

Gustav Kortüm und Peter Krieg

Spektroskopische Untersuchungen zur Thermo-, Piezo- und Photochromie von Bixanthyliiden-(9.9') und Biflavenyliiden-(4.4')

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 24. März 1969)

■
Frühere spektroskopische Messungen über die Thermochromie, Photochromie und Piezochromie der Dehydrodianthrone werden auf Bixanthyliiden-(9.9') und Biflavenyliiden-(4.4') ausgedehnt. Das Bixanthyliiden verhält sich weitgehend analog wie das Dehydrodianthron, auch in Bezug auf die photosensibilisierte Dehydrierung; ein Unterschied besteht darin, daß die photochrome Umwandlung erst bei wesentlich tieferer Temperatur eintritt und daß unter diesen Bedingungen nur die mit der thermochromen Form identische Molekülform **B**, nicht dagegen die Molekülform **C** gebildet wird. Der Vorgang ist vollkommen reversibel. — Die Biflavenyliidene-(4.4') zeigen in Lösung weder Thermochromie noch Photochromie, dagegen im Kristallzustand eine ausgeprägte Piezochromie und oberhalb 200° auch Thermochromie. In Lösung sowohl wie im molekulardispers adsorbierten Zustand findet man nur die rote Form des Moleküls, es gibt kein temperatur- oder lösungsmittel-abhängiges Gleichgewicht zwischen zwei Molekülformen. Die Deutung der beiden Formen als *cis-trans*-Isomere ist in Lösung mit Sicherheit, im Kristall mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen. Unsere Messungen lassen vermuten, daß in Lösung ausschließlich eine ebene Molekülform, im Kristall eine leicht gefaltete Molekülform vorliegt, die unter Druck bzw. bei hoher Temperatur ebenfalls in die ebene Form übergehen kann.

1. Ergebnisse früherer Messungen und Problemstellung

■
Kürzlich veröffentlichten wir^{1,2)} neue spektroskopische und magnetische Messungen über die Thermochromie, Piezochromie und Photochromie der Dehydrodianthrone, da frühere Messungen verschiedener Autoren sich gegenseitig widersprachen. Dabei wurde besonderer Wert auf eine gründliche Reinigung der untersuchten Präparate und der verwendeten Lösungsmittel bzw. Adsorbentien gelegt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

- a) Thermochrome und piezochrome Form des Moleküls sind identisch.
- b) Thermochrome und photochrome Anregung führen nicht zu identischen Spektren. Dies wurde inzwischen auch von anderer Seite bestätigt³⁾.
- c) Bei der photochromen Anregung entsteht neben der thermochromen Form **B** eine zusätzliche photochrome Form **C** des Moleküls, die zusätzliche Absorptionsbanden zeigt. Das Mengenverhältnis der nebeneinander entstehenden Formen **B** und **C** hängt vom Lösungsmittel und von der Temperatur ab.

¹⁾ G. Kortüm und W. Zoller, Chem. Ber. 100, 280 (1967).

²⁾ G. Kortüm und K. W. Koch, Chem. Ber. 100, 1515 (1967).

³⁾ J. R. Huber, U. Wild und H. H. Günthard, Helv. chim. Acta 50, 589, 841 (1967).

d) Auch das sterisch stark gehinderte 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron ist bei genügend hohen Drucken piezochrom, zeigt aber in dem zugänglichen Temperaturbereich keine Thermochromie, wohl aber eine Photochromie unter Entstehung der beiden Formen **B** und **C**⁴⁾.

e) Die Aktivierungsenergien für die Umwandlung $A \rightleftharpoons B$ sind für die Hinreaktion wesentlich größer als für die Rückreaktion; für letztere ist sie beim unsubstituierten und dem sterisch stark gehinderten 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron angenähert gleich.

f) Diese Beobachtungen lassen sich mit der früher vorgeschlagenen Vorstellung, daß es sich bei der Form **B** um eine Verdrillung der beiden Molekülhälften um die zentrale Doppelbindung handeln könnte, nicht vereinbaren. Es wurde deshalb für den Übergang $A \rightarrow B$ eine andere Konformationsisomerie zur Diskussion gestellt, bei der das Molekül aus einer doppelten Wannenform in eine doppelte Sesselform übergeht. Über die Form **C** des Moleküls lassen sich bisher keine sicheren Aussagen machen.

g) Die Deutung der Form **B** als Diradikal oder als thermisch angeregter Triplettzustand kann nicht aufrecht erhalten werden.

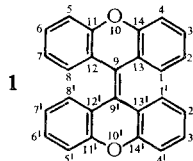
h) Die bei Dehydrodianthron in Pyridinlösung bei 25° beobachtete Elektronen-Spin-Resonanz tritt nur bei gleichzeitiger Bestrahlung auf und beruht offenbar auf einer irreversiblen Photoreaktion. Beim 1.3.6'.8'-Tetramethylderivat wird unter gleichen Bedingungen kein Signal gefunden.

i) Das Tetramethylderivat in der Normalform **A** zeigt bei der flash-Photolyse bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs in einem „rigidsolvent“ eine rote Phosphoreszenz, die auf einen Triplettzustand hinweist, dessen Absorptionsspektrum aufgenommen werden konnte.

Wir haben die spektroskopischen Messungen nun auch auf die „thermochromen Äthylene“ Bixanthyliiden-(9.9') und Biflavenyliiden-(4.4') ausgedehnt, um festzustellen, ob hier analoge Verhältnisse vorliegen, was nicht von vornherein angenommen werden kann und sich tatsächlich auch nicht als zutreffend erwies.

