

360. Dan Rădulescu: Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptions-Resonatoren der organischen Chromophore, XIII. Mitteil.: Zur Bestimmung der Struktur der halochromen Komplex-Verbindungen der Polyen-Kohlenwasserstoffe, der Chinone und Polyen-Ketone.

(Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Bekanntlich geben alle Polyene mit geschlossener oder offener Kette (Crocetin, Bixin, Carotinoide aller Art, Diphenyl-polyene, Naphthacen,

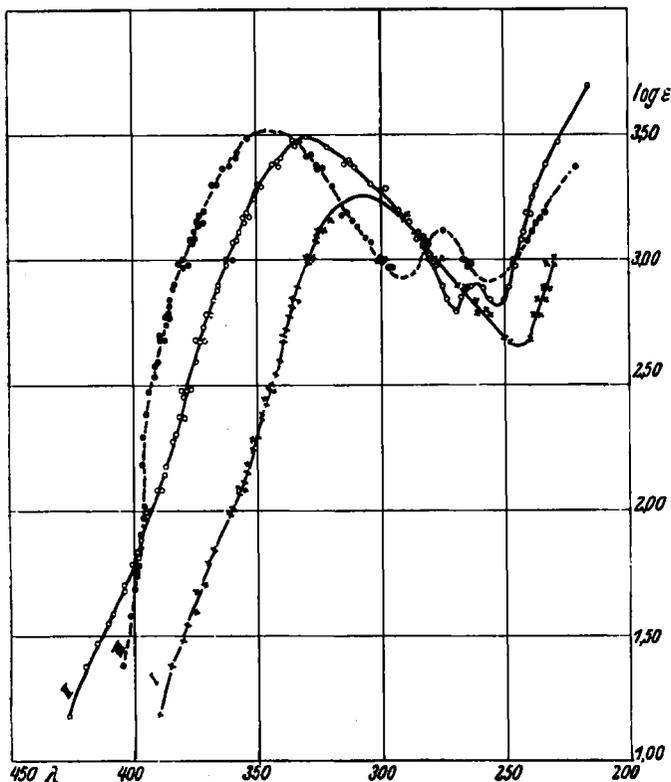


Fig. 1. Extinktions-Kurven: von Benzal-acetophenon (I) $-\text{+}\text{+}\text{+}$
 von Dibenzal-aceton (II) $-\text{o}\text{-o}\text{-o}$
 „ Cinnamal-acetophenon III $\text{--}\bullet\text{--}\bullet\text{--}$

Mit der Vergrößerung der Anzahl der Elementar-Komponenten in dem Gemeinschafts-Resonator geht die Frequenz immer mehr herunter.

Perylen, Pyren, Anthracen usw.) mit starker oder mindestens mit schwach rauchender Schwefelsäure schöne rote, violette, blaue bis sattgrüne Färbungen, die im allgemeinen durch gut ausgebildete schmale Banden zwischen 5000 und 8000 Å verursacht werden. Färbungen mit gleichem spektralem Charakter treten auch mit SbCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , AlCl_3 usw. auf. Nur sind sie im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur zu vergänglich, um entweder isoliert werden zu können, oder um noch in allen Fällen eine genaue spektrophotometrische Messung zu erlauben.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich für Naphthacen den Beweis erbracht, daß die Färbung einem Komplex mit wasserfreier Schwefelsäure entspricht, der durch Wasser oder Alkohol wieder in die Komponenten gespalten wird. Dies läßt sich, wie in einer späteren ausführlichen Arbeit gezeigt wird, auch für andere Polyene beweisen.

