

schiedlicher Qualität¹², bei denen eine große Zahl von Spektren aufgenommen wurden, hatten die gleichen Ergebnisse wie die vorliegenden. Als gute Bestätigung der Allgemeingültigkeit der als günstig erkannten Intensitätsverteilung ist weiterhin anzusehen, daß bei anderen wertvollen Instrumenten (wie z. B. den altitalienischen Meistergeigen¹³) die gleichen Erscheinungen zu beobachten sind. Auch da gilt scheinbar die bereits früher veröffentlichte Hüllkurve¹⁴ als

¹² W. Lottermoser, Instrumentenbau-Z. 3, 65 [1949].

¹³ H. Backhaus, Akust. Z. 4, 302 [1939]; H. Meinel, Akust. Z. 4, 89 [1939] u. vorhergehende Arbeiten.

¹⁴ W. Lottermoser, Physik. Bl. 3, 103 [1948].

eine Bedingung für eine befriedigende Klangwirkung.

Das Kultministerium des Landes Württemberg-Hohenzollern hat durch Bereitstellung von Mitteln über das Landesamt für Denkmalpflege die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht. Dafür möchte ich auch hier meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ebenso danke ich Hrn. Prof. Dr. Kossel für die freundliche Gewährung der Arbeitsmöglichkeit in seinem Institut und sein förderndes Interesse. Dank für jede Hilfe schulde ich auch den Hrn. Pfarrern Scheel in Obermarchtal, Reich in Ochsenhausen, Pater Maurus in Ottobeuren sowie dem bekannten Orgelsachverständigen Hrn. Pfarrer Wörsching in Sandizell.

Über Addition von Maleinsäureanhydrid an phenylsubstituierte Anthracene

VON HERMANN HARTMANN UND HEINZ GRUNERT

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt (Main)

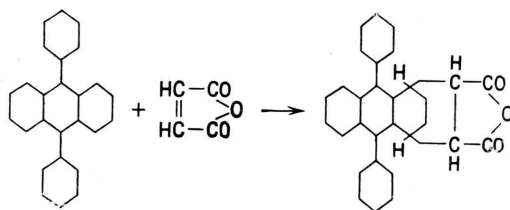
(Z. Naturforsch. 5a, 168–170 [1950]; eingegangen am 8. Juni 1949)

Mit Hilfe der quantenmechanischen Theorie der aromatischen Verbindungen wird gezeigt, daß aus den neuen experimentellen Befunden von Gillet über die Addition von Maleinsäureanhydrid an 9.10-Diphenyl-anthracen und 9-Phenyl-anthracen auf eine Verdrehung der Phenylringe gegen das Anthracenskelett geschlossen werden kann.

Wir haben kürzlich die Anlagerungsreaktionen von Maleinsäureanhydrid an aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer Anthracenkonfiguration vom Standpunkt der quantenmechanischen Theorie der aromatischen Verbindungen aus diskutiert¹ und bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß bei der Reaktion zwischen 9.10-Diphenyl-anthracen und Maleinsäureanhydrid eine grobe Diskrepanz zwischen der Theorie und den in der Literatur mitgeteilten Beobachtungstatsachen besteht. Wir hatten den (negativen) Anteil zur Wärmetönung der Anlagerungsreaktion berechnet, der von der Änderung des Sonderanteils der π -Elektronenenergie (d. h. von der Änderung der Resonanzenergie des π -Elektronensystems) bei der Anlagerung herrührt. Unter der Annahme, daß 9.10-Diphenyl-anthracen eben gebaut ist, erhielten wir für Addition in *meso*-Stellung 2,17 β (β bedeutet das Hückelsche Resonanzintegral). Demnach sollten für diesen Stoff die thermodynamischen Bedingungen für eine Addition noch ungünstiger sein als bei Benzol, während doch experimentell schon bei Naphthalin keine Addition mehr beobachtet wird. Da nun aber 9.10-Diphenyl-anthracen unter Bedingun-

