

## Elektronen-Absorptionsspektren der Anion-Radikale und Dianionen von aromatischen Nitrilen

Von

I. M. Panayotov und Ch. B. Tsvetanov

Aus dem Organisch-chemischen Institut  
der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 16. April 1970)

Es wurden die Elektronen-Absorptionsspektren der Anion-Radikale (*AR*) und Dianionen (*DA*) von aromatischen Nitrilen, erhalten durch Reduktion mit Alkalimetallen und Mg in Lösungsmitteln vom Äthertyp (*THF*, *DMÄ*, *DO*, *Äther* u. a.)\* aufgenommen. Eine Korrelation zwischen den nach der einfachen *Hückelschen* Methode bestimmten (für *AR*) und den experimentell in *DMÄ* (Gegenion K) erhaltenen Energien der längstwelligsten Übergänge wurde festgestellt. Es wurden der Einfluß des Gegenions, der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration auf die Spektrenart untersucht. Aus den erhaltenen Angaben sowie aus der Überprüfung des *Lambert—Beerschen* Gesetzes wird geschlossen, daß *AR* der aromatischen Nitrile in *DMÄ* und *THF* (Gegenion K) als durch Lösungsmittelmoleküle getrennte Ionenpaare vorliegen, dagegen in *DO* und Äther als Assoziate. In Benzol bildet sich ein diamagnetisches Dimeres.

### *Electronic Absorption Spectra of AR and DA of Aromatic Nitriles*

Electronic absorption spectra of *AR* and *DA* of aromatic nitriles obtained by reduction with alkali metals and Mg in ether-type solvents (*THF*, *DME*, *DO*, ether etc.) were studied. A correlation was established between the longest wavelength transition energies determined both by *Hückel's* method (*LCAO—MO*) and experimentally in *DME* (counter-ion K). The influence of the counter-ion, solvent and concentration on the spectra was studied. On the basis of the results as well as from the check-up of the *Beer's* law it was established that the *AR* of aromatic nitriles in *DME* and *THF* (counter-ion K) exist as solvent separated ion pairs while in *DO* and ether ion associates are present. In benzene the diamagnetic dimer was formed.

\* *DMÄ* =  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , *DO* = Dioxan

In Lösungen von Metallkomplexen können verschiedene Ionenassoziate im Gleichgewicht miteinander stehen. Bekannt ist z. B., daß in Lösungen von Anionradikalen ( $AR$ ), erhalten durch Reduktion aromatischer Ketone mit Alkali- oder Erdalkalimetallen, ein Gleichgewicht zwischen paramagnetischen Monomeren, diamagnetischen Dimeren, paramagnetischen  $n$ -meren und diamagnetischen  $n$ -meren besteht<sup>1</sup>. Das Gleichgewicht hängt in hohem Maße von der Natur des Lösungsmittels ab: in verdünnten Lösungen in Äthern überwiegen paramagnetische Assoziate, in nichtpolären Lösungsmitteln dagegen diamagnetische. Andererseits bildet jede sich ionisierende Verbindung in Lösung mindestens drei Teilchenarten: Kontaktionenpaare, Ionenpaare, getrennt durch Lösungsmittelmoleküle sowie freie Ionen, zwischen denen ebenfalls Gleichgewicht herrscht. Das Gleichgewicht hängt von der Natur des Lösungsmittels (Polarität und Solvatisierungsvermögen), von dem Gegenion sowie von der Temperatur ab.

Die Geschwindigkeit der Ionenreaktionen und deren Stereospezifität ist eng an das Vorhandensein bestimmter Ionenarten gebunden. Vom praktischen Standpunkt aus ist daher die Kenntnis des unter bestimmten Verhältnissen (Lösungsmittel, Konzentration, Gegenion, Temperatur) zwischen ihnen bestehenden Gleichgewichts zweifellos von Interesse.

Eine überaus nützliche Information über den Zustand der Ionen-gleichgewichte bzw. den Einfluß verschiedener Faktoren bieten die Elektronen-Absorptionsspektren. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Spektrenart der  $AR$  wird hauptsächlich von dem Solvatisierungsgrad des Kations bestimmt. Literaturangaben zufolge wird das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Ionenpaaren von dem Solvatisierungsvermögen des Lösungsmittels, nicht aber von dessen Dielektrizitätskonstante bestimmt. Dimethoxyäthan ( $DM\dot{A}$ ) weist z. B. eine niedrigere Dielektrizitätskonstante als Tetrahydrofuran ( $THF$ ) auf. Trotzdem ist das Gleichgewicht in  $DM\dot{A}$  stärker in Richtung auf die Bildung durch Lösungsmittel getrennter Ionenpaare verschoben<sup>2</sup>. Bei Lösungen von  $AR$  aromatischer Ketone wurde festgestellt, daß bei Zunahme des Solvatisierungsvermögens des Lösungsmittels in den sichtbaren Spektren eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu niedrigeren Frequenzen zu beobachten ist (Rotverschiebung)<sup>1, 3</sup>. Diese Tatsache kann mit der Schwächung des Kationfeldes erklärt werden. Ein ähnliches Verschieben wurde auch bei Radiusvergrößerung des Gegenions gefunden<sup>4, 5</sup>.

