

## REVISION DER LEWIS-CALVIN-REGEL ZUR CHARAKTERISIERUNG VINYLOGER, POLYEN- UND POLYMETHINÄHNLICHER VERBINDUNGEN\*

S. DÄHNE und R. RADEGLIA

Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie und Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, DDR

(Received in Germany 8 March 1971; Received in the UK for publication 1 April 1971)

**Zusammenfassung**—Die Lage der langwelligsten Absorptionsbande zahlreicher vinyloger Polymethine, Meropolymethine, Polyene und ähnlicher Verbindungen genügt der Funktion

$$\lambda = k \cdot (n_{\pi} + q)^a \text{ [nm].}$$

Für  $n_{\pi}$  wird—im Gegensatz zu den bisherigen Regeln über den Vinylensprung—nicht die Zahl der Doppelbindungen, sondern die Zahl der unmittelbar am chromophoren System beteiligten  $\pi$ -Elektronenpaare eingesetzt.  $q$  bedeutet ein Substituenteninkrement für den Konjugationseffekt zusätzlich wirksamer  $\pi$ -Elektronenpaare. Der Exponent  $a$  ist ein Mass für den graduellen Übergang zwischen dem Polymethinzustand ( $a \approx 1$ ) und dem Polyenzustand ( $a \approx 0.37$ ). Die Konstante  $k$  gibt die Grundwellenlänge für ein effektives  $\pi$ -Elektronenpaar an. Diese beträgt bei typischen Polymethinen  $\approx 100$  nm und bei typischen Polyenen  $\approx 190$  nm. Im Falle der Polymethine ( $a = 1$ ) ist  $k$  mit dem Vinylensprung identisch.

**Abstract**—The wavelength of the first absorption band of many vinylogous polymethines, meropolymethines, polyenes, and related substances can be expressed by the function

$$\lambda = k(n_{\pi} + q)^a \text{ [nm].}$$

Contrary to the previous rules of the vinylogous shift,  $n_{\pi}$  is not the number of the double bonds but the number of pairs of  $\pi$ -electrons associated directly with the chromophoric system.  $q$  is an increment relating to the conjugation of the  $\pi$ -electron pairs of additional substituents. The exponent  $a$  describes gradual transformations between the ideal polymethine state ( $a \approx 1$ ) and the polyene state ( $a \approx 0.37$ ). The constant  $k$  is given by the basic absorption wavelength of one pair of  $\pi$ -electrons. The value of  $k$  amounts to about 100 nm for typical polymethines and 190 nm for typical polyenes. In case of polymethines ( $a = 1$ )  $k$  is identical with the vinylogous shift.

### EINLEITUNG

FÜR die Neuordnung organischer Verbindungen mit  $\pi$ -Elektronen nach allgemeinen physikalischen und chemischen Gesichtspunkten (Triadensystem<sup>2</sup>) ist die Quantifizierung der graduellen Übergänge zwischen den drei idealen Grenzzuständen—Aromaten, Polyene und Polymethine—wünschenswert. Der besondere Vorteil dieser Betrachtungsweise liegt in der Möglichkeit einer pauschalen Erfassung der Gesamtheit der  $\pi$ -Elektronenstrukturänderungen im Molekül. Spezifische Strukturänderungen an einzelnen Zentren, die bei einer quantenchemischen Beschreibung in der Regel im Vordergrund stehen, werden dabei in erster Näherung vernachlässigt.

Übergänge zwischen Aromaten und Polyenen wurden im wesentlichen von Clar<sup>3</sup> experimentell untersucht. Ein erstes Modell zur quantitativen Beschreibung dieser Strukturänderungen hat Polansky<sup>4</sup> auf quantenchemischer Basis entwickelt.

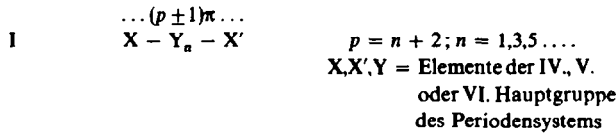
\* Speziell der Abschnitt *Polyen-Polymethin-Übergänge* auf S. 15 der vorliegenden Publikation gilt als 5. Mitteilung über Solvatochromieprobleme (Teil 4 vergl.<sup>1</sup>).

