

Zum spektroskopischen Verhalten der Methylderivate des Naphthalins und zur Frage der spektroskopischen Analysierbarkeitstellungsisomerer Derivate aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von HANS CHRISTOPH WOLF

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **10a**, 270—278 [1955]; eingegangen am 21. Februar 1955)

Zur weiteren Aufklärung des Termschemas des Naphthalinmoleküls wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer größeren Anzahl von Methylderivaten des Naphthalins mit hoher Auflösung neu gemessen. Sie bestätigen Ergebnisse, die bereits am Spektrum des Naphthalins selbst wahrscheinlich gemacht werden konnten: Übergang I im Naphthalin verboten, Übergang II erlaubt, Übergang III qualitativ verschieden von I und II.

Zugleich läßt sich an diesem Material die Theorie der spektroskopischen Momente prüfen. Mit einigen Erweiterungen erweist sie sich auch für das Naphthalin als brauchbar. Damit ist eine Einteilung isomerer Derivate in Klassen mit gleichem spektroskopischen Moment möglich; diese Klassen lassen sich in Absorption und Emission leicht spektroskopisch voneinander unterscheiden. Eine spektroskopische Unterscheidung der zur gleichen Klasse gehörigen Isomeren bleibt jedoch weiterhin empirisch, solange nicht eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Schwingungsfrequenzen zu Normalschwingungen des Moleküls möglich ist.

Die vollständige Klärung des spektroskopischen Verhaltens des Naphthalinmoleküls ist noch immer nicht gelungen, obwohl das Naphthalin zu den am meisten theoretisch und experimentell untersuchten Molekülen gehört. In zwei vorhergehenden Arbeiten¹ wurde zusammengestellt, was vom Termschema des Naphthalinmoleküls als gesichert gelten kann. Es bedarf noch weiterer, experimenteller Arbeit, um zunächst nur einmal die am einfachsten prüfbaren Aussagen der Theorie: die über Intensitäten und über Polarisationsrichtungen, eindeutig zu klären. Erst dann lassen sich Modelle mit spezielleren Aussagen über die Natur der Elektronenübergänge, wie das Modell von Platt², kritisch beurteilen.

Zur weiteren Aufklärung des Naphthalinspektrums wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer größeren Anzahl von Methylderivaten des Naphthalins untersucht, da anzunehmen war, daß auch der Einfluß schwacher Substituenten zu einem besseren Verständnis des Termschemas und der Struktur der Elektronenübergänge des unsubstituierten Moleküls beitragen kann.

Darüber hinaus kann an diesen Spektren geprüft werden, wie sich aus dem Elektronen-Bandenspektrum isomere Verbindungen unterscheiden lassen.

Hierzu können an sich verschiedene Meßwerte dienen: Intensität und Frequenz der Elektronenübergänge und die Frequenzen der Molekülschwingungen, die den Elektronenübergängen überlagert sind. Letztere lassen sich erst bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs hinreichend genau messen; die Intensitäten der Elektronenübergänge sind im allgemeinen weniger exakt meßbar als deren Frequenzen; diese erlauben daher, wie in Teil B gezeigt wird, am ehesten eine spektroskopische Unterscheidung isomerer Verbindungen.

Experimentelles

Es wurden von den Stoffen

Naphthalin,
1- und 2-Methylnaphthalin,
1,2-; 1,3-; 1,5-; 1,6-; 1,7-; 2,3-; 2,6- und 2,7-Dimethylnaphthalin,
2-, 3-, 6-Trimethylnaphthalin,
2-, 3-, 6-, 7-Tetramethylnaphthalin

die Fluoreszenzspektren im Kristall und die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren in verdünnter Lösung in Äthanol (96%, glasartig erstarrt) bei der Temperatur der flüssigen Luft aufgenommen. Die experimentellen Einzelheiten sind in I beschrieben.

Die Substanzen sind aus dem Steinkohlenteer isoliert; sie wurden uns freundlicherweise von der Teer-

¹ H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **10a**, 3 [1955] — im folgenden als I zitiert — und **10a**, 244 [1955].

² J. R. Platt, J. Chem. Phys. **17**, 484 [1949].



verwertungsgesellschaft mbH in Duisburg-Meiderich³ in besonders reiner Form zur Verfügung gestellt. Die bei Raumtemperatur kristallisierten Substanzen wurden einer weiteren sehr sorgfältigen Reinigung durch Umkristallisieren und Chromatographieren in Hexan-Lösung unterzogen. Die bei Zimmertemperatur flüssigen Substanzen wurden als Substanz chromatographiert. Außer den Substanzen 1,6- und 1,7-Dimethyl-naphthalin, welche schwer oder gar nicht kristallisierten, sind alle untersuchten Substanzen spektroskopisch rein. Über den Reinheitsgrad der beiden nicht-kristallisierenden Dimethylnaphthaline ist nur soviel bekannt, daß die Schwingungsstruktur der beobachteten Spektren und die Schärfe der Banden es als ausgeschlossen erscheinen läßt, daß etwa noch vorhandene Verunreinigungen oder Isomere einen Einfluß auf die hier im wesentlichen interessierende Lage (Frequenz) der beobachteten Banden hatten.

Die Spektren

In den Tab. 1—3 und Abb. 1—3 sind die gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren zusammengestellt. Tab. 1 gibt die Banden des ersten Elektronenüberganges (Übergang I) in Lösung (Äthanol, Temperatur der flüssigen Luft) und in Fluoreszenz auch im Kristall, mit einer Analyse der Schwingungsstruktur. Unter jedem Spektrum sind die Mittelwerte der beobachteten Schwingungsfrequenzen gesondert angegeben. Abb. 1 gibt die Absorptionsspektren für Übergang I. Auf eine Abbildung aller Registrierphotometerkurven der Fluoreszenzspektren wurde verzichtet. Dafür gibt Abb. 2 als Beispiel die Photometerkurve der Fluoreszenzspektren von Tetramethyl-Naphthalin in Lösung und im Kristall. Die in Tab. 1 mitgeteilten Wellenzahlen wurden aus solchen Registrierphotometerkurven mit Hilfe der Dispersionskurve des Spektrographen erhalten. Tab. 2 und Abb. 3 geben entsprechend den Übergang II in Absorption, Tab. 3 den Übergang III.

