

Joachim Sondermann und Hans Kuhn

Spektroskopische Untersuchungen an Polymethincarboniumsalzen und Polyencarbinolen

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 7. Januar 1966)



Die Verbindungen der Reihen



werden dargestellt. In beiden Reihen stimmen die λ_{max} -Werte und die Oszillatorenstärken der Banden im Elektronenspektrum mit den nach der Elektronengasmethode berechneten Werten gut überein.

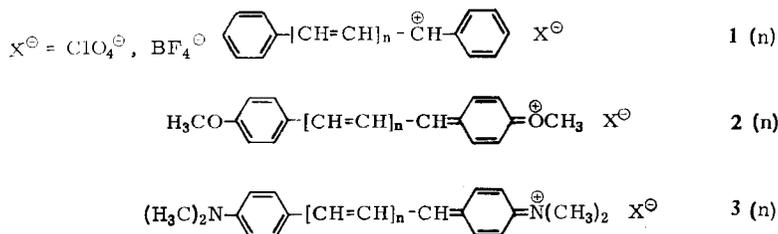


In einer vorangehenden Arbeit¹⁾ wurden Lage und Intensität der Absorptionsbanden einer großen Anzahl von Farbstoffen verschiedenster Klassen auf Grund des Elektronengasmodells berechnet. In dem Modell wurden Unterschiede in der Elektronegativität der Heteroatome und Unterschiede in den Bindungslängen durch einen einfachen Ansatz berücksichtigt. Die mittlere Abweichung zwischen berechneten und gefundenen Werten ergab sich im Fall der Wellenlänge des Absorptionsmaximums (λ_{max}) zu weniger als 10%, im Fall der Oszillatorenstärke f zu weniger als 20%. Diese gute Übereinstimmung, auch in den f -Werten, zeichnet die Elektronengasmethode gegenüber den anderen einfacheren quantenmechanischen Näherungsverfahren aus. Neben den bekannten Farbstoffen wurden in der erwähnten Arbeit die einfachen und theoretisch daher besonders interessanten Substanzreihen 1 (n), 2 (n) und 3 (n) betrachtet. Reihe 1 stellt ein besonders einfaches chromophores System dar, in dem Heteroatome fehlen, Reihe 2 und 3 interessieren für eine Untersuchung der Substituentenwirkung auf die Absorptionsspektren. Die Ergebnisse der Rechnung (Wellenlängen λ_{max} und Oszillatorenstärken f) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Danach beträgt der Vinylensprung in den Reihen 1 bzw. 2 bzw. 3 im Mittel etwa 60 nm bzw. 70 nm bzw. 75 nm und die bathochrome Verschiebung durch die H_3CO - bzw. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Gruppen im Mittel etwa 140 nm bzw. 210 nm. Somit ist theoretisch zu erwarten, daß die $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Gruppe stärker bathochrom wirkt als die H_3CO -Gruppe, was auch der empirischen Regel von *Wizinger*²⁾ entspricht.

¹⁾ H. D. Försterling, W. Huber, H. Kuhn, H. H. Martin, A. Schweig, F. F. Seelig und W. Stratmann, Neuere Verfahren zur Behandlung von π -Elektronensystemen. 2. Internationales Farbensymposium Elmau 1964, Verlag Chemie, Weinheim, im Druck.

²⁾ R. Wizinger, Organische Farbstoffe, S. 41, Verlag Ferd. Dümmler, Bonn 1933.

Für den Vergleich mit der Erfahrung stehen Angaben über die λ_{\max} -Werte der Reihe 1 (n) und 3 (n) zur Verfügung³⁾ (mit Zitat versehene Zahlenwerte in Tab. 1), dagegen keine Spektren, aus denen die theoretisch besonders interessierenden Oszillatorenstärken f entnommen werden können. Aus Reihe 2 (n) wurden die Glieder



Tab. 1. Wellenlänge des Absorptionsmaximums (λ_{\max} in nm) und Oszillatorenstärken (f) der Farbstoffe 1 (n), 2 (n), 3 (n)

n	Reihe 1 (n)				Reihe 2 (n)				Reihe 3 (n)			
	λ_{\max}		f		λ_{\max}		f		λ_{\max}		f	
	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.
0	390	441 420 ⁴⁾ 456 ¹³⁾ 441 ^{5, 11)}	0.6	0.5	510	512	0.8	0.8	560	606	0.9	0.8
1	450	498 485 ⁴⁾ 497 ¹¹⁾	0.9	0.9	570	581	1.1	1.0	660	693 ¹²⁾	1.2	
2	500	561 555 ⁴⁾ 559 ¹¹⁾	1.2	1.1	640	655 655 ¹³⁾	1.4	1.2	710	790 ¹²⁾	1.5	
3	570	622 621 ⁴⁾ 610 ¹¹⁾	1.5	1.3	710	725	1.8	1.5	790	883 ¹²⁾	1.8	
4	620	688 688 ⁴⁾ 660 ¹¹⁾	1.8	1.5	800	792	2.1	1.8	860		2.1	
5	660	714 ¹¹⁾										
6	740	758 ¹¹⁾										

Bei Werten, die der Literatur entnommen sind, ist das Zitat beigefügt. Der Wert für 1 (0) und die Werte aus Zit. ⁵⁾ und ¹¹⁾ beziehen sich auf das Lösungsmittel Schwefelsäure, der Wert für 3 (0) und die Werte aus Zit. ¹²⁾ auf Eisessig, alle übrigen Werte auf Methylenchlorid.

³⁾ Die Glieder 1 (0) bis 1 (4) sind von *Hafner* und *Pelster*⁴⁾ als Fluoroborate dargestellt worden. Die Verbindung 1 (0) wurde von verschiedenen anderen Autoren⁵⁻⁸⁾ in Lösung und kürzlich als $SbCl_6$ -Salz⁹⁾ kristallisiert erhalten. Nach Abschluß der Arbeit¹⁰⁾ hat *Mason*¹¹⁾ die λ_{\max} -Werte in konz. Schwefelsäure, die er den Kationen 1 (n) zuschreibt, angegeben. Die λ_{\max} -Werte der Reihe 3 (n) mit $n = 0$ bis 3 wurden von *Schmidt* und *Wizinger*¹²⁾ angegeben.

⁴⁾ *K. Hafner* und *H. Pelster*, *Angew. Chem.* **73**, 342 (1961).

⁵⁾ *V. Gold* und *F. L. Tye*, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 2172.