2. Photochromie und Piezochromie des Bixanthyliidens-(9.9')

Die bereits früher untersuchte⁵⁾ *Thermochromie* des Bixanthyliidens-(9.9') (**1**) ist der des Dehydrodianthrons analog; es tritt eine thermochrome Bande bei 16500/cm auf, deren Intensität mit steigender Temperatur zunimmt, während sich die Absorption im UV nicht meßbar ändert. Dagegen ist die Umwandlungswärme für $A \rightarrow B$ etwa um 2 kcal/Mol höher als beim Dehydrodianthron und die gemessenen Intensitäten der **B**-Bande bei gleicher Temperatur liegen entsprechend um rund eine Zehnerpotenz niedriger. Auch in diesem Fall sind die thermochromen Effekte bei in 1.8'-Stellung substituierten Bixanthyliidenen wesentlich schwächer als beim unsubstituierten Bixanthyliiden^{6, 7)}.



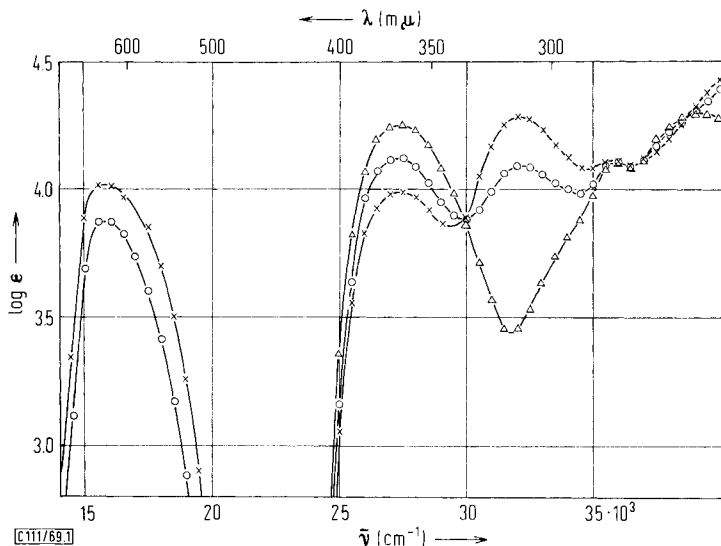
4) G. Kortüm und G. Bayer, Ber. Bunsenges. **67**, 24 (1963).

5) W. Theilacker, G. Kortüm und G. Friedheim, Chem. Ber. **83**, 508 (1950).

6) A. Schönberg, A. Mustafa und M. E. Sobhy, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3377 (1953).

7) A. Mustafa, W. Asker und M. E. Sobhy, J. org. Chemistry **25**, 1519 (1960).

Die *Photochromie* des Bixanthyldens wurde bisher nur wenig untersucht. Im Temperaturbereich zwischen -70 und -150° tritt bei kurzweiliger Bestrahlung eine reversible Bande auf, die mit der thermochromen Bande identisch ist⁸⁾. Das Spektrum ist jedoch nur im sichtbaren Bereich angegeben, auch fehlen Angaben über das verwendete Lösungsmittel, Dauer und Temperaturbereich der Einstrahlung. Wir hatten denn auch zunächst Schwierigkeiten, die Photochromie des Bixanthyldens nachzuweisen. Verwendet man, wie beim Dehydrodianthron, z. B. Cyclohexylacetat als Lösungsmittel, das bei etwa -90° glasartig erstarrt, und bestrahlt während der Abkühlung der Lösung im Temperaturbereich von -70° ab mit der Hg-Linie $366\text{ m}\mu$, so beobachtet man keine Photochromie. Anscheinend tritt die photochrome Umwandlung erst bei noch tieferen Temperaturen ein, doch bedarf es dazu eines rigid solvent, das bei diesen Temperaturen noch flüssig bleibt, da in der erstarrten Lösung die Umwandlung nicht mehr möglich ist, wie frühere Erfahrungen gezeigt haben. Wir benutzten schließlich Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 2 v/v), das bis nahe an den Siedepunkt des Stickstoffs flüssig bleibt. Bei 10 Min. Bestrahlung der Lösung ($c = 6.6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) mit einer Xenonlampe während des Abkühlens im Temperaturbereich von -120 bis -180° erhielten wir das Spektrum der photochromen Form, wie es in Abbild. 1 angegeben ist. Es tritt eine neue starke Bande bei $16000/\text{cm}$ auf, die in ihrer Lage bis auf eine geringe Verschiebung aufgrund von Temperatur- und Medium-einfluß mit der thermochromen Bande bei $16500/\text{cm}$ übereinstimmt, deren Intensität aber um etwa den Faktor 10^3 stärker ist als die der thermochromen Bande bei 155° : n Dekalin als Lösungsmittel. Aufgrund der früher abgeschätzten⁵⁾ Umwandlungs-



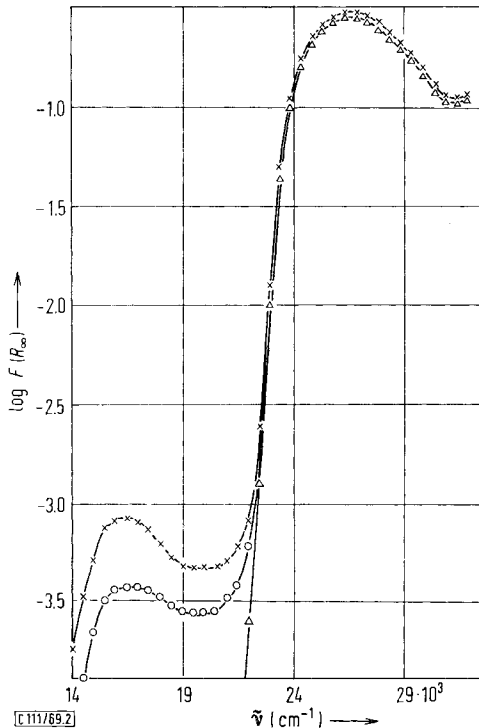
Abbild. 1. Spektren der photochromen Form des Bixanthyldens-(9.9') (I) in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 2) als Lösungsmittel.