Die Meßgenauigkeit der Banden beträgt im allgemeinen 20—25 cm⁻¹. Doch muß betont werden, daß in Folge teilweiser Überlagerung von durch Rotation und Wechselwirkung mit der Umgebung auch bei der Temperatur der flüssigen Luft noch verbreiterten Schwingungsbanden und durch Reabsorption der 0.0-Übergänge die wahren Frequenzwerte der Banden um Beträge der Größenordnung 10—100 cm⁻¹ verfälscht werden können. Auf solche möglichen Verfälschungen wurde in der

Diskussion der Meßergebnisse in der Weise Rückicht genommen, daß nur unverfälschte Banden herangezogen wurden, oder aber solche Banden, bei denen sich die Verschiebung übersehen ließ.

Diskussion

A. Allgemeines

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, Material zu bringen für die weitere Klärung des Naphthalin-Spektrums. Es werden deshalb hier zunächst nur einige allgemeine Züge der Spektren diskutiert. Speziellere Fragen zum Termschema des Naphthalins sollen in einer späteren Arbeit erörtert werden.

Als wesentlich erscheinen uns die folgenden Ergebnisse:

1. CH₃ ist ein „schwacher“ Substituent, die Spektren der Methylderivate sind deshalb denen des Naphthalins sehr ähnlich. Charakteristische Unterschiede sind die folgenden: Die drei Übergänge sind in Höhe und Lage gegenüber dem Naphthalin verschoben. Näheres hierzu in Abschnitt B. Die Schwingungsstruktur des Naphthalinspektrums, wie sie in I analysiert wurde, bleibt im Prinzip auch bei den Methylderivaten erhalten. Es fehlt jedoch die vorgelagerte Schwingung v_0 [siehe Gl. (1) in I]. Dieses Fehlen der „Grundstruktur“ vorgelagerten Schwingung, und der starke Unterschied in der Intensität der 0.0-Banden der Methylderivate gegenüber dem Naphthalin wird als Beweis dafür angesehen, daß der Übergang I im Naphthalin tatsächlich verboten, bei allen Methylderivaten dagegen erlaubt ist. Die mehrfache Wiederholung einer „Grundstruktur“ im Abstand der „Hauptschwingung“ bleibt erhalten; die Hauptschwingung hat innerhalb der Meßgenauigkeit bei allen Derivaten im Lösungsspektrum die gleiche Frequenz wie beim Naphthalin: 1360 cm⁻¹ im Grund, — 1410 cm⁻¹ im angeregten Zustand. Die Frequenzen der „Nebenschwingungen“ variieren dagegen von Verbindung zu Verbindung stark.

2. Die Fluoreszenzspektren von Lösung und Kristall sind auch in der Schwingungsstruktur völlig analog — wenn man berücksichtigt, daß im Kristall und in konzentrierter Lösung der 0.0-Übergang durch Reabsorption stark geschwächt und scheinbar verschoben werden kann. Auch in den Methylderivaten gehört also die Kristallfluoreszenz mindestens überwiegend dem gleichen Elektronenzustand wie die des freien Moleküls an.

³ Der Gesellschaft für Teerverwertung, besonders Herrn Dr. A. Raeithel, danke ich sehr für die Überlassung der Präparate.

Naphthalin

Nr.	Absorption in Lösung cm ⁻¹	log ε	Zuordnung	Nr.	Fluoreszenz in Lösung cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	im Kristall cm ⁻¹	Int.	Zuordnung
1	31 720	1,9	0.0	1	31 750	schw	0.0	31 660	schw	0.0
2	32 200	2,65	0.0 + 480	2	31 220	Max	0.0—530	31 495	schw	0.0
3	Schu.	2,1		3	31 220	Max	0.0—530	31 000	sst	
4	32 680	2,4	2 + 480	4	30 950	schw	3—270	30 810	schw	3—190
5	32 900	2,5	2 + 700	5	30 810	st	3—410	30 570	sst	3—430
6	33 120	2,6	2 + 920	6	30 480	Schu	3—740	30 240	Schu	3—760
7	33 350	2,6	2 + 1150	7	30 260	st	3—960	30 150	sst	3—850
8	33 620	2,75	2 + 1420	8	29 840	sst	3—1380	29 670	Max	3—1330
				9	29 400	st	8—440	29 200	st	8—470
				10	29 080	schw	8—760			
				11	28 800	zst	8—940	28 760	st	8—910
				12	28 760	zst	8—1080	28 550	Schu	8—1120
				13	28 500	st	8—1340	28 290	st	8—1380
				14	28 100	st	13—400	27 860	st	13—430
				15	27 580	schw	13—920	27 180	schw	13—1110
				16				26 930	schw	13—1360
				17				26 690	Schu	16—240
				18				26 470	schw	16—460
					(260), (750)			(220), (760), (1115)		
					420/950/1080			440, 880,		
					<u>1360</u>			<u>1360</u>		

1-Methyl-Naphthalin

Nr.	Absorption in Lösung cm ⁻¹	log ε	Zuordnung	Nr.	Fluoreszenz in Lösung cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	im Kristall cm ⁻¹	Int.	Zuordnung
1	31 450	2,55	0.0	1	31 480	st	0.0	31 140	schw	0.0
2	31 950	2,95	0.0 + 500	2	30 970	Max	0.0—510	30 680	sst	0.0—460
3	Schu.			3	30 580	schw	0.0—900	30 240	zst	0.0—900
4	32 620	2,8	0.0 + 1170	4	30 480	st	0.0—1000			
5	33 020	3,2	0.0 + 1470	5	30 110	st	0.0—1370	29 780	Max	0.0—1360
				6	29 595	st	5—515	29 320	st	5—460
				7	29 100	st	5—1010	28 840	zst	5—940
				8	28 735	st	5—1375	28 420	st	5—1360
				9	28 580	Schu		28 020	zst	9—400
				10	28 220	zst	8—455	27 480	schw	9—940
								27 100	schw	9—1320
					(900)					
					1000			460, 930		
					<u>1370, 510</u>			<u>1360</u>		