⁶⁾ *N. C. Deno*, *J. J. Jaruzelski* und *A. Schriesheim*, *J. org. Chemistry* **19**, 155 (1954).

⁷⁾ *I. V. Astaf'ev* und *A. I. Shatenshtein*, *Optics and Spectr.* **6**, 410 (1951).

⁸⁾ *S. F. Mason* und *R. Grinter*, in *G. W. Gray*, *Steric Effects in Conjugated Systems*, S. 52, Academic Press, New York 1958.

⁹⁾ *H. Volz*, *Angew. Chem.* **75**, 921 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 622 (1963).

¹⁰⁾ *J. Sondermann*, *Dissertat.*, Univ. Marburg 1964.

¹¹⁾ *P. G. Farrell*, *R. Grinter* und *S. F. Mason*, 2. Internationales Farbensymposium Elmau 1964, Verlag Chemie, Weinheim, im Druck.

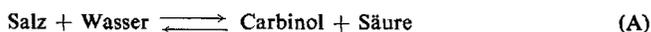
¹²⁾ *H. Schmidt* und *R. Wizinger*, *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 204 (1959).

¹³⁾ *H. Volz*, Privatmitteil.

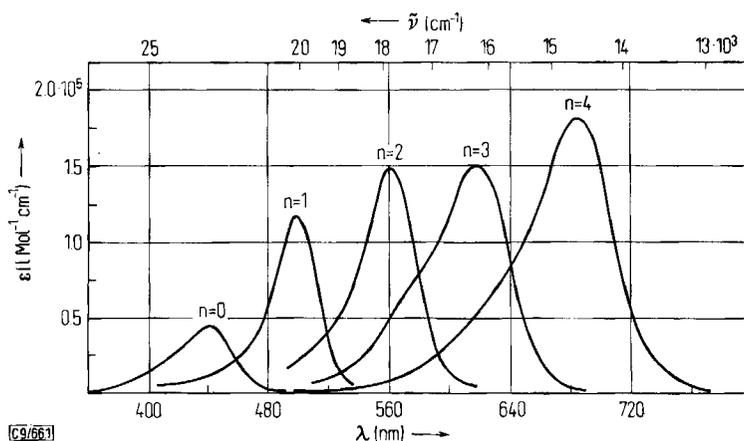
$n = 0^{14)}$ und $n = 2^{15)}$ beschrieben. Die Literaturangaben zu Reihe 1 (n) sind, wie man aus Tab. 1 erkennt, widersprechend und die Substanzen wurden als thermochrom beschrieben⁴⁾, was bei so einfachen Verbindungen überrascht und im Widerspruch zur theoretischen Erwartung steht.

In der vorliegenden Arbeit werden Reihe 1 (n) in Lösung und Reihe 2 (n) in Substanz dargestellt, und es werden die Lösungsspektren beider Reihen gegeben.

Im Fall von Reihe 1 (n) zeigt sich, daß die von *Hafner* und *Pelster* beobachtete¹⁶⁾ teilweise Entfärbung der Lösungen beim Abkühlen bei genügend kleinem Wassergehalt des Lösungsmittels nicht festgestellt wird. Die Erscheinung läßt sich darauf zurückführen, daß sich das Gleichgewicht



bei zu großem Wassergehalt des Lösungsmittels beim Abkühlen nach rechts verschiebt. Eine eigentliche Thermochromie liegt also nicht vor. Die erwähnten Widersprüche in den Literaturwerten von λ_{\max} werden auf die Zersetzlichkeit der Substanzen zurückgeführt. Die Absorptionsspektren der Substanzen der Reihen 1 (n) und 2 (n) sind in Abbild. 1 und 2 dargestellt, die daraus sich ergebenden Werte von λ_{\max} und f sind in Tab. 1 aufgeführt.



Abbild. 1. Carboniumionen 1 (n) in konz. Schwefelsäure ($n = 0$) bzw. Methylenechlorid ($n = 1-4$) mit Wassergehalt A [Mol/l] und Borfluorid-ätherat-Gehalt B [Mol/l].

$n = 1$	$A = 3.0 \cdot 10^{-3}$;	$B = 0.24$
$n = 2$	$A = 5.4 \cdot 10^{-3}$;	$B = 0.24$
$n = 3$	$A = 3.4 \cdot 10^{-3}$;	$B = 0.24$
$n = 4$	$A = 0.4 \cdot 10^{-3}$;	$B = 5 \cdot 10^{-4}$

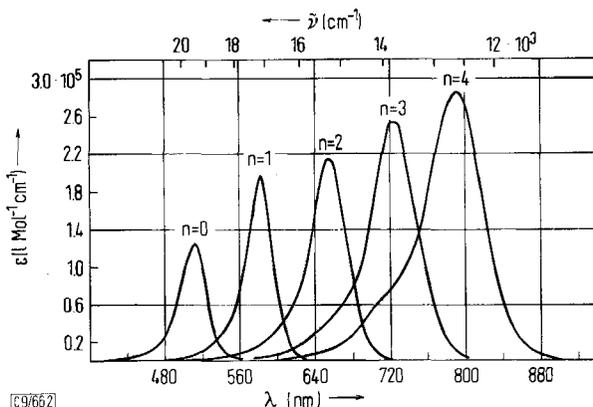
Tab. 1 ist zu entnehmen, daß im Mittel der Vinylensprung von λ_{\max} in der Reihe 1 nach unseren Meßwerten 62 (theor. 58) nm ist, in der Reihe 2 70 (theor. 72) nm und in der Reihe 3 92 (theor. 75) nm beträgt, und daß die bathochrome Verschiebung

¹⁴⁾ R. Wizinger, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **15**, 89 (1961).

¹⁵⁾ G. Hesse und P. Thieme, *Liebigs Ann. Chem.* **686**, 64 (1965).