<sup>1</sup> N. Hirota und S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2537 (1964).

<sup>2</sup> T. E. Hogen-Esch und J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 307 (1966).

<sup>3</sup> D. G. Powell und E. Warhurst, Trans. Faraday Soc. **58**, 953 (1962).

<sup>4</sup> E. Warhurst und R. Whittaker, Trans. Faraday Soc. **62**, 707 (1966).

<sup>5</sup> L. Ciurea, V. E. Sahini und C. Volanschi, Rev. Roum. de Chimie **9**, 819 (1964); Chem. Abstr. **63**, 12522a (1965).

Einigen Autoren nach<sup>6</sup> ist der Einfluß des Kations auf das Spektrum des *AR* hauptsächlich auf den Induktionseffekt des Gegenions zurückzuführen (bei den Kontakt-Ionenpaaren ist der Abstand zwischen Anion und Kation mindestens 3 Å. Bei dieser Entfernung bleiben aber die Mesomerieeffekte ohne Bedeutung). Eine Überprüfung des *Lambert—Beerschen* Gesetzes könnte Aussagen über das Vorhandensein oder Fehlen von polymeren Assoziaten ermöglichen: Wird das Gesetz befolgt, dürften in der Lösung keine polymeren Assoziat vorhanden sein und umgekehrt<sup>7</sup>.

In unseren vorangegangenen Arbeiten wurde über die Herstellung einiger neuer *AR* aromatischer Nitrile sowie zum ersten Mal über deren Dianionen (*DA*) berichtet, desgleichen über ihre charakteristischen IR-Spektren in Tetrahydrofuran<sup>8, 9</sup>. In der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse aus den Untersuchungen von Elektronenspektren dieser durch Reduktion mit verschiedenen Metallen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln erhaltenen Metallkomplexe wiedergegeben.

### Experimenteller Teil

*Nitrile.* Benzonitril, 4-Cyanbiphenyl, 1- und 2-Cyannaphthalin, 9-Cyananthracen, 1-Cyanpyren und 9-Cyanphenanthren wurden auf die beschriebene Art erhalten und gereinigt<sup>8</sup>.

*Lösungsmittel.* THF, DMA, Diglyme (*DG*), Äther, Dioxan (*DO*) und Benzol wurden unter Rückfluß 24 Stdn. über Na—K-Legierung erhitzt, abdestilliert und über metall. Na stehengelassen. Unmittelbar vor Gebrauch wurden sie erneut über Na—K-Legierung in Anwesenheit des zu untersuchenden *AR* abdestilliert.

*Metallkomplexe.* *AR* und *DA* wurden in einer von *Ishitani* und *Nakagura*<sup>10</sup> beschriebenen Apparatur über Metallspiegel oder Amalgam (Mg) unter Vakuum  $10^{-5}$  mm hergestellt. Die Apparatur war für die gleichzeitige Aufnahme von Elektronen- und *EPR*-Spektren eingerichtet. Zu diesem Zweck wurde an die Apparatur eine Quarzküvette (0,2 oder 1 cm) und ein Quarzröhrchen angeschmolzen. Die Konzentration der untersuchten Metallkomplex-Lösungen lag in den Grenzen von  $5 \cdot 10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Mol/l. Die Überprüfung des *Lambert—Beerschen* Gesetzes erfolgte in einer aus zwei Quarzküvetten gleicher Dicke bestehenden, von *Garst*<sup>7</sup> u. a. beschriebenen Apparatur.

<sup>6</sup> B. J. McClelland, Trans. Faraday Soc. **60**, 1458 (1961).

<sup>7</sup> J. F. Garst, D. Walmsley, C. Hewitt, W. R. Richards und E. R. Zabolotny, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 412 (1964).

<sup>8</sup> I. N. Juchnovski, C. B. Tsvetanov und I. M. Panayotov, Mh. Chem. **100**, 1980 (1969).

<sup>9</sup> I. N. Juchnovski, C. B. Tsvetanov und I. M. Panayotov, Mh. Chem. **101**, 1271 (1970).

<sup>10</sup> A. Ishitani und S. Nagakura, Theoret. Chim. Acta **4**, 236 (1966).