2-Methyl-Naphthalin

Nr.	Absorption in Lösung cm ⁻¹	log ε	Zuordnung	Nr.	Fluoreszenz in Lösung cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	im Kristall cm ⁻¹	Int.	Zuordnung
1	31 400	2,85	0.0	1	31 370	st	0.0			
2	31 800	2,3	0.0 + 400	2	30 875	st	0.0—495			
3	32 150	2,55	0.0 + 750	3	30 655	zst	0.0—715	30 885	zst	
4	32 320	2,4	0.0 + 920	4	30 480	Schu	0.0—890	30 040	Schu	
5	32 850	2,75	0.0 + 1450	5	29 995	Max	0.0—1375	29 605	Max	
6	33 230	2,4	5 + 380	6	29 480	st	5—515	29 110	st	5—490
				7	29 250	schw	5—750			
				8	29 060	schw	5—935	28 685	zst	5—920
				9	28 645	st	5—1350	28 225	sst	5—1380
				10	28 160	st	9—485	27 785	zst	9—440
				11	27 730	schw	9—915	27 335	zst	9—890
				12	27 270	schw	9—1375	26 870	Schu	9—1355
				13	26 815	Schu	12—455			
					(750), (920), 500, <u>1360</u>			470, 900, <u>1370</u>		

1,2-Dimethyl-Naphthalin

Nr.	Absorption in Lösung cm ⁻¹	log ε	Zuordnung	Nr.	Fluoreszenz in Lösung cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	im Kristall cm ⁻¹	Int.	Zuordnung
1	31 150	3,2	0.0	1	31 095	sst	0.0	30 830	schw	0.0 (?)
2	31 900	bis 32 200,	breiter Bereich	2	30 510	sst	0.0—585	30 375	zst	0.0—455
			mit log ε ~ 2,8	3	29 950	Schu	0.0—1145	29 805	schw	0.0—1025
3	32 570	3,2	0.0 + 1420	4	29 730	Max	0.0—1365	29 535	Max	0.0—1295
				5	29 195	st	0.0—535	29 020	zst	5—515
				6	28 670	Schu	5—1060	28 400	schw	5—1135
				7	28 400	st	5—1330	28 215	zst	5—1320
				8	27 910	Schu	7—490	28 020	zst	10—195
								27 710	schw	10—505
								27 565	schw	10—650
					breit 750 bis 1050	<u>1420</u>		(1100)		
								breit 470 bis 670	<u>1350</u>	
									(1100)	
									1350	

1,3-Dimethyl-Naphthalin

Nr.	Absorption in Lösung cm ⁻¹	log ε	Zuordnung	Nr.	Fluoreszenz in Lösung cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	im Kristall cm ⁻¹	Int.	Zuordnung
1	31 250	2,95	0.0	1	31 150	sst	0.0	30 690	schw	0.0
2	31 720	2,8	0.0 + 470	2	30 695	sst	0.0—455	30 150	st	0.0—540
3	31 900	2,65	0.0 + 650	3	30 230	zst	0.0—920	29 800	st	0.0—890
4	Schu.			4	29 805	Max	0.0—1345	29 390	Max	0.0—1300
5	32 150	2,8	0.0 + 1900	5	29 310	st	4—495	28 910	zst	4—480
6	32 390	2,9	0.0 + 1140	6	28 850	zst	4—960	28 480	schw	4—910
7	32 700	3,1	0.0 + 1450	7	28 435	st	4—1370	28 060	st	4—1330
				8	28 020	schw	7—415	27 650	zst	7—410
								27 200	schw	7—860
								26 750	schw	7—1310
					470, 650, 900, 1140	<u>1450</u>		475, 940	<u>1360</u>	
								480, 890	<u>1330</u>	

1,5-Dimethyl-Naphthalin

Nr.	Absorption in Lösung cm ⁻¹	log ε	Zuordnung	Nr.	Fluoreszenz in Lösung cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	im Kristall cm ⁻¹	Int.	Zuordnung
1	31 280	2,9	0.0	1	31 260	st	0.0	31 105	schw	0.0
2	31 720	2,8	0.0 + 440	2	30 780	sst	0.0—480	30 550	sst	0.0—555
3	32 070	Schu.	0.0 + 790	3	30 665	sst	0.0—595	30 460	Schu	0.0—645
4	32 250	2,85	0.0 + 970	4	30 220	Schu	0.0—1040	30 205	zst	0.0—900
5	32 750	3,3	0.0 + 1470	5	30 130	schw	0.0—1130	30 075	schw	0.0—1030
6				6	29 890	Max	0.0—1370	29 665	Max	0.0—1440
7				7	29 405	zst	6—485	29 205	st	6—460
8				8	29 315	zst	6—575	29 060	Schu	6—605
9				9	29 045	schw	6—845	28 835	zst	6—835
10				10	28 770	zst	6—1120	28 720	schw	6—945
11				11	28 545	st	6—1345	28 605	zst	6—1060
12				12	28 350	Schu	11—190	28 345	st	6—1320
13				13	28 100	schw	11—450	28 115	zst	11—230
								27 885	st	11—460
								27 540	schw	11—805
								27 375	schw	11—970
								27 255	schw	11—1090
								26 950	zst	11—1390
					440, 790, 970	<u>1470</u>		(200, 850, 1040, 1125)	<u>1360</u>	
								(480, 580)	<u>1360</u>	

1,6 - Dimethyl-Naphthalin

Nr.	Absorption in Lösung cm ⁻¹	log ε	Zuordnung	Nr.	Fluoreszenz in Lösung cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	
1	31 220	3,2	0.0	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14	31 075	st	0.0	
2	31 820	2,85	0.0 + 600		30 620	st	0.0— 455	
3	32 250	2,7	0.0 + 1050		30 440	Schu	0.0— 635	
4	32 620	3,05	0.0 + 1400		30 095	schw	0.0— 980	
					29 735	Max	0.0—1340	
					29 250	st	5— 485	
					29 095	Schu	5— 640	
					28 735	schw	5—1000	
					28 425	st	5—1310	
					28 230	schw	9— 200	
					27 925	schw	9— 500	
					27 760	Schu	9— 665	
					27 405	Schu	9—1020	
					27 055	schw	9—1370	
	(1050)				(635), (1000), (200)			
	600				480			
	1400				1340			