Die Struktur dieser Komplexe und der Mechanismus dieser Färbungen läßt sich aber schon jetzt erklären: Betrachten wir nämlich die diese Färbungen verursachenden Komplexbildner, so sehen wir auf den ersten Blick, daß wir es hier ausschließlich mit Stoffen mit positiv-polarem Zentral-

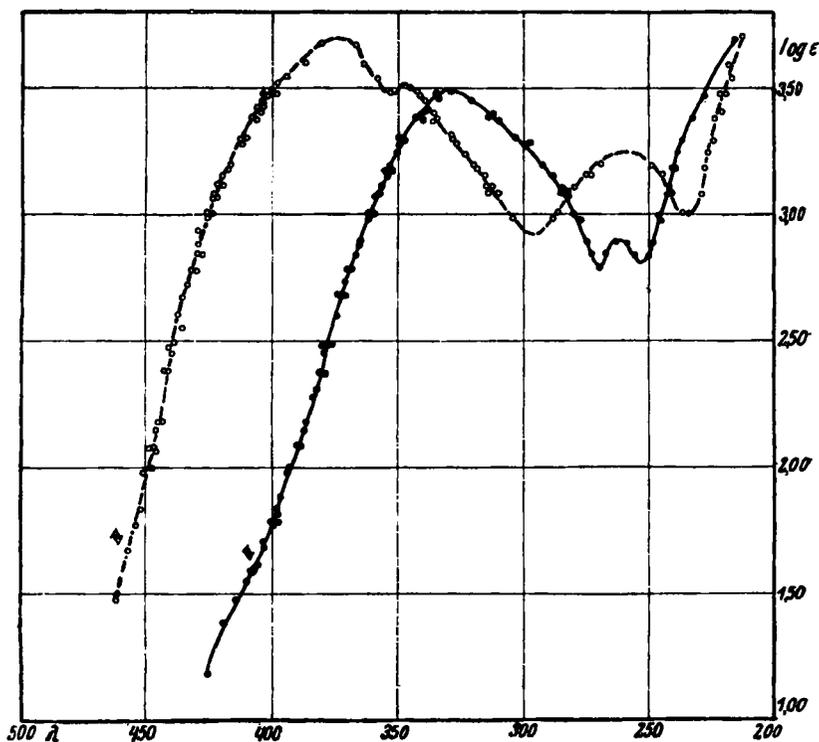


Fig. 2. Dibenzal-aceton (II) —●—●— Dicinamal-aceton (IV) —○—○—

atom zu tun haben, die das Bestreben zeigen, die innere Sphäre mit negativ polaren Paarlungen (NR_3 , OR_3 usw.) zu besetzen. Es folgt unmittelbar daraus, daß sich auch die Polyen-Kohlenwasserstoffe mit ihrem negativ-polaren Bestandteil in der inneren Sphäre am positiven Zentralatom anlagern müssen.

Nun existiert in einer einfachen Polyen-Kette nur ein einziger negativ-polarer Bestandteil: das ist der elementare Resonator (:), also die Elek-

¹⁾ Dan Rădulescu, Ztschr. physikal. Chem. (B) 5, 301—304 [1927].

tronen der konjugierten Doppelbindungen. Ein derartiger Komplex mit SnCl_4 z. B. kann dann nur dem allgemeinen Schema I entsprechen. Daß