- ×—× bei -180°
- o—o bei -115° nach teilweisem Ausbleichen
- Δ—Δ Normalform bei -45°

8) Y. Hirshberg und E. Fischer, J. chem. Soc. [London] 1953, 629.

grade in die thermochrome Form **B** bei verschiedenen Temperaturen kann man schließen, daß hier eine weitgehende Umwandlung in Form **B** stattgefunden hat.

Beim Erwärmen der Lösung auf -45° geht die photochrome Umwandlung langsam aber vollständig zurück, sie ist demnach reversibel. Dies gilt auch für die Änderungen des Spektrums im UV-Bereich. Nimmt man mehrere Spektren während der Umwandlung auf, nachdem ein Teil der photochromen Form sich in die Normalform zurückverwandelt hat, so laufen diese Spektren durch mehrere isosbestische Punkte, was ein Hinweis dafür ist, daß nur ein einziges Umwandlungsprodukt gebildet wurde, d. h. man beobachtet unter den gewählten Bedingungen nur die Formen **A** und **B**, nicht dagegen eine weitere Form **C***) , wie sie bei der Photochromie des Dehydrodianthrone in manchen Lösungsmitteln beobachtet wird⁴⁾. Das bedeutet, daß auch die spektralen Änderungen der Abbild. 1 im UV der Form **B** zugeschrieben werden müssen. Daß man sie bei der Untersuchung der Thermochromie im UV nicht gefunden hat, liegt daran, daß diese Änderungen relativ zu denen der **A**-Bande so gering sind, daß sie bei Umsetzungsgraden von einem bis wenigen Prozent in die Fehlergrenze der photographischen Messung fielen.



Abbild. 2. Reflexionsspektrum der piezochromen Form des Bixanthyldens-(9.9') (I) (an CaF_2 adsorbiert, $x = 1.3 \cdot 10^{-3}$)

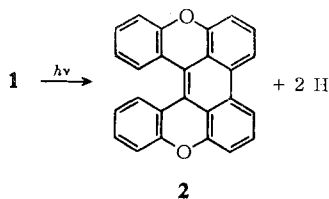
- ×—× gepreßt bei ca. 20000 at
- gepreßt bei ca. 12000 at
- △—△ Normalform nach ca. 10 Std. bei 50°

*) Auf die C-Form soll in einer späteren Arbeit nochmals eingegangen werden.

Wie früher gezeigt wurde¹⁾, sind beim Dehydrodianthron thermochrome und piezochrome Form identisch. Auch das 1.3.6'.8'-Tetramethylderivat ist bei genügend hohen Drucken piezochrom, obwohl die Thermochromie im zugänglichen Temperaturbereich nicht mehr nachgewiesen werden kann. Da nun beim Bixanthyliiden die Thermochromie sehr viel schwächer ist als beim Dehydrodianthron im gleichen Temperaturbereich, war zu erwarten, daß eine etwa vorhandene Piezochromie ebenfalls nur bei sehr hohen Drucken nachweisbar sein würde. Abbild. 2 zeigt das Spektrum zweier an trockenem CaF₂ adsorbierten Proben von Bixanthyliiden (Molenbruch $x = 1.3 \cdot 10^{-3}$) nach Pressung bei ca. 12000 bzw. 20000 at, in diffuser Reflexion gegen reines, gleich behandeltes CaF₂ gemessen. Die auftretende Bande bei 16500/cm entspricht der thermochromen Bande. Piezochrome Änderungen im UV-Spektrum ließen sich auch hier wegen der Kleinheit der beobachteten Effekte nicht nachweisen. Thermochromie und Piezochromie sind auch beim Bixanthyliiden identisch. Auch die Piezochromie ist reversibel, doch gelang die quantitative kinetische Verfolgung der Rückumwandlung, wie sie beim Dehydrodianthron gemessen werden konnte¹⁾, hier wegen der ca. 100fach geringeren Intensität der Bande nicht.