1,7 - Dimethyl-Naphthalin

Nr.	Absorption in Lösung cm ⁻¹	log ε	Zuordnung	Nr.	Fluoreszenz in Lösung cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	
1	31 170	3,0	0.0	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	31 115	st	0.0	
2	31 650	Schu	2,6 0.0 + 480		30 650	st	0.0— 465	
3	31 840	2,75	0.0 + 670		30 230	st	0.0— 885	
4	32 300	Schu	2,75 0.0 + 1130		29 755	Max	0.0—1360	
5	32 600	2,9	0.0 + 1430		29 260	st	4— 495	
					28 820	zst	4— 935	
					28 400	sst	4—1355	
					27 910	zst	7— 490	
					27 500	schw	7— 900	
					27 040	schw	7—1360	
	(480), (1130)				480, 900			
	670				1360			

2,3 - Dimethyl-Naphthalin

Nr.	Absorption in Lösung cm ⁻¹	log ε	Zuordnung	Nr.	Fluoreszenz in Lösung cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	im Kristall	
								cm ⁻¹	
1	31 370	2,6	0.0	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	31 390	sst	0.0	30 425	sst 0.0 (?)
2	31 780	2,55	0.0 + 410		30 930	st	0.0— 460	29 960	sst 0.0— 465
3	32 410	2,5	0.0 + 1040		30 620	sst	0.0— 770	29 560	Schu 0.0— 965
4	32 810	2,7	0.0 + 1440		30 250	schw	0.0—1140	29 095	Max 0.0—1330
5	33 250	2,6	4 + 440		29 990	Max	0.0—1400	28 515	st 5— 580
					29 505	zst	5— 485	28 170	Schu 5— 925
					29 215	zst	5— 775		
					28 850	schw	5—1140		
					28 645	zst	5—1345		
								27 700	st 5—1395
									einige schwache Banden
									noch einige Banden
	1040				(1140)				
	1440, 410				470, 770				
					1375				

2,6 - Dimethyl-Naphthalin

Nr.	Absorption in Lösung cm ⁻¹	log ε	Zuordnung	Nr.	Fluoreszenz in Lösung cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	im Kristall cm ⁻¹	Int.	Zuordnung
1	30 950	3,2	0.0	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11	30 875	sst	0.0	30 510	schw	0.0
2	31 650	2,8	0.0 + 700		30 390	st	0.0— 485	30 110	st	0.0— 400
3	32 360	2,9	0.0 + 1410		30 160	Schu	0.0— 715	29 720	st	0.0— 790
4	33 000	2,7	3 + 640		30 000	Schu	0.0— 875			
					29 510	Max	0.0—1365	29 250	Max	0.0—1260
					29 020	st	5— 490	28 770	st	5— 480
					28 650	st	5— 860	28 320	st	5— 930
					28 160	sst	5—1350	27 890	sst	5—1360
					27 700	Schu	8— 460	27 400	st	8— 490
					27 280	Schu	8— 880	26 950	st	8— 940
					27 140	Schu	8—1020	26 510	st	8—1380
					(715)			485, 930		
					485,	870				
					1360					

2,7 - Dimethyl-Naphthaiin

Nr.	Absorption in Lösung cm ⁻¹	log ε	Zuordnung	Nr.	Fluoreszenz in Lösung cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	im Kristall cm ⁻¹	Int.	Zuordnung
1	31 260	2,35	0.0	1 2 3 4 5 6 7 8	31 210	Max	0.0	30 570	sst	0.0 (?)
2	31 670	2,5	0.0 + 410		30 800	sst	0.0— 410	30 130	st	0.0— 440
3	32 100	2,35	0.0 + 840		30 455	sst	0.0— 755	29 665	zst	0.0— 905
4	32 340	2,35	0.0 + 1080			breit				
5	32 670	2,55	0.0 + 1410		29 860	st	0.0—1350	29 230	Max	0.0—1340
6	33 100	2,50	5 + 430		29 385	st	4— 475	28 725	st	4— 505
					29 080	st	4— 780	28 325	st	4— 895
					28 960	zst	4— 900	28 500	schw	4—1360
								27 885	st	4—1345
					410, 750—900			470, 900		
					1360			1345		

Erklärung zu Tab. 1 (Weitere Erklärung im Text; Fortsetzung der Tabelle siehe nächste Seite):

Die Banden jedes Spektrums sind in sich durchnumeriert.

Bei den Absorptionspektronen sind die Intensitäten mit log ε angegeben, bei den Emissionspektronen bedeuten Max = Maximum, (s, z) st = (sehr, ziemlich) stark, schw = schwach, Schu = Schulter.

Unter jedem Spektrum sind die Mittelwerte der beobachteten Banden-Frequenzen angegeben, in drei Gruppen: in Klammern sehr schwache Schwingungsbanden, ohne Klammern starke Banden, unterstrichen die stärksten Banden.

Zur Genauigkeit der angegebenen Wellenzahlen siehe die Diskussion im Text.

