

Ralf Lemke

Solvatochromie von 80 μ in verschiedenen Alkoholen bei Arylidenisophoron-Abkömmlingen

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 23. Januar 1970)*)

Das Anion der *p*-Hydroxy-phenylverbindung **6f** löst sich in Wasser mit roter, in Methanol mit purpurroter, in Äthanol mit violetter und in Isopropylalkohol mit blauer Farbe. Lösungen in Aceton werden auf Zusatz von wenig Base grün, mit mehr wäßr. Alkali blau. Die halochrome Solvatochromie von **6b**, **6l**, **6p** und **6r**, die Halochromie von **6t** (Tab. I) sowie die Darstellung der Verbindungen **6a**–**6v** wird ergänzt durch weitere UV-VIS- und IR-Daten.

80 μ -Solvatochromy of Arylidene Isophorone Derivatives in Different Alcohols

6f in form of its resonance-stabilized anion exhibits a strong negative solvatochromy: solutions in water are red, in methanol purple-red, in ethanol violet, and in isopropyl alcohol blue; solutions in acetone become green on addition of a small amount of base and blue with more alkali. Table I lists halochromic properties of solvatochromes **6b**, **6l**, **6p**, and **6r** and of halochrome **6t**. Some additional u.v.-vis. and i.r. data are given. Compounds **6a**–**6v** were synthesised.

Bei einer Knoevenagel-Kondensation von Malodinitril (**1**) mit Aldehyden **4** kann man durch geeignete Reaktionsführung das bifunktionelle Isophoron **3** in eindeutiger Weise zu Verbindungen der Struktur **6** „einschieben“. Dies erfolgt entweder nach Methode A über **5**¹⁾ oder nach Methode B über **2**²⁾ als isolierbare Zwischenprodukte.

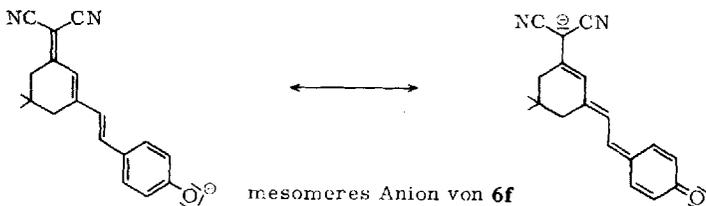
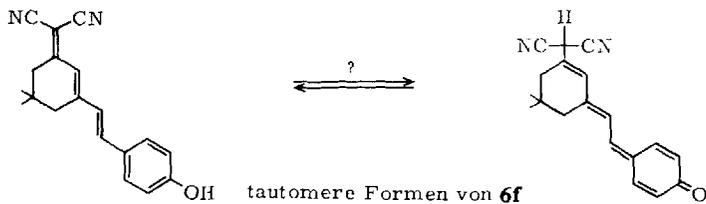
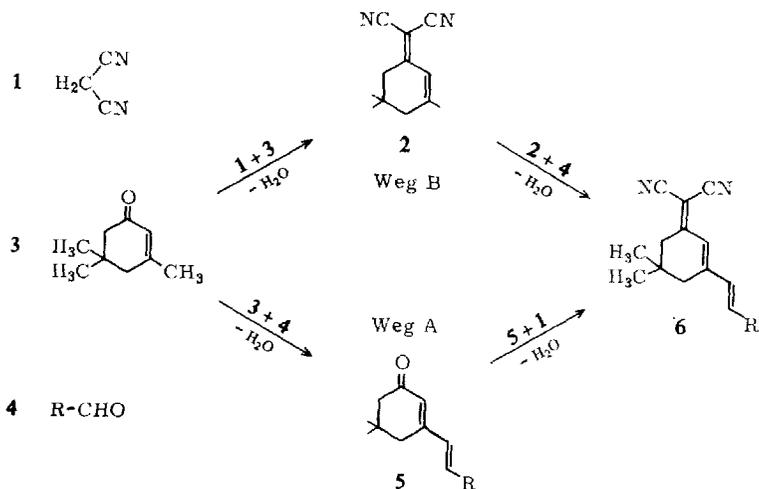
Die Konstitution von **6a**–**6v** folgt einmal aus den beiden unabhängigen Synthesewegen und außerdem durch IR-Spektren und deren Vergleich mit bekannten Arylidenisophoron-Spektren.

