Charakterisierung des Substitutionstyps der Tetracen-Derivative durch ihre Infrarot-Spektren

ARNLJOT NÆRLAND

Forsvarets Forskningsinstitut, Kjeller pr. Lilleström, Norwegen

Bei den einfachen Aromaten von Typ des Benzols bestehen Beziehungen zwischen Frequenz der γ -Schwingung ("out of plane wagging") und Zahl und Stellung der Substituenten, die die Ermittlung des Substitutionstyps von Benzolderivaten erlauben. Es wird in dieser Arbeit bestätigt, dass bei den Derivaten des Tetracens mit vier linear anellierten Benzolringen die gleichen Beziehungen gültig sind.

In den Infrarot-Spektren verschiedener substituierter Benzole treten im Bereich zwischen 11 und 15 μ sehr intensive Banden auf, die für den Substitutionstyp charakteristisch sind. Die intensivsten Banden dieses Gebietes sind Normalschwingungen zuzuordnen, bei welchen die am Benzolring stehenden Wasserstoffatome oder die Kohlenstoffatome senkrecht zur Ringebene schwingen¹. Bei diesen Deformationsschwingungen von Wasserstoffatomen schwingen alle oder fast alle in Phase². Deformationsschwingungen dieser Art nennt man im deutschen Schriftum » γ -Schwingungen».

Wenn in einem Molekül mehrere Benzolringe von verschiedenen Substitutionstypen durch eine Bindung verknüpft sind, treten im IR-Spektrum die charakteristischen γ -Schwingungsbanden unabhängig von einander auf³. Unübersichtlicher liegen die Verhältnisse bei Molekülen, in denen Benzolringe von verschiedenem Substitutionstyp anelliert sind. So treten nach eigenen Untersuchungen die γ -Schwingungen der Naphthalinderivate, wahrscheinlich wegen Zusammenkuppelung der zwei gleichen Benzolringe, nicht in demselben Bereich auf wie bei Benzol. Bei den höheren linear und angular anellierten kondensierten Aromaten scheinen dieselben Gesetzmässigkeiten wie beim Benzol zu gelten. Systematische Untersuchungen, welche dieses bestätigen, sind bei Anthracenen⁴, 1,2-Benzanthracenen,⁵ und 1,2-Cyclopentenophenanthren durchgeführt worden.⁶

Es wird in dieser Arbeit eine ähnliche Untersuchung für Tetracen-Derivate unternommen. Untersucht wurden Tetracen selbst, acht mono- und di-substituierte und neun tetrasubstituierte Verbindungen. Die Verbindungen wurden im festen Zustand (gepresst in Kaliumbromid) gemessen und, wenn löslich,

Abb. 1. γ -Schwingungsbanden für Tetracen, sowie mono- und disubstituierte Derivate.

auch in CS₂-Lösung. Die Spektren wurden mit dem Perkin Elmer Modell 21 Infrarot Spectrophotometer aufgenommen. Die γ -Schwingungsbanden für Tetracen, sowie mono- und disubstituierte Tetracene sind in Abb. 1 und für die tetrasubstituierten Tetracene in Abb. 2 angegeben.

Beim Tetracen selbst und Derivaten mit einem Substituenten in den entständigen Ringen liegt die Bande für den 1,2,4,5-Substitutionstyp bei 11,1 μ (Abb. 1, senkrecht schraffiert). Wird der mittelständige Ring substituiert, verschiebt sich die Bande nach rot bis 11,4 μ für Diphenyltetracen und 11,5 μ für Tetracenhydrochinon.

Abb. 2. γ -Schwingungsbanden für tetrasubstituierte Tetracen-Derivate.

Die Bande für die *ortho*-Disubstitution (1,2-Substitutionstyp) liegt in der Gegend zwischen 13,4 und 13,6 μ (Abb. 1, horizontal schraffiert). Sind die beiden mittelständigen Ringe substituiert, verschiebt sich, mit Ausnahme von Tetracentetrasulfid, die Bande nach blau (Abb. 2). So liegt bei Diphenylentetracen eine starke Bande bei 13,1 μ , die von dem *ortho*-Substitutionstyp herrührt. Bei den Verbindungen, in welchen die eine Phenylengruppe durch

Tabelle 1. Lage der γ -Schwingungen bei den Derivaten des Tetracens.

