm}$  im Ultraviolett.

Lösung in Pyridin:  $5.037 \cdot 10^{-5}$  normal (entsprechend 2.156 mg in  $100 \text{ cm}^3$ ).

Gemessene Schichtdicken: 2, 5 und 10 cm im sichtbaren Gebiete.

Maximum der stark verbreiterten, intensitätsschwachen, zweiten Bande bei ca.  $555 \mu\mu$  ( $K = 1380$ ), Halbwertsbreite ca.  $213 \mu\mu$ .

In benzolischer Lösung ist nur der rechte Abfall der ersten Bande meßbar.

Meßergebnisse siehe Fig. 4 und Tabelle 12 (A u. B).

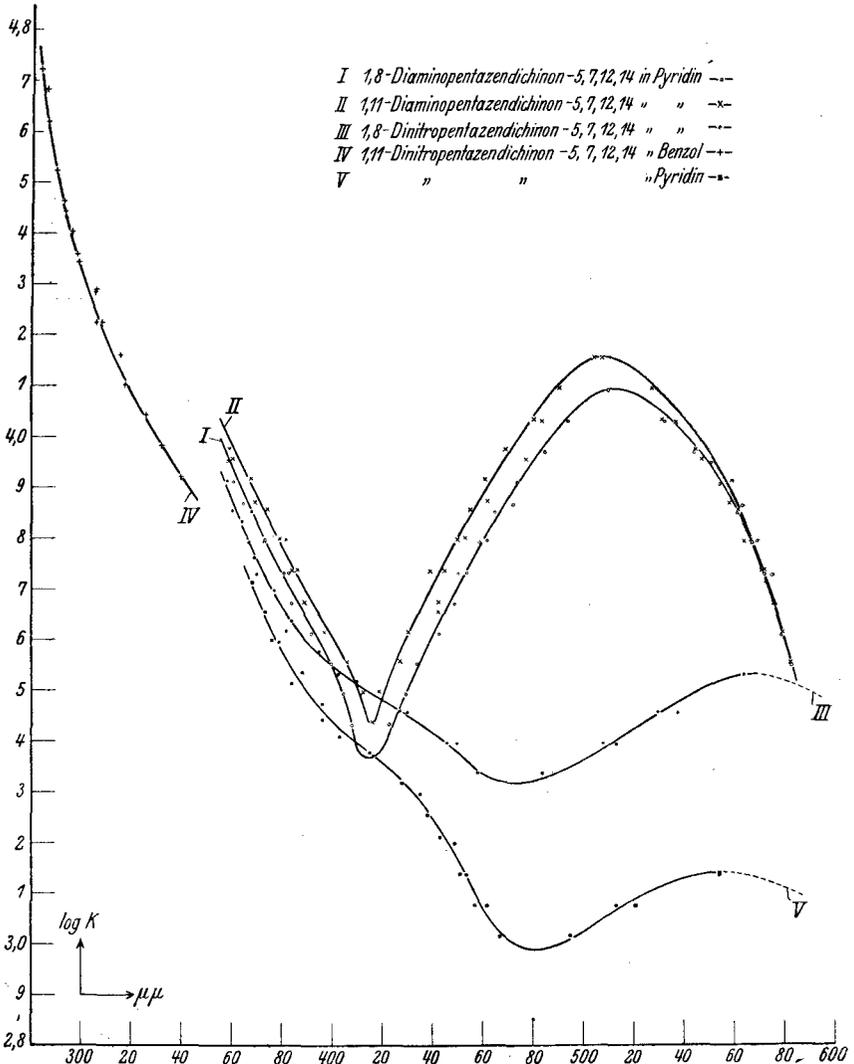


Fig. 4.

Tabelle 1.