¹⁶⁾ Auf diese Erscheinung hat uns Herr Prof. *Hafner* freundlicherweise vor Veröffentlichung jener Arbeit aufmerksam gemacht.

durch die H_3CO - bzw. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Gruppen im Mittel 91 (theor. 140) nm bzw. 213 (theor. 210) nm beträgt. Die erwarteten Verschiebungen werden also tatsächlich festgestellt. In keinem Fall ist die Diskrepanz zwischen theoretisch erwarteten und experimentell gefundenen λ_{max} -Werten größer als 13 %, und in den f -Werten sind die



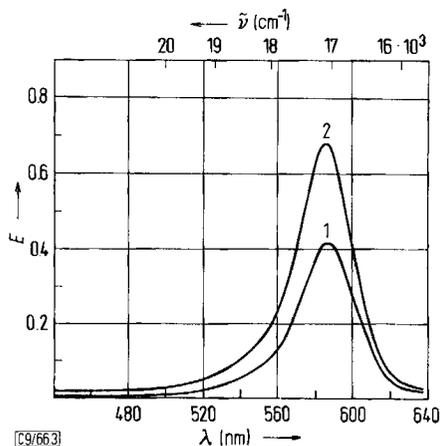
Abbild. 2. Kationen **2** in Methylenchlorid mit Wassergehalt A [Mol/l] und Borfluorwasserstoffsäure-Gehalt B [Mol/l] bzw. Perchlorsäure-Gehalt C [Mol/l].

$$\begin{array}{lll} n = 0 & A = 1.6 \cdot 10^{-3}; & B = 1.2 \cdot 10^{-3} \\ n = 1-4 & A = 3.0 \cdot 10^{-3}; & C = 1.8 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

Abweichungen von Theorie und Experiment kleiner als 20 %. Im Fall der Reihe **1** sind die theoretisch ermittelten λ_{max} -Werte stets etwa 50 nm kleiner als die experimentellen. Die Diskrepanz ließe sich durch Einführen eines anpassungsfähigen Parameters beseitigen. Es ist jedoch bemerkenswert, daß das Elektronengasmodell auch ohne einen solchen Parameter zu einer geeigneten Beschreibung von π -Elektronensystemen führt.

Neben der Lage und Intensität ist die Polarisation der Absorptionsbande eines Farbstoffs von Interesse. Theoretisch ist zu erwarten, daß die Absorptionsbande im Fall der betrachteten Farbstoffe in der Richtung der Längsachse des Moleküls polarisiert ist, d. h. nur die Komponente des elektrischen Vektors des Lichts wird absorbiert, die in dieser Richtung schwingt. Die Polarisationsrichtung kann man bestimmen, indem man die Moleküle in einem hochpolymeren Stoff löst und den Stoff verstreckt. Die Längsachsen der gelösten Moleküle stellen sich dann bevorzugt in die Streckrichtung, und es ist daher zu erwarten, daß Licht, dessen elektrischer Vektor in der Streckrichtung schwingt, stärker absorbiert wird als Licht, das senkrecht zu dieser Richtung polarisiert ist.

Das Spektrum einer Lösung des Salzes **2** (1) in einer Polyvinylchlorid-Folie (Abbild. 3) stimmt mit dem der Methylenchlorid-Lösung praktisch überein, es ist somit dem Kation zuzuschreiben. Nach dem Strecken der Folie, die das Salz gelöst enthält, tritt Dichroismus auf (Abbild. 3), wobei wie erwartet Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur Streckrichtung schwingt (Kurve 2), stärker absorbiert wird als Licht mit senkrecht zur Streckrichtung orientiertem elektrischem Vektor (Kurve 1).



Abbild. 3. Absorptionsspektrum des Kations **2** (**1**) in Polyvinylchlorid nach Strecken der Folie auf die dreifache Länge. Elektrischer Vektor des Meßlichtes senkrecht bzw. parallel zur Streckrichtung (Kurve **1** und **2**). Einwaagekonzentration $\approx 0.6 \cdot 10^{-6}$ Mol/cm³ Folie, Schichtdicke $5 \cdot 10^{-3}$ cm

Die Darstellung der Polyencarbinole und Polymethincarbonium-Salze

A) Carbinole **4** (a, b) und **5** (a, b)

Die Reihe **1** erhielten *Hafner* und *Pelster*⁴⁾, indem sie die Polyencarbinole **4** mit wasserfreier Borfluorwasserstoffsäure in Äther versetzten, wobei durch Protonanlagerung und Wasser-



4 (a,b)



5 (a,b)

abspaltung die Kationen **1** ($n = a + b$) entstanden. In der vorliegenden Arbeit wird zur Darstellung der Reihe **1** ein ähnlicher Weg besprochen und im Falle der Reihe **2** entsprechend von den Verbindungen **5** ausgegangen. Die Verbindungen **4** (0,1), **4** (1,1), **4** (0,2), **4** (1,2) und **4** (2,2) wurden von *Bohlmann*¹⁷⁾, die Substanz **5** (0,0) von *Bergmann* und *Hervey*¹⁸⁾ und **5** (1,1) von *Hesse* und *Thieme*¹⁵⁾ hergestellt; neben diesen Substanzen haben wir für die hier beschriebenen Untersuchungen die Verbindungen **4** (0,3), **4** (0,4)¹⁹⁾, **5** (0,1), **5** (1,2) und **5** (2,2) hergestellt. Die Substanzen der Reihe **5** wurden als Zwischenprodukte durch CH-Analysen charakterisiert.

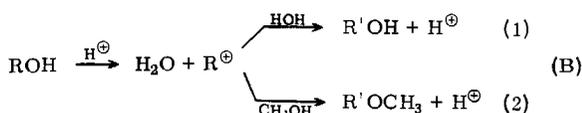
¹⁷⁾ *F. Bohlmann*, Chem. Ber. **85**, 1144 (1952).

¹⁸⁾ *E. Bergmann* und *J. Hervey*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 916 (1929).

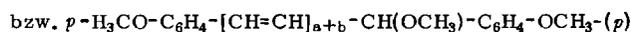
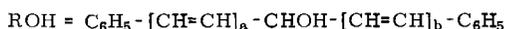
¹⁹⁾ Bei der von *Bohlmann*¹⁷⁾ beschriebenen Verbindung handelt es sich auf Grund der Darstellungsbedingungen wohl nicht um **4** (0,4), sondern um den Methyläther dieser Verbindung.

Die Carbinole **4** (1,2), **4** (0,3), **4** (2,2) und **4** (0,4) sind sehr licht- und luftempfindlich; die Carbinole der Reihe **5** erfordern zu ihrer Herstellung aus den Ketonen längere Reduktionszeiten und sind instabiler sowie licht- und luftempfindlicher als die Carbinole **4**. In beiden Reihen **4** und **5** nimmt die Stabilität mit zunehmender Kettenlänge ab.