3. Photochemische Umwandlung des Bixanthyliidens-(9.9')

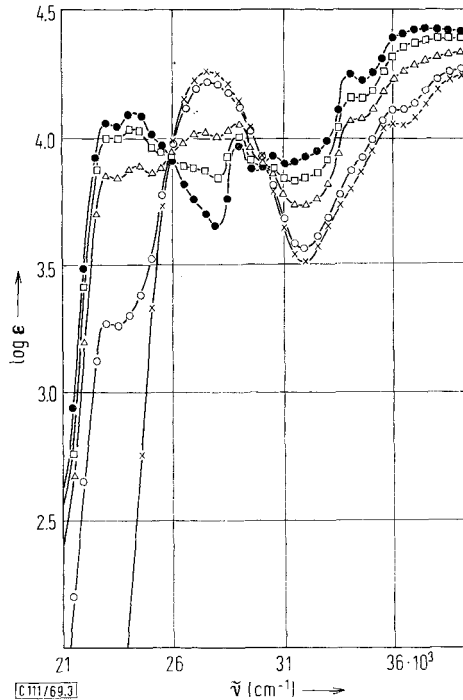
Läßt man eine verdünnte Lösung von Bixanthyliiden **1** am Tageslicht stehen, so verfärbt sie sich langsam und beginnt zu fluoreszieren. Um diese Photoreaktion quantitativ zu verfolgen, wurde das Spektrum einer in Stickstoffatmosphäre und bei Rotlicht hergestellten Lösung in Essigester bei Raumtemperatur gemessen, darauf die Küvette hinter einer Glasscheibe dem diffusen Tageslicht ausgesetzt und die Messung des Spektrums in Abständen von mehreren Stunden bzw. Tagen wiederholt, bis keine Änderung mehr zu beobachten war. Die Spektren sind in Abbild. 3 wiedergegeben. Die Kurven laufen durch zwei isobestische Punkte, was wieder darauf hinweist, daß eine einheitliche photochemische Reaktion abläuft. Die Fluoreszenz sowohl wie die deutliche Schwingungsstruktur der längstwelligeren Bande sprechen dafür, daß es sich um die Bildung des 1.1'-Dehydro-bixanthyliidens-(9.9') (**2**) handelt. Beim Dehydrodianthron liefert die analoge Photoreaktion das Helianthron, wobei die zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Spektren ebenfalls isobestische Punkte besitzen. Diese Deutung der Reaktion als photosensibilisierte Dehydrierung des Bixanthyliidens wurde auch von Schönberg und Junghans⁹⁾ angegeben:



Es ist anzunehmen, daß zu dieser Reaktion ein Wasserstoffacceptor notwendig ist, doch wurde dies bisher nicht näher untersucht. Wir haben deshalb diese Reaktion auch unter vollständigem Ausschluß von Sauerstoff in einer geschlossenen Glasapparatur untersucht. Als Lösungsmittel diente Dekalin, das mehrmals unter Hoch-

⁹⁾ A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. **98**, 2539 (1965).

vakuumbedingungen ($3 \cdot 10^{-5}$ Torr) ausgefroren wurde, um es von gelöstem Sauerstoff zu befreien. Dann wurde es bei Raumtemperatur unter Kühlung der Vorlage mit flüssigem Stickstoff zu der vorher eingewogenen Substanz überdestilliert und die Glasapparatur mit der Küvette im Hochvakuum abgeschmolzen. Dieser Versuch



Abbild. 3. Photosensibilisierte Dehydrierung von Bixanthyliden-(9.9') (1) in Essigsäure-äthylester

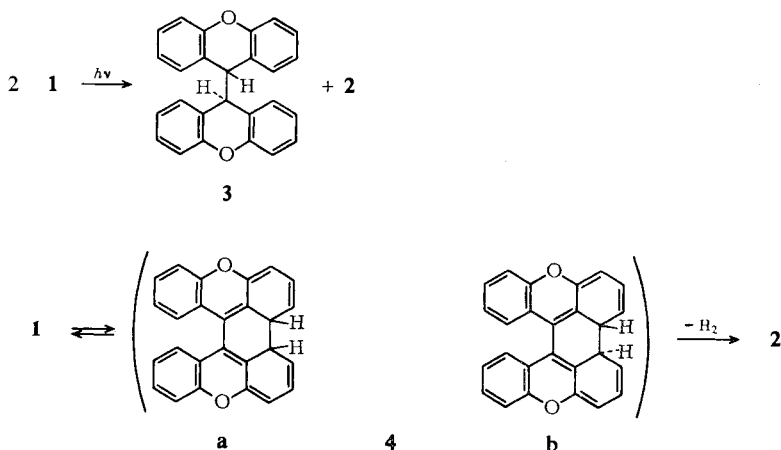
- ×—× Ausgangsspektrum
 ●—● Spektrum nach 6 Tagen in diffusem Tageslicht, $t = 25^\circ$

wurde noch zweimal wiederholt. In allen Fällen fand die Reaktion auch ohne Anwesenheit von Sauerstoff statt, jedoch mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit. Selbst nach vierwöchiger Belichtung am diffusen Tageslicht war der Endzustand noch nicht erreicht. Daraus geht hervor, daß zwar molekularer Sauerstoff als Wasserstoff-acceptor die Reaktion wesentlich beschleunigt, daß diese aber auch ohne Sauerstoff stattfinden kann. Die beim Dehydrodianthron beobachtete Disproportionierung zu Dianthranol und Helianthron¹⁰⁾ ist hier nicht möglich, doch könnte man zur Deutung dieser Messungen annehmen, daß eine ähnliche Disproportionierung unter Hydrierung der zentralen Doppelbindung zu 3 ablaufen kann.

Das neben dem 1.1'-Dehydro-bixanthyliden entstehende 9.9'-Bixanthen (3) dürfte in dem untersuchten Spektralbereich nicht absorbieren, so daß auch die isosbestischen Punkte unverändert bleiben würden.

¹⁰⁾ H. Brockmann und R. Mühlmann, Chem. Ber. **82**, 348 (1949).

Schönberg und Junghans haben ferner — in Analogie zu der bei der Photodehydrierung von *cis*-Stilben zu Phenanthren beobachteten Zwischenstufe des „unorthodoxen“ Dihydrophenanthrens¹¹⁾ — angenommen, daß auch die photosensibilisierte Dehydrierung des Bixanthyliids über eine solche Zwischenstufe (4) verläuft.