Die Untersuchung des Lösungsmittelleffektes wurde folgendermaßen durchgeführt: Nachdem das Spektrum des Metallkomplexes im ersten Lösungsmittel aufgenommen worden war, wurde es abdestilliert, danach in das Gefäß eines anderen Lösungsmittels eindestilliert und das Spektrum in dieser Lösung aufgenommen. Dies wurde mit den übrigen Lösungsmitteln wiederholt. Vorher wurde festgestellt, daß die auf diese Weise erhaltenen Spektren mit jenen der Lösungsmittelkomplexe, die einzeln in dem entsprechenden Lösungsmittel erhalten wurden, übereinstimmen.

Die Elektronen-Spektren wurden auf dem Apparat UNICAM SP 800, die EPR-Spektren auf einem JEOL, Typ JES-3 BS-X, aufgenommen.

### Ergebnisse und Diskussion

*Metallkomplexe.* Alle von uns hergestellten Metallkomplexe aromatischer Nitrile sind intensiv gefärbt und weisen charakteristische Elektronen- und EPR-Spektren auf (Tab. 1, Abb. 1—6). Von Benzotrinitril, 2-Cyannaphthalin und 9-Cyanphenanthren wurden jedoch, sogar nach andauerndem Kontakt der Nitrile mit Alkalimetall, keine DA erhalten. In allen Fällen konnte nach Zugabe einer bestimmten Nitrilmenge zum DA die Umsetzung des DA in AR beobachtet werden:



Die Herstellung von DA konnte auch durch die Intensitätsverminderung der Signale für EPR sowie durch das Verschwinden der charakteristischen Feinstruktur für AR bewiesen werden.

Es ist bekannt, daß die längstwelligsten Maxima in den Elektronen-Spektren der aromatischen Nitrile nach der Hückelschen Methode von den Energieunterschieden des ersten besetzten und ersten nicht besetzten Molekülorbitals bestimmt werden:  $\Delta E_1 = E_{m+1} - E_m$ . Für AR und DA müssen diese Maxima mit den Übergangsenergien  $\Delta E_2 = E_{m+2} - E_{m+1}$  korreliert werden.

In Tab. 1 sind die Werte der Maxima aus Abb. 1—6 für AR und DA sowie der längstwelligsten Maxima für neutrale Moleküle den Energien entsprechender Übergänge nach der Hückelschen MO-Methode gegenübergestellt. Aus den Angaben in der Tabelle ist ersichtlich, daß, mit Ausnahme von 4-Cyanbiphenyl und seinem AR, die längstwelligsten Maxima für die Ausgangsnitrile sowie für die entsprechenden AR in linearer Abhängigkeit von der Energie der entsprechenden Übergänge stehen. Infolge der Molekülsymmetrie hat das 4-Cyanbiphenyl entartete Niveaus, womit wahrscheinlich die Abweichung von der in Abb. 1 dargestellten Abhängigkeit erklärt werden kann. Die Beschränkung des Meßbereiches bis 850 nm ermöglichte nicht, das längstwellige Maximum für das AR des 2-Cyannaphthalins, das um 850 nm liegen muß, mit Sicherheit festzustellen.

Tabelle 1. Elektronen-Spektren aromatischer Nitrile und deren Metallkomplexe (*DMÄ*, Gegenion K)

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (in <i>DMÄ</i> ) in $\text{cm}^{-1}$ (nm)	$\Delta E_1^{**}$ in $\beta$ -Ein- heiten	Farbe des Metall- Komplexes	Charakteristische Bande für <i>AR</i> und <i>DA</i> (nm)			$\Delta E_2^{**}$ in $\beta$ -Ein- heiten
				$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_{\max}$ (nm)	
1 2-Cyannaphthalin	30 395 (329)	1,1625	<i>AR</i> rot	454			0,2714
2 9-Cyanphenanthren	28 090 (356)	1,0850	<i>AR</i> rot	528	825	12 120	0,2746
3 Benzotrill	36 230 (276)	1,6066	<i>AR</i> rot	380*	490*	13 330	0,3077
4 4-Cyanbiphenyl	37 300 (268)	1,2985	blau- grün	416	654	15 350	0,4124
5 1-Cyanpyren	26 315 (380)	0,8214	<i>AR</i> rot	498	474		0,4591
			<i>DA</i> violett	324	574		
6 1-Cyannaphthalin	30 960 (323)	1,1035	<i>AR</i> grün	496	578	15 925	0,5043
			<i>DA</i> gelb	393	543	714	
7 9-Cyananthracen	25 000 (400)	0,7489	<i>AR</i> grün	556	582	17 180	0,6729
			<i>DA</i> violett				

\* Die Angaben für das *AR* des Benzotrills sind einer Arbeit von *Ishitani* und *Nagakura*<sup>10</sup> entnommen.

\*\* Die Energieberechnung der Übergänge wurde nach der *Hückelschen* Methode mit folgenden Parametern der Gruppe CN durchgeführt:  $k_N = 0,5$  und  $K_{CN} = 1,4$ . Alle übrigen Resonanzintegrale wurden als gleich  $\beta_{CC}$  angenommen, mit Ausnahme von  $\beta_{C_1C_7}$  für 4-Cyanbiphenyl: 0,9  $\beta_{CC}$ .