2, 3, 6 - Trimethyl-Naphthalin

Nr.	Absorption in Lösung			Nr.	Fluoreszenz in Lösung			cm ⁻¹	im Kristall	
	cm ⁻¹	log ε	Zuordnung		cm ⁻¹	Int.	Zuordnung		Int.	Zuordnung
1	31 000	2,9	0.0	1	31 000	sst	0.0	30 665	schw	0.0 (?)
2	31 440	2,35	0.0 + 440	2	30 610	st	0.0—390	30 230	zst	0.0—435
3	31 720	2,5	0.0 + 720	3	30 245	sst	0.0—755	29 850	zst	0.0—815
4	32 440	2,8	0.0 + 1440	4	29 655	Max	0.0—1345	29 385	Max	0.0—1280
5	32 900	2,5	4 + 460	5	29 215	schw	4—440	28 955	st	4—430
6	33 300	2,7	4 + 860	6	28 910	schw	4—745	28 490	st	4—895
				7	28 300	st	4—1355	28 050	st	4—1335
				8	27 915	Schu	7—385	27 640	schw	7—410
				9	27 590	Schu	7—710	27 100	zst	7—950
								26 930	Schu	7—1120
								26 660	Schu	7—1390
	450, 720				410, 750			430, 900		
	1440				1350			1330		

2, 3, 6, 7 - Tetramethyl-Naphthalin

Nr.	Absorption in Lösung			Nr.	Fluoreszenz in Lösung			cm ⁻¹	im Kristall	
	cm ⁻¹	log ε	Zuordnung		cm ⁻¹	Int.	Zuordnung		Int.	Zuordnung
1	31 020	3,1	0.0	1	31 010	sst	0.0	30 890	Schu	0.0 (?)
2	31 420	2,7	0.0 + 400	2	30 685	st	0.0—325	30 545	zst	0.0—345
3	31 800	2,5	0.0 + 780	3	30 295	sst	0.0—715	30 240	sst	0.0—650
4	32 140	2,55	0.0 + 1120	4	29 655	Max	0.0—1350	29 595	Max	0.0—1295
5	32 450	2,9	0.0 + 1430	5	29 300	Schu	4—355	29 215	zst	4—380
6	32 880	2,65	5 + 430	6	28 945	st	4—715	28 845	sst	4—750
7	33 150	2,5	5 + 700	7	28 540	schw	4—1120	28 415	schw	4—1180
				8	28 320	st	4—1335	28 215	sst	4—1380
				9	27 925	Schu	8—395	27 865	schw	8—345
				10	27 580	schw	8—740	27 710	schw	8—405
				11	27 205	Schu	8—1115	27 495	st	8—720
				12	26 910	schw	8—1410		dazwischen noch einige schwache Banden	
	415, 740, 1120				(1120)			(1180)		
	1430				360, 725			370, 720		
					1370			1360		

Tab. 1, Fortsetzung

	cm ⁻¹	log ε	
Naphthalin	34 700	3,8	
1-Methyl-N	33 750	3,8	
2-Methyl-N	34 760	3,6	
1,2-Dimethyl-N	33 520	3,7	
1,3-Dimethyl-N	33 850 (?)		
1,5-Dimethyl-N	33 500	3,7	
1,6-Dimethyl-N	33 900	3,6	
1,7-Dimethyl-N	33 920	3,75	
2,3-Dimethyl-N	34 280	3,55	
2,6-Dimethyl-N	35 000	3,5	
2,7-Dimethyl-N	34 500	3,45	
2, 3, 6-Tri-methyl-N	34 400	3,45	
2, 3, 6, 7-Tetra-methyl-N	34 110	3,5	

Tab. 2. Die (vermutlichen) 0.0-Banden in Übergang II.

	cm ⁻¹	log ε
Naphthalin	45 250	ca. 5
1- und 2-Methyl-N	44 500	5,1—5,2
alle untersuchten Dimethyl-Naphthaline	43 800—43 850	5,2—5,4
2, 3, 6-Trimethyl-N	43 450	5,3
2, 3, 6, 7-Tetramethyl-N	43 200	5,2

Tab. 3. Die Maxima von Übergang III.

Ob auch in den Methylderivaten ähnlich wie im Naphthalin selbst der 0.0-Übergang im Kristall aufgespalten ist (siehe in I), wurde noch nicht untersucht. Die Schärfe der Banden ist bei den Methylderivaten etwas geringer als beim Naphthalin, die Fluoreszenz-Ausbeute zum Teil erheblich geringer (fast eine Größenordnung).

3. Die Spektren der verschiedenen Derivate unterscheiden sich sämtlich in den „Nebenschwingungen“. Eine Diskussion dieser Unterschiede ist hier noch nicht möglich, weil durch begrenztes apparatives Auflösungsvermögen und besonders durch Verwischung der Schwingungsbanden infolge von gegenseitiger Überlagerung die gemessenen Schwingungsfrequenzen wenigstens zum Teil verfälscht sind. Immerhin scheint der Schluß schon berechtigt, daß die Spiegelbildlichkeit von Absorptions- und Emissionsspektrum sich nicht immer auch auf alle „Nebenschwingungen“ erstreckt.

B. Die Lage der 0.0-Banden

Die Frequenzen der 0.0-Banden liegen unabhängig davon, ob eine weitere Temperatursenkung

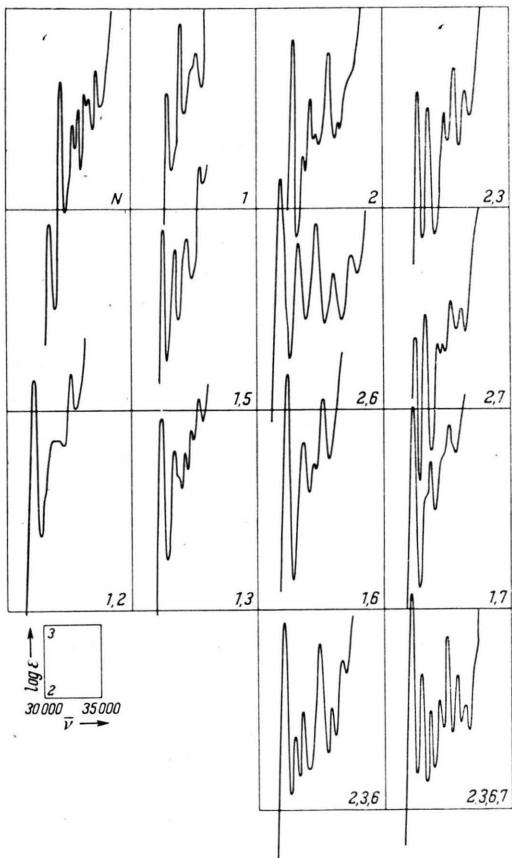


Abb. 1. Übergang I der untersuchten Derivate in Absorption. (Lösung in Äthanol, glasartig erstarrt bei Temperatur der flüssigen Luft.)

