

zellstruktur weniger verändern und außerdem — im unangeregten Zustand — nicht selbst assoziieren.

Umgekehrt sollten Lösungsmittel mit Mizellstruktur auch für die Untersuchung des Konzentrationsumschlags selbst und anderer Fluoreszenzerscheinungen vorteilhaft anwendbar sein. Optische Untersuchungen an konzentrierten Lösungen sind häufig durch die starke Lichtabsorption erschwert, die sehr geringe Schichtdicken notwendig macht. Diese Notwendigkeit entfällt bei Lösungen mit Mizellstruktur, da in ihnen hohe lokale Konzentrationen bei mäßigen Bruttokonzentrationen erreichbar sind. Auch die

weitere Möglichkeit, Mizellen als „molekulare Gefäße“ zu verwenden, in denen einzelne Moleküle eingeschlossen werden können, dürfte zumindest für Fluoreszenzuntersuchungen interessant sein. In Anbetracht der thermodynamischen Stabilität von Mizellen bestehen keine Bedenken gegen die Reproduzierbarkeit der an ihnen erhaltenen Ergebnisse.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Gewährung von Sachmitteln für diese Untersuchung. Der eine von uns (B. S.) ist dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Studienstipendiums zu besonderem Dank verpflichtet.

## Die IR-Spektren 9,10-disubstituierter Anthracene

Von R. MECKE, W. BRUHN und A. CHAFIK

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **19 a**, 41—44 [1964]; eingegangen am 15. Oktober 1963)

*Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet*

Ausgehend von der bekannten Zuordnung des Anthracenschwingungsspektrums können die IR-Spektren von 9,10-Dihalogenanthracenen gedeutet werden.

Unter den mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 3 Ringsystemen besitzt das Anthracen  $C_{14}H_{10}$  mit linear verknüpften Ringen die höchste Symmetrie: Punktgruppe  $D_{2h}$ .

Im IR-Spektrum sind damit von 66 Eigenschwingungen des Anthracens nur 28 beobachtbar<sup>1</sup>. Im Kristall (Raumgruppe  $P2_1/a = C_{2h}^5$ <sup>2</sup> besetzen die Moleküle spezielle Punktlagen der Symmetrie  $C_i$ , so daß nur das „Alternativverbot“ bestehen bleibt und im IR-Spektrum nun 33 Eigenfrequenzen zu erwarten sind. Wird den Molekülen als Bauverbänden im Kristall die Pseudosymmetrie  $D_{2h}$  zugeschrieben, so lassen sich die Schwingungsrassen der Bauverbände durch Vergleich der gemessenen dichroitischen Verhältnisse mit berechneten Erwartungswerten voneinander unterscheiden. Nach dieser Methode haben mehrere Autoren unabhängig voneinander das Schwingungsspektrum des Anthracens<sup>1, 3, 4</sup> und Anthracens- $d_{10}$ <sup>4</sup> untersucht. Die Ergebnisse stimmen, abgesehen von einigen niederfrequenten Gerüstschwingungen, sehr gut überein, so daß die Zuord-

nung des Anthracenspektrums im wesentlichen als abgeschlossen gelten kann.

Über die IR-Spektren einer größeren Anzahl 9- und 9,10-substituierter Anthracene wurde in den letzten Jahren berichtet<sup>5</sup>, ohne daß jedoch im einzelnen ein Zuordnungsversuch unternommen wurde. An Hand der IR-Spektren von Anthracenderivaten mit  $D_{2h}$ - (Abb. 1 a, b, d, e) und  $C_{2v}$ -Symmetrie (Abb. 1 c) ist zu erkennen, daß die Halogene Brom und Chlor sogar bei unsymmetrischer Substitution in 9,10-Stellung einen wesentlich geringeren Einfluß auf die Kraftkonstanten des Anthracengerüsts ausüben als die beiden Nitrilgruppen im 9,10-Dicyan-anthracen. Auf die Konjugationsstellung ist die hohe Intensität und die Frequenzlage  $2220\text{ cm}^{-1}$  der Nitrilbande zurückzuführen, die etwa 20 bis  $30\text{ cm}^{-1}$  unterhalb derjenigen isolierter Nitrilgruppen liegt<sup>6</sup>. Zur Deutung der in ihrer Intensität und Frequenz gegenüber dem Anthracenspektrum verschobenen Banden bedarf es weiterer Meßgrößen, z. B. des Dichroismus, mit dessen Hilfe z. Zt. ver-

<sup>1</sup> W. BRUHN u. R. MECKE, Z. Elektrochem. **65**, 543 [1961].