Im sichtbaren Bereich weist **6** gegenüber **5** eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 70 μ auf. Unerwarteterweise zeigen diejenigen Derivate von **6**, welche mesomeriestabilisierte Anionen bilden, eine deutlich negative Solvatochromie bei der Salzbildung; das Anion von z. B. **6f** löst sich in Wasser mit roter, in Methanol mit purpurroter, in Äthanol mit violetter und in Isopropylalkohol mit blauer Farbe; Lösungen von **6f** in Aceton werden mit wenig Base grün, mit viel Base blau; in Dimethylsulfoxid erhält man bei Raumtemperatur mit Lauge zunächst

*¹⁾ Auf Wunsch des Autors erst nach dem 30. 4. 1970 veröffentlicht.

¹⁾ R. Lemke, Chem. Ber. **103**, 1168 (1970).

²⁾ Kodac Soc. N. N., Belg. Pat. 557656, C. A. **54**, 2057 (1960); R. Lemke, Liebigs Ann. Chem. **724**, 91 (1969).



R =	R =	R =
6a Phenyl	j 4-Nitro-phenyl	p 2-Hydroxy-3-methoxy-phenyl
b 2-Hydroxy-phenyl	k 4-Dimethylamino-phenyl	q 3,4,5-Trimethoxy-phenyl
c 3-Hydroxy-phenyl	l 3,4-Dihydroxy-phenyl	r 3,4-Dichlor-2-hydroxy-phenyl
d 3-Methoxy-phenyl	m 4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl	s Naphthyl-(1)-
e 3-Nitro-phenyl	n 3,4-Dimethoxy-phenyl	t Indolyl-(3)-
f 4-Hydroxy-phenyl	o 3,4-Methylenedioxy-phenyl	u Furyl-(2)-
g 4-Methoxy-phenyl		v Styryl
h 4-Chlor-phenyl		

grüne Schlieren, beim Umschütteln wird die Lösung gelb, anschließende Wasserzugabe liefert die rote Farbe des hydratisierten Anions von **6f** (ähnlich verhalten sich **6b**, **6l**, **6m**, **6p** und **6r**; **6t** zeigt dagegen diese halochrome Solvatochromie genau so wenig wie **4b**, **4f**, **4l**, **4m** oder **4r**). In unpolaren Lösungsmitteln löst sich nur die neutrale Verbindung — je nach der Natur des Restes R — gelb bis orangerot.

Da allein die mesomeriestabilisierten Phenolate wie **6b**, **6f** u. ä. diese lösungsmittelabhängigen Farbunterschiede auftreten lassen, können tautomere Strukturen von **6** als Grund dafür ausgeschlossen werden³⁾. Die Malonitrilgruppe und der 2- bzw. 4-Hydroxy-phenylrest sind aufgrund der untersuchten Verbindungen solvatochrom wirksam, denn **6t** und alle Derivate von **5** zeigen diese Erscheinung nicht.

Eine Deutung der halochromen Solvatochromie bei den hier untersuchten Anionen erfolgt zusammen mit der halochromen Thermochromie⁴⁾ dieser Verbindungen⁵⁾. Negative Solvatochromie in vergleichbarer Größenordnung kennt man bisher nur von intramolekularen Ionenpaaren⁶⁾, solvatochrome Anionen scheinen noch nicht beschrieben worden zu sein.

Tab. 1. Absorptionsmaxima in m μ (lg ϵ)

Substanz	gelöst in Äthanol	Anion gelöst in			Aceton ^{b)}
		Methanol ^{a)}	Äthanol ^{a)}	Isopropylalkohol ^{a)}	
6a	393 (4.44)				
6b		513	543	582	612
6f	434 (4.62)	516	551	595	630
6k	509 (4.62)				
6l		562			658
6m	443 (4.59)	554	575 (4.50)	591	673
6o	422 (4.49)				
6p		541	570	570	621
6r		514	541	561	600
6t		c)	623	626	623
6v	427 (4.73)				
5a^{d)}	326 (4.53)				
5f^{d)}	358 (4.58)		430 (4.52)		
5m^{d)}	368 (4.46)		444 (5.00)		
5o^{d)}	359 (4.30)				

a) Als Base diente das entsprechende Alkoholat.

b) 2–5% an ca. 10proz. Natronlauge enthaltend, d. h. nicht mehr grün, sondern deutlich blau.

c) Keine Halochromie mit wenig Methylat, mit viel Base wird auch die methanofische Lösung von **6t** blau.

d) Werte aus l. c.¹⁾ zum Vergleich.