Diese Zwischenstufe wird von ihnen als identisch mit der thermochromen bzw. photochromen Form B angesehen. Sie führen dafür im wesentlichen zwei Begründungen an: Die Thermochromie bei in 1.8'-Stellung substituiertem Bixanthyliiden ist wesentlich schwächer als beim unsubstituierten Bixanthyliiden, da die Substitution die Näherung der C-Atome in 1.1'-Stellung erschwert. Das in Lösung nicht thermochrome Dithiobixanthyliiden wird viel schwerer photodehydriert als Bixanthyliiden. Beide Argumente lassen sich aber auch für den früher für das Dehydrodianthron vorgeschlagenen Umwandlungsmechanismus anführen¹⁾, der die Umwandlung A → B auf den Übergang von einer doppelten Wannenform in eine doppelte Sesselform zurückführt und der sich natürlich auch auf das Bixanthyliiden übertragen läßt.

Gegen die Vorstellung von Schönberg und Junghans spricht ferner die Tatsache, daß der thermochrome bzw. photochrome Zustand B sich als außerordentlich stabil gegen Sauerstoff erweist, während das 4a.4b-Dihydrophenanthren sehr sauerstoffempfindlich ist¹²⁾, so daß die angegebene Analogie in dieser Beziehung jedenfalls nicht erhalten bleibt.

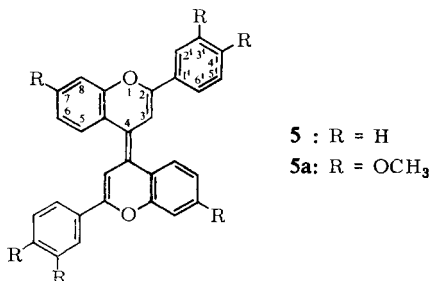
4. Zur Piezochromie, Thermochromie und Photochromie von Biflavenyliiden-(4.4') (5)

Während sich das Dehydrodianthron und das Bixanthyliiden-(9.9') sowohl in Bezug auf ihre Thermochromie und Piezochromie wie auch bezüglich ihrer photosensibilisierten Dehydrierung weitgehend analog verhalten, zeigt das ebenfalls zu den „thermochromen Äthylenen“ gezählte Biflavenyliiden 5 völlig andere Eigenschaften. Zwar zeigen die gelben Kristalle eine auffallende *Piezochromie*, sie werden unter Druck

¹¹⁾ S. Malkin und E. Fischer, J. phys. Chem. **68**, 1153 (1964).

¹²⁾ Vgl. K. A. Muszkal und E. Fischer, J. chem. Soc. [London] **B** 1967, 662.

rot¹³⁾, aber eine Thermochromie in Lösung konnte nicht beobachtet werden^{5,14)}. Die Piezochromie ist reversibel, die rote Farbe geht sehr langsam wieder zurück; bei Zugabe eines Tropfens Äther bzw. Methanol oder auch durch Einwirkung von Ätherdampf schlägt sie jedoch momentan wieder in Gelb um. Dieser Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Die im folgenden mitgeteilten spektroskopischen Messungen wurden unternommen, um nähere Angaben über diesen Farbumschlag zu erhalten.



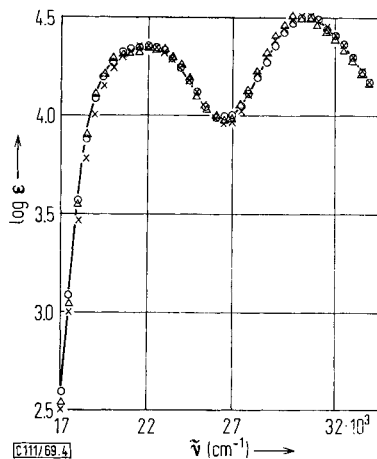
Für unsere Messungen wurde das Bis-[7.3'.4'-trimethoxy-flavonylidene-(4)] (**5a**) verwendet, das beim Pressen den stärksten Umschlag nach Rot zeigte, daneben auch das unsubstituierte Biflavonylidene-(4.4')¹⁵⁾. Die Substanzen wurden mehrmals aus Toluol umkristallisiert, bis die Schmelzpunkte mit den in der Literatur angegebenen übereinstimmten. Das Spektrum ist von der Art des Lösungsmittels weitgehend unabhängig; Spektren in Chloroform, Toluol, Cyclohexylacetat, Triacetin, Äther und Pyridin zeigen nur geringfügige Verschiebungen der Bandenmaxima und der Intensitäten, die als Mediumeffekte zu erwarten sind. Als Beispiel sind die Spektren in Chloroform, Toluol und Triacetin in Abbild. 4 wiedergegeben. Das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich von $3.8 \cdot 10^{-4}$ bis $7.6 \cdot 10^{-6}$ bei konstantem Produkt $c \cdot d$ ist innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt. Die rote Farbe aller Lösungen kann also nicht als Konzentrationseffekt gedeutet werden. Läßt man das Lösungsmittel auf einer Glasplatte langsam verdunsten, so kristallisiert die Substanz in der gelben Kristallform aus, doch findet man am Rand des Tropfens auch einige rote Kriställchen, die sich mit einem Tropfen Methanol wieder in die gelben Kristalle zurückverwandeln. Nach der Ostwaldschen Stufenregel können sich also offenbar die instabileren roten Kristalle auch zuerst abscheiden, um nachträglich in die stabilere Form überzugehen. Das weist darauf hin, daß es sich um die gleiche Molekülform in Lösung und in den roten Kristallen handelt.