<sup>2</sup> D. W. J. CRUICKSHANK, Acta Cryst. **9**, 915 [1956]; **10**, 470 [1957].

<sup>3</sup> L. COLOMBO, Croat. Chem. Acta **33**, 111 [1961].

<sup>4</sup> S. CALIFANO, J. Chem. Phys. **30**, 903 [1962] und Mol. Phys. **5**, 601 [1962].

<sup>5</sup> J. M. LEBAS u. M. L. JOSIEN, Compt. Rend. Congr. Intern. G.A.M.S., Lyon 1961, S. 77 und Advances in Molecular Spectroscopy (IV. International Meeting on Molecular Spectroscopy 1962), Vol. 2, S. 849.

<sup>6</sup> L. J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, John Wiley & Sons, 2. Aufl., New York 1958.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

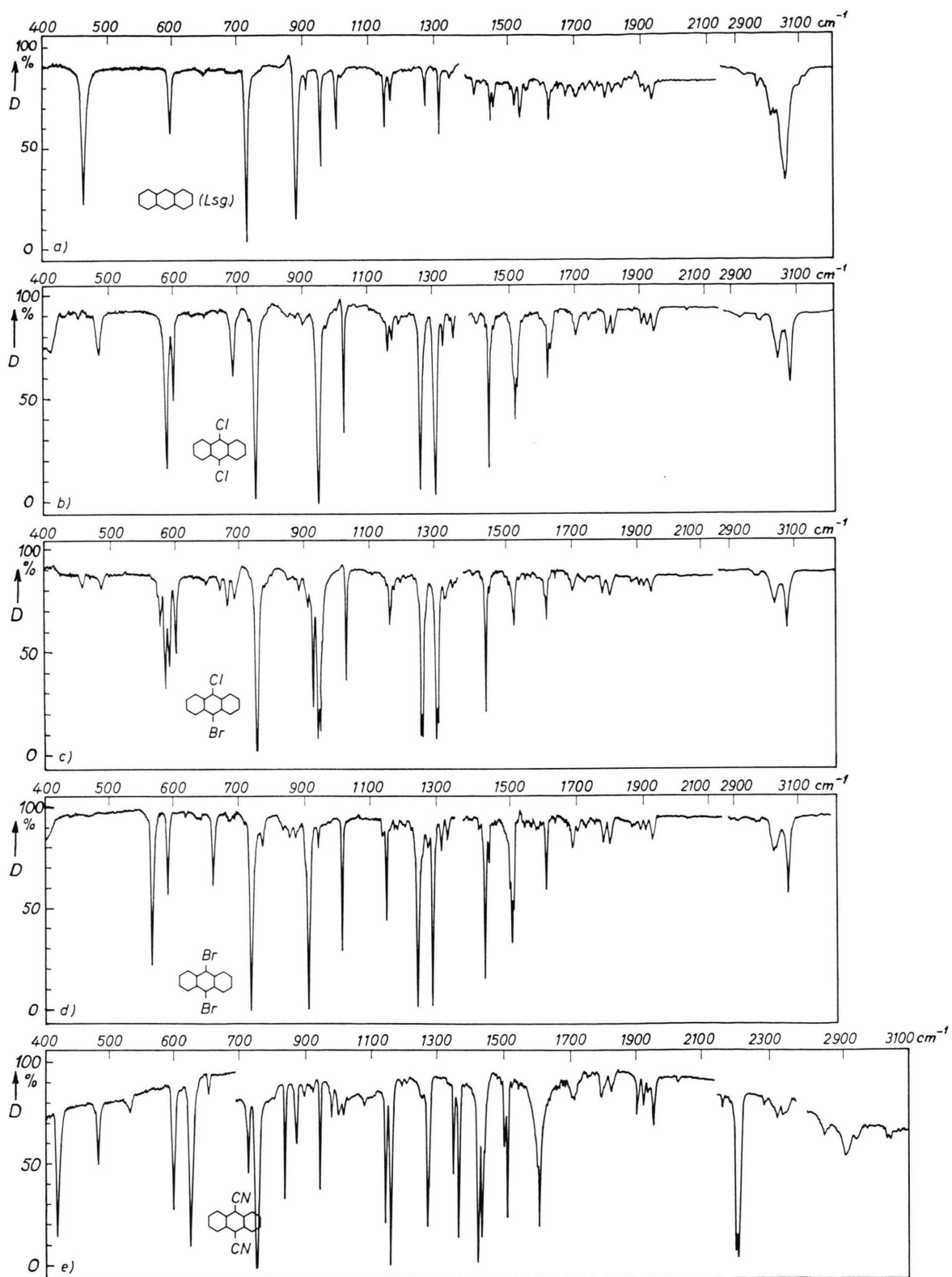


Abb. 1. IR-Spektren von a) Anthracen, Lösung; b) 9,10-Dichloranthracen, Lösung; c) 9-Chlor-10-bromanthracen, Lösung; d) 9,10-Dibromanthracen, Lösung; e) 9,10-Dicyananthracen, KJ-Preßling.

Schwingungs- rasse und -typ	Anthracen	9,10-Di- chlor- anthracen	9-Chlor- 10-Brom- anthracen	9,10-Di- brom- anthracen	Zeichenerklärung
$\nu$	3040	3044	3043	3039	$\nu_{CX}$ wird zur Substituentenschwingung
$B_{2u} \nu$	3020	3033	3031	3029	
$\nu_{CX}$	3008	699	698	677	{ wegen Pseudosymmetrie aufgespalten
$\mu_y, \nu$			686		
$\omega$	1628	1620 <sup>d</sup>	1625	1622 <sup>d</sup>	<sup>d</sup> Zuordnung durch Dichroismus gestützt
$\omega$	1456 *	1450	1450	1450	
$\omega$	1317	1314 <sup>d</sup>	1313	1305 <sup>d</sup>	* Zuordnung gegenüber <sup>1</sup> verbessert