## A. Pentazenmonochinon-6,13 in Benzol.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
79760	303	23870	321
68700	295, 306·5	22820	320·5
59670	290·5, 307·5	20810	326
59400	307	18810	326·5
52030	287·5, 308·5	18160	330
45640	310	15950	332
45410	286·5, 310·5	15830	334·5
39570	282·5, 313	13740	335·5, 337·5, 401
37610	314	11930	336, 397, 407
34350	280·5, 315·5	10410	340, 396, 410
31900	316	9080	340, 382·5, 411
29690	314·5	7910	346·5, 373, 414
27480	317·5	6870	351, 366·5, 416

## B. Pentazenmonochinon-6,13 in Pyridin.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
16220	404	3540	421·5
14150	400, 412	3100	421
12350	394, 416	3080	421·5
10840	393, 412·5	2690	422
10760	391, 417·5	2560	421·5
9340	386·5, 414·5, 419	2340	424·5
8110	374, 418	2170	423
7070	371, 419	1870	424
6390	370·5, 416	1620	425
6170	366·5, 420·5	1410	426·5
5420	367, 418	1230	427
5380	421·5	1080	428·5
4670	362, 418·5, 423	930	430·5
4060	420·5		

Tabelle 2.

## A. Pentazendichinon-5,7,12,14 in Benzol.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
19250	289	11030	295
16910	291	9620	302·5, 345·5, 352·5
16770	290·5	8390	309, 342, 357
14560	291·5, 292·5	7280	315, 332, 359
12650	294·5		

## B. Pentazendichinon-5, 7, 12, 14 in Pyridin.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
3970	362·5	1390	382, 383·5
3480	366·5	1250	382·5, 383·5
3050	368·5	1220	383, 386·5
3040	370·5	1070	385, 387
2650	373	1060	386, 393·5
2516	372, 373	920	388, 389, 391
2300	377	800	393, 395
2140	373, 374·5	700	397
1990	374·5	600	404·5
1840	376, 379	530	409
1600	380·5	460	413·5
1530	378, 379·5		

Tabelle 3.

## A. 1,8-Dioxy-pentazendichinon-5, 7, 12, 14 in Benzol.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
27100	286·5	8250	321·5, 406, 416, 454, 457
23630	287·5		
20730	288·5	7250	330·5, 397, 402, 456, 462
20630	290·5		
17970	291·5	7180	329·5, 395·5, 404, 456, 464
17080	292·5		
15280	294·5	6240	333, 336·5, 388·5, 393, 396·5, 462·5, 464, 466, 466·5
14490	297		
12480	299·5		
10840	306, 424, 446	5420	340·5, 386·5, 391·5, 466·5, 468·5
10370	309·5, 429, 431, 442·5	4730	369, 375·5, 470, 472
9450	315, 418, 446, 456	4130	472·5, 477·5
8540	321, 412, 417·5, 451·5	3590	475, 478·5
		3120	480, 481·5

## B. 1,8-Dioxy-pentazendichinon-5,7,12,14 in Pyridin.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
12690	429·5, 438	6350	380, 464
12590	429·5, 435	6300	470·5
10930	412, 415, 444·5, 446·5	5470	470·5, 472·5
9500	401, 454·5	4750	476
9080	401·5, 454	4140	478·5
8280	390, 460·5	3610	482
7480	392, 460	3150	486
7230	386, 465	2730	489·5

Tabelle 4.

## A. 6,13-Dioxy-pentazendichinon-5,7,12,14 in Benzol.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
76990	282·5	17530	295
66320	284·5	15400	296, 364·5, 381
57590	285·5	15280	296, 378
50220	286·5	13260	297·5, 301·5, 354·5, 356,
43820	287·5		382, 385, 408, 412, 433
38190	288	11520	306·5, 351·5, 400, 439
33160	288·5	10050	311, 350, 384, 402·5,
30800	289		442·5
26530	290	8770	316, 348·5, 391·5, 441,
23040	290·5		446
20090	291	7640	321·5, 346·5, 442, 447
18150	294·5, 373·5,	6620	325, 344, 444·5, 448
	376·5	2200	487

## B. 6,13-Dioxy-pentazendichinon-5,7,12,14 in Pyridin.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
19200	381, 412, 438	7560	453
16740	384, 406, 440	7310	454
15130	386, 400, 442	6420	456·5
14610	387, 400, 443·5	6370	457
12830	444	5530	460, 460·5
12730	391·5, 445	4800	465·5
11050	448, 450·5	4190	470·5
9600	450	3650	473·5
9180	450	3180	485·5
8370	451·5	2760	489

Tabelle 5.

