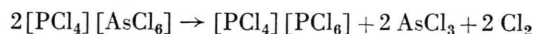


Abb. 2. ^{31}P -Resonanzspektrum von $\text{AsCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$, das in einer Raman-Apparatur stark belichtet worden war. PCl_3 als Bezugssubstanz. 26 MHz.

$[\text{PCl}_6]^-$ -Anions bei +300 ppm zu beobachten ist. Wir führen dies darauf zurück, daß bei der Belichtung in der Raman-Apparatur eine Reaktion entsprechend

der Gleichung



erfolgt, bei der $[\text{PCl}_6]^-$ -Anionen gebildet werden.

Die Struktur des reinen, unzersetzten $\text{AsCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$ ist daher ionogen als $[\text{PCl}_4][\text{AsCl}_6]$ zu formulieren. Für die Annahme der $[\text{AsCl}_6]$ -Oktaeder haben wir allerdings noch keine direkten Beweise. Wir halten jedoch die Existenz derartiger Anionen für durchaus möglich, da kürzlich SCHMULBACH⁸ über die Darstellung eines $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{AsCl}_6]$ berichtete. Eigene Versuche bestätigten, daß man diese Verbindung bei Zimmertemperatur aus Acetonitril ohne Zersetzung umkristallisieren kann, was gegen die Annahme eines Cl_2 -Additionsproduktes spricht.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. THILO haben wir für die Förderung der Arbeit herzlich zu danken.

⁸ C. D. SCHMULBACH, J. inorg. Chem. **4**, 1237 [1965].

The Formation of the Monopositive Ion of Naphthalene and the Dipositive Ion of Anthracene

K. K. BRANDES

Department of Chemistry, Newberry College, Newberry, S.C.

and R. J. GERDES

Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332

(Z. Naturforschg. **22 b**, 984—986 [1967]; eingegangen am 8. Mai 1967)

The yellow color of the solution of anthracene in concentrated sulfuric acid has been ascribed to the monopositive ion of anthracene, mainly on grounds of the evaluation of e.s.r. spectra¹⁻⁴ and u.v. spectra⁵. CARRINGTON et al.⁴ could also demonstrate the existence of positive ions of perylene in a solution of concentrated sulfuric acid. HOWARTH and FRANKEL⁶ obtained a singly charged ion dimer of naphthalene formed by oxidation with antimony pentachloride in a solution of methylene chloride. These authors reported also on the existence of positive ion dimers of 2,3,6,7-tetramethylnaphthalene and of anthracene.

We wish to report that anthracene dissolved in concentrated sulfuric acid yields a green solution if ammonium peroxodisulfate is added. Naphthalene, with a higher oxidation potential than anthracene, is not oxidized by sulfuric acid. However, a green solution of naphthalene in concentrated sulfuric acid is obtained by adding the same oxidizing agent at a ratio of 3 mo-

les per mole hydrocarbon. Both solutions are not stable and turn brownish-black after one to two hours. The existence of a char during the first two to three hours after preparation of the solution is doubtful because the hydrocarbons could be recovered by electrochemical reduction and identified through their u.v. spectra. During this procedure the solutions became completely decolorized. Also, esterification with concentrated acetic acid yielded a decolorized solution even three hours after the preparation was made. This is reasonable evidence to assume that during the first few hours no colloidal carbon is present. Probably intermediate compounds are formed.

The electronic spectra of the freshly prepared solutions are shown in Figs. 1 and 2. The spectrum of naphthalene in the solution of concentrated sulfuric acid and ammonium peroxodisulfate shows four wide absorption bands at 14.7, 30.5, 34.1, and $43.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. The spectrum of anthracene in the same solution has three absorption bands at 13.8, 28.1, and $39.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. The absorption bands can be interpreted in a rather simple way by means of the free electron model. Based on this model PERKAMPUS^{7,8} has already calculated the eigenfunctions and energy levels of the π -electrons of naphthalene and anthracene. Classification of the eigenfunctions and energy levels of the π -electrons of naphthalene and anthracene in four symmetry groups is shown in the energy diagrams in Fig. 3. In a monopositive ion only one π -electron possesses the energy of the highest occupied level of the hydrocar-

¹ Y. YOKOZAWA and I. MIYASHITA, J. chem. Physics **25**, 796 [1956].

² S. I. WEISSMAN, E. DE BOER, and F. F. CONRADI, J. chem. Physics **26**, 963 [1957].

³ E. DE BOER and S. I. WEISSMAN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4549 [1958].

⁴ A. CARRINGTON, F. DRAVNIKS, and M. C. R. SYMONS, J. chem. Soc. [London] **1959**, 947.

⁵ W. P. WEIJLAND, Thesis, Free University of Amsterdam 1958.

⁶ O. W. HOWARTH and G. K. FRANKEL, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4514 [1966].

⁷ H. H. PERKAMPUS, Z. Naturforschg. **7 a**, 594 [1952].

⁸ H. H. PERKAMPUS, Z. physik. Chem. **2**, 160 [1954].

could demonstrate that the spectra of the mono- and dipositive ions are identical with those of the corresponding negative ions. The results in column 5 were obtained by HOLJTINK and co-workers^{9, 10} who used a simple LCAO-MO treatment for the interpretation of the electronic spectra of the negative ions. Here, as in the scope of the ASMO treatment by PARISER and PARR¹¹, the results of the calculations are the same for positive and negative ions of the same valency¹².