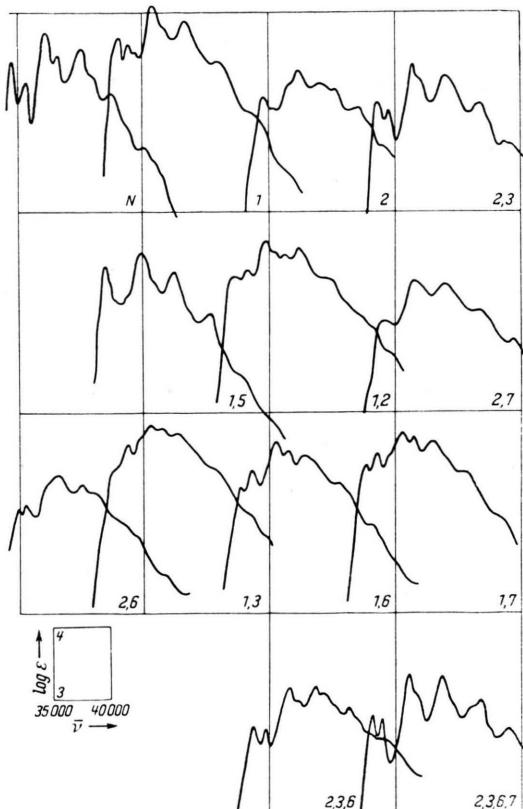


Abb. 3. Übergang II der untersuchten Derivate in Absorption. (Lösung in Äthanol, glasartig erstarrt bei Temperatur der flüssigen Luft.)

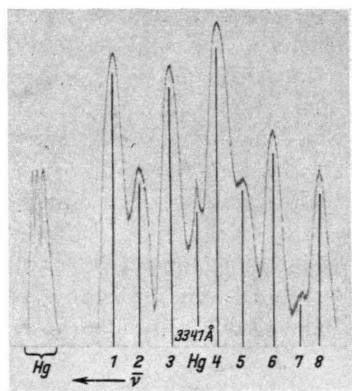
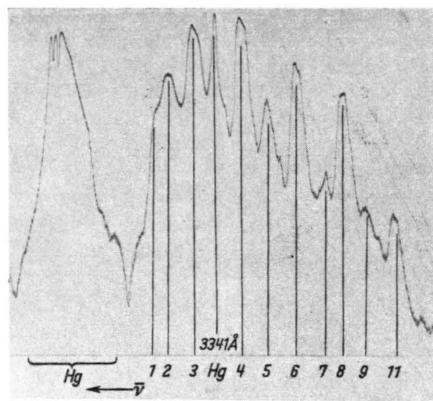


Abb. 2. Fluoreszenzspektrum von Tetramethyl-Naphthalin, links in Lösung (Äthanol, ca. 10^{-4} -mol.), rechts im Kristall, beides bei der Temperatur der flüssigen Luft. Registrierphotometerkurven. Die Numerierung der Banden entspricht Tab. 1. Dem Fluoreszenzspektrum ist die verbreiterte Hg-Liniengruppe um $313 \text{ m}\mu$ und die scharfe Linie bei $334 \text{ m}\mu$ überlagert. Über die Art der Anregung ist Näheres in I zu finden.



die Auflösung der Schwingungsstruktur verbessern wird, schon fest. Es soll hier deshalb die Bedeutung der Verschiebung der 0.0-Banden durch Substitution für unsere Kenntnis vom Termschema des Naphthalins und für die Unterscheidbarkeit von isomeren Derivaten eingehend diskutiert werden. Die Frequenzen der Übergänge sind auch exakter meßbar als die Intensitäten, weil letztere gegen ungenügende Auflösung sehr viel empfindlicher sind.

Die Frage, ob sich allgemeine Gesichtspunkte dafür angeben lassen, wie die Stellung eines Substituenten am Molekül aus dem Spektrum entnommen werden kann, d. h. die Frage der spektroskopischen Unterscheidbarkeit von Isomeren, konnte bisher nur in wenigen Fällen positiv beantwortet werden. Speziell für Benzol wurden empirische Regeln für die Wirkung von Substituenten in verschiedenen Derivaten aufgestellt (siehe Literatur bei Förster⁴). Diese ließen sich neuerdings auch theoretisch erklären (Sklar⁵, Förster⁴).

Für Naphthalin wurde meines Wissens bisher lediglich von Gavat u. Mitarbb.⁶ der Versuch gemacht, solche Regeln aufzustellen. Er führte zu keinem Erfolg. Nach Luther⁷ gelingt eine Unterscheidung aus dem Raman-Spektrum; doch bleibt auch diese Unterscheidung so lange empirisch, wie es nicht gelingt, für jede Substituenten-Stellung die bevorzugten Raman-Frequenzen bzw. deren Änderung aus allgemeinen Gesichtspunkten vorauszusagen. Unter den gleichen Umständen ist natürlich auch eine Unterscheidung aus der Schwingungsstruktur der Absorptions- oder Fluoreszenzspektren möglich. Allgemeine Gesichtspunkte für die Abhängigkeit der Schwingungsstruktur von der Substituentenstellung werden sich aber erst angeben lassen, wenn die Raman-Spektren eindeutig bestimmten Normalschwingungen der Moleküle zugeordnet sind, und wenn die Schwingungsstruktur — evtl. bei noch tieferen Temperaturen — noch besser aufgelöst worden ist.

Zu einem befriedigenden Verständnis der Substituentenwirkung beim Benzol gelangten Sklar⁵ und Förster⁴ mit der Vorstellung der „Spektroskopischen Momente“ (Bezeichnung von Platt⁸). Es soll im folgenden gezeigt werden, wie diese Theorie auch beim Naphthalin — nach einigen Erweiterungen — den Substituenteneinfluß wenigstens qualitativ wiedergibt. Sie ermöglicht zwar keine Unterscheidung sämtlicher stellungs-isomerer Derivate, aber eine Unterscheidung von Klassen von Derivaten mit gleichem spektroskopischen Moment.