Für Übergänge zwischen dem aromatischen Zustand und dem Polymethinzustand liegen bisher nur qualitative Betrachtungen vor.<sup>5</sup>

Übergänge zwischen polymethinähnlichen und polyenähnlichen  $\pi$ -Elektronenstrukturen hat insbesondere Brooker<sup>6</sup> eingehend untersucht und mit Hilfe des Deviation-Konzepts charakterisiert (vergl. Seite 18). Die strukturellen Veränderungen können bei Merocyaminen durch Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität induziert und im Elektronengrundzustand durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen<sup>1</sup> sowie durch Refraktionsmessungen<sup>7</sup> nachgewiesen werden. Die Messungen gestatten eine quantitative Beschreibung der Elektronenstrukturänderungen.<sup>1</sup>

Im folgenden wird gezeigt, dass sich auch das Verhalten der Lichtabsorption vinyloger Substanzreihen eignet, um die experimentell verifizierten Übergänge zwischen dem Polymethinzustand und dem Polyenzustand quantitativ zu erfassen.

Nach einer Regel von König<sup>8</sup> wird die Lage der langwelligsten Absorptionsbande der Polymethine I



bei vinyloger Verlängerung jeweils um einen konstanten Betrag, im allgemeinen um 100 nm, nach Rot verschoben. Es gilt (1)

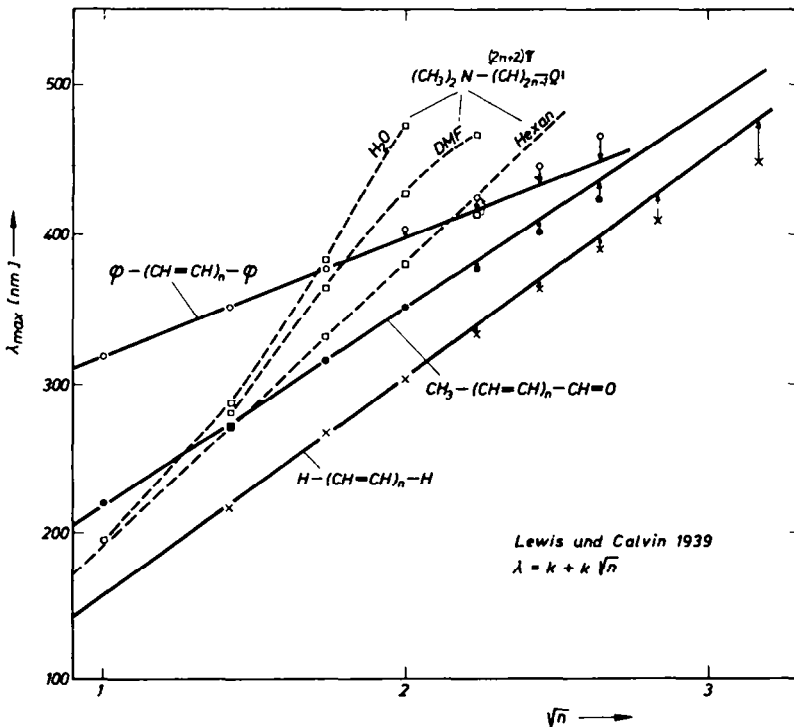


ABB 1. Abhängigkeit der langwelligsten Absorptionsbande  $\lambda_{\max}$  vinyloger Polyene von  $\sqrt{n}$  nach Lewis und Calvin (Die Pfeile deuten die Abweichung von der Linearität an)

$$\lambda = k' \cdot n + k'' \quad (1)$$

wobei für  $n$  die Zahl der Doppelbindungen im chromophoren System eingesetzt wird. Die Konstanten  $k'$  und  $k''$  sind charakteristisch für die jeweilige vinyloge Substanzreihe.

Demgegenüber ist die langwelligste Absorptionsbande der Polyene nach der bekannten Regel von Lewis und Calvin<sup>9</sup> proportional der Wurzel aus der Zahl der Doppelbindungen  $n$ . Es gilt (2)

$$\lambda = K' \cdot \sqrt{n + K''} \quad (2)$$

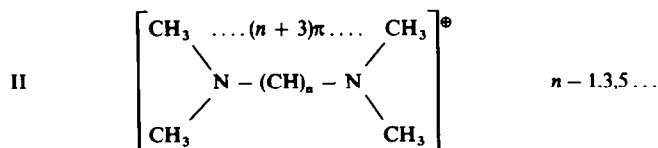
mit den ebenfalls substanzspezifischen Konstanten  $K'$  und  $K''$ .