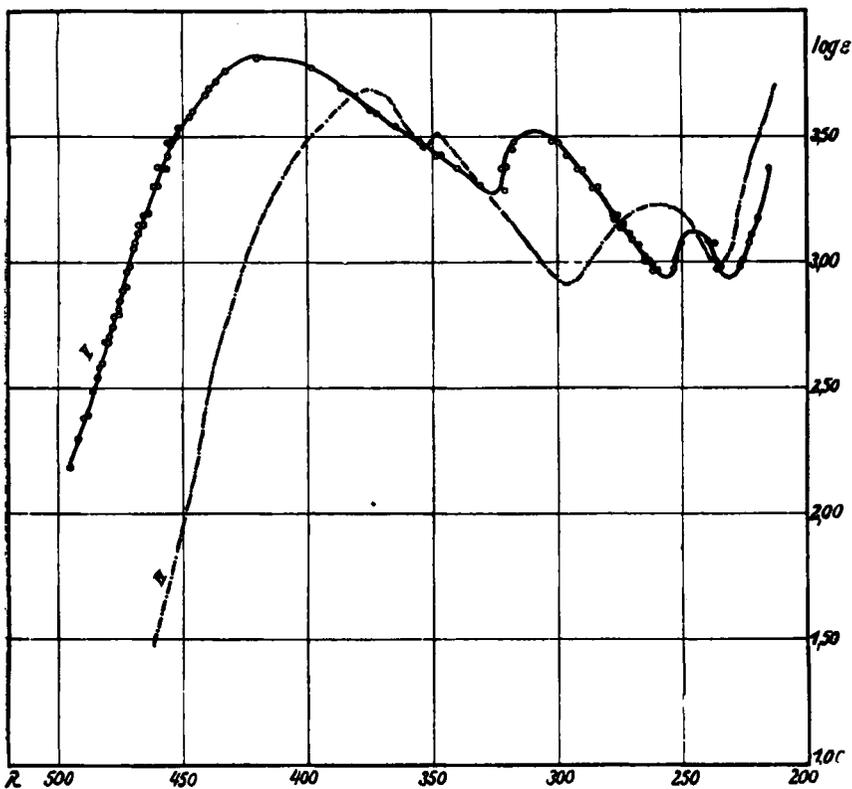
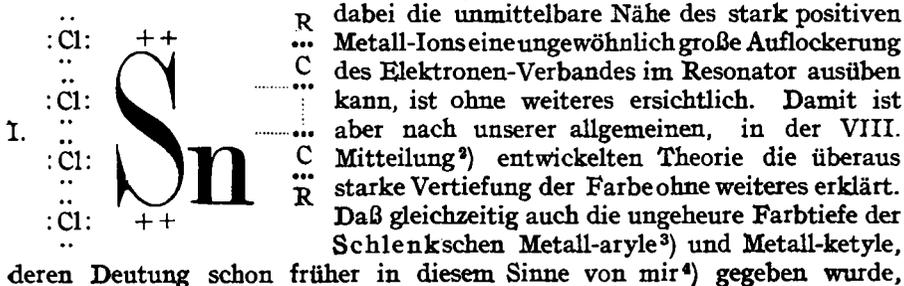


Fig. 3. Dicinamal-aceton (IV) — Bis-[5-phenyl-pentadienal]-acetou (V) —○—○—○—

zwanglos in ihrer Größe und in ihren Eigenschaften ihre Erklärung findet, bedarf kaum mehr einer eingehenden Diskussion.

Nur über eine, für die Halochromie vieler „Onium“-Verbindungen besonders wichtige Beobachtung soll noch einiges gesagt werden. Entsprechend

³⁾ S. 2223.

³⁾ Schlenk u. Bergmann, A. 463 [1928].

⁴⁾ Dan Rădulescu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj 4, 312—319 [1928].

II. $\text{H} \left[\left(\overset{+}{\underset{+}{\text{O}}} \right)_4 \overset{+}{\underset{+}{\text{Cl}}} \right]$ der Oktett-Theorie hat die Perchlorsäure die Formel II, wobei sich das Chloratom als äußerst stark polar-positiv erweisen muß. Es wird sich also wie Sn in SnCl_4 verhalten und mit den Polyen-Kohlenwasserstoffen farbige Komplexe mit demselben spektralen Charakter wie SnCl_4 geben. Dies trifft in der Tat genau zu, was, soviel ich weiß, bis jetzt nicht bekannt war.

Selbst die wäßrige konz. Perchlorsäure des Handels gibt mit den Polyen-Kohlenwasserstoffen, sei es direkt, sei es mit ihren Lösungen, die bekannten

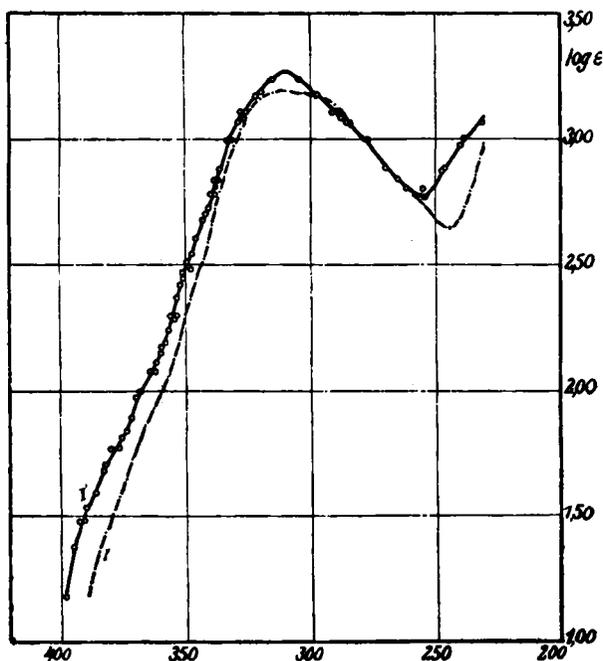


Fig. 4 Extinktions-Kurve von Benzal-acetophenon in absol. Alkohol (I) — — — —
Extinktions-Kurve von Benzal-acetophenon in stark konzentrierter absol.-alkohol.
Salzsäure (I') -o-o-o-o-
Der halochrome Effekt ist unbedeutend.