$\delta$	1274	1265 <sup>d</sup>	1264		
$\delta$	1148	1196 <sup>d</sup>	1261	1258 <sup>d</sup>	?
$\Delta$	906	948	1203	1201 <sup>d</sup>	
$\Delta$	650	658	947	929 <sup>d</sup>	— Lage unbekannt
$\Delta$	490	490	928	?	
			652	489	— unterhalb 400 cm <sup>-1</sup> vermutet
$\nu$	3080 *	3082	3079	3079	
$B_{3u} \nu$	3048	3049	3047	3045	
$\omega$	1538	1526	1525	1524 <sup>d</sup>	
$\mu_x, \nu \omega$	1450 *	1438 <sup>d</sup>	1437	1438 <sup>d</sup>	
$\omega$	1398	1366	1358	1350 <sup>d</sup>	
$\delta$	1168	1165	1164	1162 <sup>d</sup>	
$\delta_{CX}$	1125	—	—	—	
$\delta$	1000	1029 <sup>d</sup>	1028	1030 <sup>d</sup>	
$\Delta$	620	605	605	605 <sup>d</sup>	
$\Delta$	?	?	?	?	
$\Delta$	—	—	—	—	
$A_u \nu$	980 <sup>xx</sup>	?	963 <sup>xx</sup>	962 <sup>xxd</sup>	<sup>xx</sup> nur im kristallinen Zustand beobachtet
$\nu$	860 <sup>xx</sup>	841 <sup>xx</sup>	845 <sup>xx</sup>	844 <sup>xx</sup>	
$ia, \nu \Gamma$	743 <sup>xx</sup>	746 <sup>xx</sup>	840 <sup>xx</sup>	839 <sup>xx</sup>	
$\Gamma$	—	—	745 <sup>xx</sup>	747 <sup>xx</sup>	
$\Gamma$	—	—	—	—	
$\nu$	953	958	950	920 <sup>d</sup>	
$B_{1u} \nu_{CX}$	880	—	944	—	
$\mu_z, \nu \nu$	726	758 <sup>d</sup>	755	755 <sup>d</sup>	
$\Gamma$	600	591 <sup>d</sup>	595	—	
$\Gamma$	468	390	581	581 <sup>d</sup>	
$\Gamma$	234 <sup>++</sup>	—	397	392	

Tab. 1. Zuordnung der IR-Frequenzen der 9,10-Dihalogenanthracene.

sucht wird, die einzelnen Banden den Schwingungsrassen zuzuordnen<sup>7</sup>.