Die Lewis-Calvin-Regel wurde immer wieder zum Beweis für das polyenähnliche Verhalten vinyloger Verbindungen herangezogen, obwohl bei genauerem Hinsehen deutliche Abweichungen von dem Quadratwurzelgesetz bestehen [Abb. 1]. Bereits Brooker<sup>10</sup> hat auf die Ungenauigkeit der Regel hingewiesen und gezeigt, dass die experimentellen Werte im Prinzip auch durch Funktionen nach der dritten und vierten Wurzel aus der Zahl der Doppelbindungen beschrieben werden können.

Inzwischen liegt weiteres experimentelles Material vor, das eine erneute Überprüfung der Regeln vom Vinylensprung ermöglicht hat.

#### Ableitung einer allgemeingültigen Funktion vom Vinylensprung

Ausgangspunkt dieser Überprüfung war der Tatbestand, dass bei den einfachsten Polymethincyaninen II  $k''$  in Gl. (1) annähernd gleich Null ist, wenn man für  $n$  nicht die Zahl der Doppelbindungen, sondern die Zahl der an der Konjugation teilnehmenden  $\pi$ -Elektronenpaare einsetzt. Die Funktion (1) läuft in diesem Fall durch den Koordinatenursprung. Da die einfachsten Polymethincyanine II in ihrem Verhalten dem



idealen Polymethinzustand<sup>5</sup> sehr nahe kommen, nehmen wir an, dass es sich hierbei um eine fundamentale Eigenschaft dieses Zustands handelt. Verschiebungen der Funktion  $\lambda = f(n_\pi)$  sollten demzufolge auf Substituenteneffekte zurückführbar sein. Mit  $k''/k' = q$  geht Gl. (1) über in (3)

$$\lambda = k(n_\pi + q) \quad (3)$$

$n_\pi$  ist die Zahl der  $\pi$ -Elektronenpaare des Polymethinsystems.  $k$  beschreibt die Grösse des Vinylensprungs in [nm], und  $q$  ist ein Substituenteninkrement, das ein Mass für die effektiven  $\pi$ -Elektronenpaare ist, die durch den Substituenten zum konjugierten System beigesteuert werden.

In Analogie zum Verhalten der annähernd idealen Polymethine II genügt die Lichtabsorption der  $\omega, \omega'$ -Dimethylpolyene III



einer Funktion (4), die ebenfalls durch den Koordinatenursprung geht:

$$\lambda = k \cdot n^a \quad (4)$$

Die Konstante  $k$  und der Exponent  $a$  sind durch Logarithmieren der Funktion leicht bestimmbar.

Für eine umfassendere Auswertung polyenähnlicher Verbindungen ist es wie bei

den Polymethinen notwendig, die effektiven  $\pi$ -Elektronenpaare  $q$  der Substituenten zu berücksichtigen, was zu der allgemeinen Funktion (5) führt

$$\lambda = k(n_{\pi} + q)^a \quad (5)$$

Wie noch gezeigt werden wird, beschreibt der Exponent  $a$  den Übergang zwischen einer mehr polymethinähnlichen Elektronenstruktur ( $a = 1$ ) und einer mehr polyenähnlichen Elektronenstruktur ( $a \sim 0.37$ ). Die Konstante  $k$  ist die Grundabsorption für ein effektives  $\pi$ -Elektronenpaar ( $k = \lambda$  für  $n_{\pi} + q = 1$ ), die im Falle der Polymethine ( $a = 1$ ) mit dem Vinylensprung identisch ist. Bei typischen Polyenen (vergl. Tab. 2) beträgt  $k$  im Mittel 190 nm. Der Wert stimmt gut mit dem (verbotenen) langwelligen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Äthylens überein. Somit erhalten die Konstanten  $k$ ,  $q$  und  $a$  von Gl. (5) im Gegensatz zu den Konstanten der bisherigen Funktionen (1) und (2) eine allgemeine, chemisch plausible Interpretation.

Die Auswertung von (5) für  $a \neq 1$  kann entweder auf graphischem Wege oder durch Fehlerberechnung an linearen Funktionen oder durch ein geeignetes Rechenprogramm erfolgen.