charakteristischen Färbungen. Die Perchlorsäure lagert sich also besonders leicht an den Elektronen des Gemeinschafts-Resonators an. Daß in den bekannten „Onium“-Perchloraten mit ausgesprochener Halochromie diese Eigenschaft eine Rolle spielt, liegt auf der Hand. Die bezügliche Sichtung und Klärung des riesigen, in der Literatur vorliegenden Tatsachen-Materials wird zwar dadurch eine allerdings heikle, aber notwendige und lohnende Aufgabe sein. Schon in der folgenden Arbeit wird über einen ersten einleitenden Schritt in dieser Richtung berichtet.

Zum Schluß seien noch die Polyen-Nitrokomplexe erwähnt. Bekanntlich geben manche aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Polynitroverbindungen farbige Komplexe. Obige, sowie meine und Alexas Feststellungen

über die Struktur und Polarität des Säckstoffs in den halochromen Nitroderivaten⁵⁾ lassen keine andere Deutung für die Struktur dieser Komplexe zu als die folgende: Die Kohlenwasserstoffe lagern sich an der NO_2 -Gruppe in derselben Weise wie an den anderen Komplexbildnern, nämlich mit ihren Resonator-Elektronen an.

Beschreibung der Versuche.

Die Färbungen, die mit den verschiedenen Komplexbildnern erhalten werden, sind im allgemeinen sehr vergänglich. Nur in einigen Fällen lassen

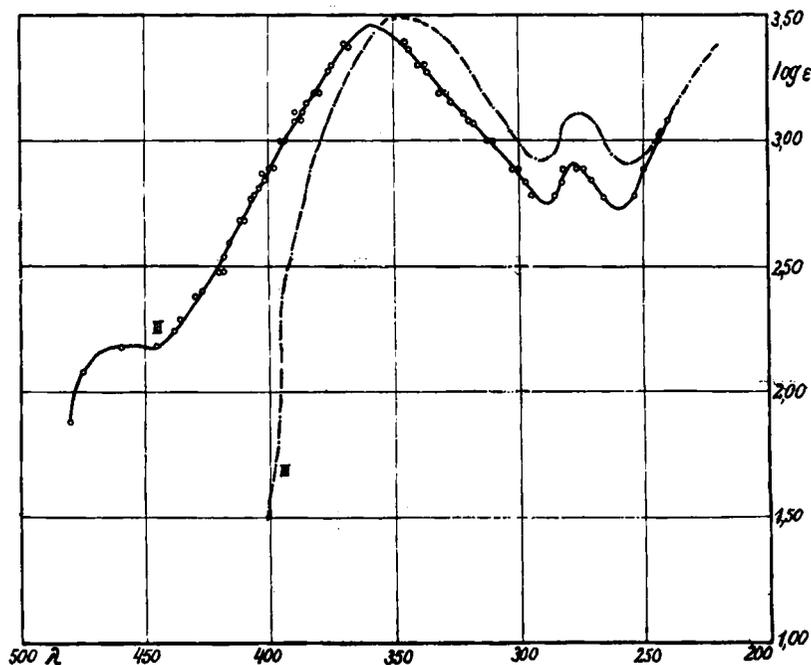


Fig. 5. Cinnamal-acetophenon in absol. Alkohol (II).

Cinnamal-acetophenon in stark konz. absol.-alkohol. Salzsäure (II').

