

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. Naturforsch. **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  $P2_1/a=C_{2h}^5$ ) 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 Anthracen-d<sub>10</sub><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 Zuordnungsvorschlag 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. CRICKSHANK, 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. LEVAS 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.



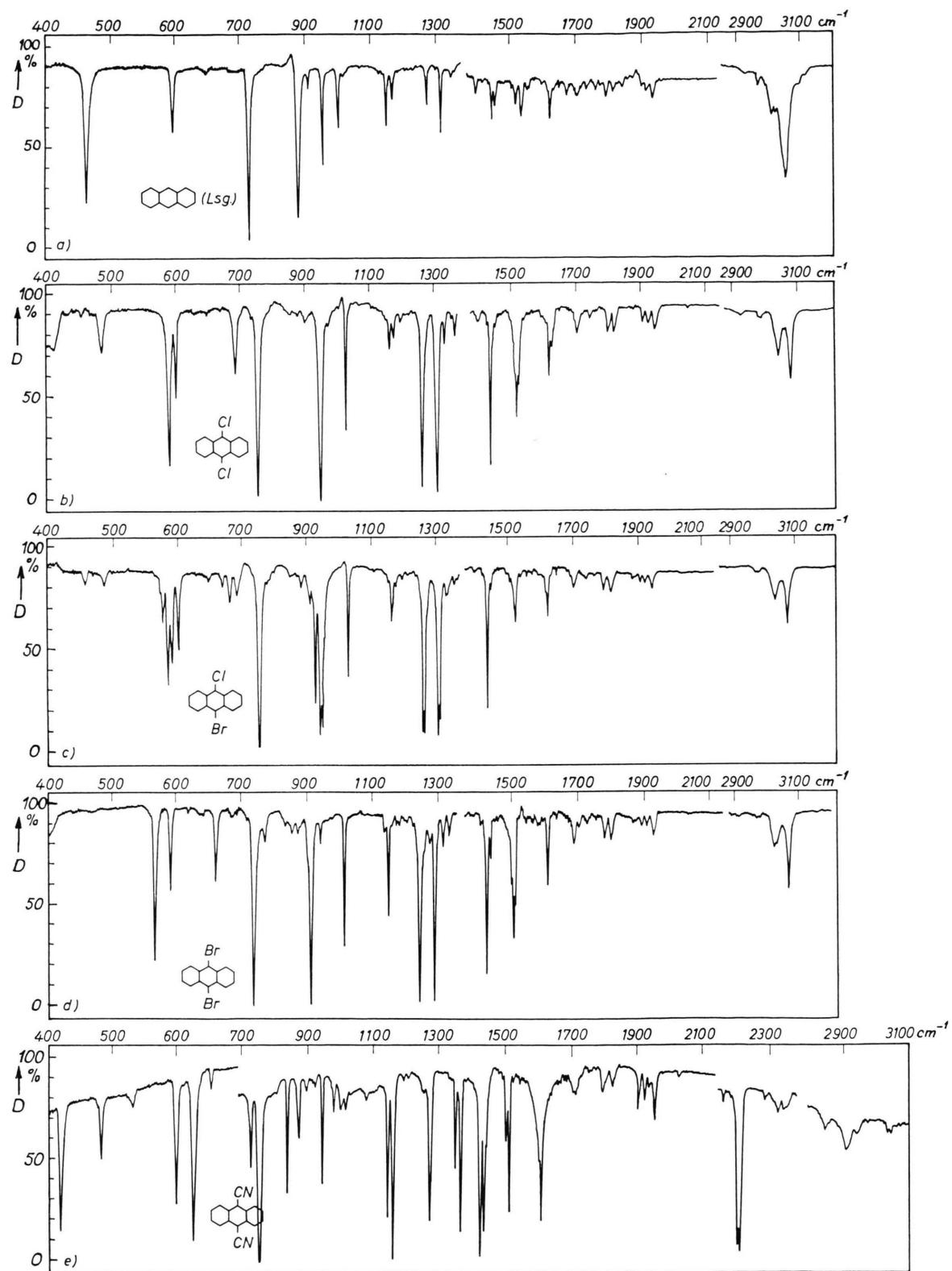


Abb. 1. IR-Spektren von a) Anthracen, Lösung; b) 9,10-Dichloranthracen, Lösung; c) 9-Chlor-10-bromanthracen, Lösung; d) 9,10-Dibromanthracen, Lösung; e) 9,10-Dicyananthracen, KJ-Preßling.