Das Prinzip der graphischen Auswertung ist in Abb. 2 dargestellt (Methode 1). Unter der Annahme, dass die Funktion (5) durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht, gibt es bei der Darstellung von  $\lg \lambda_{\max}$  gegen  $\lg(n_{\pi} + q)$  entsprechend der logarithmischen Gleichung (6)

$$\lg \lambda = \lg k + a \cdot \lg(n_{\pi} + q) \quad (6)$$

nur ein einziges  $q$ , bei dem die Funktion linear verläuft. Aus der linearen Funktion können dann leicht  $k$  und  $a$  entnommen werden.

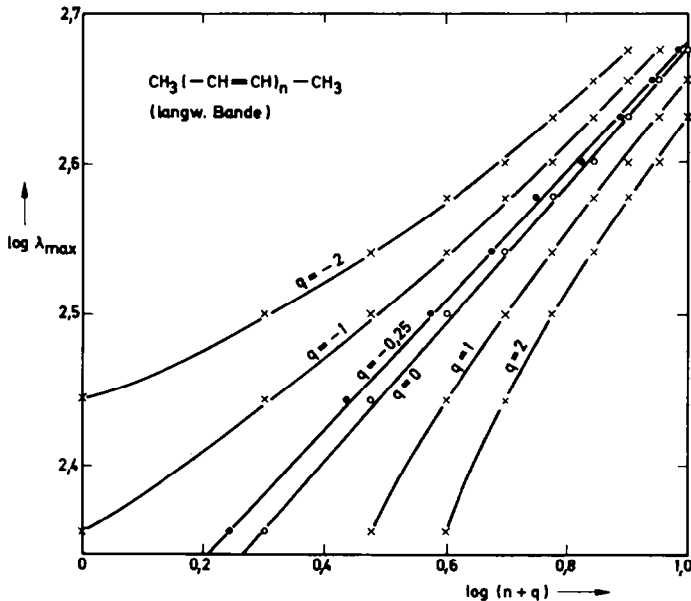
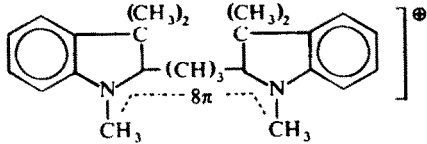
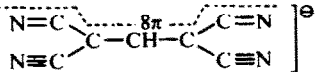
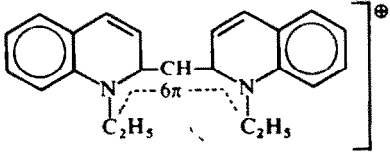
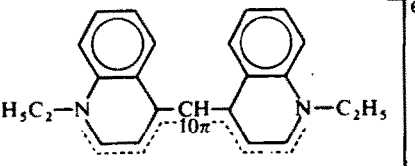
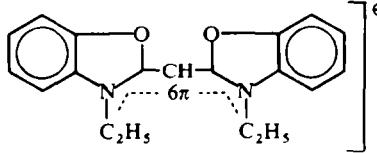
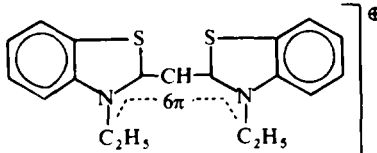
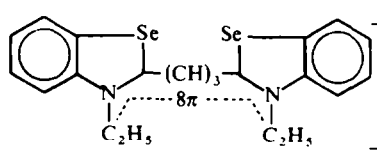
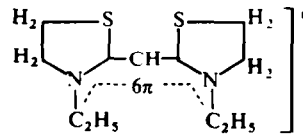
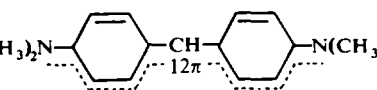
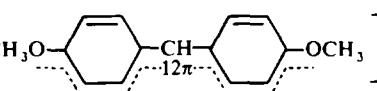
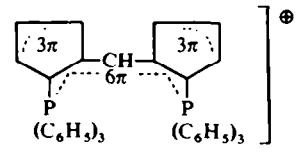
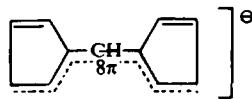


ABB 2. Prinzip der graphischen Auswertung nach Methode 1: Experimentelle Werte  $\lg \lambda_{\max}$  als Funktion von  $\lg(n_{\pi} + q)$  bei verschiedenen  $q$ -Werten