⁹ P. BALK, S. DE BRUIJN, and G. J. HOLJTINK, *Molecular Physics* **1**, 151 [1958].

¹⁰ P. BALK, S. DE BRUIJN, and G. J. HOLJTINK, *Recueil Trav. chim. Pays Bas* **76**, 907 [1957].

The satisfactory agreement between calculated and observed positions of the u.v. absorption bands is good evidence for the existence of the monopositive ion of naphthalene and the dipositive ion of anthracene.

The authors wish to thank Professor Emeritus Dr., Dr. h. c. R. SUHRMANN of the Technische Hochschule Hannover, Germany, for his helpful discussions and suggestions during part of this work.

¹¹ R. PARISER and R. PARR, *J. chem. Physics* **21**, 466 [1953]; **21**, 767 [1953].

¹² G. J. HOLJTINK, *Molecular Physics* **2**, 85 [1959].

Die Dimerisierung von Pyrenen im Grundzustand

JÜRGEN ROCHLITZ¹

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

(Z. Naturforschg. **22 b**, 986–988 [1967]; eingegangen am 24. Mai 1967)

Seit den Arbeiten von SCHEIBE² ist das Phänomen der Assoziation von Aromaten bekannt. Er beobachtete an einigen Cyaninfarbstoffen eine beträchtliche Veränderung des Absorptionsspektrums mit zunehmender Konzentration. Dies konnte in einigen Fällen auf eine Dimerisierung bzw. Oligomerisierung zurückgeführt werden. Erstaunlich ist, daß diese Eigenschaft bis heute nur an diesen Farbstoffkationen für den Grundzustand beobachtet werden konnte. Die Dispersionskräfte dieser aromatischen Systeme sind also in der Lage, sogar die Abstoßungskräfte der positiven Ladungen zu überwinden. Da man bei einfachen Aromaten keine Veränderung des Absorptionsspektrums mit der Konzentration feststellen konnte, wurde eine Assoziation der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Zimmertemperatur ausgeschlossen.

Insbesondere haben FÖRSTER und Mitarb.^{3, 4} seit seiner Entdeckung der Assoziation von Pyren im angeregten Zustand vergebliche Versuche unternommen, etwaige Dimere des Pyrens im Grundzustand festzustellen.

Im Verlaufe der Arbeiten über die oligomerisierende Oxydation von carcinogenen Kohlenwasserstoffen⁵ tauchte die Frage nach einer Assoziation der Kohlenwasserstoffe im Grundzustand auf. Auch ließen die starken Adsorptionskräfte der höher annellierten Kohlenwasserstoffe bezüglich der Sephadexhöhlräume ebenso starke Assoziationskräfte der Moleküle untereinander vermuten⁶.

Sowohl an Lösungen von Pyren als auch an solchen von 3-Methylpyren konnten durch osmotrische Konzentrationsmessungen geringe Abweichungen von der Eichgerade des Dampfdruckosmometers (Hewlett & Packard) beobachtet werden (Abb. 1 a, 1 b). Als Eichsubstanz wurde das sicherlich nicht assoziierende Benzil gewählt. Aus diesen Abweichungen konnte die

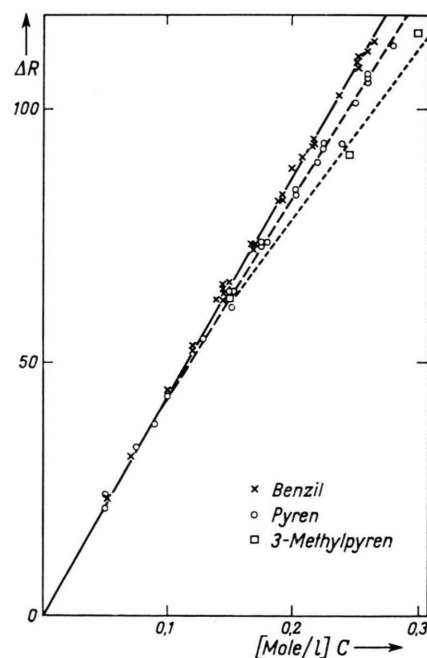


Abb. 1 a. Abhängigkeit der Spannungsdifferenz an den Thermistoren eines Osmometers von der Konzentration der CHCl_3 -Lösungen.

¹ Jetzige Adresse: Kalle AG, Wiesbaden-Biebrich.

² G. SCHEIBE et al., *Angew. Chem.* **50**, 212 [1937]; **52**, 631 [1939]; *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **47**, 73 [1941]; **52**, 283 [1948].

³ TH. FÖRSTER u. K. KASPER, *Z. physik. Chem.* **1**, 275 [1954]; *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **59**, 976 [1955].

⁴ K. KASPER, *Z. physik. Chem.* **12**, 52 [1951].

⁵ M. WILK, W. BEZ u. J. ROCHLITZ, *Tetrahedron* [London] **22**, 2599 [1966]; J. ROCHLITZ, *Tetrahedron* [London] **23**, 3043 [1967].

⁶ M. WILK, H. BENDE u. J. ROCHLITZ, *J. Chromatogr.* **24**, 414 [1966]; M. WILK u. J. ROCHLITZ, *Z. Naturforschg.* **21 b**, 975 [1966].