Zur Messung einer eventuell vorhandenen *Thermochromie* wurde Triacetin als Lösungsmittel benutzt (Siedepunkt 256°); es wurde zur weitgehenden Entfernung von gelöstem Sauerstoff im Vakuum ausgefroren. Die Lösungen wurden unter Stickstoff

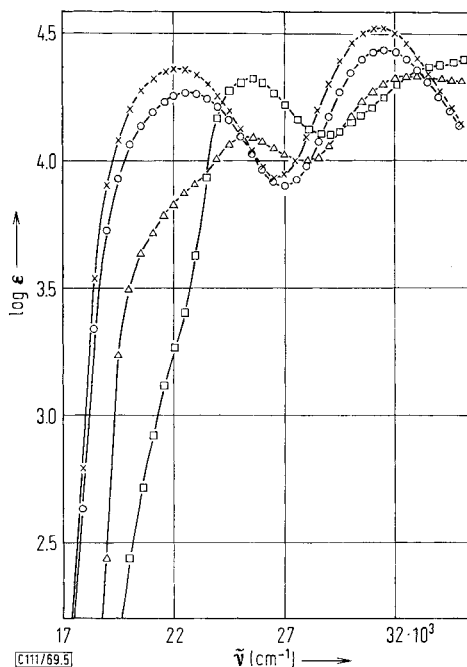
¹³⁾ A. Schönberg und W. Asker, J. chem. Soc. [London] **1942**, 272.

¹⁴⁾ Dagegen wurde nach Messungen von Schreyer (G. Kortüm, W. Theilacker und G. Schreyer, Z. physik. Chem. **11**, 182 (1957)) bei an MgO adsorbiertem Biflavonylidene sowohl eine reversible thermochrome wie piezochrome Bande gefunden, die angeblich zusammenfielen. Auch diese Messungen Schreyers wie zahlreiche andere (vgl. G. Kortüm und J. Vogel, Z. physik. Chem. **18**, 110 (1958)) konnten nicht reproduziert werden.

¹⁵⁾ Den Herren Prof. Dr. E. Bayer und Dr. R. Weber sind wir für die Überlassung dieser Präparate zu Dank verpflichtet.



Abbild. 4. Spektrum des Bis-[7.3'.4'-trimethoxy-flavenylidens-(4)] (5a) in ○—○ Chloroform; ×—× Triacetin; △—△ Toluol; $t = 25^\circ$



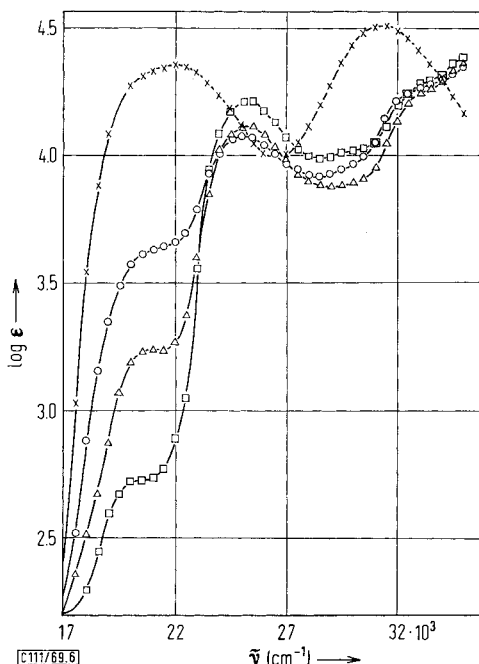
Abbild. 5. Spektrum des Bis-[7.3'.4'-trimethoxy-flavenylidens-(4)] (5a) in Triacetin

- ×—× bei 25°
- bei 100°
- △—△ bei 150°
- nach Abkühlung auf 25°

und Rotlicht hergestellt. Unterhalb 100° konnte keine Änderung des Spektrums festgestellt werden. In Abbild. 5 sind die Spektren bei 25° , 100° und 150° sowie nach Ab-

kühlung wieder auf Raumtemperatur dargestellt. Die Farbe schlägt bei der Erwärmung der Lösung langsam von Rot nach Gelb um, was auf dem Rückgang des langwelligeren Teils der ersten (Doppel)-Bande beruht, während der kurzwellige Teil der Bande ansteigt. Ähnliches gilt für die zweite Bande. Der Vorgang ist irreversibel und deshalb keine Thermochromie. Bei 200° verschwindet die Absorption im Sichtbaren vollständig, es tritt weitere Zersetzung ein, weswegen auch keine isosbestischen Punkte auftreten. Im kristallinen Zustand dagegen hat man oberhalb von 200° eine reversible Rotfärbung beobachtet, die als Thermochromie gedeutet wurde¹⁶⁾. Um die Möglichkeit zu prüfen, daß bei Raumtemperatur in Lösung schon eine praktisch vollständige Umwandlung in eine thermochrome Form eingetreten wäre, wurde z. B. das Spektrum in Triacetin bei -70° aufgenommen. Mehrfache Versuche dieser Art, ein thermochromes Gleichgewicht zu finden, verliefen ebenfalls negativ. In Lösung gibt es danach keine Thermochromie des Biflavenylidens-(4,4'), was die früheren Messungen⁵⁾ bestätigt.

