

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 besteht¹. 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 Spektrart 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 verschoben². 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)^{1, 3}. Diese Tatsache kann mit der Schwächung des Kationfeldes erklärt werden. Ein ähnliches Verschieben wurde auch bei Radiusvergrößerung des Gegenions gefunden^{4, 5}.

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

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

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

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

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

Einigen Autoren nach⁶ 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 umgekehrt⁷.

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^{8, 9}. 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 gereinigt⁸.

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*¹⁰ 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*⁷ u. a. beschriebenen Apparatur.

⁶ B. J. McClelland, Trans. Faraday Soc. **60**, 1458 (1961).

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

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

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

¹⁰ 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 Elektronenspektren 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 | λ_{\max} (in <i>DMÄ</i>) in cm^{-1} (nm) | ΔE_1^{**} in β -Ein- heiten | Farbe des Metall- Komplexes | Charakteristische Bande für <i>AR</i> und <i>DA</i> (nm) | | | ΔE_2^{**} in β -Ein- heiten |
|---------------------|---|--|-----------------------------------|--|-------------|--------------------------|--|
| | | | | λ_1 | λ_2 | λ_{\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 |
| | | | <i>DA</i> rot | | 474 | | |
| 5 1-Cyanpyren | 26 315 (380) | 0,8214 | <i>AR</i> rot | 498 | 713 | 14 025 | 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 | | 582 | 17 180 | 0,6729 |
| | | | <i>DA</i> violett | 556 | | | |

* Die Angaben für das *AR* des Benzotrills sind einer Arbeit von *Ishitani* und *Nagakura*¹⁰ 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 β_{CC} angenommen, mit Ausnahme von $\beta_{C_1C_7}$ für 4-Cyanbiphenyl: 0,9 β_{CC} .

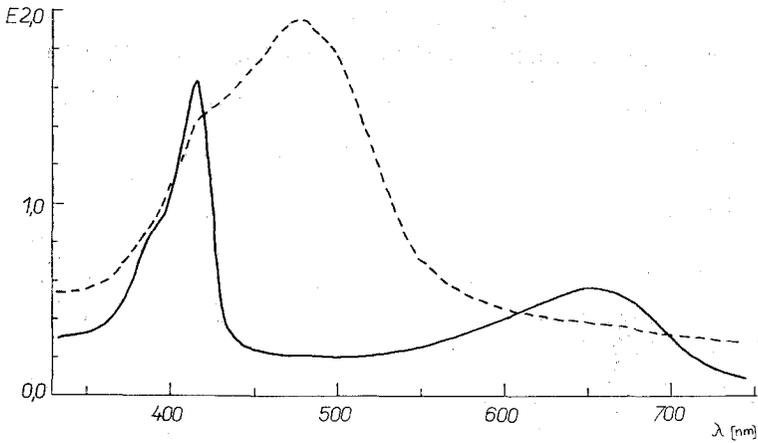


Abb. 1a

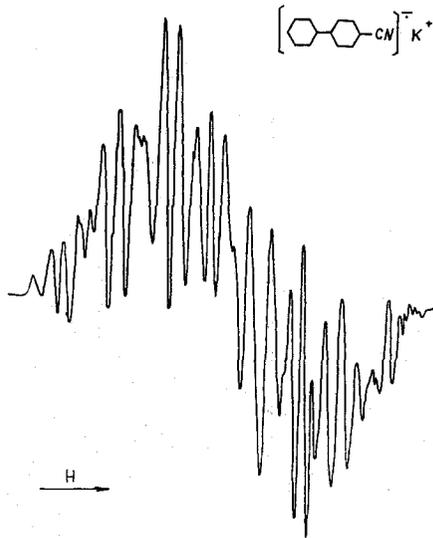


Abb. 1b

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.

