

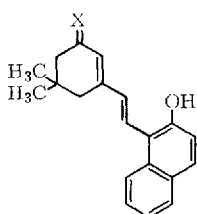
Ralf Lemke

Notiz zur Thermochromie bei Arylidenisophoron-Abkömmlingen

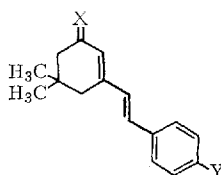
Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke AG Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 30. April 1970)

Bei Untersuchungen zur Aufklärung der negativen Solvatochromie von anionischen Arylidenisophoron-Derivaten¹⁾ wurde in Lösungen des Anions von **1** Thermochromie beobachtet: Eine Piperidin-Lösung von **1** verändert ihre Farbe beim allmählichen Erhitzen von Blau bei Raumtemperatur über Blaugrün nach Olivgrün beim Siedepunkt. In Alkoholen oder Aceton erfolgt mit zunehmender Temperatur Farbvertiefung des Piperidiniumsalzes von **1**. Der Farbumschlag ist reversibel. Ganz ähnlich verhalten sich die früher beschriebenen solvatochromen Anionen¹⁾, z. B. **3**[⊖].



	X
1	C(CN) ₂
2	O



	X	Y
3 ¹⁾	C(CN) ₂	OH
4 ²⁾	O	OH
5 ¹⁾	C(CN) ₂	N(CH ₃) ₂

Für diese Thermochromie muß entweder eine Stabilisierung des Anregungszustandes oder eine Destabilisierung des Grundzustandes jeweils bei erhöhter Temperatur angenommen werden. Der Übergang zu einem voluminöseren Lösungsmittel wirkt dabei wie eine Temperaturerhöhung. Wegen der Lage des thermo- bzw. solvatochromen Absorptionsmaximums (s. u.) ist zur Erklärung aus folgendem Grunde eine Destabilisierung zu bevorzugen: Das kürzlich beschriebene **4**²⁾ weist als Anion und auch als Kation ein langwelliges Absorptionsmaximum auf, das sich als „Polymethin mit eindimensionalem Elektronengas“ nach *H. Kuhn*³⁾ berechnen läßt⁴⁾. **5**, das Dimethylaminoanaloge zu **3**, besitzt ebenfalls die Farbe eines *Kuhn*-

1) *R. Lemke*, Chem. Ber. **103**, 1894 (1970).

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

3) *H. Kuhn*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 165 (1949).

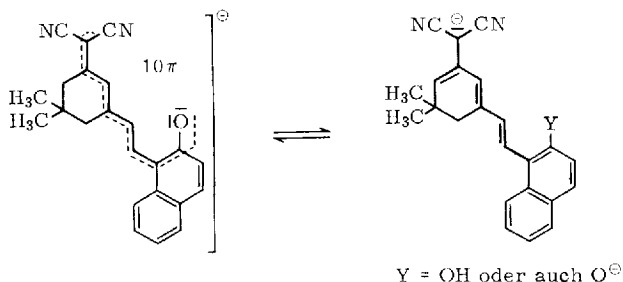
4) Die Gesamtlänge *L* der alternierenden Doppel- und Einfachbindungen (wir rechnen mit einem Mittelwert von 1.4 Å) in **3**, **4** oder **5** beträgt ca. 14 Å bei insgesamt *N* = 12 π-Elektronen. Nach dem Ansatz von *H. Kuhn*, l. c.³⁾: λ = 329.7 · L² · (N + 1)⁻¹ (λ und *L* in Å) errechnet sich aus der Absorption von **4**[⊖] bzw. **4**[⊕] (l. c.²⁾) eine Länge *L* von ca. 13 Å; für **5** erhält man *L* ca. 14.1 Å und damit einen Hinweis auf weitgehende Mesomerie zwischen neutraler und zwitterionischer Grenzstruktur; **3**[⊖] weist dagegen in Methanol eine Länge *L* von ca. 14.2 Å und in wasserfreiem Aceton die Länge *L* ca. 16.6 Å auf. Die solvatochromthermochrome Farbe von **1**[⊖] und anderen *o*-Phenolaten (vgl. l. c.¹⁾) überschreitet die wahre Länge um noch größere Beträge.

schen Polymethins⁴⁾, 3^{\ominus} absorbiert dagegen in weniger polaren Lösungsmitteln¹⁾ und bei erhöhter Temperatur viel zu langwellig⁴⁾.