Läßt man analog wie beim Bixanthylen eine Lösung von Biflavenyliden **5a** z. B. in Chloroform am diffusen Tageslicht stehen, so tritt ebenfalls ein langsamer Farbwechsel von Rot nach Gelb ein. Spektren einer solchen Lösung in verschiedenen Zeitabständen sind in Abbild. 6 wiedergegeben. Sie sind denen der Abbild. 4 weitgehend ähnlich, d. h. es handelt sich in beiden Fällen um eine Reaktion, die einerseits durch



Abbild. 6. Photochemische Umwandlung des Bis-[7.3'.4'-trimethoxy-flavenylidens-(4)] (**5a**) in Chloroform

×—× Ausgangsspektrum

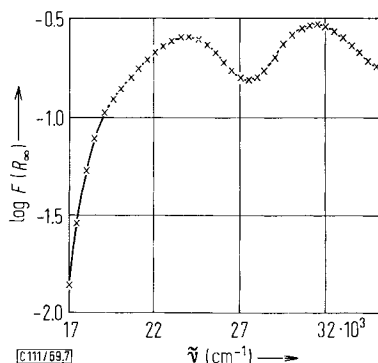
□—□ Spektrum nach 3 Tagen in diffusen Tageslicht, $t = 25^\circ$

¹⁶⁾ A. Schönberg, M. Elkaschaf, M. Nosseir und M. M. Sidky, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6312 (1958); Diplomarb. R. Weber, Univ. Tübingen 1965.

steigende Temperatur, andererseits photochemisch begünstigt wird. Vermutlich handelt es sich um eine Epoxidbildung mit molekularem Sauerstoff, wie sie jedenfalls am Bis-[6-methyl-flavenylen-(4)] nachgewiesen worden ist¹⁷⁾. Bei noch längerer Lichteinwirkung verschwindet auch hier die Absorption im Sichtbaren vollständig, d. h. es entsteht im Gegensatz zum Bixanthylen kein photochemisch stabiles Endprodukt. Man erhält deshalb auch hier keine isosbestischen Punkte.

Zum Nachweis einer eventuell vorhandenen *Photochromie* wurden im Dunkeln angesetzte Lösungen des Bis-[7.3'.4'-trimethoxy-flavenylidens-(4)] (**5a**) in Triacetin (Glycerin-triacetat), Cyclohexylacetat und Pyridin als Lösungsmittel unter Abkühlung bis zum glasigen Zustand mit den Hg-Linien 436 bzw. 313 m μ , die nahe den Maxima der beiden Banden liegen, bestrahlt und danach die Spektren gemessen. In keinem Fall konnte eine Änderung des Spektrums beobachtet werden. Daraus muß man schließen, daß es auch keine photochrome Umwandlung der Biflavenylidene gibt.

Die für die Biflavenylidene zweifellos sehr charakteristische *Piezochromie* wurde reflexionsspektroskopisch untersucht. Dabei trat die Schwierigkeit auf, daß die molekulardispers auf verschiedenen, selbst als weitgehend inaktiv bekannten Adsorbentien wie CaF₂ adsorbierte Verbindung sich rasch zersetzte. Erst ein Versuch mit reiner Glucose als Adsorbens führte zum Erfolg. Da Glucose im benutzten Spektralbereich nur ein Reflexionsvermögen von 0.97 bis 0.90 gegen MgO als Standard besitzt, wurde auf absolutes Reflexionsvermögen umgerechnet. Zur Messung wurde eine Mischung mit dem Molenbruch $x \cong 10^{-3}$ benutzt. Zur Ausschließung von Sauerstoff wurde in CO₂-Atmosphäre vermahlen, die (rötlichen) Meßproben wurden im Manipulator in CO₂-Atmosphäre hergestellt und mit Quarzplättchen und Silikonfett gegen äußere Einflüsse abgedeckt. Das Reflexionsspektrum ist in Abbild. 7 dargestellt.



Abbild. 7. Reflexionsspektrum von an Glucose adsorbiertem Bis-[7.3'.4'-trimethoxy-flavenylen-(4)] (**5a**)

Es zeigt eine recht gute Übereinstimmung mit dem Lösungsspektrum, nur ist das Intensitätsverhältnis der beiden Teilbanden in der hier gut als Doppelbande erkennbaren ersten Bande etwas anders als in Lösung. Daher kommt auch die Verschiebung

¹⁷⁾ Dissertat. R. Weber, Univ. Tübingen 1967.

des Maximums von 22000 auf 23 500/cm zustande. Die Maxima im UV stimmen bei Lösung und Adsorpt genau überein. Diese an Glucose adsorbierte rote Form des Moleküls läßt sich jedoch nicht durch Ätherdampf in die gelbe Form zurückverwandeln, es tritt sofort Zersetzung ein. Auch die Piezochromie der molekulardispers adsorbierten Verbindung ist nicht reversibel. Das Molekül zersetzt sich langsam an der Oberfläche.

5. Diskussion der Meßergebnisse

Wie die Messungen zeigen, kann man das Biflavenyliden-(4.4') nicht unter die „thermochromen Äthylene“ rechnen, sie sind in Lösung weder thermochrom noch photochrom und zeigen nur im Kristall eine ausgeprägte reversible Piezochromie und oberhalb 200° auch eine reversible Thermochromie. Man könnte danach versucht sein, die gelbe und rote Form als zwei verschiedene Kristallmodifikationen aufzufassen. Dagegen spricht aber die Beobachtung, daß das Spektrum der roten kristallinen Form mit dem der verdünnten Lösung, d. h. des isolierten Moleküls (Gültigkeit des Bouguer-Beerschen Gesetzes) praktisch übereinstimmt. In Lösung ist nur die rote Molekülform stabil, unter geeigneten Bedingungen kann man aus der Lösung neben den gelben auch rote Kristalle gewinnen.