Halochromer Effekt etwas bedeutender. Eine zweite Bande erscheint im sichtbaren Gebiet.

sie eine quantitative Ausmessung der Extinktions-Koeffizienten zu. Um gute Übereinstimmung zu erreichen, muß man bei sehr niedriger Temperatur arbeiten, was mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Da vorerst allgemeine, ganz einwandfreie Werte noch nicht erhalten werden konnten, gebe ich hier nur die Lage der Absorptions-Maxima für einige dieser Färbungen. In einer späteren Arbeit werden die Extinktions-Werte, soweit sie sicher erhalten werden können, ausführlich gegeben.

⁵⁾ Dan Rădulescu u. V. Alexa, VI. u. VII. Mitteil.: Ztschr. physikal. chem. (B) 8, 382—402 [1930].

- a) 1.12-Diphenyl-dodekahexaen gibt mit SnCl_4 in Benzol eine grünblaue Färbung, die allmählich verblaßt. Ausgemessen: 2 Banden bei 6800 und 6200 Å. Mit Perchlorsäure ebenfalls zwei Banden bei 6550 und 6110 Å. Mit Schwefelsäure äußerst vergängliche blaugrüne Färbung.
- b) 1.8-Diphenyl-oktatetraen: Mit SnCl_4 in Benzol breite Bande bei 5730 Å. Mit Perchlorsäure vorübergehend blau. Mit Schwefelsäure vorübergehend blauviolett.
- c) 1.6-Diphenyl-hexatetraen: Mit SnCl_4 in Benzol nur vorübergehend rosenrot.
- d) Crocetin: Mit SnCl_4 2 Banden bei 6050 und 5008 Å. Mit Perchlorsäure 6350 und 5800 Å. Mit Schwefelsäure 6780, 6400 und 5750 Å. Sehr vergänglich.

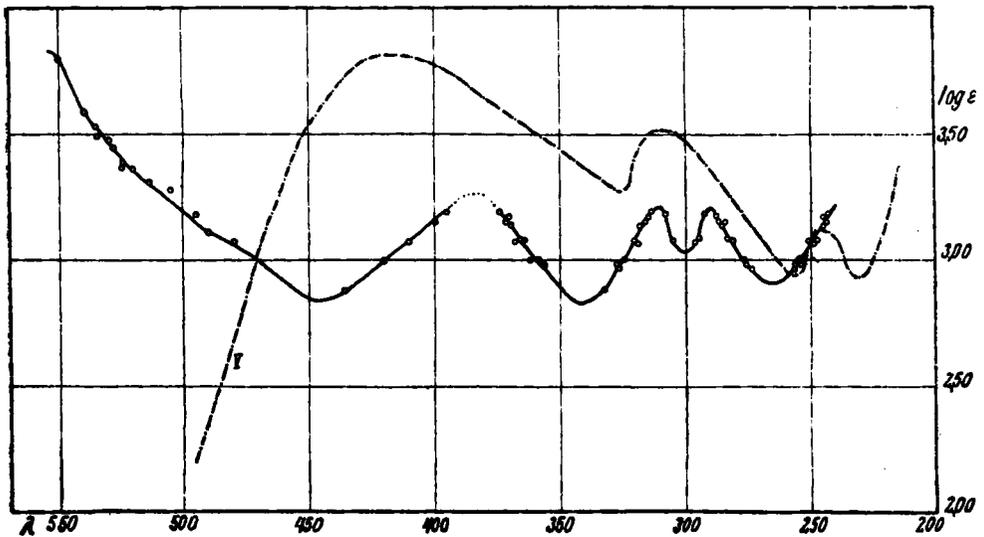


Fig. 6. Echter Halochromie-Effekt.

V: Extinktions-Kurve von Bis-[5-phenyl-pentadienal]-aceton in absol. Äthylalkohol — — — —.

V': Extinktions-Kurve von Bis-[5-phenyl-pentadienal]-aceton in stark konzentrierter absol.-alkohol. Salzsäure.