Substitutions- typ	Zahl der Verbind.	Bereich der γ -Schwingung	
		Wellenlänge μ	Wellenzahl cm^{-1}
1,2,3,4,5 Lsg. fest	3	11,35—11,50	881—870
		11,35—11,54	881—866
1,2,4,5 Lsg. fest	3	11,26—11,42	888—876
		11,06—11,53	904—867
1,2,4 Lsg. fest	3	—	—
1,2 Lsg. fest	13	12,56—12,62	796—792
	16	13,10—13,55 13,06—13,65	763—738 766—733

Chlor und Phenyl oder durch zwei Phenylgruppen ersetzt sind, kommt, ausser der Bande bei $13,1 \mu$, längerwellig eine andere Bande vor, die von dem Benzol-monosubstitutionstyp herrührt. Dazu kommt bei allen Phenylsubstituenten eine γ -CC Bande bei $14,4 \mu$. Bei den drei Dichlor-diphenyl-tetracenen, Rubren und Rubren-photooxyd ist die Wahl zwischen der Bande für die *ortho*-Disubstitution und die Monosubstitution schwieriger zu machen. Beim Vergleich mit Phenylentetracen wird die kurzwelligere Bande dem *ortho*-Disubstitutionstyp zugeordnet.

Die Bande des Pentasubstituierten 5,11-Dichlortetracens liegt bei $11,5 \mu$ (in Abb. 1, schwarz ausgezogen). Bei dem Methyltetracen und dem Phenyltetracen kommt dazu kurzwelliger eine Bande, die von dem 1,2,4,5-Tetrasubstitutionstyp herrühren muss.

Bei den Verbindungen von 1,2,4-Trisubstitutionstyp liegt die Bande ziemlich konstant bei $12,6 \mu$ (in Abb. 1, punktiert).

Wenn man die Spektren in festen Zustand und in CS_2 -Lösung vergleicht, sieht man, dass die Banden in festem Zustand im allgemeinen stärker aufgespalten sind.

Die Bereiche der γ -Schwingungen in Lösung und im festen Zustand sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Bereiche der γ -Schwingungen der Tetracen-Derivate stimmen mit denen der anderen kondensierten Aromaten gut überein ⁴.

Die Spektren von Tetracen-5,12-chinon und Tetracen-5,11-chinon wurden ebenfalls aufgenommen. Die bei den Kohlenwasserstoffen gefundene Zuordnung der γ -Schwingungsbanden konnten aber für diese Verbindungen nicht bestätigt werden.¹

Zum Dank verpflichtet bin ich den Herren Prof. Cook, Glasgow, Dr. E. A. Coulson, Teddington, Prof. Charles Dufraisse, Paris, und Prof. Louis F. Fieser, Cambridge (Mass.) für die Überlassung von Proben. Die übrigen untersuchten Verbindungen wurden im

hiesigen Laboratorium dargestellt. Die Substanzen wurden, sofern sie nicht analysenrein vorlagen, vor Aufnahme des Spektrums durch Chromatographie an Aluminiumoxyd oder durch Umkristallisation gereinigt.

LITERATUR

1. Pitzer, K. S. und Scott, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 803.
2. Cole, A. R. H. und Thompson, H. W. *Trans. Faraday Soc.* **46** (1950) 103.
3. Cannon, C. G. und Sutherland, G. B. B. M. *Spectrochim. Acta* **4** (1951) 373.
4. Dannenberg, H. und Nærland, A. *Z. Naturforschung* **12b** (1957) 1.
5. Orr, S. F. D. und Thompson, H. W. *J. Chem. Soc.* **1950** 218.
6. Dannenberg, H., Schiedt, U. und Steidle, W. *Z. Naturforschung* **8b** (1953) 269.

Eingegangen am 27. August 1957.