Nach neueren ESR-Messungen von *Bayer* und Mitarbb.^{18, 19)} treten beim Mahlen verschieden substituierter Biflavenylidene Radikalgehalte auf, die in den Grenzen von 0.001 bis 2% variieren, während jedoch die Intensität der roten Farbe annähernd etwa die gleiche ist. Auf Grund dieser Messungen werden die beiden Kristallformen der Biflavenylidene als diamagnetische Konstellationsisomere gedeutet, die sich über eine paramagnetische Zwischenstufe ineinander umwandeln (Piezomagnetismus). Besonders auffallend ist es, daß die in Stellung 3 und 5 mit Methoxygruppen substituierten Verbindungen weder Piezomagnetismus noch Piezochromie zeigen, was auf sterische Hinderung zurückgeführt wird. Auf Grund von magnetischen Kernresonanzmessungen hat dann *Weber*¹⁷⁾ die beiden Formen der Biflavenylidene als *cis-trans*-Isomere gedeutet, wobei die rote Form der *cis*-, die gelbe Form der *trans*-Verbindung zugeordnet wird. Auch in Lösung soll ein derartiges Gleichgewicht vorliegen, das lösungsmittel- und temperatur-abhängig sein soll. So sollen z. B. in CS₂ als Lösungsmittel bei 40° die beiden Formen im Verhältnis 60% : 40% vorliegen. Bei 55° soll eine praktisch vollständige Umwandlung von der *trans*- in die sterisch ungünstigere *cis*-Form stattfinden.

Diese Deutung ist mit unseren spektroskopischen Messungen nicht vereinbar, denn in Lösung finden wir stets, unabhängig von Lösungsmittel und Temperatur in weiten Grenzen, nur die rote Form des Moleküls. Es kann danach in Lösung kein Gleichgewicht zwischen zwei Formen vorliegen. Ferner ist nur schwer einzusehen, wie sich im Kristall lediglich durch Druck ein Übergang von der *trans*- in die *cis*-Form erzwingen läßt, da sich bei diesem Übergang die eine Molekülhälfte um 180° um die zentrale Bindung drehen müßte. Da außerdem anzunehmen ist, daß die sterisch

¹⁸⁾ E. Bayer und B. Krämer, Chem. Ber. 97, 1057 (1964).

¹⁹⁾ E. Bayer, K. Müller, B. Krämer und K. Scheffler, Tetrahedron Letters [London] 35, 2403 (1964).

ungünstigere *cis*-Form weniger eben ist als die *trans*-Form und deshalb auch ein größeres Volumen beansprucht, dürfte auch die Forderung der Volumenkontraktion bei Erhöhung des Drucks $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$ nicht erfüllt sein.

Wir glauben, daß sich alle bisher vorliegenden Messungen zwanglos durch folgende Annahmen deuten lassen: In der gelben Kristallform liegt eine um die zentrale Doppelbindung schwach abgewinkelte, d. h. gefaltete Molekülform vor, analog wie in der Normalform des Dehydrodianthrone bzw. Bixanthyliids-(9.9'), die durch die sterische Hinderung der H-Atome in 3- und 5-Stellung bedingt ist und durch das Kristallfeld stabilisiert wird. Oberhalb 200° ist letzteres bereits so geschwächt, daß das Molekül in eine ebene Form übergeht (Thermochromie des Kristalls), wobei ein entsprechender Gewinn an Resonanzenergie auftritt, der auch beim Einzelmolekül in Lösung oder in adsorbierter Form die ebene Konfiguration erzwingt. Ebenso wird diese durch Druck im Kristall erzwungen. Diese ebene Molekülform ist offenbar leicht zersetzlich, wie die photochemischen Veränderungen zeigen. Dabei können, analog wie beim Dehydrodianthron²⁾, als Zwischenprodukte auch Radikale auftreten, die demnach nicht mit dem Farbumschlag Gelb → Rot parallel gehen können, wie es auch beobachtet wurde. Substituierung der H-Atome in 3- und 5-Stellung durch Methoxygruppen muß aus sterischen Gründen auch den Übergang in die rote ebene Molekülform verhindern, wie es ebenfalls den Beobachtungen entspricht: es kann weder Piezochromie noch Piezomagnetismus auftreten.

Es liegt auf der Hand, daß alle bisherigen Untersuchungen über die Konfiguration von thermochromen, piezochromen oder photochromen Molekülformen nur Indizienbeweise liefern können, die eine *sichere* Zuordnung nicht zulassen²⁰⁾. Eine solche ließe sich durch Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen erbringen, wie im Fall der Normalform A des Dehydrodianthrone²¹⁾, doch ist es bisher nicht gelungen, solche Kristalle zu züchten. Die entsprechenden Versuche von Mills und Nyburg²²⁾ sehen wir, wie schon früher erwähnt¹⁾, nicht als beweiskräftig an.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie schulden wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen aufrichtigen Dank.

²⁰⁾ Dazu gehören auch die polarographischen Messungen von Z. R. Grabowski und M. S. Balasiewicz, Trans. Faraday Soc. **64**, 3346 (1968).

²¹⁾ E. Harnick und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3245.

²²⁾ J. F. D. Mills und S. C. Nyburg, J. chem. Soc. [London] **1963**, 308, 927.