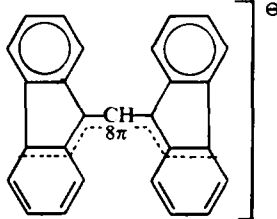
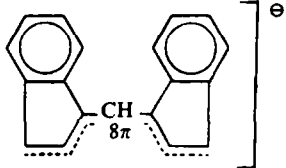
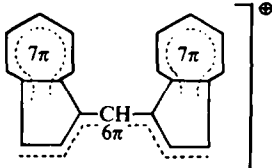
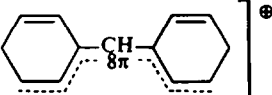
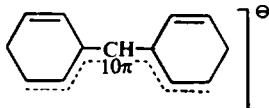
TABELLE I. AUSWERTUNG VON POLYMETHINEN NACH Gl. (5)

Lfd. Nr.	Erstes Glied der vinylogen Reihe	k [nm]	q [ $\pi$ -Paare]	a	Korrelationskoeffiz. $f_k$	Zahl d. Messwertpaare	Lit.
1	... 4 $\pi$ ... [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—CH—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>⊕</sup> exp.	104·5	0·03	1	0·999	7	11
1a	[N—C—N] <sup>⊕</sup> ... 4 $\pi$ ... vervollst. LCAO—MO	105·6	—0·01	1	1·000	5	12
1b	[N—C—N] <sup>⊕</sup> ... 4 $\pi$ ... HMO	109·5	—0·17	1	1·000	5	13
1c	[N—C—N] <sup>⊕</sup> ... 4 $\pi$ ... FE eindimensional	124·1	—0·67	1	1·000	7	14
1d	[N—C—N] <sup>⊕</sup> ... 4 $\pi$ ... FE eindimens. Elektronenkorrelation	95·7	—0·25	1	0·999	7	14
1e	[N—C—N] <sup>⊕</sup> ... 4 $\pi$ ... FE zweidimensional	120·7	—0·43	1	1·000	6	14
2	... 4 $\pi$ ... [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> N—CH—NCH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )] <sup>⊕</sup>	100·1	0·48	1	1·000	5	15
3	... 6 $\pi$ ... [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )HN—(CH) <sub>3</sub> —NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )] <sup>⊕</sup>	100·9	0·72	1	1·000	4	15
4		97·5	1·60	1	1·000	3	16
5	[O—(CH) <sub>3</sub> —O] <sup>⊕</sup> exp.	93·8	—0·15	1	1·000	5	11
5a	[O—C—O] <sup>⊕</sup> ... 6 $\pi$ ... vervollst. LCAO—MO	102·4	—0·44	1	1·000	4	17
6		95·8	—0·39	1	1·000	4	18
7		95·8	2·4	1	0·998	4	16
8		113·2	0·20	1	1·000	4	16

FORTSETZUNG TABELLE I

Lfd. Nr.	Erstes Glied der vinylogen Reihe	k[nm]	$q$ [ $\pi$ -Paare]	a	Korrelationskoeffiz. $f_k$	Zahl d. Messwertpaare	Lit.
9		105.0	0.55	1	0.998	3	16
10		112.2	0.82	1	0.999	7	16
11		100.0	1.67	1	0.998	3	16
12		100.0	0.45	1	1.000	3	16/19
13		91.6	0.62	1	1.000	3	18
14		70.2	1.30	1	1.000	5	18
15		108.5	1.45	1	0.998	3	18
16	$[(C_6H_5)_3P-CH-P(C_6H_5)_3]^{\oplus}$ ..... $2\pi$ .....	71.0	3.0	1	0.996	3	18
17		94.0	1.05	1	0.999	3	18

FORTSETZUNG TABELLE 1

Lfd. Nr.	Erstes Glied der vinylogen Reihe	k[nm]	q [ $\pi$ -Paare]	a	Korrelationskoeffiz. $f_k$	Zahl d. Messwertpaare	Lit.
18		90.8	2.10	1	0.998	4	18
19		77.0	3.30	1	0.991	3	18
20		95.0	4.10	1	0.998	3	18
21	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-(\text{CH})_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^\oplus$ .....4 $\pi$ .....	76.5	3.2	1	1.000	5	18
22		54.5	4.14	1	1.000	6	18
23		33.3	10.0	1	1.000	5	18

Die graphische Auswertung kann durch eine Serie von Geradenausgleichsrechnungen für (6) verfeinert werden, indem  $q$  systematisch variiert wird (Methode 2). Für einen optimalen  $q$ -Wert erhält man einen minimalen Fehler, beziehungsweise einen Korrelationskoeffizienten nahe Eins.