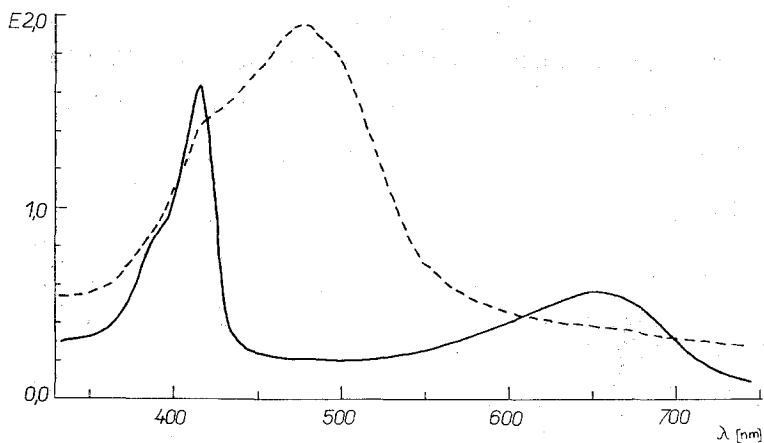


Abb. 1a

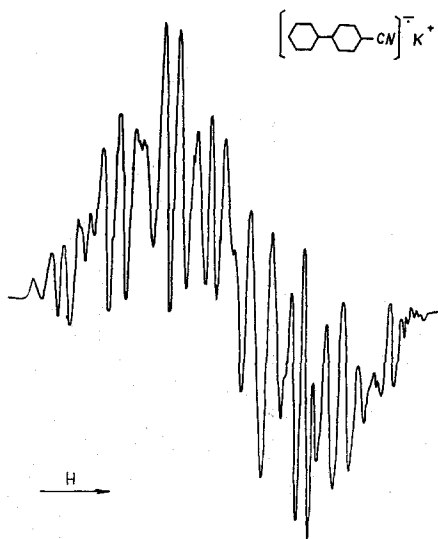


Abb. 1b

Abb. 1. a) Spektrum von Kaliumkomplexen von 4-Cyanbiphenyl in *DMF*, *AR* ———, *DA* - - - -; b) *EPR*-Spektrum des *AR* des 4-Cyanbiphenyls (Gegenion *K*, *THF*)

Die Abhängigkeit der Frequenz des längstwelligen Überganges für *AR* von dem Energieübergang nach der *MO*-Methode läßt sich durch folgende, nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitete Gl. (1) darstellen:

$$\nu_{\text{cm}} - 1 = (12\,063 \pm 2006) \Delta E_2 + 9164 (\pm 940) \quad (1)$$

Für neutrale Moleküle wird diese Abhängigkeit von der Gl. (2)

$$\nu_{\text{cm}} - 1 = (12\,927 \pm 1388) \Delta E_1 + 15\,434 (\pm 1557) \quad (2)$$

bestimmt.

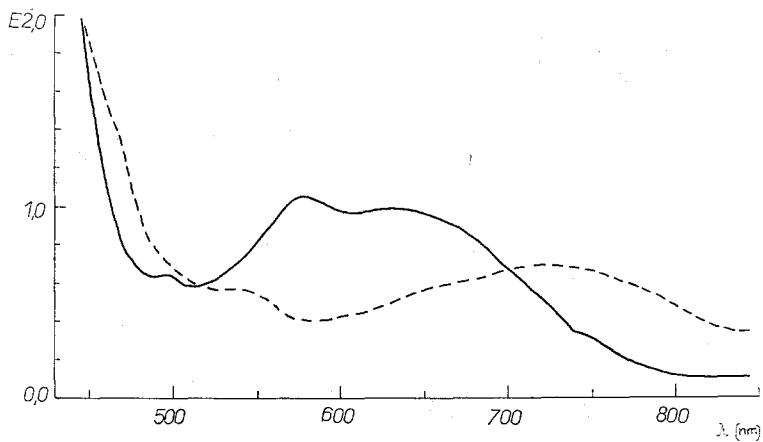


Abb. 2a

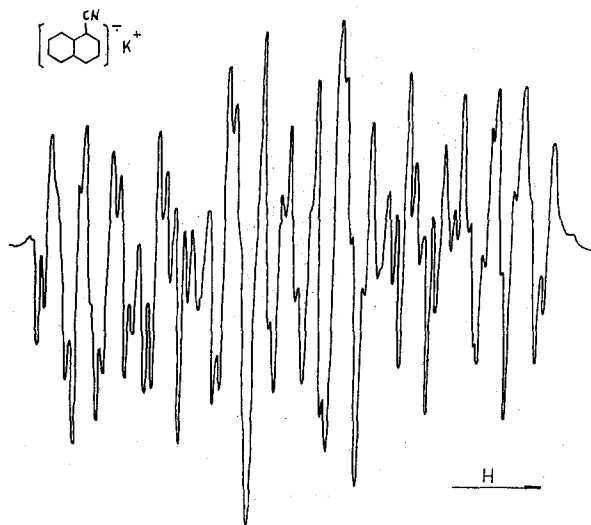


Abb. 2b

Abb. 2. a) Spektrum von Kaliumkomplexen von 1-Cyannaphthalin in *DMÄ*, *AR* ———, *DA* - - - -; b) *EPR*-Spektrum von *AR* des 1-Cyannaphthalins (Gegenion, *K*, *THF*)