Die Diskussion der 0.0-Frequenzen bedeutet demnach zugleich den Versuch einer Anwendung

⁴ Th. Förster, Z. Naturforschg. **2a**, 149 [1947].

⁵ A. L. Sklar, Rev. Mod. Phys. **14**, 232 [1942]. Diese Arbeit war mir nur im Referat zugänglich.

⁶ I. Gavat, I. Irimescu, R. Titaica u. St. Venecov, Bull. Soc. Roumaine de Phys. **42**, 63 [1941]. — Diese Arbeit war mir nur im Referat zugänglich.

der Theorie der spektroskopischen Momente auf das Naphthalin.

Diese gibt eine Erklärung für den Einfluß schwacher Substituenten auf Lage und Höhe von durch die Substitution nur wenig modifizierten Elektronenübergängen in Molekülen. Die Wirkung eines Substituenten auf die für das spektroskopische Verhalten verantwortlichen Elektronen im Molekül läßt sich mit hinreichender Annäherung als ein Abstoßen oder Anziehen (je nach der Natur des Substituenten) der in seiner Nähe befindlichen Ladung verstehen. Dies bedeutet die Induzierung eines zusätzlichen Übergangsmomentes (oszillierenden Dipolmomentes) im Molekül. Jedem Substituenten kommt ein charakteristisches spektroskopisches Moment zu. Bei mehrfacher Substitution sind die Einzelmomente vektoriell zu addieren.

Bezeichnet man das spektroskopische Moment mit m , so gilt angennähert für die Intensität I eines Überganges bei einem Molekül mit n gleichen Substituenten

$$I = I_0 + k_1 \left(\sum_n m \right)^2 \quad (1)$$

(I_0 = Intensität ohne Substitution, Σ = Vektorsumme)

und für die Frequenz-Verschiebung des 0.0-Überganges:

$$\nu = \nu_0 + k_2 \cdot n + k_3 \sum_n m \quad (2)$$

(ν_0 = Frequenz ohne Substitution, $k_{1, 2, 3}$ = Konstanten).

Diese einfache Theorie gibt die Substituentenwirkung am Benzol tatsächlich gut wieder (Förster⁴).

Beim Naphthalin darf keine gleich gute Übereinstimmung erwartet werden, weil nicht mehr alle Bindungen gleichwertig sind (Cruickshank u. Robertson⁹) und deshalb denselben Substituenten an verschiedenen Positionen nicht mehr das gleiche Moment bekommen wird. Man wird schon zufrieden sein müssen, wenn die experimentellen Ergebnisse sich qualitativ durch die Formeln (1) und (2) wiedergeben lassen.

In Abb. 4 sind die Momente der untersuchten Derivate in willkürliche Maßstab gezeichnet; es wurde dabei gleich eine Einteilung in Klassen mit

⁷ H. Luther u. Chr. Reichel, Z. phys. Chem. **195**, 103 [1950] u. H. Luther u. B. Hampel, Z. phys. Chem. **202**, 390 [1954].

⁸ J. R. Platt, J. Chem. Phys. **19**, 263 [1951].

⁹ D. W. J. Cruickshank u. A. P. Robertson, Acta Cryst. **6**, 698 [1953].

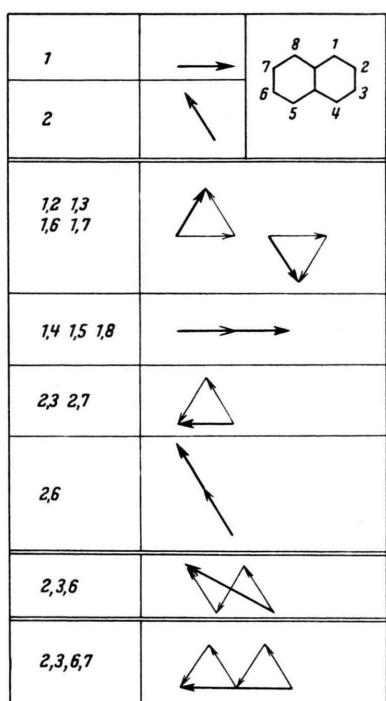


Abb. 4. Die spektroskopischen Momente der untersuchten Methylderivate des Naphthalins in willkürlichem Maßstab.

wesentlich gleichem spektroskopischen Moment getroffen. Die experimentellen Ergebnisse gibt Abb. 5. Die aus Abb. 5 ersichtlichen Verschiebungen der 0.0-Banden der Derivate gegenüber denen des Naphthalins lassen sich in folgender Weise verstehen:

1. Im kürzestwelligen beobachteten Übergang (Übergang III) ist für die Verschiebung gegenüber dem Naphthalin nicht die *Stellung*, sondern nur die *Anzahl* der Substituenten maßgebend. Hier wirkt der Substituent auf das ganze für das spektroskopische Verhalten maßgebende Elektronensystem ohne einen für seine Position spezifischen Einfluß auszuüben.

2. In den Übergängen I und II ist nicht nur die *Anzahl*, sondern auch besonders die *Stellung* der Substituenten für die Größe der Verschiebung maßgeblich. Mit der Theorie übereinstimmend ist in beiden Übergängen die Verschiebung von 1,5-Dimethyl-Naphthalin etwa doppelt so groß wie die von 1-Methyl-Naphthalin, die von 2,6-Dimethyl-Naphthalin etwa doppelt so groß wie die von 2-Methyl-Naphthalin, und fallen die 0.0-Banden der Dimethyl-Naphthaline 1,2; 1,3; 1,6 und 1,7 in einen engen Bereich, die der Derivate 2,3 und 2,7