Ganz neue Banden sind an Stelle der alten getreten.

e) Bixin: Mit SnCl_4 in Benzol 6250, 5850 und 5350 Å. Mit Perchlorsäure 6200, 5790, 5350 Å. Mit Schwefelsäure-Monohydrat: 7460, 6550, 6300, 4950 Å.

f) Perylen: Mit SnCl_4 in Benzol 6250, 5850, 5550 Å. Mit Perchlorsäure 6200, 5790, 5350 Å. Mit Schwefelsäure 7300, 7010, 6750, 370, 5170 Å.

g) Naphthacen: Mit SnCl_4 in Benzol 6800, 6550, 6300, 6000 Å. Mit Schwefelsäure: zwei Banden im Infrarot und im äußersten Rot (ungefähr bei 7400) 6550, 6300 Å; breite Bande gegen 4500 Å.

h) Besonders interessant ist das charakteristische Bandensystem des Pyrens mit nicht weniger als 6 Banden, die dem ultravioletten Spektrum des reinen Kohlenwasserstoffes fast genau entsprechen⁹⁾: 5570, 5360, 4980, 4760, 4640, 4460 Å, in Schwefelsäure-Monohydrat.

⁹⁾ s. die voranstehenden Abhandlungen XI (S. 2233) und XII (S. 2240).

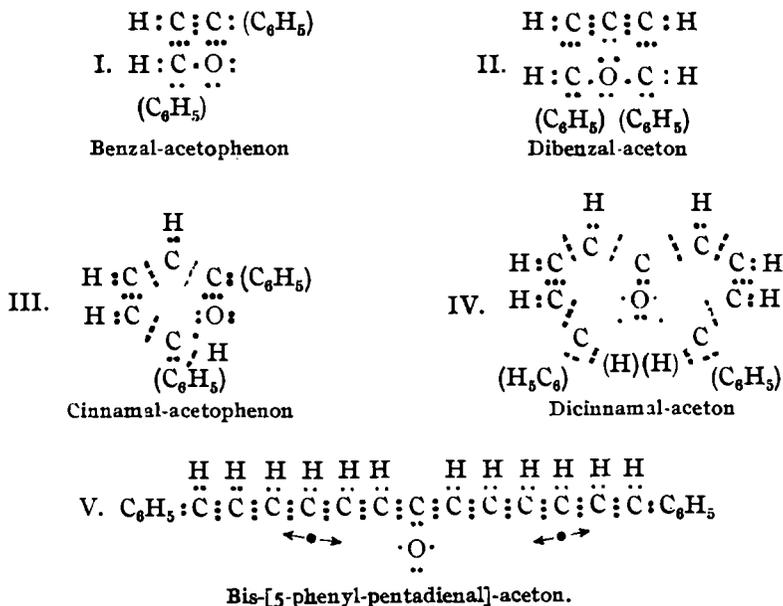
i) Anthracen wird zu leicht sulfuriert, um eine sichere Beobachtung zu ermöglichen. Dagegen lassen sich die 9.10-Dihalogen-anthracene, die schwieriger sulfuriert werden, bequemer beobachten, so beim Dibrom-anthracen mit schwach rauchender Schwefelsäure: ungefähr 7050, 6900, 6100, 5630, 4630 Å. Dichlor-anthracen gibt dabei 7150, 5920, 5600, 5370, 4950 Å.

Diese Beispiele genügen, um die Sachlage zu illustrieren. Die Entwirrung der Verhältnisse und die genaue Ausmessung der Extinktion verlangen längere physikalische und chemische Vorstudien und besondere Apparatur, worüber später an anderer Stelle berichtet werden wird.

361. Dan Rădulescu und Vasile Alexa: Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptions-Resonatoren der organischen Chromophore, XIV. Mitteil.: Über die Struktur der Gemeinschafts-Resonatoren der Polyen-Ketone.

(Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Nach Rădulescu¹⁾ sollten die Polyen-Ketone vom Benzal-acetophenon- bzw. Dibenzal-aceton-Typus ihre Färbungen dem durch die eigenartige fortlaufende Konjugation entstehenden Gemeinschafts-Resonator verdanken. Die Struktur derselben dürfte danach den folgenden Schemata entsprechen:



Natürlich dürften diese „chinhydron-artigen“ Formen im Gleichgewicht mit den nicht-konjugierten Elektromeren bzw. — bei den Bis-Derivaten — mit den halb-konjugierten Formen sein. Als Hauptkomponenten dürften aber sicherlich die fortlaufend konjugierten Formen I—V auftreten.

¹⁾ Dan Rădulescu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj 4, 318—319 [1928].