## A. 1,8-Dibrompentazendichinon-5,7,12,14 in Benzol.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
11630	289	5810	298, 350, 375
10140	290, 366·5	5070	299, 339, 380
9160	363	4320	301·5, 335, 383
8850	294·5, 362, 371	3860	303·5, 332·5, 387·5
7770	359, 369	3350	304·5, 332, 393·5
7710	296, 357, 373		
6690	297, 297·5, 356, 358·5, 372·5, 375		

## B. 1,8-Dibrompentazendichinon-5,7,12,14 in Pyridin.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
9740	368	3300	394·5	1650	424
8260	375·5	3080	392·5	1640	420·5
7120	380	2850	399·5	1420	430·5, 434
6180	384	2470	402·5	1240	439
5390	385	2360	403	1080	447
4730	382	2170	409	940	453·5
4700	387	1950	415	820	456
3900	388·5	1880	415	710	469·5

Tabelle 6.

## 1,11-Dibrompentazendichinon-5,7,12,14 in Pyridin.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
8530	376	3670	386	1700	407
7350	380·5	3410	391	1690	411
6380	381	2940	394	1470	413, 418·5
5560	383·5	2550	398	1280	421
4880	382	2440	395	1110	427
4860	384·5	2230	400	970	436·5
4230	385	2010	400·5	850	443
4020	387·5	1940	406·5	740	451

Tabelle 7.

2,9-Dibrompentazendichinon-5,7,12,14 in Pyridin.

Molare Extinktion ( <i>K</i> )	$\mu\mu$	Molare Extinktion ( <i>K</i> )	$\mu\mu$	Molare Extinktion ( <i>K</i> )	$\mu\mu$
8300	353	5940	381	4150	420
7730	354·5	5420	385	4120	430
7150	363·5	4890	402	3580	456, 458
6210	373	4730	407	3110	486

Tabelle 8.

A. 6,13-Dibrompentazendichinon-5,7,12,14 in Benzol.

Molare Extinktion ( <i>K</i> )	$\mu\mu$	Molare Extinktion ( <i>K</i> )	$\mu\mu$	Molare Extinktion ( <i>K</i> )	$\mu\mu$
72960	290	36480	298	20190	311·5
61900	292	35240	301	17620	315·5
53320	295	30950	299·5	15350	321
46310	296	30170	302·5	13330	324·5
44280	294·5	26660	303·5, 304		
40380	297·5	23150	305·5		

B. 6,13-Dibrompentazendichinon-5,7,12,14 in Pyridin.

Molare Extinktion ( <i>K</i> )	$\mu\mu$	Molare Extinktion ( <i>K</i> )	$\mu\mu$
15340	369·5, 408, 421	5100	441
13320	374, 400, 427	5070	443
12740	376	4420	445
11620	379, 395·5, 434	4200	442·5
10500	381, 395, 431·5	3840	446
10140	382, 392, 438·5	3560	443·5
8910	386·5, 436	3070	445
8840	440	2670	446
7670	438, 441·5	2320	447
6660	440	2030	449
6630	437	1770	451
5810	442·5	1530	452

Tabelle 9.

1,8-Diaminopentazendichinon-5,7,12,14 in Pyridin.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
12490	510	6240	372·5, 459, 567
10840	494, 532·5	5420	381, 450·5, 575,
9410	484·5, 544·5		383, 454, 572
9000	357, 551	4710	384, 449, 576·5
8210	360·5, 474, 554	4100	391·5, 443, 578·5
7420	364·5, 472, 563	3580	399·5, 434, 583
7160	367·5, 465, 561	3120	404·5, 429·5
6290	373, 462, 569	2710	408, 422·5

Tabelle 10.