Es zeigt sich, daß alle Carbinole **4** (a, b) und **5** (a, b) mit $a \neq 0$, $b \neq 0$ sehr protonenempfindlich sind und je nach den Reaktionsbedingungen in die Verbindungen **1** (n) bzw. **2** (n) mit $n = a + b$ oder in **4** (0, a + b) bzw. **5** (0, a + b) oder in die Äther der Verbindungen **4** (0, a + b) bzw. **5** (0, a + b) übergehen können. Mit anderen Worten: Es entstehen die isomeren Carbinole bzw. deren Äther mit OH bzw. OCH₃ in Benzylstellung. Dieses Reaktionsverhalten wird durch folgendes Schema beschrieben:



Es bedeuten:



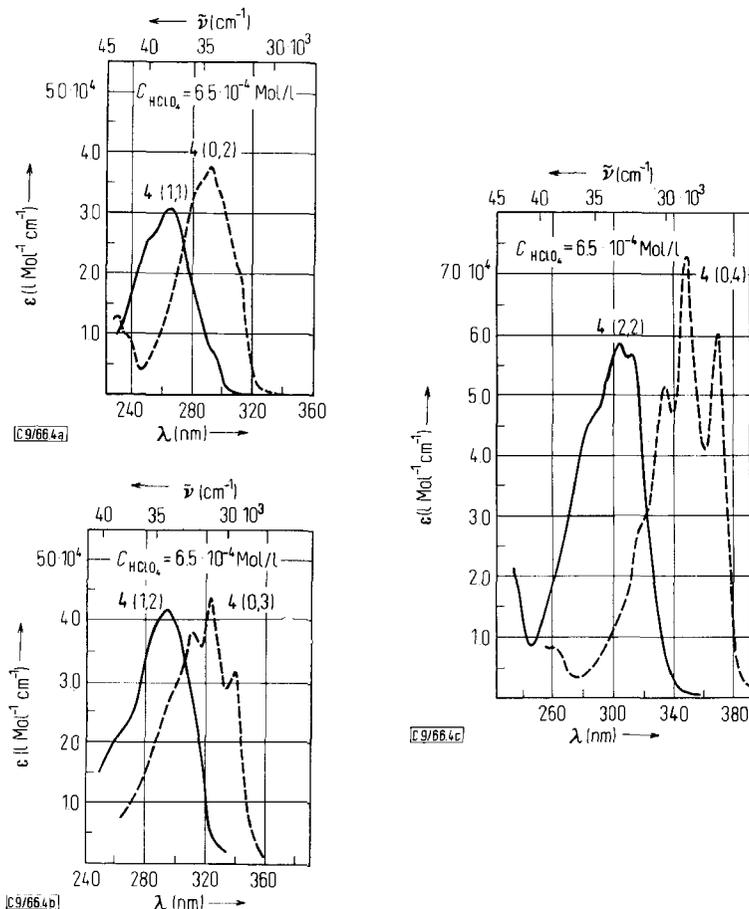
In Dioxanlösung findet bei Zugabe von Protonen die Umsetzung (1) statt. Die intermediäre Bildung des Carboniumions ist kurzzeitig durch die an der Eintropfstelle auftretende Färbung beobachtbar. In Methanol erfolgt die Reaktion nach (2). Dieser Reaktionsverlauf ist von *Hesse* und *Thieme*¹⁵⁾ am Beispiel der Verbindung **4** (1,1) und an *p.p'*-substituierten Derivaten von **4** (1,1) eingehend untersucht worden. Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen an Substanz **4** (1,1) stimmen mit denen von *Sondermann*¹⁰⁾ überein.

Das entsprechende Verhalten verschiedener weiterer Carbinole **4** (a, b) veranschaulicht Abbild. 4 an einigen Beispielen; sie zeigt die Spektren der Verbindungen in Methylenechlorid vor der Umlagerung (ausgezogen) und die Spektren der Umlagerungsprodukte (Methyläther) nach Zugabe von methanolischer Perchlorsäure (gestrichelt).

In Methylenechlorid ist schon bei einer Perchlorsäure-Konzentration von 10^{-5} Mol/l eine sofortige Isomerisierung in den Fällen **4** (1,1), **4** (1,2) und **4** (2,2) festzustellen. Um eine Isomerisierung in Methylenechlorid durch Spuren von Protonen zu verhindern, wird das Lösungsmittel kurz vor Verwendung über Calciumhydrid rektifiziert. Schon nach etwa einer Woche ist das so vorbehandelte Methylenechlorid für unsere Versuche unbrauchbar, indem darin gelöstes Carbinol wieder rasch isomerisiert.

Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der Carbinole **4** (0, a + b) und ihrer Methyläther liegen innerhalb der Meßgenauigkeit des verwendeten Spektralphotometers. Eine spektroskopische Unterscheidung der Carbinole und Methyläther ist auf Grund der ϵ_{max} -Werte

möglich, die für die Methyläther um 7.5% im Falle von 4 (0,2), um 25% im Falle von 4 (0,3) und um 12% bei 4 (0,4) geringer sind als für die entsprechenden Carbinole.



Abbild. 4. Umwandlung der Carbinole 4 (a, b) in die Methyläther von 4 (0, a+b) durch Protonen. Spektren vor Zugabe methanolischer Perchlorsäure (ausgezogen) und nach Zugabe von Perchlorsäure nach Einstellen des Gleichgewichts (gestrichelt). Lösungsmittel Methylenchlorid, Schichtdicke 1 cm

Im Falle der Reihe 5 läßt sich die Allylumlagerung der Carbinole in die Isomeren bzw. deren Methyläther mit OH bzw. OCH₃ in Benzylstellung entsprechend nachweisen¹⁰⁾.

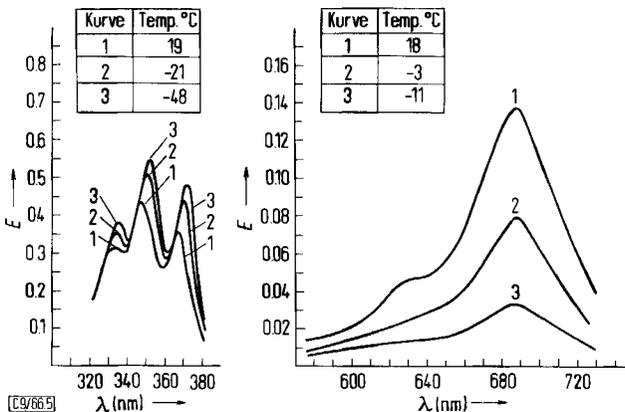
B) Kationen 1 (n) und 2 (n)

a) Gleichgewicht zwischen Kationen und Carbinolen bzw. Methyläthern

Die Verbindungen 1 (n) werden aus den Verbindungen 4 (a, b) ($a + b = n$) im Anschluß an Hafner und Pelster⁴⁾ in Methylenchlorid durch Zugabe einer Lewis-Säure hergestellt. Als solche wird Borfluorid-ätherat verwendet, das durch Destillation in genügender Reinheit herstellbar und gegenüber der von Hafner und Pelster verwendeten Borfluorwasserstoffsäure vorteilhaft ist, da bei deren Verwendung die Gefahr, Wasserspuren einzuschleppen, größer ist¹⁰⁾.