Die von dem Neigungswinkel der Geraden (Abb. 7) bestimmten Integralwerte nähern sich einander an: für die Gl. (1)  $12\,117\text{ cm}^{-1}$  und für die Gl. (2)  $12\,933\text{ cm}^{-1}$ .

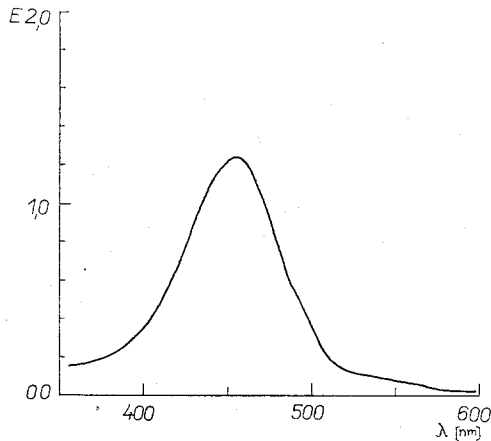


Abb. 3. Spektrum des AR des 2-Cyannaphthalins (Gegenion K, DMÄ)

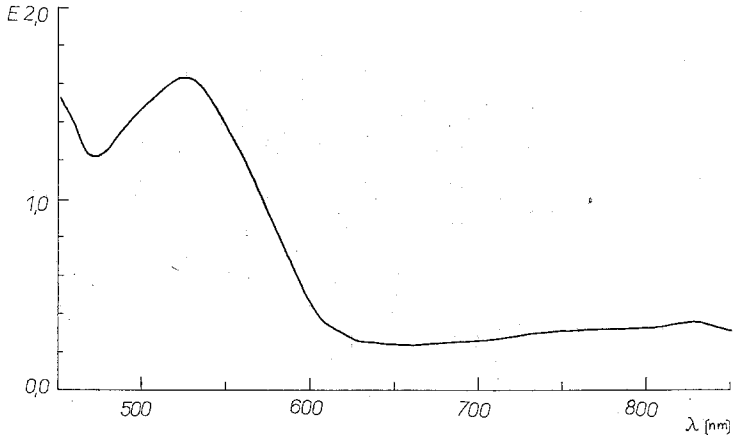


Abb. 4. Spektrum des AR des 9-Cyanphenanthrens (Gegenion K, DMÄ)

Infolge des begrenzten Spektrumbereiches konnte auch keine Korrelation zwischen den längstwelligen Maxima der DA und den Übergangsenergien  $\Delta E_2$  festgestellt werden. Nach den erhaltenen Angaben ist zu erwarten, daß DA des 1-Cyanpyrens und 4-Cyanbiphenyls Absorptionsmaxima im Bereich über 850 nm aufweisen werden.



*Einfluß der Natur des Gegenions.* Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, verschieben sich die Absorptionsmaxima auch bei den Nitril—Metallkomplexen mit der Verminderung der Kationgröße nach niedrigeren