Ein weiteres graphisches Verfahren kann zur schnellen Abschätzung der charakteristischen Konstanten  $k$ ,  $q$  und  $a$  dienen (Methode 3). In einem Diagramm werden die Funktionen  $a \cdot \lg x$  in Abhängigkeit von  $x$  ( $1 \leq x \leq 12$ ) als Kurvenschar mit  $a = 0.2; 0.3 \dots 1.0$  aufgetragen (siehe Abb. 3a). Eine zweite graphische Darstellung enthält im gleichen Masstab die Messpunkte  $\lg \lambda$  als Funktion von  $n_\pi$ . Durch gegenseitige Parallelverschiebung der Diagramme in beiden Achsenrichtungen können die

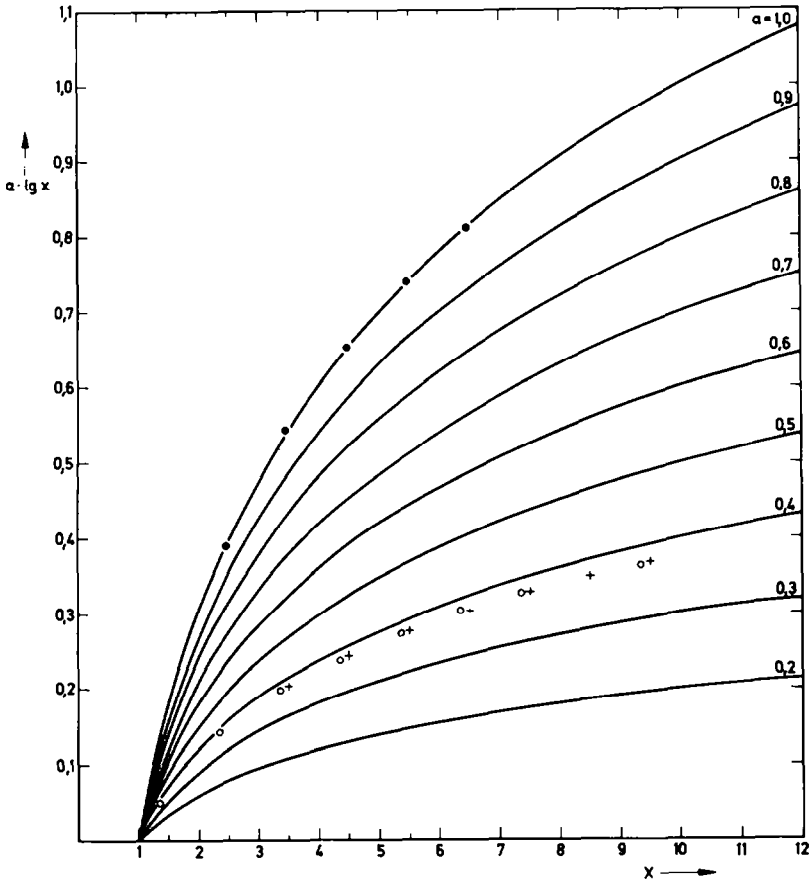


ABB 3a.

Messpunkte mit einer Kurve der Schar  $a \cdot \lg x$  als Funktion von  $x$  zur Deckung gebracht werden. Wegen Gleichung (6) ist somit der  $a$ -Wert der zur Deckung gebrachten Kurve mit dem gesuchten  $a$  identisch, und aus den Koordinaten des Ursprunges des  $a \cdot \lg x = f(x)$ -Diagrammes in der  $\lg \lambda = f(n_*)$ -Darstellung folgen  $(n_*)_0 = -q$  (Abszissenverschiebung) und  $(\lg \lambda)_0 = \lg k$  (Ordinatenverschiebung). Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass man bei einer kleinen willkürlichen Veränderung einer der drei Konstanten sofort die dazu gehörenden optimalen anderen Konstanten erhält und somit die gegenseitige Beeinflussung der Fehler der Konstanten bequem abschätzen kann.

