

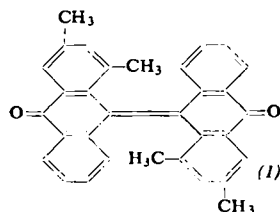
## Zur Thermochromie und Photochromie der Dehydrodianthrone

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 (1) [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  $26000\text{ cm}^{-1}$  ( $\log \epsilon = 4,18$ ; A-Bande),

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

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

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

Wenn ein Schwefelsäureaddukt von (1) [2] bei  $-90^\circ\text{C}$  in 10-proz. wässrigen 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  $-80^\circ\text{C}$  und  $-50^\circ\text{C}$  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  $-50^\circ\text{C}$  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 farbgebende 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. Elliehausen 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 Kurzvorträge – die letzteren in 4 Parallelsitzungen – über Elektronen-, Schwingungs-, Rotations-, Schwingungsrotations-, Elektronenspinresonanz-, magnetische Kernresonanz- und Quadrupolkernresonanzspektren anorganischer und organischer stabiler und instabiler (radikalischer) Molekeln 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  $\text{C}_3$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$ ,  $\text{BO}_2$ ,  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{N}_2\text{O}^+$ ,  $\text{CS}_2^+$  und  $\text{N}_3$  sind linear gebaut und ihr Grundzustand ist  $2\pi$ . Von den bisher gefundenen 3- und 4-atomigen Molekeln mit einem H-Atom, ist das  $\text{HCO}$ -Radikal im Grundzustand gewinkelt, der Anregungszustand ist linear.

$\text{HNO}$  mit einer Dissoziationsenergie von  $48,6\text{ Kcal/Mol}$  ist in beiden Zuständen gewinkelt. Die Photolyse von  $\text{CH}_3\text{N}_2$  ergibt ein  $\text{H-N-C-N}$ -Radikal, bei dem das H-Atom gewinkelt zur geradlinigen  $\text{N-C-N}$ -Anordnung liegt. Der  $\text{CN}$ -Abstand ist  $1,235\text{ \AA}$ , der  $\text{H-C-N}$ -Winkel  $125^\circ$ . Bei der Photolyse von  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  und  $\text{SiH}_3\text{Br}$  entstehen die Radikale  $\text{HSiCl}$  und  $\text{HSiBr}$ .  $\text{NH}_2$  ist im Grundzustand wie  $\text{H}_2\text{O}$  gebaut, aber im Anregungszustand linear. Das  $\text{CH}_3$ -Radikal ist nahezu planar mit einem  $\text{CH}$ -Abstand von  $1,079\text{ \AA}$ . Einen  $\text{CH}$ -Winkel von  $103^\circ$  besitzt das  $\text{CH}_2$ ; es hat einen planaren Anregungszustand. Der  $\text{CH}$ -Abstand ist in der linearen Form  $1,03$ , in der gewinkelten  $1,12\text{ \AA}$ . Die Spektren der wichtigen  $\text{C}_2\text{H}$ -,  $\text{HO}_2$ -,  $\text{BH}_2$ - und  $\text{BH}_3$ -Radikale sind noch nicht bekannt.

Einen Überblick zu den Elektronenspektren der Elektronenübertragungswechselwirkung (charge transfer, CT) zwischen Elektronendonator D und Acceptor A gab Nagakura. Es ist zu unterscheiden zwischen inter- und intramolekularen CT-Banden. Bei der  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Molekel ist der CO-Acceptor mit dem OH-Donator direkt verbunden. Die Bande bei  $160\text{ nm}$  hat CT- und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Charakter zu gleichen Anteilen. Beim Übergang zum Acetamid und Thioharnstoff verschiebt