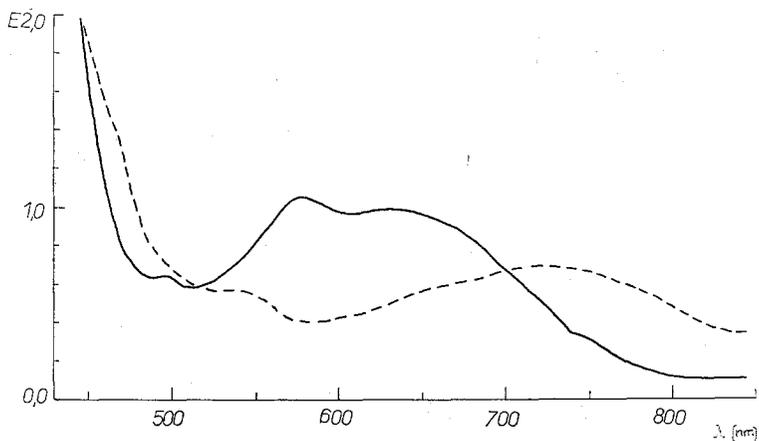


Abb. 2a

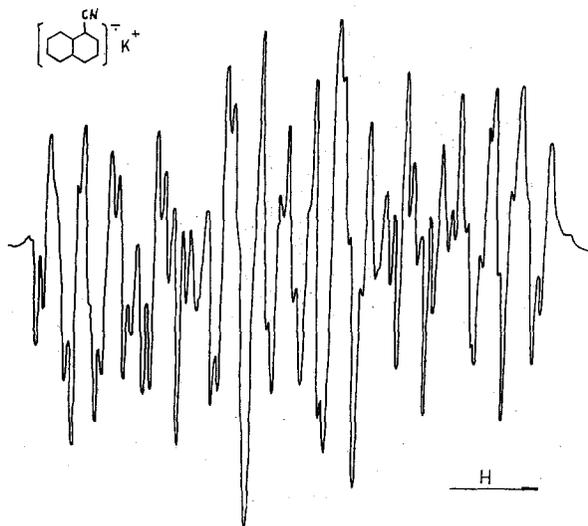


Abb. 2b

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) $12\,933\text{ cm}^{-1}$.

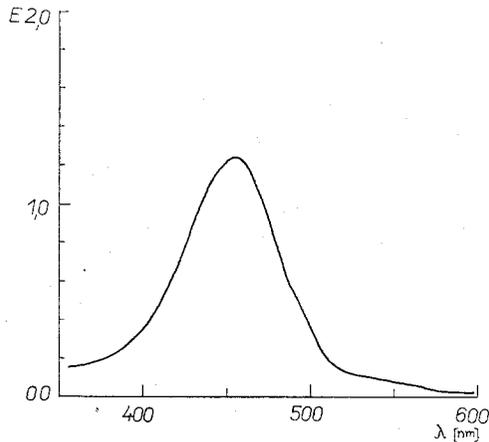


Abb. 3. Spektrum des AR des 2-Cyannaphthalins (Gegenion K, DMÄ)

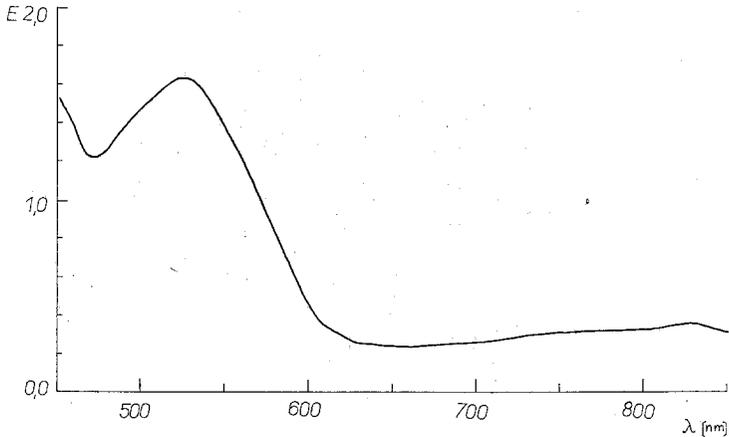


Abb. 4. Spektrum des AR des 9-Cyanphenanthrens (Gegenion K, DMÄ)