Dagegen läßt sich wegen der Lagekonstanz der Absorptionsbanden die am Anthracen selbst gewonnene Zuordnung auf die 9,10-Dihalogenderivate übertragen. Eine weitere Erleichterung ist hierbei, daß die Bandenaufspaltungen von nur wenigen Wellenzahlen im IR-Spektrum des 9-Chlor-10-Bromanthracens (Abb. 1 c) die Pseudosymmetrie  $D_{2h}$  für

das Gerüst annehmen lassen: das Spektrum läßt sich als die Überlagerung der Spektren von 9,10-Dichlor- und 9,10-Dibromanthracen auffassen.

### Die Zuordnung der IR-Frequenzen der 9,10-Dihalogenanthracene

In Tab. 1 ist das Ergebnis des Zuordnungsversuchs zusammengestellt worden.

Ergänzend ist dazu noch zu bemerken:

Die Bande des Anthracens bei 1450 cm<sup>-1</sup> spaltet bei höherer Auflösung deutlich in 2 Komponenten

<sup>7</sup> K. WITT, Diplomarbeit, Freiburg i. Br. 1963, erscheint demnächst.

ten auf (vgl. Abb. 1 a). Nach dem Dichroismus<sup>7</sup> ist  $1456\text{ cm}^{-1}$  der Rasse  $B_{2u}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  der Rasse  $B_{3u}$  zuzuordnen. Im Bereich von  $700$  bis  $3100\text{ cm}^{-1}$  kann die Anthracenzuordnung ohne Schwierigkeiten bei den 9,10-Dihalogenanthracenen übernommen werden.

Für die  $\nu_{C-Br}$ - und  $\nu_{C-Cl}$ -Schwingungen stehen die Banden  $581/591\text{ cm}^{-1}$  oder  $677/699\text{ cm}^{-1}$  zur Diskussion. Wir haben die letzteren den C-Halogen-schwingungen zugeordnet, weil sie auch bei den Monoderivaten<sup>8</sup> mit mittlerer Intensität auftreten, während  $581/591\text{ cm}^{-1}$  dem Dichroismus nach  $B_{1u}$ -Schwingungen sind<sup>7</sup>. Die intensive Bande  $585\text{ cm}^{-1}$  des 9-Chlor-10-Bromanthracens dürfte einer Ringdeformationsschwingung des nun stark asymmetrisch gewordenen mittleren Ringes zuzuordnen sein. Sie ist in Tab. 1 nicht mit aufgeführt, da sie bei Pseudo- $D_{2h}$ -Symmetrie in die Rasse  $A_g$  gehören würde. Wie beim Anthracen selbst bedarf die Zuordnung der niederfrequenten Ringdeformationsschwingungen jedoch noch einer Überprüfung.

Die im RAMAN-Spektrum „verbotenen“ und IR-inaktiven Schwingungen der Rasse  $A_u$  können beim Vergleich der Lösungsspektren mit den Spektren polykristalliner Filme aufgefunden werden<sup>8</sup>, da die Moleküle als Bauverbände in Kristallen im allgemeinen eine niedrigere Lagesymmetrie besitzen als die freien Moleküle.

In der Reihe von Anthracen, 9,10-Dihalogen- zum 9,10-Dicyan-anthracen nehmen die Intensitäten der CH-Valenzschwingungen im Gebiet von  $3000$  bis  $3100\text{ cm}^{-1}$  in auffallender Weise ab. Beim 9,10-Dicyan-anthracen sind schließlich die Kombinations-schwingungen intensiver als die CH-Valenzschwingungen geworden (Abb. 1 e). Dies hängt mit dem zunehmenden Induktiveffekt der Substituenten zusammen und steht mit den Befunden an Benzolderivaten<sup>9</sup> im Einklang. Die Induktivparameter der HAMMETT-Konstanten für die hier vorliegenden Substituenten sind<sup>10</sup>:

$$\sigma_I(H) = 0, \quad \sigma_I(Cl) = +0,45, \quad \sigma_I(Br) = +0,47 \quad \text{und} \\ \sigma_I(CN) = +0,59.$$

<sup>8</sup> A. CHAFIK, Diplomarbeit, Freiburg i. Br. 1963.