Schwingungs- rassse und -typ	Anthracen	9,10-Di- chlor- anthracen	9-Chlor- 10-Brom- anthracen	9,10-Di- brom- anthracen	Zeichenerklärung
B <sub>2u</sub>	3040	3044	3043	3039	
v	3020	3033	3031	3029	
$\nu_{\text{CX}}$	3008	699	698	677	{ wegen Pseudosymmetrie aufge- spalten
$\mu_y, v$			686	1622 <sup>d</sup>	
$\omega$	1628	1620 <sup>d</sup>	1625	1450	<sup>d</sup> Zuordnung durch Dichroismus gestützt
$\omega$	1456 *	1450	1450	1450	
$\omega$	1317	1314 <sup>d</sup>	1313	1305 <sup>d</sup>	
$\delta$	1274	1265 <sup>d</sup>	1264	1258 <sup>d</sup>	*
$\delta$			1261	1201 <sup>d</sup>	Zuordnung gegenüber <sup>1</sup> verbessert
$\Delta$	1148	1196 <sup>d</sup>	1203		
$\Delta$	906	948	947	929 <sup>d</sup>	
$\Delta$	650	658	652	?	?
$\Delta$	490	490	488	489	— Lage unbekannt — unterhalb 400 cm <sup>-1</sup> vermutet
B <sub>3u</sub>	3080 *	3082	3079	3079	
v	3048	3049	3047	3045	
$\omega$	1538	1526	1525	1524 <sup>d</sup>	
$\mu_x, v\omega$	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>	
$\delta_{\text{CX}}$	1125	—	—	—	
$\delta$	1000	1029 <sup>d</sup>	1028	1030 <sup>d</sup>	
$\Delta$	620	605	605	605 <sup>d</sup>	
$\Delta$	?	?	?	?	
$\Delta$	—	—	—	—	
A <sub>u</sub>	$\gamma$	980 <sup>xx</sup>	?	963 <sup>xx</sup>	xx nur im kristallinen Zustand beobachtet
	$\gamma$	860 <sup>xx</sup>	841 <sup>xx</sup>	845 <sup>xx</sup>	
ia, v	$\Gamma$	743 <sup>xx</sup>	746 <sup>xx</sup>	840 <sup>xx</sup>	
	$\Gamma$	—	—	839 <sup>xx</sup>	
	$\Gamma$	—	—	747 <sup>xx</sup>	
B <sub>1u</sub>	$\gamma_{\text{CX}}$	953	958	950	
$\mu_z, v$	$\gamma$	880	—	944	
	$\gamma$	726	758 <sup>d</sup>	—	
	$\Gamma$	600	591 <sup>d</sup>	755	
	$\Gamma$	468	390	595	
	$\Gamma$	234 <sup>++</sup>	—	581	
				581 <sup>d</sup>	++ nach <sup>5</sup>
				392	
				—	

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

sucht wird, die einzelnen Banden den Schwingungs-  
rassen zuzuordnen<sup>7</sup>.

Dagegen läßt sich wegen der Lagekonstanz der Absorptionsbanden die am Anthracen selbst gewon-  
nene Zuordnung auf die 9,10-Dihalogenderivate übertragen. Eine weitere Erleichterung ist hierbei,  
daß die Bandenaufspaltungen von nur wenigen Wel-  
lenzahlen im IR-Spektrum des 9-Chlor-10-Brom-  
anthracens (Abb. 1 c) die Pseudosymmetrie D<sub>2h</sub> für

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

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

In Tab. 1 ist das Ergebnis des Zuordnungsver-  
suchs zusammengestellt worden.

Ergänzend ist dazu noch zu bemerken:

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

<sup>7</sup> K. Witt, Diplomarbeit, Freiburg i. Br. 1963, erscheint dem-  
nächst.

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-Halogenschwingungen 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 Kombinationsschwingungen 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>:

$\sigma_I(H) = 0$ ,  $\sigma_I(Cl) = +0,45$ ,  $\sigma_I(Br) = +0,47$  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. Unicam zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle danken.

## Experimentelles

Die Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer Modell SP 100 der Fa. Unicam Instr. Ltd.\* aufgenommen. Die Lösungsaufnahmen wurden bei 1 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 Heizöfchen<sup>8</sup> vorgenommen werden, da alle Substanzen Schmelzpunkte oberhalb  $200^\circ C$  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 Dünnenschichtchromatographie 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 g (0,045 Mole) Anthracen und 14,4 g (0,09 Mole) Brom wurden 12 g 9,10-Dibromanthracen erhalten. Fp.  $221^\circ C$ .

### 9,10-Dichlor-anthracen:

17,8 g (0,1 Mole) Anthracen und 53,8 g (0,4 Mole) wasserfreies Kupfer-II-chlorid<sup>12</sup> wurden in  $200\text{ cm}^3$  Tetrachlorkohlenstoff 45 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 g. Fp.  $209^\circ C$ .

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

8 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 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 g 9-Chlor-10-Bromanthracen. Fp.  $206 - 207^\circ C$ .

### 9,10-Dicyan-anthracen:

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

<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].