

DER EINFLUSS DER ANELLIERUNG AUF DIE FARBE VON
CHINONMETHIDEN, CHINODIMETHANEN UND ARYL-CARBONIUMIONEN

R. Gompper und H.-U. Wagner

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 27 September 1967)

Durch Umsetzung von Carboniumsalzen mit Phenolen und mit Benzylverbindungen, die in α -Stellung zwei elektronenanziehende Substituenten tragen, sind stabile p-Chinonmethide (1,2) und p-Chinodimethane (3) bequem zugänglich. Die Farbe dieser Verbindungen, die zum Typ der Merocyanine gehören, und die Veränderung der Farbe bei der Salzbildung (Halochromie) sind stark davon abhängig, wieviele Benzolringe an das Chinongerüst anelliert sind.

Die S-haltigen Chinonmethide I-III und ebenso die Tropylicidchinone IV zeigen beim Übergang von den Benzo- (B) über die Naphtho- (N) zu den Anthra-Systemen (A) eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsmaxima (Lösungsmittel: Chloroform), die bei I sehr schwach (I B: 422, I A: 414 m μ), bei III deutlicher (III B: 530, III A: 500 m μ) und bei IV stark ausgeprägt ist (IV B: 530, IV A: 430 m μ). In auffallendem Gegensatz dazu steht die bathochrome Verschiebung bei den Methyl-cyclopropenen V (V B: 387, V A: 450 m μ), die man angesichts der chemischen Ähnlichkeit von Methylencyclopropenen und Methylentropylidenen a priori nicht erwartet.

Bei den Chinodimethanen VI-VIII findet man gleichfalls eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima mit zunehmender Anellierung, jedoch ist sie viel stärker als bei I-IV (z.B. VI B: 595, VI A: 430 m μ). Das Methylencyclopropen X macht erneut eine Ausnahme (X B: 504, X N: 527 m μ).

Löst man die p-Chinonmethide und p-Chinodimethane in starken Säuren, so beobachtet man eine kräftige Halochromie (s. Tabelle [Lösungsmittel: Tri-fluoressigsäure]; z.B. VI B: 595, XVII B: 328 m μ ; VI A: 430, XVII A: 560 m μ).

TABELLE					Benzoide Systeme				
Chinoide Systeme	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Log ϵ	$\Delta m(\beta)$		$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Log ϵ	$\Delta m(\beta)$		
I 	B	22 500	4.30	-	XI 	B	29 200	4.47	1.00
	N	24 100	4.43	-		N	21 400	4.07	0.69
	A	24 200	4.03	-		A	15 000	-	0.54
II 	B	22 200	4.62	-	XII 	B	24 800	4.67	-
	A	22 000	4.18	-		N	21 800	4.53	-
III 	B	18 900	4.42	-	XIII 	B	22 100	4.81	-
	A	20 000	4.30	-		N	-	-	-
IV 	B ^{c)}	18 900	-	-	XIV 	B	21 400	-	-
	A ^{d)}	23 200	4.2	-		N	-	-	-
V 	B ^{e)}	25 800	4.8	-	XV 	B ^{d)}	23 000	3.4	-
	A ^{d)}	22 200	-	-		N	-	-	-
VI 	B	16 800	4.51	0.41	XVI 	B ^{e)}	29 400	4.70	-
	N	19 400	4.57	0.48		N	-	-	-
	A ^{a)}	22 200	3.88	0.58		A ^{d)}	19 900	4.28	-
VII 	B	15 500	4.75	0.42	XVII 	B	30 400	4.44	1.00
	N	17 500	4.67	0.47		N	23 300	3.75	0.69
	A ^{a)}	21 200	4.00	0.53		A ^{a)}	17 800	3.10	0.54
VIII 	B	13 200	3.98	0.43	XVIII 	B	26 700	4.39	0.94
	N	15 800	3.90	0.45		N	23 500	4.26	0.75
	A ^{a)}	20 000	4.42	0.48		A ^{a)}	19 000	3.22	0.55
IX 	B	16 100	4.2	0.57	XIX 	B	26 200	4.43	1.00
	N	-	-	-		N	26 800	4.28	0.61
	A	-	-	-		A ^{a)}	17 500	2.97	0.60
X 	B	19 800	4.59	0.75	XX 	B	33 600	3.24	-
	A	19 000	-	0.69		N	27 000	-	-
						A	21 000 ^{b)}	3.88	-
					XXI 	B	30 000	3.27	-
						N	23 600	3.88	-
					A	18 500	3.90	-	

Erläuterungen zur Tabelle:

B = p-Benzochinon- bzw. p-Benzol-Derivat

N = 1.4-Naphthochinon- bzw. 1.4-Naphthalin-Derivat

A = 9.10-Anthrachinon- bzw. 9.10-Anthracen-Derivat

a) Statt einer CN-Gruppe eine $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe

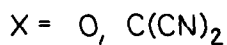
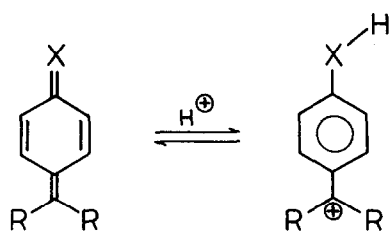
b) Schulter bei 18000 cm^{-1}

c) Ch.Jutz und F.Voithenleitner, Chem.Ber. 97, 29 (1964)

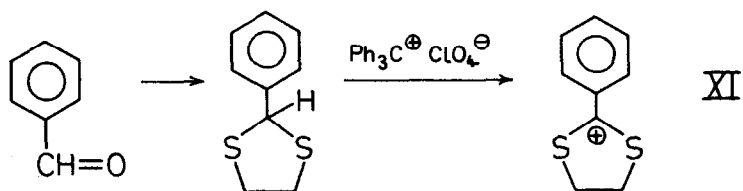
d) s. (2)

e) A.S.Kende, J.Amer.chem.Soc. 85, 1881 (1963).

Wie NMR-Spektren zeigen, nimmt die Protonierung folgenden Verlauf:



Die Helochromie wird also durch den Übergang der Chinonderivate in die Aryl-carboniumionen XII-IXX verursacht. Als Modellsbstanzten für XII-IXX haben wir die im Kern unsubstituierten Verbindungen XI nach Meerwein (4) durch Dehydrierung entsprechender Aldehydmercaptale hergestellt:



Die Absorptionsspektren der Carboniumsalze XI-IXX zeigen generell eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Maxima bei zunehmender Anellierung (B → N → A), die der hypsochromen im Falle von I-IV und VI-IX entgegengesetzt ist und mit Werten zwischen 190 und 320 m μ eine beachtliche GröÙe erreicht. Bemerkenswerterweise macht hier XVI keine Ausnahme. Die Hydroxy-carboniumionen XX und XXI (XXI sind protonierte Aldehyde, XX wurde wie XI gewonnen) fügen sich mit ihrer B-N-A-Sequenz ebenfalls in das Schema ein, wenn auch der Ersatz von S in XI durch O in XX eine beträchtliche Blauverschiebung aller Banden zur Folge hat.

Eine erste Berechnung (5) der Übergangsenergien von 7.7.8.8-Tetraphenylchinodimethanen (6) nach dem HMO-Verfahren ergab die vom Experiment geforderte Erhöhung mit zunehmender Anellierung. Wir haben damit begonnen, die Übergangsenergien der in der Tabelle zusammengefaßten Chinonmethide, Chinodimethane und Arylcarboniumionen gleichfalls nach dem einfachen HMO-Verfahren zu berechnen. Verwendet wurden folgende Parameter (vgl. dazu (7-10)):

	h_X	k_{CX}
C-O	2.0	0.8
C=O	1.0	1.0
C-N	1.5	0.8
C=N	0.5	1.0
C \equiv N	0.6	1.8
C-CN		0.8
C-S	0.0	0.8/1.0
S-S		0.8

Der "Gang" der in der Tabelle aufgeführten errechneten Werte für die Energien des ersten Elektronenübergangs (Δ_m , in B) steht in erster Näherung in guter Übereinstimmung mit den für die Sequenz B - N - A experimentell ermittelten Daten. Eine schöne Bestätigung für die Brauchbarkeit des Rechenverfahrens ist darin zu sehen, daß es für den Sonderfall X eine Erniedrigung der Übergangsenergie beim Wechsel von B zu N ergibt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet. Den Herren Prof. Dr. H. Zimmermann, Dr. H. Baumgärtel, Dipl.-Phys. J. Brickmann und Dipl.-Phys. E. Schulte-Steinberg danken wir herzlich für ihre Hilfe bei den HMO-Rechnungen. Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften haben wir für die Überlassung von Rechenzeit an der elektronischen Datenverarbeitungsanlage des Leibniz-Recheninstitutes zu danken.

Literatur

- (1) R. Gompper und E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965).
- (2) B. Föhlisch und P. Bürgle, Angew. Chem. 77, 1019 (1965); P. Bürgle, Dissertation Technische Hochschule Stuttgart, 1966.
- (3) R. Gompper, E. Kutter und H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966).
- (4) H. Meerwein, V. Hederich, H. Moerschel und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 635, 1 (1960).
- (5) B. Pullman und G. Berthier, C.R. hebdomadaire Seances Acad. Sci. 229, 717 (1949); Bull. Soc. chim. France 18, 707 (1951).
- (6) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1355 (1908).
- (7) A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theorie for Organic Chemists, S. 135, John Wiley and Sons, New York, 1961.
- (8) H. C. Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc. 45, 173 (1949).
- (9) J. Fabian, A. Mehlhorn, J. Bormann und R. Mayer, Wissenschaftliche Zeitschrift der Techn. Universität Dresden 14, 285 (1965).
- (10) J. Halper, W. D. Closson und H. B. Gray, Theoret. chim. Acta (Berl.) 4, 174 (1966).