1,11-Diaminopentazendichinon-5,7,12,14 in Pyridin.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
14460	504, 507	6350	379, 453, 565·5
12600	490·5, 527	6300	381·5, 450, 564
10940	480, 530·5	5470	386, 439, 571,
10810	483, 537		383·5, 444·5, 571·5
9500	359, 469·5, 545	4750	389, 442·5, 575·5
9080	360, 477, 547·5	4140	397, 430·5, 579
8280	367, 460·5, 559	3610	406, 427, 582·5
7480	369, 461·5, 558	3150	412·5, 419
7230	374, 454·5, 560·5	2730	416

Tabelle 11.

1,8-Dinitropentazendichinon-5,7,12,14 in Pyridin.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
8250	358	4340	383·5
7190	360	3780	395
6830	364	3420	402·5, 564
6240	367	3230	410
5600	369	2900	427, 529·5
5400	370	2880	430, 537·5
4990	377	2500	446, 450, 508, 513
4150	382	2170	458, 483·5

Tabelle 12.

## A. 1, 11-Dinitropentazendichinon-5, 7, 12, 14 in Benzol.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
55290	283·5	25340	296	14530	315
48180	286	22900	298	12670	317·5
41830	286·5	22120	298·5	11060	325·5
33470	289·5	19430	305·5	9640	332
29060	292·5	19280	305·5	8370	339·5
27790	293·5	16730	306, 308		

## B. 1, 11-Dinitropentazendichinon-5, 7, 12, 14 in Pyridin.

Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$	Molare Extinktion (K)	$\mu\mu$
5190	368	2780	396	1580	448·5
4530	373	2580	403	1390	451, 554
3970	376	2390	415	1380	453·5, 554
3950	379	2080	428	1200	457, 521,
3440	388	1990	434·5		462, 513
3270	384	1810	438	1040	467, 495
2990	396	1640	443		

## III. Einfluß des Lösungsmittels.

Da, wie bereits erwähnt, Messungen sowohl in Benzol als auch in Pyridin erforderlich waren, für Gegenüberstellungen aber natürlich nur Ergebnisse im selben Lösungsmittel zulässig sind, sei zunächst hervorgehoben, daß bei allen Vergleichen darauf Rücksicht genommen wurde. Zuvor möge aber der Einfluß des Lösungsmittels näher erörtert werden. Da das Absorptionsgebiet einer Bindung durch das Absorptionsmaximum (samt Intensität und Halbwertsbreite) einigermaßen definiert erscheint, ist zu diesem Zwecke in folgender Tabelle (13) eine das Maximum, die Intensität und die Halbwertsbreite enthaltende Zusammenstellung einer kleineren Körpergruppe gebracht.

Diese Tabelle zeigt, daß das Pyridin neben einer Verschiebung im Sinn der Ordinatenachse, einer Erhöhung der molaren Extinktion entsprechend, eine im allgemeinen nur geringe Änderung der Halbwertsbreite sowie der Lage des Maximums im Wellenlängenbereich bewirkt. Da Benzol und Pyridin eine gleiche Anzahl wirksamer Außenelektronen besitzen (30), sollte man im Sinne der BOHRSCHEM Theorie erwarten, daß die Übereinstimmung

Tabelle 13.

K ö r p e r	Maximum bei	Molare Extinktion (K)	Halbwertsbreite in $\mu\mu$	
6, 13-Pentazen-chinon in	{ Benzol	403 $\mu\mu$	13700	25
	{ Pyridin	406 „	16200	27
1, 8-Dioxy-pentazen-dichinon-5, 7, 12, 14 in	{ Benzol	434 „	11200	62
	{ Pyridin	432 „	12800	71
6, 13-Dioxy-pentazen-dichinon-5, 7, 12, 14 in	{ Benzol	420 „	14860	49
	{ Pyridin	423 „	21100	51
1, 8-Dibrom-pentazen-dichinon-5, 7, 12, 14 in	{ Benzol	366 „	10060	18
	{ Pyridin	372 „	10840	19
Pentazen-dichinon-5, 7, 12, 14 in	{ Benzol	348 „	10100	27
	{ (Pyridin)	(350 „)	(12000)	(28)