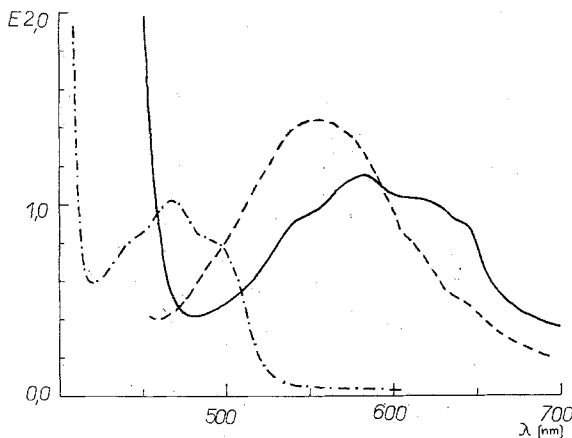


Abb. 5a

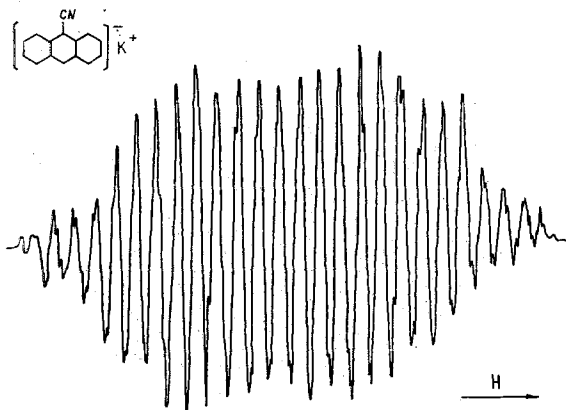


Abb. 5b

Abb. 5. a) Spektrum von Kaliumkomplexen des 9-Cyananthracens *AR* in *DMÄ* ———; *DA* in *DMÄ* ———, *AR* in Äther - · - · - ·; b) *EPR*-Spektrum des *AR* des 9-Cyananthracens (Gegenion *K*, *THF*)

Wellenlängen. Dieselbe Verschiebung wird auch mit der Ladungsgröße des Kations (*AR* des 1-Cyanpyrens, Gegenion  $Mg^{2+}$ ) beobachtet. Das Gegenion würde das Spektrum nicht beeinflussen, wenn die Metallkomplexe in der Lösung als freie Ionen vorliegen — in diesem Falle ist

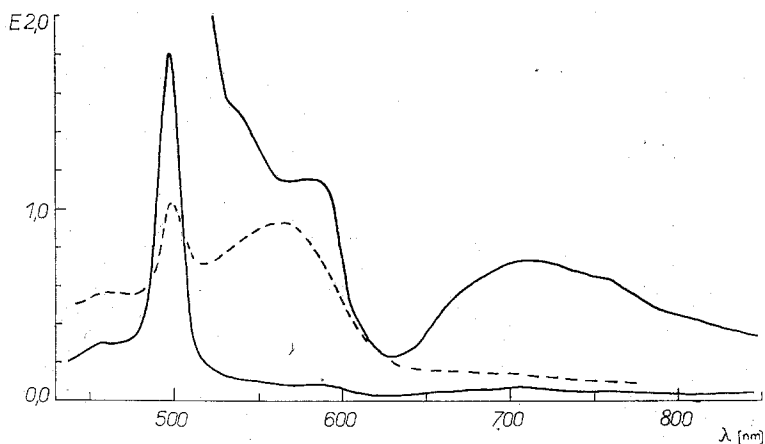


Abb. 6 a

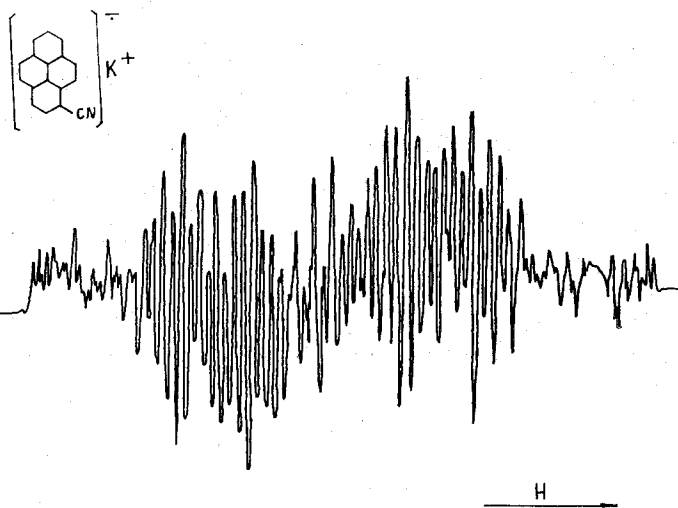


Abb. 6 b

Abb. 6. a) Spektrum von Kaliumkomplexen des 1-Cyanpyrens in *DMÄ*, *AR* ———, *DA* - - - -; b) *EPR*-Spektrum des *AR* des 1-Cyanpyrens (Gegenion *K*, *THF*)

die Entfernung zwischen Ion und Gegenion ziemlich groß. Die von uns ermittelten Resultate zeigen, daß bei den untersuchten Bedingungen Ionenpaare oder Assoziate vom Typ  $[ArCN]^- nMe^+$  bestehen.

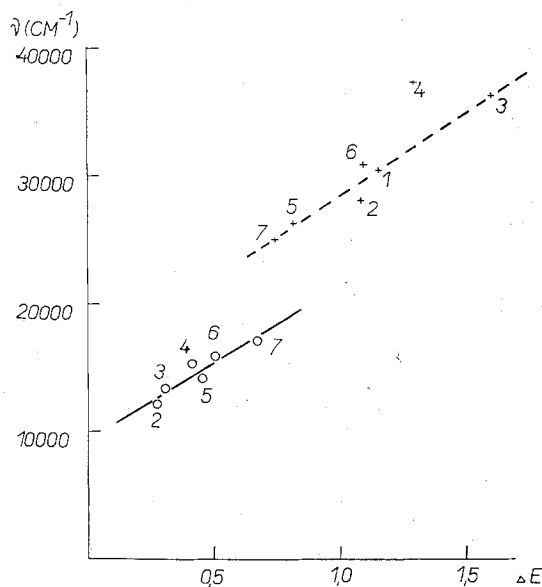


Abb. 7. Korrelation zwischen der Frequenz der längstwelligen Übergänge  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  und Übergangsenergie (nach *Hückel*), Ausgangsnitrile — — —, *AR* — — —, 1 2-Cyannaphthalin, 2 9-Cyanphenanthren, 3 Benzonitril, 4 4-Cyanbiphenyl, 5 1-Cyanpyren, 6 1-Cyannaphthalin, 7 9-Cyananthracen