3) S. Hünig und O. Rosenthal, Liebigs Ann. Chem. **592**, 161 (1955), diskutierten diese Möglichkeit für Betaine.

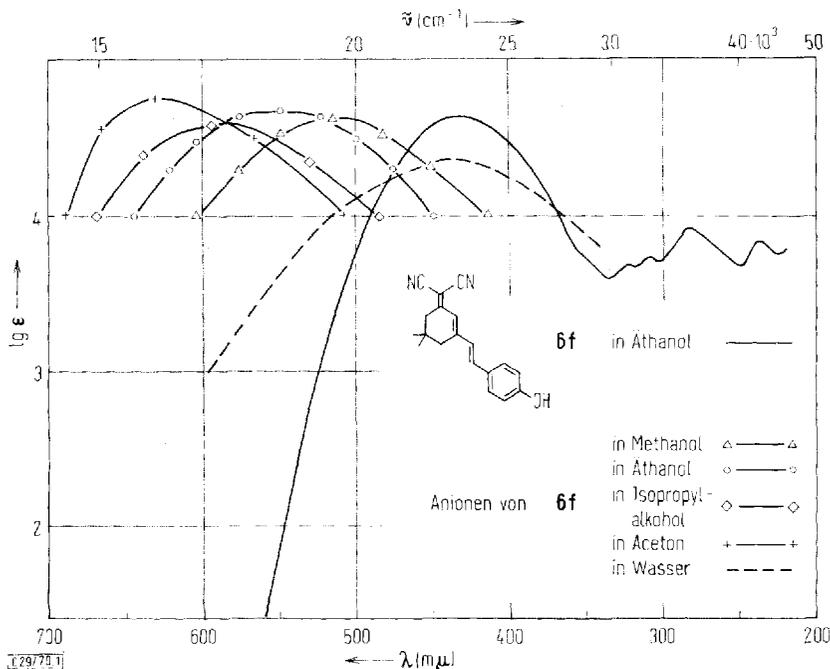
4) *Ann. b. d. Korr.* (30. 4. 1970): R. Lemke, in Vorbereitung.

5) Das Phänomen als solches ist vom Autor im Unterricht (Primaner) als ein anschauliches Modell für substratspezifische Vorgänge benutzt worden, dieses Beispiel wurde inzwischen von einigen Biologielehrern übernommen.

6) *Ann. b. d. Korr.* (30. 4. 1970): z. B. K. Dimroth und Chr. Reichardt, Z. analyt. Chem. **215**, 344 (1966); K. Dimroth und W. Ludwig, unveröffentlicht (1944); K. Dimroth, Chr. Reichardt und A. Schweig, Liebigs Ann. Chem. **669**, 95 (1963). Eine Zusammenfassung mit Angaben über andere Solvatochrome findet man bei Chr. Reichardt und K. Dimroth, Fortschr. chem. Forsch. **11**, 1 (1968). Herrn Prof. Dr. K. Dimroth, Marburg, möchte ich für Literaturhinweise und für sein Interesse danken.

In geringem Ausmaß ist auch die Farbe von neutralem **6k** vom Lösungsmittel abhängig: Pyridin oder Dimethylformamid verschieben die Lösungsfarbe bathochrom nach Purpurrot (Alkohole und andere gebräuchliche Lösungsmittel lösen rot), Essigsäure zerstört die Mesomerie von **6k** durch Salzbildung und löst daher fast farblos.

Die Absorption von **6f** und seines Anions in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt die Abbild. Eine Übersicht der Absorptionsmaxima weiterer Verbindungen vermittelt Tab. 1.