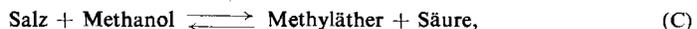
Nur bei genügend großem Überschuß an Borfluorid-ätherat und bei sehr kleinem H_2O -Gehalt des Lösungsmittels liegt das Gleichgewicht (A) praktisch ganz auf der linken Seite.

Eine nähere Untersuchung¹⁰⁾ 10^{-6} molarer Lösungen von Verbindung 4 (2,2) ergibt, daß bei einem Wassergehalt zwischen $0.4 \cdot 10^{-3}$ und $0.9 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ein 50facher molarer Überschuß von Borfluorid-ätherat, bezogen auf die Carbinol-Einwaage, ausreicht, um das Carbinol quantitativ in das Kation überzuführen. Bei einem Wassergehalt von $0.5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l sind bei Zusatz eines zehnfachen Überschusses an Borfluorid-ätherat etwa 95% des Carbinols umgesetzt und bei stöchiometrischem Zusatz etwa die Hälfte. Die Tatsache, daß bei 50fachem Überschuß ein quantitativer Umsatz erreicht wird, läßt sich auch aus dem Fehlen der für das Carbinol charakteristischen Absorptionsbanden zeigen, ferner daraus, daß das Beersche Gesetz erfüllt ist. Bei nur wenig über $1.0 \cdot 10^{-3}$ Mol/l liegendem Wassergehalt wird das Gleichgewicht (A) empfindlich nach rechts verschoben, offenbar wegen der starken Tendenz der Protonen, sich zu hydratisieren, so daß auch bei 50fachem Überschuß kein quantitativer Umsatz erreicht wird und neben der Bande des Kations die Banden des Carbinols 4(0,4) auftreten. Lösungen mit einem geringeren Wassergehalt als $0.9 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, die Borfluorid-ätherat im Überschuß enthalten, zeigen beim Abkühlen eine Extinktionszunahme im Maximum des Kations, die sich auf die übliche Bandenverschmälerung und die durch die Volumenabnahme der Lösung bedingte Konzentrationserhöhung zurückführen läßt. Dagegen zeigen Lösungen mit einem Wassergehalt oberhalb von $1.0 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und einem beispielsweise 40fachen Borfluorid-ätherat-Überschuß, in denen bei Raumtemperatur Carbinol neben Kation nachgewiesen werden kann, bei abnehmender Temperatur eine Extinktionsabnahme im Bereich der Bande des Kations und eine Extinktionszunahme an der Stelle der Carbinolbande (Abbild. 5). Das ist darauf zurückzuführen, daß sich das Gleichgewicht (A) mit abnehmender Temperatur auf die rechte Seite verschiebt. Vermutlich geht die von *Hafner* und *Pelster* beobachtete Entfärbung auf diese Ursache zurück.



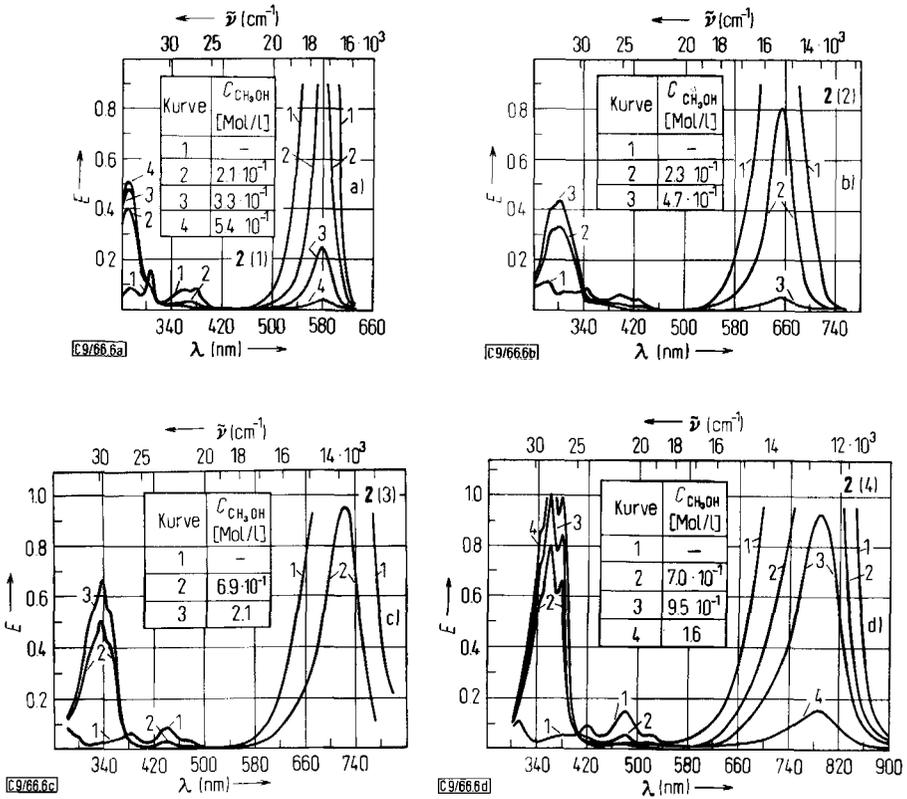
Abbild. 5. Lösung von 4(2,2) in Methylenchlorid bei verschiedenen Temperaturen (Konz. $7.5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l, Schichtdicke 1 cm); Wassergehalt $1.2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; Gehalt an Lewis-Säure Borfluorid-ätherat $40 \cdot 7.5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

Bei den Salzen 2(n) findet man eine entsprechende Verschiebung des Gleichgewichts

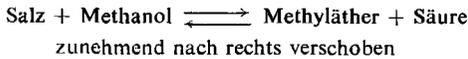


falls zu einer Methylenchlorid-Lösung steigende Mengen Methanol gegeben werden. Die Spektren gehen dann allmählich in die der Methyläther der Carbinole 5(a, b) mit $a = 0$,

b = n über, wobei isosbestische Punkte auftreten, wie man in Abbild. 6 für die Fälle n = 1–4 erkennt. Das Gleichgewicht (C) verschiebt sich also mit zunehmendem Methanolgehalt nach rechts, wohl infolge der zunehmenden Solvatation der Protonen.