Infolge des begrenzten Spektrumbereiches konnte auch keine Korrelation zwischen den längstwelligen Maxima der DA und den Übergangsenergien ΔE_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

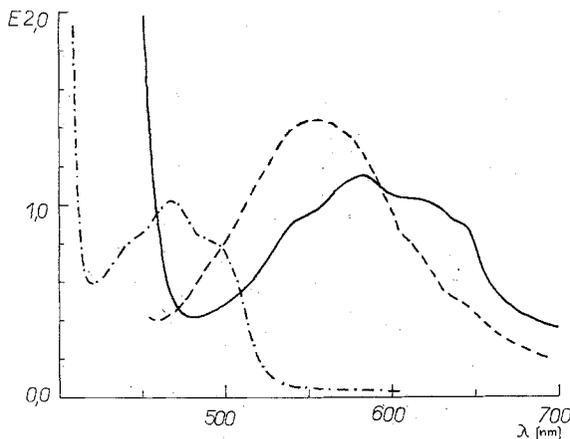


Abb. 5a

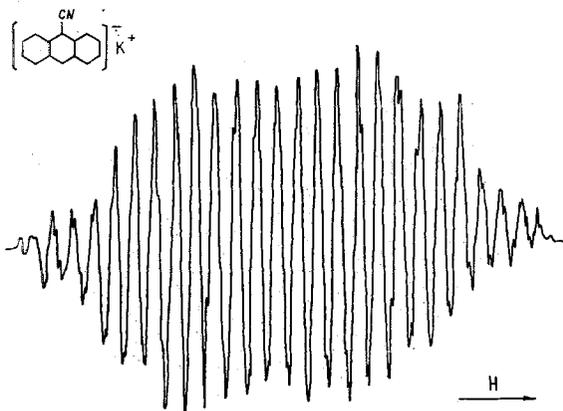


Abb. 5b

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

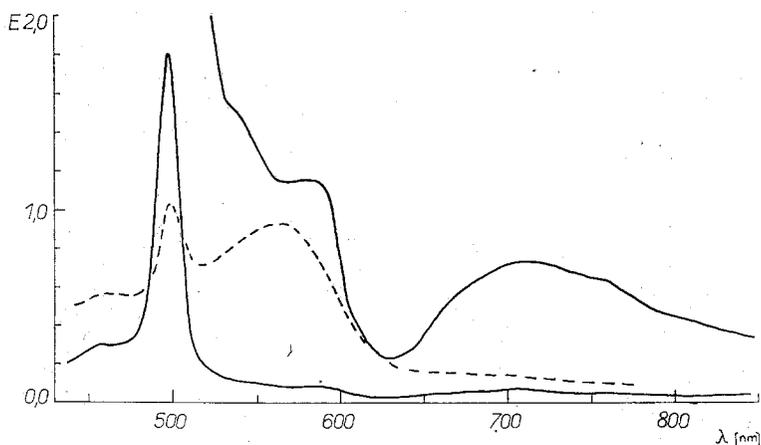


Abb. 6 a

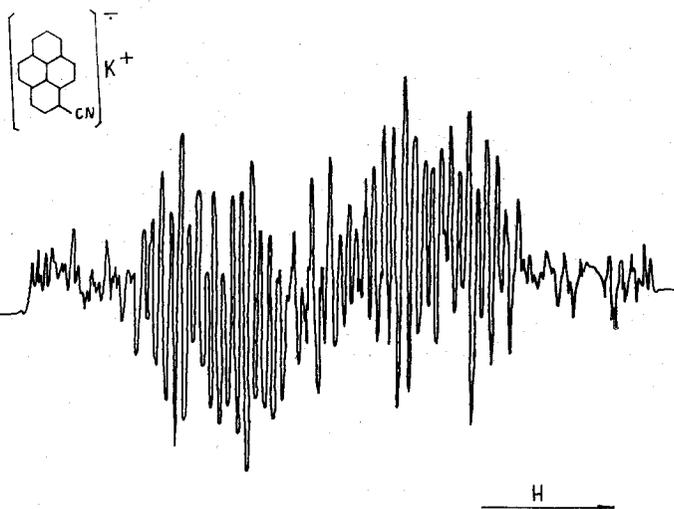


Abb. 6 b

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.