eine vollständige ist<sup>3</sup>. Wenn dies hier nicht exakt zutrifft, so könnte daran gedacht werden, daß ja das Pyridinmolekül eine nicht so regelmäßig angeordnete, räumliche Verteilung der Außenelektronen aufweist wie das Benzol, welcher Asymmetrie dann vor allem die durchgehend zu beobachtende Intensitätserhöhung zuzuschreiben wäre. In bezug auf die Bandenbreite müssen allerdings auch die Ungenauigkeiten der Messungen berücksichtigt werden. Bei den gemessenen Pentazenkörpern sind die Banden verhältnismäßig breit. Dies bedingt eine Erhöhung der Meßgenauigkeit, da die in der Methode liegenden Unsicherheiten aus begreiflichen Gründen bei breiten und damit flacher abfallenden Banden wesentlich größer sind als bei schmalen und somit steil abfallenden. Bei ersteren ist die zur zahlenmäßigen Darstellung der Bandenbreite erforderliche Extrapolation wegen des nicht nahezu geradlinigen Verlaufes der Kurvenäste weniger sicher. Deshalb war auch hier zwecks vergleichender Gegenüberstellungen die Wahl der Halbwertsbreite, als jener Breite in  $\mu\mu$ , bei der die Intensität einer Bande auf die Hälfte ihres Maximalwertes abgesunken ist, geboten (siehe Fig. 1, Kurve I; dabei ist die logarithmische Darstellung zu berücksichtigen), während die Basisbreite wegen noch größerer Ungenauigkeit nicht in Betracht kommen konnte. Endlich möge daran erinnert sein, daß bei dieser Zusammenstellung nur die Meßergebnisse, welche die zweite Bande (beim 6, 13-Dioxykörper die dritte) betreffen, zur Diskussion gelangen.

<sup>3</sup> Siehe auch A. DADIEU, Z. physikal. Chem. 135, 1928, S. 358.

#### IV. Einfluß der Substituenten auf die Absorptionsbanden.

Zur Verfolgung dieses Einflusses können nur Messungen im selben Mittel herangezogen werden, wobei die einzelnen Abkömmlinge mit ihrem Stammkörper in Vergleich zu bringen sind. Für eine größere Gruppe kam aber nur Pyridin in Betracht. Nun war für das Pentazendichinon als Stammkörper die zweite Bande nur in benzolischer Lösung meßbar, während in Pyridin nur ihr Abfall gegen Rot erreicht werden konnte. Maximum, Intensität und Halbwertsbreite dieses Stammchinons bei Lösung in Pyridin können daher nur schätzungsweise angegeben werden, ohne daß diesbezügliche Meßergebnisse vorliegen. (Tabelle 13, letzte Zeile.) Immerhin dürften die bei analoger Betrachtung der übrigen Körper dabei gemachten Fehler nicht so groß sein, daß sie eine wenigstens angenäherte, den Einfluß des Substituenten betreffende Aussage unmöglich machten. Tabelle 14 betrifft die Meßergebnisse der in Pyridin gelösten 1, 8-Derivate.

Tabelle 14.

Substituent	Pentazendichinon	Br	OH	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
Halbwertsbreite in $\mu\mu$ . . . . .	28	19	71	106	212
Unterschied gegen Pentazendichinon . . . . .		— 9	43	78	184
Verschiebung gegen Rot in $\mu\mu$ . . . . .		22	82	163	218
Änderung der molaren Extinktion . . . . .		— 1160	+ 800	+ 560	— 8570