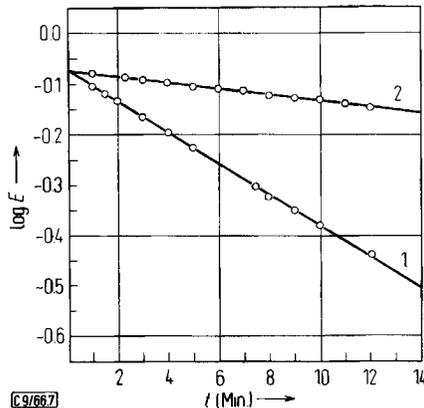


Abbild. 6. Absorptionsspektren der Salze 2 (n) in Methylenchlorid (Wassergehalt $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, Perchlorsäure-Gehalt $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) mit wachsenden Zusätzen von Methanol (Wassergehalt $7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l). Einwaagekonzentration von 2 (1) bzw. 2 (2) bzw. 2 (3) bzw. 2 (4) = 1.97 bzw. 2.37 bzw. 1.63 bzw. $1.86 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Schichtdicke 1.00 cm. Mit steigendem Methanolgehalt des Lösungsmittels wird das Gleichgewicht



b) Extinktion der Kationen in Lösung

Die Stabilität der Kationen 1 (n) in Lösung nimmt mit zunehmender Kettenlänge zu. Die Verbindungen mit n = 1, 2 und 3 sind in Lösung so instabil, daß die Extinktionsmessung Vorsichtsmaßnahmen erfordert. Abbild. 7 zeigt für 1 (3) den Logarithmus der Extinktion $\log E$ im Maximum der Absorptionsbande (622 nm) in Abhängigkeit von der Zeit t nach Ansetzen der Lösung für zwei verschiedene H₂O-Konzentrationen. Man erkennt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit mit wachsendem H₂O-Gehalt ansteigt. Der lineare Abfall von $\log E$ mit t zeigt, daß die Zersetzung nach der 1. Ordnung verläuft. Die Extinktion der unzersetzten Lösung bei der betrachteten Wellenlänge ergibt sich durch Extrapolation auf t = 0.



Abbild. 7. Lösung von 1 (3) (Konzentration $4.47 \cdot 10^{-6}$ Mol/l) in Methylenchlorid mit Borfluorid-ätherat-Gehalt 0.24 Mol/l. $\log E$ gegen t für 622 nm, Schichtdicke 1.00 cm. Wassergehalt $3.4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l (Kurve 1); $1.5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l (Kurve 2)

Die wegen der Zersetzung nötige Korrektur an der experimentellen Extinktionskurve kann nach Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Extinktion bei einer Wellenlänge (E_a) vorgenommen werden, wenn das Zersetzungsprodukt im betrachteten Wellenlängenbereich nicht absorbiert. Da die Extinktion E_a bei der Wellenlänge λ_a und E_b bei der Wellenlänge λ_b dieselbe prozentuale Änderung mit der Zeit erfahren, kann die Extinktion $E_b(0)$ bei der Wellenlänge λ_b zur Zeit $t = 0$ nach der Beziehung

$$\frac{E_b(0)}{E_b(t)} = \frac{E_a(0)}{E_a(t)}$$

berechnet werden. Darin ist $E_a(0)$ und $E_a(t)$ die Extinktion bei λ_a zur Zeit 0 und t , $E_b(t)$ die Extinktion bei λ_b zur Zeit t , d. h. die Extinktion bei λ_b , die der Schreiber zur Zeit t nach Ansetzen der Lösung aufzeichnet.

Die Annahme eines im betrachteten Wellenlängenbereich nicht absorbierenden Zersetzungsproduktes ist in den Fällen $n = 0, 1$ und 3 , nicht aber im Fall 2 , gerechtfertigt. Das Absorptionsmaximum des im letzteren Fall gebildeten Zersetzungsproduktes liegt bei 610 nm, während das Kation bei 561 nm maximal absorbiert. Da in diesem Fall die zu verschiedenen Zeiten nach Ansetzen der Lösung erhaltenen Absorptionskurven einen isosbestischen Punkt durchlaufen, kann geschlossen werden, daß bei der Bildung des Zersetzungsproduktes keine Zwischenprodukte in merkbarer Konzentration auftreten, und es ist dann

$$\frac{E_b(0) - E_b(\infty)}{E_b(t) - E_b(\infty)} = \frac{E_a(0) - E_a(\infty)}{E_a(t) - E_a(\infty)}$$

Nach dieser Beziehung kann die Extinktion $E_b(0)$ bei der Wellenlänge λ_b zur Zeit 0 aus $E_b(t)$, $E_b(\infty)$, $E_a(t)$, $E_a(0)$ und $E_a(\infty)$ berechnet werden.

Die Ionen 1 (n) werden im Fall $n = 1$ bzw. 2 bzw. 3 bzw. 4 durch Lösen von 4 (0,1) bzw. 4 (0,2) bzw. 4 (2,1) bzw. 4 (2,2) in Methylenchlorid nach Zugabe von Borfluorid-ätherat erhalten, für $n = 0$ durch Zugabe einer methanolischen Lösung von 4 (0,0) in konz. Schwefelsäure. In Methylenchlorid-Lösung tritt bei 1 (0) eine rasche Zersetzung ein, während in konz. Schwefelsäure die Extinktion nach 4 Min. bei Raumtemperatur nur um 4% abnimmt.

Für 1 (0) ist ϵ_{\max} (in l Mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) nach l. c.⁵⁾ $2.85 \cdot 10^4$ ($f = 0.3$), nach l. c.⁶⁾ $4.37 \cdot 10^4$ und nach der vorliegenden Arbeit $4.4 \cdot 10^4$ ($f = 0.5$).

Die λ_{\max} -Werte stimmen bei $n = 3$ und 4 mit den von *Hafner* und *Pelster* erhaltenen Werten überein, während sie für $n = 1$ bzw. 2 gegenüber jenen Werten um 13 bzw. 5 nm bathochrom verschoben sind; bei $n = 0$ liegt der Wert von *Volz*¹³⁾ gegenüber dem Wert von *Hafner* und *Pelster*⁴⁾ um 36 nm bathochrom verschoben. Diese Diskrepanzen wird man darauf zurückführen müssen, daß an den von *Hafner* und *Pelster* gemessenen Absorptionsspektren keine Korrektur für die während des Meßvorganges erfolgende Zersetzung angebracht ist.