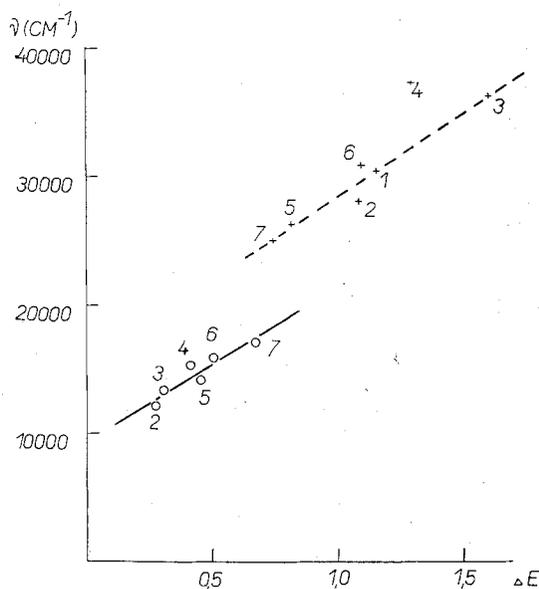


Abb. 7. Korrelation zwischen der Frequenz der längstwelligen Übergänge $\nu \text{ cm}^{-1}$ und Übergangsenergie (nach *Hückel*), Ausgangsnitrile — — —, *AR* — — —, 1 2-Cyannaphthalin, 2 9-Cyanphenanthren, 3 Benzonitril, 4 4-Cyanbiphenyl, 5 1-Cyanpyren, 6 1-Cyannaphthalin, 7 9-Cyananthracen

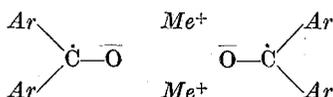
Tabelle 2. Einfluß des Gegenions auf die Maximaverschiebung in den Elektronen-Spektren von *AR* und *DA* (Lösungsmittel *DMA*)

| Metallkomplex | Gegenion, r (in Å) | λ_1 (nm) | λ_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 |

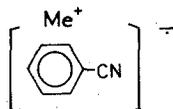
* *DMSO* = Dimethylsulfoxyd.

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 Ketone¹. 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 bestehen¹:



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 liegt¹¹. 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 | λ_1 (nm) | λ_2 (nm) | λ_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 | |

¹¹ 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.

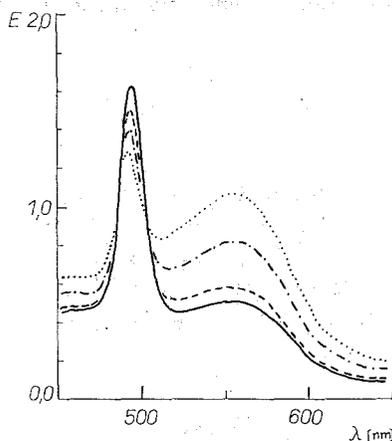
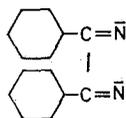


Abb. 8. Spektrum des Lithiumkomplexes von 1-Cyanpyren in *DMÄ* bei langsamer Reduktion bis zum *DA*

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 ν_{CN} in zwei Bande gespalten, deren Intensität von der Natur des Lösungsmittels und des Gegenions abhängt⁸.

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 wird¹. 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 $DM\ddot{A}$ (Gegenion K, Tab. 2) erhaltenen AR überein. Dies führt zur Vermutung, daß in $DM\ddot{A}$ (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 erfolgt¹², 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.

¹² 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.*