gen, unter denen z. B. Anthracen 99% Anlagerungsprodukt liefert, noch zu 16% Maleinsäureanhydrid addiert, hatten wir vermutet, daß die Annahme einer ebenen Struktur des Kohlenwasserstoffes irrig ist. Tatsächlich kann man sich an einem Modell leicht klarmachen, daß die Wechselwirkung der am Kohlenstoffgerüst stehenden Wasserstoffatome eine streng ebene Struktur ausschließt, die beiden Phenylringe also aus der durch das Anthracenskelett bestimmten Ebene herausgedreht sein müssen. Eine solche Verdrehung würde nach der Theorie eine Verringerung der Resonanzenergie des 9.10-Diphenyl-anthracens und damit eine größere „Aufspaltbarkeit“ des π -Elektronensystems dieses Moleküls zur Folge haben.

Inzwischen hat aber nun I. Gillet² nachgewiesen, daß 9.10-Diphenyl-anthracen Maleinsäureanhydrid nicht, wie bisher angenommen, in *meso*-Stellung, sondern in einem Seitenring addiert. Dies zeigt Abb. 1.



¹ H. Hartmann, Z. Naturforsch. 3a, 29 [1948].

² I. Gillet, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 227, 853 [1948].



Damit entfällt die wesentlichste Voraussetzung für unsere bisherige Rechnung, und wir haben deshalb das Problem neuerdings unter Einbeziehung der Möglichkeit einer Addition in einem Seitenring untersucht. Dabei haben wir insbesondere versucht, die Frage zu entscheiden, ob eine Verdrehung der Phenylringe gegen das Anthracenskelett aus den Beobachtungen über die Maleinsäureanhydridanlage- rung erschlossen werden kann.

Wir haben zunächst für 9.10-Diphenyl-anthracen, und zwar für die vier Fälle, die sich durch Kombination der zwei Alternativen: Addition in *meso*-Stellung, Addition im Seitenring, völlig ebene Struktur — um 90° verdrehte Phenylringe — ergeben, die Werte der Änderung der Resonanzenergie ΔE_S des π -Elektronensystems errechnet. Dabei haben wir die Resonanzenergie für das ebene 1.4-Diphenyl-anthracen mit einem kürzlich veröffentlichten vereinfachten Näherungsverfahren (s. Anhang) ermittelt. Die Rechnungen könnten natürlich durch Ermittlung der vollen Abhängigkeit der ΔE_S -Werte für die beiden Additionsstellen vom Verdrehungswinkel ergänzt werden. Das wäre vor allem im Hinblick auf die Tatsache sinnvoll, daß ein Verdrehungswinkel von 90° kaum realisiert sein dürfte. Für die qualitative Diskussion reicht aber die Behandlung der beiden Grenzfälle des Verdrehungswinkels aus. Die Ergebnisse für ΔE_S sind in Tab. 1 zusammengefaßt:

Additionsstelle	Verdrehungswinkel	
	0°	90°
Mittelring	$2,17 \beta$	$1,31 \beta$
Seitenring	$1,68 \beta$	$1,63 \beta$

Tab. 1. Änderung der Resonanzenergie bei Addition an 9.10-Diphenyl-anthracen.

Nach der Theorie ist also für ein ebenes Molekül die Addition im Seitenring bevorzugt, für ein Molekül mit senkrecht stehenden Seitenringen die Addition im Mittelring. Aus dem Befund von Gillet ist demnach zu schließen, daß die Struktur mit senkrecht stehenden Ringen sicher nicht vorliegt. Dagegen kann man so nicht entscheiden, ob das Molekül tatsächlich eben ist, oder ob es eine kleine Verdrehung aufweist.