Elektronenspektren des Isophoron-Derivats **6f** und von dessen Anion (in Alkoholen Überschub an Alkoholat, vgl. Tab. 1, l. c.¹⁾); in Aceton und Wasser Überschub an 10proz. Natriumhydroxid) in verschiedenen Alkoholen und Wasser

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte sind unkorrigiert; Analysen durch *A. Bernhardt*, Engelskirchen.

Die Umsetzungen erfolgten nach den Methoden A oder B (s. Formelschema) mit äquivalenten Mengen in der Größenordnung von 3 bis 10 mMol. Gereinigt wurde durch Kristallisation (Tab. 2).

Methode A: Man erhält **6** aus **1** und der entsprechenden **5**-Verbindung¹⁾ in Äthanol mit *Piperidin* bzw.

A:* aus den Komponenten in Eisessig mit *Piperidin*.

Methode B: Man gewinnt **6** durch Erhitzen von **2**²⁾ mit dem betreffenden Aldehyd **4** in Eisessig mit wenig *Piperidin* bzw.

B:* aus den Komponenten in Toluol mit *Piperidin*.

Tab. 2. Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Isophoron-Derivate 6

	-1,1-dimethyl-3-dicyanmethylen-cyclohexen-(4)	Schmp. (umkrist. aus)	Methode	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
					C	H	N	O	Cl
6a	5-Styryl-	167 – 169° (Methanol oder Essigsäure)	A, B	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ (274.4)	Ber. 83.18 Gef. 83.02	6.61 6.76	10.21 10.36		
6b	5-[2-Hydroxy-styryl]-	223 – 224° (Essigsäure)	B	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O (290.4)	Ber. 78.59 Gef. 78.77	6.25 6.45	9.65 9.81		
6c	5-[3-Hydroxy-styryl]-	207 – 208° (Essigsäure, Isopropylalkohol)	B	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O (290.4)	Ber. 78.59 Gef. 78.43	6.25 6.07	9.65 9.84		
6d	5-[3-Methoxy-styryl]-	164 – 166° (Essigsäure)	B	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O (304.4)	Ber. 78.92 Gef. 78.84	6.62 6.63	9.20 9.19		
6e	5-[3-Nitro-styryl]-	222 – 224° (Aceton)	B	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂ (319.4)	Ber. 71.46 Gef. 71.32	5.37 5.35	13.16 13.22		
6f	5-[4-Hydroxy-styryl]-	209 – 211° (Essigsäure)	A, A*, B	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O (290.4)	Ber. 78.59 Gef. 78.42	6.25 6.16	9.65 9.64		
6g	5-[4-Methoxy-styryl]-	141 – 143° (Essigsäure)	B	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O (304.4)	Ber. 78.92 Gef. 78.97	6.62 6.68	9.20 9.10		
6h	5-[4-Chlor-styryl]-	192 – 193° (Essigsäure)	B	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ (308.8)	Ber. 73.89 Gef. 73.66	5.55 5.60	9.06 9.08		
6j	5-[4-Nitro-styryl]-	237 – 239° (Aceton)	B	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂ (319.4)	Ber. 71.46 Gef. 71.10	5.37 5.53	13.16 13.03		
6k	5-[4-Dimethylamino-styryl]-	225 – 229°, subl. ab 190° (Toluol)	B*	C ₂₁ H ₂₃ N ₃ (317.4)	Ber. 79.46 Gef. 79.30	7.30 7.28	13.24 13.11		
6l	5-[3,4-Dihydroxy-styryl]-	202 – 203° (Essigsäure)	B*	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ (306.4)	Ber. 74.49 Gef. 74.63	5.92 6.02	9.14 8.99		
6m	5-[4-Hydroxy-3-methoxy-styryl]-	196 – 198° (Essigsäure)	A, B	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (320.4)	Ber. Gef.		8.74 8.64	9.99 9.83	
6n	5-[3,4-Dimethoxy-styryl]-	216 – 217° (Essigsäure)	A ^{a)}	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (334.4)	Ber. 75.42 Gef. 75.51	6.63 6.63	8.38 8.60		
6o	5-[3,4-Methylen-dioxy-styryl]-	164 – 165° (Methanol)	A	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ (318.4)	Ber. 75.44 Gef. 75.75	5.70 5.16		10.05 10.14	
6p	5-[2-Hydroxy-3-methoxy-styryl]-	193 – 194° (Essigsäure, Isopropylalkohol)	B	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (320.4)	Ber. 75.98 Gef. 74.87	6.29 6.45	8.74 8.63		
6q	5-[3,4,5-Tri-methoxy-styryl]-	199 – 201° (Isopropylalkohol)	A	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₃ (364.4)	Ber. 72.51 Gef. 72.39	6.64 6.77	7.69 7.50		
6r	5-[3,4-Dichlor-2-hydroxy-styryl]-	186 – 189° (Essigsäure)	B	C ₁₉ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O (359.3)	Ber. 63.51 Gef. 63.47	4.49 4.40	7.80 7.89	4.45 4.39	19.73 19.60
6s	5-[2-Naphthyl-(1)-vinyl]-	204 – 206° (Isopropylalkohol)	A	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ (324.4)	Ber. 85.15 Gef. 85.03	6.21 6.29	8.63 8.68		
6t	5-[2-Indolyl-(3)-vinyl]-	247 – 249° (Toluol)	A, B* ^{b)}	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ (313.4)	Ber. 80.48 Gef. 80.64	6.11 6.12	13.41 13.38		
6u	5-[2-Furyl-(2)-vinyl]-	191 – 192° (Essigsäure, Aceton)	B	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O (264.3)	Ber. 77.25 Gef. 77.12	6.10 6.10	10.60 10.80	6.05 6.14	
6v	5-[4-Phenyl-butadien-(1,3)-yl]-	163 – 164° (Essigsäure)	B	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ (300.4)	Ber. 83.96 Gef. 83.91	6.71 6.73	9.33 9.37		