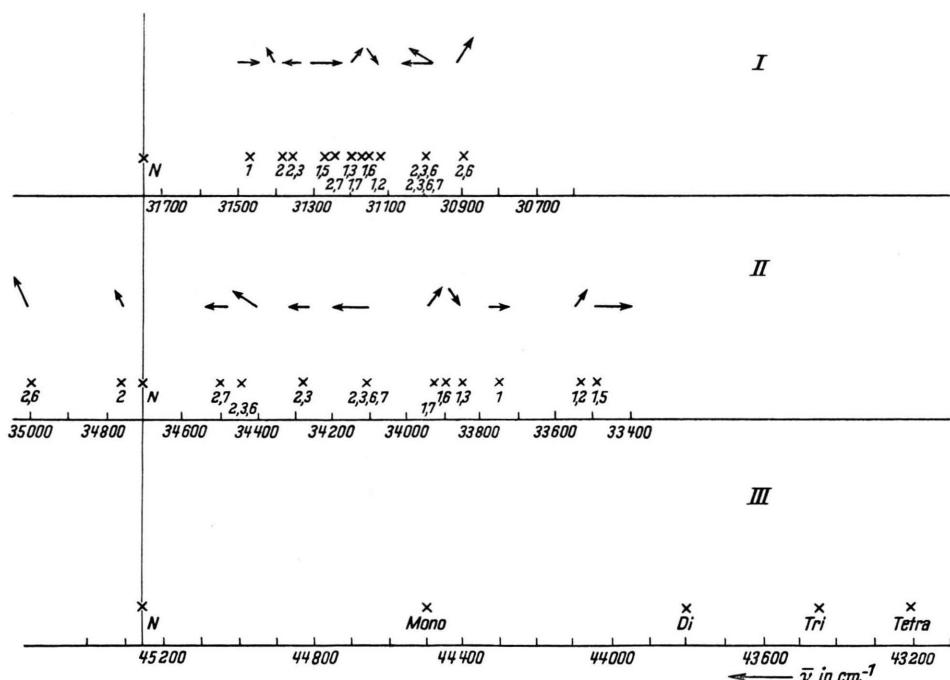


Abb. 5. Die Lage der 0.0-Banden der Übergänge I, II und III beim Naphthalin und seinen Methylderivaten. Bei I und II sind die zugehörigen spektroskopischen Momente mit eingezeichnet.

in einen anderen engen Bereich. Eine Unterscheidung der Klassen nach Abb. 4 ist also tatsächlich gegeben.

3. In Übergang I erfolgen alle Verschiebungen nach derselben Richtung: nach langen Wellenlängen, d. h. maßgebend ist in erster Linie die *Größe* des resultierenden Momentes. In Übergang II dagegen kommt auch die *Richtung* des Momentvektors zur Wirkung: Die 0.0-Banden derjenigen Verbindungen, deren Moment eine Komponente nach — in der hier (Abb. 4) gewählten Bezeichnungsweise — links besitzen, sind nur wenig nach langen oder sogar nach kurzen Wellenlängen verschoben; diejenigen der Verbindungen mit resultierendem Momentvektor nach rechts sind dagegen sämtlich nach langen Wellenlängen verschoben. Offenbar zeigt sich hier ein wesentlicher Unterschied beider Übergänge, der zugleich Anlaß zu einer Erweiterung der Theorie gibt: Der Momentvektor der Substituenten ist natürlich — wo ein solcher vorhanden ist — zum Vektor des Übergangsmomentes des unsubstituierten Moleküls zu addieren. Übergang I ist beim Naphthalin verboten; es ist kein Übergangsmoment vorhanden, zu dem das spektroskopische Moment der Substituenten zu addieren wäre: die Verschiebung durch Substitution erfolgt einsinnig nach Rot. Übergang II dagegen erscheint erlaubt. Das Übergangsmoment der Substituenten kann das des Moleküls vergrößern oder verkleinern (ihm gleich- oder entgegengerichtet sein). Der erste Fall bedeutet unter den gleichen Voraussetzungen, unter denen die Gln.(1) und (2) gelten⁴, eine Lockerrung des Elektronensystems, d. h. eine Rotverschiebung des Spektrums, der zweite eine Verschiebung nach Violett.

Es soll hier nicht versucht werden, für die Momente Zahlenwerte anzugeben. Dies wäre aus den oben erörterten Gründen nicht ohne Willkür möglich. Es läßt sich das Verhalten von Übergang II

(Abb.5) gegenüber einer Substitution jedoch qualitativ vollkommen verstehen: entsprechend dem ersten Glied in Gl. (2) findet eine von der Anzahl der Substituenten abhängige Verschiebung nach Rot statt; die Stellung der Substituenten ist darüber hinaus für eine Rot- oder Blau-Verschiebung verantwortlich, je nach der Lage des zweiten Gliedes der Gl. (2) (des Vektors der Momentensumme) relativ zum Übergangsmoment des unsubstituierten Moleküls.

Über die Lage der Übergangsmomente im unsubstituierten Molekül kann man mit den spektroskopischen Momenten allerdings, wie bereits Platt⁸ gezeigt hat, keine Aussage machen. Hier kann erst eine experimentelle Bestimmung der Polarisation an Kristallen Aufschluß bringen. Versuche dazu sind in Vorbereitung. Erst dann läßt sich auch genaueres sagen über die Art der Summierung von Summenvektor des spektroskopischen Momentes und Übergangsmoment des Moleküls. Es scheint möglich, als wirke jeweils bevorzugt eine Komponente des spektroskopischen Momentes in einer Molekülachse, und zwar bei verschiedenen Übergängen in verschiedenen Molekülachsen.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß mit der hier modifizierten Theorie der spektroskopischen Momente auch die Spektren aller untersuchter Trimethyl-Naphthaline (Heilbronner und Mittarbb.¹⁰) und Tetramethyl-Naphthaline (Mosby¹¹) sowie offenbar auch die der Azulene (Plattner¹² u. a.) sich qualitativ verstehen lassen. Weitere Anwendung auf alle schwachen Substituenten an aromatischen Kernen, wie es Platt⁸ bereits versuchte, erscheint möglich.

Herrn Prof. G. Scheibe bin ich für die großzügige Förderung meiner Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ihre Unterstützung.

¹⁰ E. Heilbronner, U. Fröhlicher u. Pl. A. Plattner, Helv. Chim. Acta **32**, 2479 [1949].

¹¹ W. Mosby, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3348 [1953].

¹² Pl. A. Plattner u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **31**, 804 [1948].