Diese Entscheidung kann aber durch Untersuchung der Verhältnisse bei der Addition von Maleinsäureanhydrid an 9-Phenyl-anthracen erbracht werden. Wir haben auch für diesen Fall die ΔE_S -Werte berechnet und bei der Behandlung von 9-Phenyl-anthracen und 1-Phenyl-naphthalin von dem ver-

einfachten Näherungsverfahren Gebrauch gemacht. Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt:

Additionsstelle	Verdrehungswinkel	
	0°	90°
Mittelring	$1,80 \beta$	$1,31 \beta$
Seitenring	$1,71 \beta$	$1,63 \beta$

Tab. 2. Änderung der Resonanzenergie bei Addition an 9-Phenyl-anthracen.

Nach der Theorie ist demnach die Addition im Seitenring bevorzugt, wenn das Molekül streng eben ist, und umgekehrt ist die Addition im Mittelring günstiger, wenn der Phenylring zur Ebene des Anthracenskeletts senkrecht steht. Da die Addition, wie ebenfalls Gillet nachgewiesen hat, im Mittelring stattfindet, ist die streng ebene Lage des Phenylrings im 9-Phenyl-anthracen auszuschließen. Das befindet sich in Übereinstimmung damit, daß man sowohl für 9-Phenyl-anthracen wie für 9.10-Diphenyl-anthracen aus Modellbetrachtungen, unter Verwendung plausibler Werte für Wirkungsradien und Atomabstände, einen Verdrehungswinkel von 25 — 30° abschätzt.

Bei der Berechnung der Energieänderungen durch Verdrehung wurde nur beim Resonanzintegral die Winkelabhängigkeit in Rechnung gestellt. Die Winkelabhängigkeit des Coulombintegrals, dessen Betrag im allgemeinen klein gegen den des Resonanzintegrals ist, wurde aus eben diesem Grunde vernachlässigt. Die ΔE_S -Werte für die Additionen an 9.10-Diphenyl-anthracen und 9-Phenyl-anthracen liegen nach den Tab. 1 und 2 zwischen $1,68 \beta$ und $1,63 \beta$ bzw. $1,80 \beta$ und $1,31 \beta$. Sie liegen also etwa zwischen den Werten für Naphthalin und Anthracen¹, und damit ist auch die anfänglich festgestellte Diskrepanz hinsichtlich des Absolutwertes von ΔE_S für 9.10-Diphenyl-anthracen verschwunden.

Über Messungen der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Addition von Maleinsäureanhydrid an 9.10-Diphenyl-anthracen und Anthracen werden wir an anderer Stelle berichten.

Anhang

F. Seel hat kürzlich das von uns mitgeteilte vereinfachte Näherungsverfahren⁴ entschieden kritisiert⁵. Er weist darauf hin, daß bei Anwendung des Verfahrens auf Polyene unbrauchbare Werte für die Resonanzenergie erhalten werden. Seel ist offenbar entgangen, daß unser Näherungsverfahren seinem Wesen nach nur auf aro-

⁴ H. Hartmann, Z. Naturforsch. **2a**, 259, 263 [1947].

⁵ F. Seel, Z. Naturforsch. **3a**, 35 [1948].

matische Systeme anwendbar sein kann. Wir hatten diese Tatsache auch im Titel unserer Abhandlung zum Ausdruck gebracht.

In seiner Notiz⁶ über Singulett- und Triplettzustände einfacher Kohlenwasserstoffe stellt Seel fest, daß das von ihm für Trimethylenmethyl berechnete Termschema nicht mit dem von uns früher⁷ publizierten übereinstimmt. Tatsächlich ist die Abbildung unserer Notiz fehlerhaft, und wir haben vor dem Erscheinen der Seelschen Notiz in dieser Zeitschrift eine Berichtigung⁸ gebracht. Die Seelschen Rechnungen bestätigen also unsere Resultate.

⁶ F. Seel, Z. Naturforschg. **3a**, 180 [1948].
⁷ H. Hartmann, Z. Naturforschg. **2a**, 684 [1947].
⁸ H. Hartmann, Z. Naturforschg. **3a**, 128 [1948].