Die allgemein zu beobachtende, stark rot verschiebende und verbreiternde Wirkung der Nitrogruppe, als Folge der in dieser Gruppe besonders energiereichen Elektronenpaare (zwei Doppelbindungen) verständlich, kommt auch hier zum Ausdruck; gleichzeitig wird die Intensität der Bande am stärksten erniedrigt. Die Aminogruppe bewirkt bei starker Verbreiterung auch noch beträchtliche Rotverschiebung, aber keine Intensitätserniedrigung. Ähnliches gilt von der Hydroxylgruppe in geringerem Ausmaße. Die bathochrome Wirkung des Broms zeigt sich merkwürdigerweise nur in einer geringen Rotverschiebung. Nur bei der Nitrogruppe geht die Verbreiterung der Bande Hand in Hand mit ihrer Intensitätserniedrigung. Auf Grund allgemeiner Beob-



eine durch den Substituenten bewirkte Verschiebung des Absorptionsspektrums erfolgen. Tatsächlich zeigt sich auch derselbe gleichbleibende Kurventypus beim Pentazendichinon und all seinen Derivaten, wie die vorstehenden Figuren zeigen. Das farblose Pentazen selbst kann mangels eines geeigneten Lösungsmittels wenigstens nach der SCHEIBESCHEN Methode der Vergleichsspektren am ZEISSSCHEN Spektrographen nicht gemessen werden, ergab doch auch das ebenso farblose Tetrahydropentazen in alkoholischer, wiewohl infolge Schwerlöslichkeit nur  $9.43 \cdot 10^{-6}$  normaler Lösung bis ca.  $240 \mu\mu$  selbst in  $10 \text{ cm}$  langer Schicht keine ausmeßbare Absorption. Jedenfalls liegt die Absorption des farblosen Pentazens sehr tief im Ultraviolett, so daß die vielleicht grundlegende Verschiedenheit seiner Extinktionskurve von der seiner Chinone nicht zu erweisen war.

Wiewohl also der Kurventypus beim Pentazendichinon und seinen Derivaten durchwegs erhalten bleibt, so dürfte es trotzdem am Platze sein, auf einige kleinere Verschiedenheiten besonders hinzuweisen, die die konstitutionelle Lage der Substituenten im Molekül betreffen. Hierzu sei auf die in den Figuren graphisch festgelegten Ergebnisse verwiesen. Die zwei Reihen von  $\alpha$ -Derivaten (Substituenten in 1,8- bzw. 1,11-Stellung) zeigen untereinander keinen wesentlichen Unterschied. Für die den einzelnen Substituenten zukommende Verschiebung, Halbwertsbreite- und Intensitätsänderung der zweiten Bande ist es nahezu gleichgültig, in welche der beiden  $\alpha$ -Stellungen diese eintreten.

Als einziges  $\beta$ -Derivat stand der 2,9-Dibromabkömmling zur Verfügung. Seine Schwerlöslichkeit ließ die Ausmessung nur bei Lösung in Pyridin zu, dabei lediglich ein ganz kurzes, zwischen  $350$  und  $490 \mu\mu$  gelegenes, im Vergleich zu den  $\alpha$ -Derivaten auffallend flach verlaufendes Kurvenstück ergebend. Wird an der typischen Absorptionskurve festgehalten (es liegt bei Berücksichtigung der übrigen Ergebnisse kein verständlicher Grund vor, dies nicht zu tun), so dürfte es sich, wenn aus diesem kurzen Kurvenstück ein Rückschluß überhaupt gezogen werden darf, auf Grund der Lage im Wellenlängenbereich um den Abfall der zweiten Bande gegen Rot hin handeln. Da er bereits in den Bezirk fällt, in dem bei den  $\alpha$ -Derivaten das Maximum der zweiten Bande liegt, müßte angenommen werden, daß die  $\beta$ -Derivate tiefer im Ultraviolett absorbieren als die  $\alpha$ -Abkömmlinge.