Nimmt man an, daß die Moleküle von 1^{\ominus} oder 3^{\ominus} im angeregten Elektronen-Zustand eine schwächere Affinität zum Lösungsmittel besitzen als im Grundzustand, dann sollte eine jede Verminderung der Wechselwirkungen zwischen solvatisiertem Anion und polarem Solvens einen bathochromen Einfluß haben. Diese Annahme würde das thermo- und solvatochrome Verhalten der Anionen 1^{\ominus} und 3^{\ominus} erklären und zugleich ihre ungewöhnlich langwellige Absorption berücksichtigen⁵⁾.

Vergleichbare Thermochromie kennt man bisher nur in der auch solvatochrom ähnlichen Substanzklasse der von *Dimroth* et al. untersuchten Pyridinium-phenolat-Betaine⁶⁾.

Bei Temperaturen unterhalb von ca. -10° erfolgt in polaren Lösungsmitteln eine sprunghafte Farbänderung von 1^{\ominus} und ähnlichen Verbindungen. Dabei entsteht eine gelbliche Modifikation. Die Geschwindigkeit der Umfärbung hängt vom Lösungsmittel ab, welches auch einen Einfluß auf die Umfärbungstemperatur hat. Ein Basenüberschuß hemmt bzw. verlangsamt diese Reaktion. In siedendem Methanol verwandelt sich die schwach gelbe Form innerhalb weniger Minuten wieder in die oben beschriebene thermo- bzw. solvatochrome Form zurück. Es ist denkbar, daß es sich dabei um eine Art Tautomerie des Anions handelt, die das folgende Formelschema ausdrückt:



Ein Hinweis für den vorgeschlagenen prototropen Mechanismus ist die reversible Entfärbung von **5** in Alkoholen durch Basenzugabe.

In Toluol hat die Thermochromie von 1^{\ominus} (als Piperidiniumsalz) ein anderes Vorzeichen⁵⁾ als in Alkoholen, Piperidin oder Aceton: Von Gelb in der Wärme ändert sich die Farbe beim Übergang zu ca. -60° über Rot bis Violett. Diese Erscheinung wird z. Zt. noch weiter untersucht.

Ich danke Herrn Dr. *M. Zander*, Rütgerswerke AG Castrop-Rauxel, für seine Diskussionsbereitschaft und für Verbesserungsvorschläge. An der präparativen Darstellung — insbesondere der in I. c.²⁾ beschriebenen Verbindungen — waren meine Mitarbeiter *H. Prodöhl*, *Ph. Schmidt* und *B. Vierhaus* beteiligt.

⁵⁾ Das Vorzeichen der Thermochromie ist bis jetzt nicht eindeutig festgelegt; die häufigere Form der Thermochromie ist eine Farbvertiefung mit zunehmender Temperatur.

⁶⁾ *K. Dimroth, Chr. Reichardt* und *A. Schweig*, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 95 (1963).

Beschreibung der Versuche

Analysen wurden von der Firma A. Bernhardt, Engelskirchen, ausgeführt; Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1.1-Dimethyl-5-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-vinyl]-3-dicyanmethylen-cyclohexen-(4) (**1**) erhält man aus 0.93 g *1.1.5-Trimethyl-3-dicyanmethylen-cyclohexen-(4)*¹⁾ und 0.86 g *2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)* (jeweils 5 mMol) durch Erwärmen mit 1.5 ccm Eisessig und 2.3 ccm Piperidin (0.8 ccm, nach 1 Min. weitere 1.5 ccm). Nach dem Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Eisessig und Aceton 0.95 g (56%) rote Kristalle mit Schmp. 246–248°. Man erhält **1** auch aus **2** und *Malodinitril* in Eisessig mit Piperidin.

$C_{23}H_{20}N_2O$ (340.4) Ber. N 8.23 Gef. N 8.13

3-Oxo-1.1-dimethyl-5-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-vinyl]-cyclohexen-(4) (**2**) erhält man aus 6.9 g *Isophoron* und 8.6 g *2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)* (jeweils 50 mMol) durch Rückflußkochen mit 2.5 g Acetanhydrid, 3.0 g Piperidin (0.5 g, nach 3 Min. weitere 2.5 g) und 3.0 g AcOH—BF₃-Komplex während 10 Min. Das gut mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt wird mit Aceton ausgekocht, dabei wird das grünliche Harz kristallin. 5.1 g (35%) gelbe Plättchen aus Toluol bzw. gelb-braune Nadeln aus Eisessig mit Schmp. 208.5–210.5°.

$C_{20}H_{20}O_2$ (292.4) Ber. C 82.16 H 6.89 O 10.94 Gef. C 82.05 H 6.94 O 11.09

[161/70]