^{a)} Rote oder gelbe Nadeln aus Eisessig; die Angaben beziehen sich auf die stabilere rote Modifikation.

^{b)} Nach beiden Methoden ist die Reaktion bei Anwendung äquimolarer Mengen unvollständig, gute Ausbeuten an 6 t erfordern einen Überschuss an Dinitril.

Tab. 3. IR-Absorptionen der dargestellten Isophoron-Derivate **6** (cm⁻¹, KBr-Preßlinge)

	OH	CN	CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂	-CH=CH-	C=CH-
6a	--	2212	1387 + 1366 / 1202 + 1157	962	874
6b	3279	2208	1379 + 1361 / 1208 + 1153	962	873
6c	3311	2222	1385 + 1366 / 1215 + 1156	975 + 949	874 (sh)
6d	--	2212	1385 + 1366 / 1214 + 1157	973	874
6e	--	2212	1389 + 1370 / 1199 + 1157	969	876
6f	3300	2212	1383 + 1366 / 1208 + 1167 1196 + 1157	962	874
6g	--	2212	1387 + 1368 / 1200 + 1156	954	873
6h	--	2212	1387 + 1368 / 1196 + 1153	960	873
6j	--	2208	1383 + 1368 / 1196 + 1157	973 + 958	874
6k	--	2193	1389 + 1366 / 1205 + 1163	957	872
6l	3390 3165	2217 (sh) 2203	1381 + 1364 / 1208 + 1160	957	865
6m	3311	2188	1389 + 1376 / 1208 + 1190 intensiv, sehr breit	968	873
6n	--	2193	1381 + 1361 / 1214 1196 + 1160	967 + 962	876
6o	--	2198	1385 + 1368 / 1209 1192 + 1155	954	mehrere sh
6p	3378	2212	1387 + 1368 / -- 1161	970 + 963	874
6q	--	2212	1389 + 1366 / 1218 + 1155	978	877
6r	3289	2208	1383 + 1364 / 1190 + 1151	981	876
6s	--	2222	1389 + 1372 / -- 1160	957	876
6t	3311 ^{a)}	2198	1389 + 1362 / 1196 + 1152	951	873
6u	--	2212	1389 + 1366 / 1206 + 1157	956	882 + 871
6v	--	2203	1379 + 1362 / 1202 + 1157	984 ^{b)}	

sh : Schulter.

a) NH-Streckschwingung.

b) *all-trans* -CH=CH-CH=CH-

[29/70]