Im Fall der Salze **2** (n) mit $n = 1-4$ findet man, daß in Methylenchlorid bei Konzentrationen bis zu $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l eine Perchlorsäure-Konzentration von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l ausreicht, um das Gleichgewicht (A) praktisch ganz nach links zu verschieben. Für $n = 0$ ist das mit einer Borfluorwasserstoffsäure-Konzentration von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l zu erreichen¹⁰⁾. Von der Verbindung **2** (0) wurde wegen der hohen Zersetzlichkeit nicht das kristallisierte Salz gelöst, sondern das Ion wurde in einer Lösung von **5** (0,0) in Methylenchlorid durch Zusatz ätherischer Borfluorwasserstoffsäure erzeugt.

Das Beersche Gesetz ist in den Fällen $n = 1$ und 4 im Konzentrationsbereich 10^{-7} bis $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l erfüllt. Bei $n = 0$ und 2 war es wiederum nötig, die an den Spektren der Reihe **1** beschriebene Korrektur zur Berücksichtigung der während des Meßvorganges erfolgenden Zersetzungsreaktion anzubringen.

Der λ_{\max} -Wert im Fall $n = 2$ stimmt mit dem von *Hesse* und *Thieme*¹⁵⁾ angegebenen Wert (655 nm) überein; der ϵ_{\max} -Wert ist nach Abbild. 2 $2.14 \cdot 10^5$ l Mol⁻¹ cm⁻¹, nach *Hesse* und *Thieme*¹⁵⁾ im gleichen Lösungsmittel dagegen nur $0.86 \cdot 10^5$ l Mol⁻¹ cm⁻¹; vermutlich wurde von *Hesse* und *Thieme* nicht berücksichtigt, daß nach (A) eine teilweise Rückbildung des Kations in das Carbinol auftritt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

a) Darstellung der Substanzen

Die Darstellung der ungesättigten Ketone als Ausgangssubstanzen für die Verbindungsreihen **4** und **5** erfolgte nach Literaturangaben. Die Schmelzpunkte der Substanzen aus Verbindungsreihe **4** (ausgenommen **4** (0,3) und **4** (0,4)¹⁹⁾, die in der Literatur noch nicht beschrieben sind) und der Substanz **5** (0,0) stimmen mit Literaturangaben überein.

Verbindungsreihe 4 und 5

1. *Reduktion der Diphenylpolyenketone*: $10-20$ mMol *Keton* werden in 100 ccm absol. Äthanol nach Zugabe von $20-40$ mMol *Natriumborant* bei Raumtemp. unter Stickstoff längere Zeit gerührt, bis die Lösung farblos oder noch schwach gelb (bei den Verbindungen mit 3 bzw. 4 Doppelbindungen in der Polyenkette) geworden ist. Unter Rühren und Kühlung wird mit $1n$ NaOH das Carbinol ausgefällt und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen des Äthers mit Natriumcarbonat und Filtration wird der Äther abgezogen. Die Kristallmasse löst man in wenig Äther, setzt Petroläther bis zur Trübung zu und kristallisiert in einer Eis/Kochsalzmischung aus. Die Aufarbeitung der Verbindungen **4** (1,2), **4** (2,2), **5** (1,2) und **5** (2,2) erfolgt in diffusum Tageslicht und unter Stickstoff-Atmosphäre. Die Verbindungen **5** (1,1), **5** (1,2) und **5** (2,2) werden wegen der Luftempfindlichkeit nicht umkristallisiert.

Nach *Bohlmann*¹⁷⁾ darf bei der Aufarbeitung der reduzierten Diphenylpolyenketone kein säurehaltiges Wasser zur Hydrolyse der Reaktionslösung verwendet werden, da die Carbinole eine Allylumlagerung erfahren und schwer trennbare Isomere entstehen.

2. *Allylumlagerung der Diphenylpolyencarbinole 4 (2,1) und 4 (2,2) in die Verbindungen 4 (0,3) und 4 (0,4)*: 76 mMol 4 (2,1) bzw. 69 mMol 4 (2,2) löst man unter Stickstoff in einer Mischung aus 60 ccm Dioxan und 25 ccm Wasser und läßt 2–3 ccm 2*n* HCl zutropfen (an der Eintropfstelle ist durch Färbung der Lösung die kurzzeitige Bildung der Kationen 1 (3) bzw. 1 (4) zu erkennen). Man läßt einige Std. stehen und kontrolliert den Umlagerungsgrad auf spektroskopischem Wege. Nach Neutralisation mit festem Natriumcarbonat werden die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen; der Rückstand wird mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird mit Natriumcarbonat getrocknet, filtriert und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt; in einer Eis/Kochsalzmischung wird die Kristallisation vervollständigt. 4 (0,3) wird aus Ligroin (100–140°) umkristallisiert; bei 4 (0,4) ist dies nicht möglich, da die Substanz thermisch sehr empfindlich ist und sich bei Temperaturen um ca. 90° langsam unter Polymerisation zersetzt. Deshalb werden die Lösungsmittel bei 4 (0,4) durch Tieftemperaturdestillation im Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufarbeitung von 4 (0,3) und besonders von 4 (0,4) wird unter Stickstoff ausgeführt. Es empfiehlt sich, bei der Darstellung der Polyencarbinole mit 3 und 4 Doppelbindungen sauerstoff- und peroxidfreie Lösungsmittel zu verwenden.

Verbindungsreihe 2

Zur Darstellung der Salze 2 (n) mit $n = 1-4$ wird eine Lösung des Carbinols 5 (a, b) ($a+b = n$) in trockenem Äther mit 70-proz. Perchlorsäure versetzt, wobei die Salze sofort ausfallen. Nach Reinigen durch Lösen in Methylenchlorid und Ausfällen mit Äther können sie ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden und sind so stabil, daß sie bei Raumtemp. über Wochen aufbewahrt werden können. Im Fall $n = 0$ fällt bei diesem Vorgehen kein Salz aus, jedoch bei Zugabe von ätherischer Borfluorwasserstoffsäure (anstelle der Perchlorsäure-Lösung) zur ätherischen Lösung des Carbinols. Das entstehende Fluoroborat zersetzt sich bei Raumtemp. unter Verfärbung und muß bei -40° aufbewahrt werden. Im Fall $n = 0$ bzw. 1 bzw. 2 bzw. 3 bzw. 4 sind die Kristalle rot bzw. violett bzw. blau bzw. dunkelgrün bzw. schwarz, die Lösungen in Methylenchlorid gelborange bzw. rot bzw. blau bzw. hellgrün bzw. dunkelgrün. Nach Lösen in trockenem Methylenchlorid können die Salze mit $n = 1, 3, 4$ längere Zeit gekocht werden, ohne daß Zersetzung auftritt, während die Substanzen mit $n = 0$ und 2 schon bei Raumtemp. im Verlauf von Stunden Zersetzung erfahren.