<sup>9</sup> E. D. SCHMID u. J. BELLANATO, Z. Elektrochem. **65**, 362 [1961] und Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 39 [1963].

<sup>10</sup> R. W. TAFT u. M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1956, S. 595.

\* Das Gerät wurde uns freundlicherweise von der Fa. U n i c a m zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle danken.

## Experimentelles

Die Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer Modell SP 100 der Fa. U n i c a m Instr. Ltd.\* aufgenommen. Die Lösungsaufnahmen wurden bei  $1\text{ mm}$  Schichtdicke mit Konzentrationen von ca.  $5 \cdot 10^{-2}$ -molar in  $CS_2$ ,  $CCl_4$  oder  $C_2Cl_4$  ausgeführt. Die Bereitung eines kristallinen Filmes zwischen KBr-Platten für die Festkörperaufnahmen mußte in einem hierzu entwickelten Heizföhen<sup>8</sup> vorgenommen werden, da alle Substanzen Schmelzpunkte oberhalb  $200^\circ\text{C}$  besitzen und die Anthracenderivate in der Nähe des Schmelzpunktes leicht flüchtig sind. Zur Erzielung hoher Reinheit wurden die Halogenderivate sowohl durch Zonenschmelzen als auch durch „Sublimation im liegenden Rohr“<sup>8</sup> gereinigt, mit Ausnahme des 9,10-Dibrom- und 9,10-Dicyan-anthracens, die sich beim Zonenschmelzen zersetzen. Zur Reinheitsprüfung wurde die Dünnschichtchromatographie angewandt.

### 9,10-Dibrom-anthracen:

Darstellung nach „Organic Syntheses“<sup>11</sup>, jedoch andere Reinigungsmethode. Das Rohprodukt wurde viermal aus je  $60\text{ cm}^3$  Toluol umkristallisiert. Aus  $8\text{ g}$  ( $0,045$  Mole) Anthracen und  $14,4\text{ g}$  ( $0,09$  Mole) Brom wurden  $12\text{ g}$  9,10-Dibromanthracen erhalten. Fp.  $221^\circ\text{C}$ .

### 9,10-Dichlor-anthracen:

$17,8\text{ g}$  ( $0,1$  Mole) Anthracen und  $53,8\text{ g}$  ( $0,4$  Mole) wasserfreies Kupfer-II-chlorid<sup>12</sup> wurden in  $200\text{ cm}^3$  Tetrachlorkohlenstoff  $45\text{ Std.}$  auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt und die Mischung heiß filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde abdestilliert und das sich ausscheidende 9,10-Dichlor-anthracen dreimal aus je  $1\text{ l}$  Äthanol umkristallisiert. Ausbeute:  $20,5\text{ g}$ . Fp.  $209^\circ\text{C}$ .

### 9-Chlor-10-Brom-anthracen:

$8\text{ g}$  ( $0,045$  Mole) Anthracen wurden in  $40\text{ cm}^3$  Chloroform suspendiert, darauf  $8\text{ cm}^3$  ( $0,06$  Mole) Sulfurylchlorid langsam zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch  $2\text{ Stdn.}$  erwärmt und nach dem Erkalten abfiltriert. Der Rückstand wurde mit  $40\text{ cm}^3$  Äther gewaschen und anschließend aus Chloroform zweimal umkristallisiert. Ausbeute:  $7,2\text{ g}$  9-Chlor-10-Bromanthracen. Fp.  $206-207^\circ\text{C}$ .

### 9,10-Dicyan-anthracen:

wurde aus 9,10-Dibrom-anthracen und Kupfer-I-cyanid<sup>13</sup> hergestellt und aus Benzol umkristallisiert. Fp.  $328-330^\circ\text{C}$ .

<sup>11</sup> Organic Syntheses, Vol. III, p. 41. John Wiley & Sons, New York 1923.

<sup>12</sup> H. HECHT, Z. anorg. allg. Chem. **37**, 254 [1947].

<sup>13</sup> H. BEYER u. H. FRITSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 494 [1941].