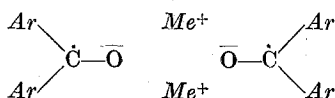
Tabelle 2. Einfluß des Gegenions auf die Maximaverschiebung in den Elektronen-Spektren von *AR* und *DA* (Lösungsmittel *DMA*)

Metallkomplex	Gegenion, $r$ (in Å)	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)
1-Cyanpyren, <i>AR</i>	K 1,33	498	713
	Na 0,96	497	708
	Li 0,60	493	704
	Mg 0,82	488	693
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ in <i>DMSO</i> *	498	
1-Cyanpyren, <i>DA</i>	K	574	
	Na	566	
	Li	554	
4-Cyanbiphenyl, <i>AR</i>	K	416	654
	Na	413	650

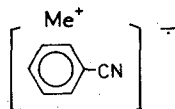
\* *DMSO* = Dimethylsulfoxyd.

Aus Tab. 2 ist zu ersehen, daß der Einfluß des Gegenions eine größere Rolle auf die Bandenverschiebung im Spektrum der *DA* als des *AR* spielt. Diese Tatsache könnte mit dem Umstand erklärt werden, daß

zwei Gegenionen dem *DA* benachbart liegen; hierbei wird ihre Lage und der Abstand zum *DA* stark von ihrer Größe beeinflusst. Die Verschiebung der Maxima in den Spektren der *AR* der aromatischen Nitrile, die man bei Änderung des Gegenions beobachtet, ist kleiner als die bei *AR* der aromatischen Ketone<sup>1</sup>. Bei den letzteren ist das Keton hauptsächlich mit der Carbonylgruppe, die ein stärkerer Acceptor als die Nitrilgruppe ist, assoziiert. Infolge der großen Elektronendichte bei der Carbonylgruppe können in der Lösung dimere Ionenpaare mit folgender Struktur bestehen<sup>1</sup>:



Bei den Nitrilen dürfte die Möglichkeit, solche Assoziate zu bilden, geringer sein. Aus den Angaben für das *EPR*-Spektrum der *AR* des Benzonitrils wurde festgestellt, daß das einzelne Elektron hauptsächlich auf dem aromatischen Ring liegt<sup>11</sup>. Am wahrscheinlichsten ist, daß das Gegenion in der Projektion der Ebene des aromatischen Kernes liegt:



*Einfluß der Natur des Lösungsmittels.* Die Wirkung des Lösungsmittels auf die Spektren einiger *AR* der aromatischen Nitrile ist in

Tabelle 3. Einfluß des Lösungsmittels auf die Maximaverschiebung in den Elektronen-Spektren der *AR* (Gegenion K)

Anionradikal von	Lösungsmittel	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	$\lambda_3$ (nm)
1-Cyanpyren	<i>DMÄ</i>	498		712
	<i>THF</i>	497		710
	Äther	492		700
4-Cyanbiphenyl	<i>DMÄ</i>	416		654
	Äther	404		622
9-Cyananthracen	<i>DMÄ</i>			582
	<i>THF</i>			580
	<i>DO</i>			468
	Äther			467
Benzonitril	<i>DG</i>	384	501	
	<i>DMÄ</i>	380	490	750
	Äther	370	478	

<sup>11</sup> A. Carrington und P. F. Todd, *Molec. Physics* **6**, 161 (1963).

Tab. 3 wiedergegeben. Daraus ist zu ersehen, daß sich mit der Erhöhung des Solvatisierungsvermögens des Lösungsmittels die Wellenlänge der Absorptionsmaxima vergrößert. Es scheint also, als ob das Lösungsmittel gleichzeitig mit der Solvatisierung des Kations dessen Ionenradius vergrößert.

Auch hier ist, ebenso wie beim Gegenion, die Verschiebung der Maxima wesentlich kleiner als jene bei den *AR* der aromatischen Ketone.