Zu 3–7 mMol der entsprechenden *Carbinole* in 200 ccm absol. Äther werden unter starkem Rühren 6–14 mMol 70-proz. *Perchlorsäure* getropft, wobei sofort Niederschlagbildung eintritt. Man läßt noch einige Zeit im Eisbad stehen, zentrifugiert den Niederschlag ab und wäscht mehrmals mit Äther unter jeweiligem Abzentrifugieren. Zur Reinigung wird in Methylenchlorid gelöst und durch Zugabe von Äther wieder ausgefällt. Bei Verbindung 2 (0) werden zu 4 mMol *Carbinol* 6 mMol 52-proz. wasserfreie *Borfluorwasserstoffsäure* in Äther zugesetzt.

Die Schmelzpunkte sind korrigiert und auf dem Kofler-Block bestimmt. Die Verbrennungsanalysen wurden im Labor Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach/Obfr., ausgeführt.

1.7-Diphenyl-heptatrien-(1.3.5)-ol-(7) (4 (0,3)): Farblose Nadeln (aus Ligroin 100–140°). Schmp. 109–110°. Ausb. 40%.

$C_{19}H_{18}O$ (262.4) Ber. C 86.98 H 6.92 Gef. C 86.93 H 7.05

1.9-Diphenyl-nonatetraen-(1.3.5.7)-ol-(9) (4 (0,4)): Gelbstichige amorphe Substanz. Schmp. 134–140° (Zers.). Ausb. 30%.

$C_{21}H_{20}O$ (288.4) Ber. C 87.46 H 6.99 Gef. C 86.63 H 7.06

Bis-[4-methoxy-benzol]-methincyanin-fluoroborat (2 (0)): Rote Kristalle, die sich bei Raumtemp. sehr schnell unter Verflüssigung zersetzen. Ausb. 23%.

Bis-[4-methoxy-benzol]-trimethincyanin-perchlorat (**2** (1)): Violette Kristalle. Ausb. 51 %, Zers.-P. 151—152°.

$C_{17}H_{17}O_2ClO_4$ (352.7) Ber. C 57.88 H 4.86 Cl 10.05 Gef. C 57.29 H 4.88 Cl 9.89

Bis-[4-methoxy-benzol]-heptamethincyanin-perchlorat (**2** (3)): Dunkelgrüne Kristalle. Ausb. 35 %, Zers.-P. 124—125°.

$C_{21}H_{21}O_2ClO_4$ (404.8) Ber. C 62.30 H 5.23 Cl 8.76 Gef. C 61.80 H 5.39 Cl 8.67

Bis-[4-methoxy-benzol]-nonamethincyanin-perchlorat (**2** (4)): Schwarze Kristalle. Ausb. 33 %, Zers.-P. 142—144°.

$C_{23}H_{23}O_2ClO_4$ (430.8) Ber. C 64.12 H 5.38 Cl 8.23 Gef. C 63.33 H 5.36 Cl 7.45

b) Herstellung der Lösungen

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren wurden die Kationen **1** (1—3) in Lösung dargestellt, indem man das erforderliche Vol. Borfluorid-ätherat aus einer Mikropipette (Inhalt 0.1 ccm) in eine Stöpselküvette (1 cm Schichtlänge) gab, in der sich eine Lösung des entsprechenden Carbinols in Methylenechlorid befand. Im Falle von **1** (0) wurde anstelle des Borfluorid-ätherats eine methanolische Lösung von Carbinol **4** (0,0) in konz. H_2SO_4 zugesetzt. Im Falle von **1** (4) wurden zum Verdünnen borfluoridätherat-haltige Methylenechloridlösungen verwendet. Bei der Herstellung der Lösungen wurde der Zutritt von Luftfeuchtigkeit möglichst vermieden. Zur Untersuchung der Thermochromie, wo definierte Wassergehalte erforderlich waren, wurde in einem Handschuhkasten bei einer rel. Luftfeuchtigkeit von 5 % gearbeitet. Die Absorptionsspektren bei 20° wurden mit dem Spektralphotometer CF 4 mit Registrierzusatz der Fa. Optica, Mailand, aufgenommen. Als Küvetten dienten 1-cm-Quarzglasküvetten mit Teflonstopfen. Die Tieftemperatur-Absorptionsspektren nahmen wir mit dem Spektrophotometer Modell 13 U der Fa. Perkin-Elmer in einer Tieftemperaturzelle¹⁰⁾ auf. Die Temperatur in der Meßküvette wurde mit Hilfe eines geeichten NTC-Widerstandes gemessen, der sich in einem unten zugeschmolzenen, durch den Teflonstopfen geführten Glasrohr befand.

Als Lösungsmittel dienten Methanol El der Fa. E. Merck und Methylenechlorid, das zunächst rektifiziert und anschließend über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid (Akt.-St. I) der Fa. Woelm gegeben wurde.

Die Wasserbestimmungen¹⁰⁾ erfolgten nach der Karl-Fischer-Methode in einer Ströhlein-Apparatur mit elektrometrischer Anzeige (dead-stop-Methode). Titergehalt der Karl-Fischer-Lösung < 2 mg $H_2O/1$ ccm.

Zur Herstellung von Folien mit Substanz **2** (2) wurden 10 g Vinoflex (Polyvinylchlorid der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik) in einer Mischung aus 100 ccm 1.2-Dichlor-äthan (über $CaCl_2$ getrocknet) und 40 ccm Methylenechlorid, das Verbindung **2** (2) und $HClO_4$ ($3.7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) enthielt, unter Rühren und leichtem Erwärmen gelöst. 10 ccm dieser Lösung wurden auf eine Glasplatte (8×10 cm), die vorher mit Chromschwefelsäure gereinigt worden war, aufgegossen. Das Lösungsmittel verdunstete in einem mit Silikagel beschickten Exsikkator über Nacht, und die Folien konnten dann leicht von der Glasplatte abgehoben werden. Die Folien wurden in 3 cm breite Streifen geschnitten und im warmen Luftstrom eines Föns gestreckt.

[9/66]