Die Temperaturabhängigkeit des Stoßfaktors in einer Formel für die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten

Von DANIELE SETTE

Istituto Nazionale di Ultracustica „O. M. Corbino“, Roma

(Z. Naturforschg. **5a**, 170—171 [1950]; eingegangen am 21. Januar 1950)

An Hand der Ausdrücke für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Ultraschall von W. Schaaffs und M. Rao wird für nicht assoziierte Flüssigkeiten der Stoßfaktor als Funktion des Verhältnisses T/T_k (T_k = kritische Temperatur) berechnet. Die experimentellen Ergebnisse stehen mit der Rechnung im Einklang.

1. W. Schaaffs¹ hat kürzlich in einer Arbeit über den Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit v und Molekülstruktur folgende halbempirische Formel aufgestellt, die für organische Flüssigkeiten gilt:

$$v = w \sqrt{RTsr}. \quad (1)$$

Darin ist w eine Konstante der Dimension $M^{-1/2}$, r ist die Raumerfüllung der Moleküle und s der Stoßfaktor, der bei der Annahme völlig elastischer Stöße zwischen den Molekülen nach van der Waals den Wert 4 hat, in Wirklichkeit aber kleiner ist.

Die Raumerfüllung r ist das Verhältnis zwischen dem effektiven Molekülvolumen pro Mol B und dem Molvolumen V .

Das vom Molekül wirklich eingenommene Volumen kann in erster Näherung als von der Temperatur unabhängig angesehen werden. Es steht im Zusammenhang mit dem Covolumen durch die Beziehung $b = s_n B$, wobei der Proportionalitätsfaktor von der Temperatur abhängt, da bekanntlich auch b eine Funktion der Temperatur ist.

Der Stoßfaktor ist nach Schaaffs durch die Beziehung definiert:

$$s = s_n (1 - r_0/r). \quad (2)$$

Die innermolekulare Größe r_0 wurde zu dem Zweck eingeführt, um (1) auch in Spezialfällen mit den Versuchen in Übereinstimmung zu bringen. Es ist jedoch zu bemerken, daß sie nur dann einen merklichen Wert

besitzt, wenn das Molekül schwere Atome (wie Halogene) oder spezielle Konfigurationen enthält.

In den Überlegungen von Schaaffs kommt dem Stoßfaktor eine bemerkenswerte Bedeutung zu, und wir erachten es als nützlich, seine Abhängigkeit von der Temperatur zu prüfen. Dies ist möglich durch Vergleich mit der empirischen Beziehung von M. Rao, welche die Temperaturabhängigkeit von v anzugeben gestattet.

2. M. R. Rao² hat empirisch die Gültigkeit folgender Beziehung für nicht assoziierte organische Flüssigkeiten nachgewiesen:

$$v^{1/3} V = \Re, \quad (3)$$

worin \Re von der Temperatur unabhängig ist.

Die gleichzeitige Gültigkeit von (1) und (3) und die Annahme ihrer Unabhängigkeit von einander erlaubt es, bei solchen Flüssigkeiten für s zu erhalten:

$$s = \frac{\Re^3}{w \sqrt{RTM^2B}} \frac{\rho^2}{T}, \quad (4)$$

wobei M das Molekulargewicht und ρ die Dichte sind.

Für nicht assoziierte Flüssigkeiten kann außerdem die Dichte im Bereich zwischen Schmelzpunkt (T_{Schm}) und kritischer Temperatur (T_k) ausgedrückt werden durch:

$$\rho - \bar{\rho} = \rho_0 (1 - T/T_k)^{0.3}, \quad (5)$$

wo $\bar{\rho}$ die Dampfdichte bei der Temperatur T ist³.

³ S. Sudgen, J. Chem. Soc. [London] **1927**, 1780; **1929**, 1055.

¹ W. Schaaffs, Z. Naturforschg. **3a**, 396 [1948].

² M. Rao, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **14**, 109 [1940].