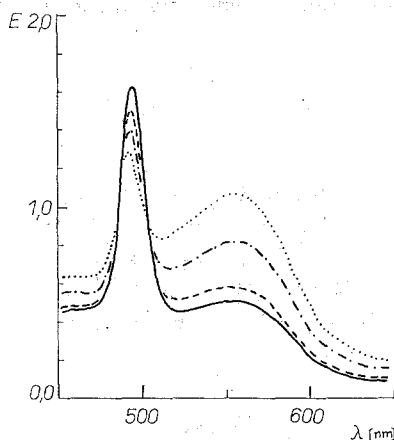
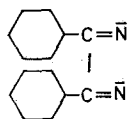


Abb. 8. Spektrum des Lithiumkomplexes von 1-Cyanpyren in *DMÄ* bei langsamer Reduktion bis zum *DA*

Eine Ausnahme macht der *AR* des 9-Cyananthracens, wo bei Anwendung der Lösungsmittel *DO* oder Äther (statt *THF* und *DMÄ*) eine außerordentlich große Verschiebung, etwa 110 nm, zu beobachten ist. Im IR-Spektrum dieser *AR* ist die Absorption  $\nu_{\text{CN}}$  in zwei Bande gespalten, deren Intensität von der Natur des Lösungsmittels und des Gegenions abhängt<sup>8</sup>.

In Benzollösungen der *AR* verschwinden die in Ätherlösungen beobachteten, für *AR* charakteristischen Banden, dagegen sinkt die Signalintensität für *EPR* stark herab. Die Löslichkeit der *AR* wird wesentlich vermindert. Wahrscheinlich ist das Gleichgewicht in diesem Fall zum diamagnetischen Dimeren verschoben.



*Einfluß der Konzentration.* In *DMÄ* und *THF* (Gegenion Kalium) sind die *AR* der aromatischen Nitrile dem Lambert—Beerschen Gesetz

unterworfen, was darauf hinweist, daß unter diesen Bedingungen keine Ionenassoziate ( $n$ -mere), sondern nur monomere Ionenpaare existieren. Diese Behauptung wird durch die Tatsache bestätigt, daß bei Konzentrationsänderung im Bereich  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Mol/l weder eine Maxima-verschiebung in den Elektronenspektren noch eine Änderung in deren Intensitätsverhältnis zu beobachten ist, wogegen die Spektrenart der  $AR$  der aromatischen Ketone wesentlich von der Konzentrationsänderung beeinflusst wird<sup>1</sup>. Das Elektronenspektrum der  $AR$  des elektrochemisch in  $DMSO$  mit dem Gegenion  $(C_2H_5)_4N^+$  erhaltenen 1-Cyanpyrens, unter welchen Bedingungen freie Ionen bestehen müssen, stimmt mit dem Spektrum der in  $DMA$  (Gegenion K, Tab. 2) erhaltenen  $AR$  überein. Dies führt zur Vermutung, daß in  $DMA$  (Gegenion K) die erhaltenen  $AR$  als durch das Lösungsmittel getrennte Ionenpaare, bei denen das Gegenion keinen Einfluß auf die Spektrenart ausübt, vorliegen. Aus dem Erscheinen des isosbestischen Punktes im Reduktionsprozeß des 1-Cyanpyrens (Abb. 8) bis zum Dianion an der Stelle, wo die Extinktionskoeffizienten der  $AR$  in  $DA$  gleich sind, ist zu schließen, daß die Konzentration des diamagnetischen  $n$ -meren unter diesen Bedingungen extrem niedrig ist und daß praktisch das  $AR$  ohne jedwede Nebenreaktionen vollständig in  $DA$  übergeht.

In Lösungsmitteln wie  $DO$  und Äther wird das Lambert—Beersche Gesetz nicht streng befolgt, was zu der Vermutung führt, daß Ionenassoziate, deren eingehendere Untersuchung mit Hilfe anderer physischen Methoden geplant ist, gebildet werden.

Das Bestehen konjugierter Gleichgewichte zwischen verschiedenen Ionenassoziaten wird voraussichtlich eine detaillierte Untersuchung der Initiierungskinetik der von ihnen hervorgerufenen Polymerisation erschweren. Obwohl die Initiierung der Vinylpolymerisation durch  $AR$  und  $DA$  der aromatischen Nitrile durch Elektronenübergang erfolgt<sup>12</sup>, dürfte die Art und Struktur der in der Lösung bestehenden Ionenassoziate Bedeutung haben.

Eine genaue Identifizierung der letzteren kann aber nur durch deren kombinierte Untersuchung mit  $EPR$ , Elektronen- und IR-Spektroskopie, Konduktometrie der Lösungen und quantenchemische Berechnungen erfolgen.

<sup>12</sup> I. M. Panayotov, C. B. Tsvetanov und I. B. Raschkov, Vysokomol. Soed. **10 B**, 845 (1968); I. M. Panayotov, C. B. Tsvetanov und I. N. Yukhnovski, IUPAC Internat. Sympos. on Macromol. Chem., Budapest 1969, Preprints Vol. 2, 3/39, 145—148.