

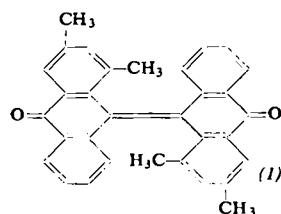
Zur Thermochromie und Photochromie der Dehydrodianthrone

Von Prof. Dr. G. Kortüm und Dr. G. M. Bayer

Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen

Die thermochromen und photochromen Äthylene haben sich für die Deutung phototroper Vorgänge als besonders wertvoll erwiesen.

Es wurde nämlich spektroskopisch festgestellt, daß nach der Bestrahlung des photochemisch beständigen 1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthrone (I) [1] bei tiefen Temperaturen neben der bei Zimmertemperatur stabilen Form A des Moleküls noch *zwei* weitere Formen B und C vorliegen.



Der Unterschied der Spektren ist folgender:

Form A hat das erste Absorptionsmaximum bei 26000 cm^{-1} ($\log \epsilon = 4,18$; A-Bande),

Form B bei 15000 cm^{-1} ($\log \epsilon \leq 4,3$; B-Bande). Das UV-Spektrum ist gegenüber dem der A-Form nur unwesentlich verschieden.

Form C besitzt zwei kleinere Maxima bei 21000 und 22500 cm^{-1} (C-Banden) und das weitere UV-Spektrum ist gegenüber dem der A-Form völlig verändert, u. a. entsteht eine weitere C-Bande bei 31000 cm^{-1} .

Da es nicht gelingt, die reine B- oder C-Form zu erzeugen, können die Extinktionskoeffizienten nur angenähert angegeben werden.

Wenn ein Schwefelsäureaddukt von (I) [2] bei -90°C in 10-proz. wässrigeren Alkohol hydrolysiert wird, entsteht neben der A-Form ausschließlich die B-Form, wodurch die obige Zuordnung der Banden möglich wurde. Die Höhe der B-Bande ist hierbei etwa um den Faktor 25 größer als bei der Thermochromie [1] des unsubstituierten Dehydrodianthrone.

Die Molekelformen B und C werden oberhalb gewisser Temperaturbereiche, die je nach der Art des verwendeten Lösungsmittels zwischen -80°C und -50°C liegen, wieder in die A-Form zurückverwandelt. Hierbei ist die Geschwindigkeitskonstante $k_B \rightarrow A$ um den Faktor 2 bis 5 größer als $k_C \rightarrow A$.

Nach der Bestrahlung bei tiefen Temperaturen hängt das Mengenverhältnis der drei Formen zueinander von den äußeren Bedingungen ab: So werden z. B. bei der Verwendung von Pyridin oder Essigester als Lösungsmittel die C-Banden viel höher als die B-Bande. Hingegen wird in Triacetin, das schon um -50°C glasig erstarrt, die B-Bande sehr hoch und die C-Banden sind nur noch als Verbreiterung der verbliebenen A-Bande zu erkennen; ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn i-Pentan als Lösungsmittel verwendet wird.

Es ist durchaus möglich, daß sich auch bei der Thermochromie des Dehydrodianthrone zwei fargebende Komponenten bilden. Dadurch könnten die Widersprüche [1,3,4] hinsichtlich des Paramagnetismus der „thermochromen“ und der „photochromen“ Form der Verbindung geklärt werden. Hierüber und über eine mögliche Isolierung der Formen sind weitere Untersuchungen im Gange. (Erscheint ausführlich in der Zeitschrift für Elektrochemie).

Eingegangen am 5. November 1962 [Z 385]

[1] G. Kortüm, Angew. Chem. 70, 14 (1958), dort weitere Literaturangaben.

[2] G. Kortüm, W. Theilacker, H. Ellhausen u. H. Zeininger, Chem. Ber. 86, 294 (1953).

[3] W. G. Nielsen u. G. K. Fraenkel, J. Chem. Physics 21, 1619 (1953).

[4] E. Wassermann, J. Amer. chem. Soc. 81, 5006 (1959).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Internationales Symposium über Molekülstruktur und Spektroskopie

Vom 10. bis 15. September 1962 in Tokio (Japan)

An diesem Symposium der IUPAC, der Kommission für Molekülstruktur und Spektroskopie und des Japanischen Wissenschaftsrates nahmen ca. 1000 Wissenschaftler aus ungefähr 30 Staaten teil. Es wurden 4 Plenarvorträge, 26 Einführungsvorträge und ca. 240 Kurvvorträge – die letzteren in 4 Parallelsitzungen – über Elektronen-, Schwingungs-, Rotations-, Schwingungsrotations-, Elektronenspinresonanz-, magnetische Kernresonanz- und Quadrupolkernresonanzspektren anorganischer und organischer stabiler und instabiler (radikalischer) Moleküle und Referate über theoretische Arbeiten sowie die apparative Technik und ihre Anwendungen gehalten.

Elektronenspektren

G. Herzberg, Ottawa, schilderte zusammenfassend Arbeiten zur Bestimmung der elektronischen und geometrischen Struktur freier Radikale. Die H-freien Radikale C_3 , NCO , NCS , BO_2 , CO_2^+ , N_2O^+ , CS_2^+ und N_3 sind linear gebaut und ihr Grundzustand ist 2π . Von den bisher gefundenen 3- und 4-atomigen Molekülen mit einem H-Atom, ist das HCO -Radikal im Grundzustand gewinkelt, der Anregungszustand ist linear.

HNO mit einer Dissoziationsenergie von 48,6 Kcal/Mol ist in beiden Zuständen gewinkelt. Die Photolyse von CH_3N_2 ergibt ein $H-N-C-N$ -Radikal, bei dem das H-Atom gewinkelt zur geradlinigen $N-C-N$ -Anordnung liegt. Der CN-Abstand ist $1,235\text{ \AA}$, der $H-C-N$ -Winkel 125° . Bei der Photolyse von SiH_3Cl und SiH_3Br entstehen die Radikale $HSiCl$ und $HSiBr$. NH_2 ist im Grundzustand wie H_2O gebaut, aber im Anregungszustand linear. Das CH_3 -Radikal ist nahezu planar mit einem CH-Abstand von $1,079\text{ \AA}$. Einen CH-Winkel von 103° besitzt das CH_2 ; es hat einen planaren Anregungszustand. Der CH-Abstand ist in der linearen Form $1,03$, in der gewinkelten $1,12\text{ \AA}$. Die Spektren der wichtigen C_2H^- , HO_2^- , BH_2^- und BH_3^- -Radikale sind noch nicht bekannt.

Einen Überblick zu den Elektronenspektren der Elektronenübertragungswirkung (charge transfer, CT) zwischen Elektronendonator D und Acceptor A gab Nagakura. Es ist zu unterscheiden zwischen inter- und intramolekularen CT-Banden. Bei der CH_3COOH -Molekel ist der CO-Acceptor mit dem OH-Donator direkt verbunden. Die Bande bei 160 nm hat CT- und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Charakter zu gleichen Anteilen. Beim Übergang zum Acetamid und Thioharnstoff verschiebt