Am interessantesten aber ist das optische Verhalten der

Mesoderivate (6, 13-Stellung). Bei den zwei zur Messung gelangten mesosubstituierten Körpern (Dioxy- und Dibromabkömmling) tritt als Substitutionsfolge in optischer Beziehung eindeutig eine dritte, also neue Bande im Absorptionsspektrum auf, während der Typus der übrigen Absorptionskurve gewahrt bleibt. Allgemein würde dies auf das Auftreten einer neuen Elektronengruppe deuten, kann hier aber so wohl nicht erklärt werden, da doch dieselbe Elektronengruppe zumindest zahlenmäßig bei gleichartigem Substituenten auch bei Eintritt dieses in die seitlichen Ringe zum Gemeinschaftsresonator gelangt, also etwa bei Eintritt von Hydroxyl in die 1, 8-Stellung anstatt in die 6, 13-Stellung. Im ersten Fall wirkt sich dies nun neben einer Rotverschiebung, der bathochromen Wirkung der Hydroxylgruppe entsprechend, in beträchtlicher Verbreiterung der zweiten Bande aus, im zweiten Fall aber ist die Verbreiterung dieser Bande praktisch Null ( $1 \mu\mu$ ); die Hauptwirkung besteht hier wohl im Entstehen der neuen, dritten Bande. Es könnte mithin bei Mesosubstitution an einen besonderen Einfluß auf die Bindungselektronen des Substituenten gedacht werden, der insofern erklärlich schiene, als bei dieser Art von Substitution der Substituent zwischen die infolge Doppelbindungen sehr energiereichen Elektronenbahnen der beiden Carbonylgruppen gezwungen wird und derart eine gegenseitige Beeinflussung der Elektronenbahnen des Substituenten und der Carbonyle zustande kommt. Dieser Einfluß ist so überwiegend, daß er die auffällig verschieden stark bathochrome Wirkung des Hydroxyls und Broms, die doch bei Substitution in den seitlichen Ringen deutlichst zu verzeichnen ist, ausgleicht, so daß bei Mesosubstitution (zumindest bei Betrachtung der dritten Bande und diese ist wohl das Hauptmerkmal der Mesosubstitution in optischer Hinsicht) der Unterschied nicht mehr nennenswert ist. (Halbwertsbreite beim Dioxyderivat  $51 \mu\mu$ , beim Dibromderivat  $46 \mu\mu$ ). Bezüglich dieses Einflusses des mesostelligen Substituenten auf die Carbonylgruppen sei nochmals erinnert, daß er sich auch in chemischer Hinsicht, besonders die Verküppbarkeit betreffend, äußert. Das Dichinon und alle seine in den Seitenringen substituierten Derivate lassen sich verküppen. In dem Moment aber, in dem die Mesowasserstoffatome substituiert werden, verschwindet diese Eigenschaft, die Carbonylgruppen haben ihre Reduzierbarkeit verloren, sie werden offenbar vom Substituenten in ihrer Beweglichkeit beeinflusst.

## Z u s a m m e n f a s s u n g.

Die Absorptionsspektren des linearen Pentazenchinons und des Pentazendichinons sowie der Derivate des letzteren werden mittels des ZEISSSCHEN Spektrographen aufgenommen und in Form von logarithmischen Extinktionskurven graphisch dargestellt. Sie liegen an der Grenze vom Ultraviolett gegen den sichtbaren Spektralbereich. Das Maximum der Hauptbande ist nur beim Monochinon erreichbar. An Hand der teils bei Lösung in Benzol, teils bei Lösung in Pyridin erhaltenen Ergebnisse wird der Einfluß des Lösungsmittels diskutiert. Es bleibt, trotz Einführung von verschiedenen Substituenten, bei allen Derivaten des Pentazendichinons derselbe Extinktionskurventypus erhalten, entsprechend der klassischen Theorie der chromophoren Elektronenkonstellation. Die eingeführten Substituenten bewirken auch bei dieser Körperklasse nur eine ihrem Charakter entsprechende Lage- und Breitenänderung der Banden. Schließlich wird die chemische Konstitution in Beziehung gebracht zum optischen Verhalten und gezeigt, daß zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivaten hinsichtlich Absorption kein wesentlicher Unterschied besteht, während sich bei Eintritt des Substituenten in die Mesostellung auch diesbezüglich durch das Auftreten einer neuen Bande ein deutlicher Unterschied zwischen seitenring- und mesosubstituierten Abkömmlingen offenbart.

---