In der Abb 3a und b sind als Beispiel die Ergebnisse einer solchen Auswertung dargestellt. Abb. 3b enthält die Messwerte  $\lg \lambda$  als Funktion von  $n_*$  für die Systeme 2 (Lfd. Nr. von Tabelle 1), 3 und 9 (Lfd. Nr. von Tabelle 2). Ausserdem sind die Koordinaten des Nullpunktes des  $a \cdot \lg x = f(x)$ -Diagramms mit eingezeichnet (umkreiste Punkte), für welche die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und der vorgegebenen Kurvenschar erreicht wurde. In Abb. 3a sind als Ergebnis der Koordinatenverschiebung die Messpunkte in das  $a \cdot \lg x = f(x)$ -Diagramm eingezeichnet. Die graphisch gewonnenen Parameter befinden sich in guter Übereinstimmung mit den durch Ausgleichsrechnung ermittelten (siehe Tabellen 1 und 2).



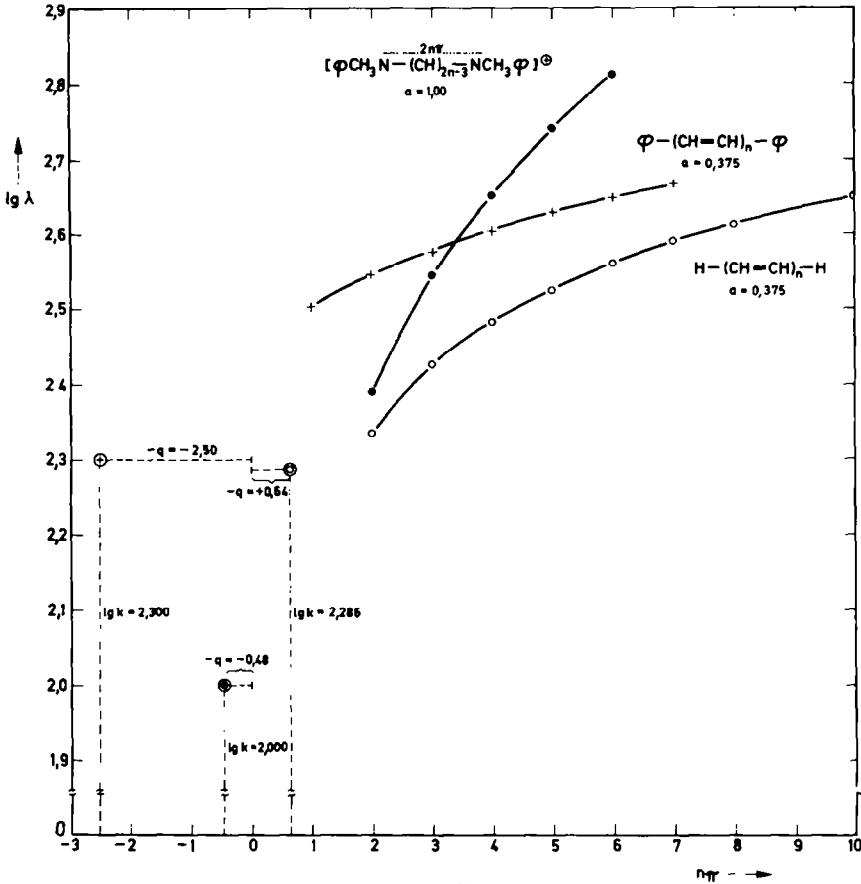


ABB 3b.

ABB 3. Prinzip der graphischen Auswertung nach Methode 3.

(a)  $a \cdot \lg x$  als Funktion von  $x$  mit den transformierten Messpunkten von Abb. 3b.

(b) Experimentelle Werte  $\lg \lambda_{\max}$  als Funktion von  $n_{\pi}$ .

Noch genauere Resultate werden erhalten, wenn die Konstanten  $k$ ,  $q$  und  $a$  iterativ mit einem Rechenprogramm optimallisiert werden\* (Methode 4, vergl. Abb. 2,  $q = -0,25$ ). Allerdings versagt die programmierte Konstantenbestimmung unter Umständen bei weniger als 5 Messpaaren. Einige Beispiele aus den folgenden Abschnitten 3–5, welche die Näherungsgüte der Funktion (5) demonstrieren sollen, sind in Abb. 4 dargestellt.

#### Überprüfung der Polymethine

Eine Auswertung zahlreicher Literaturdaten von vinylogenen Polymethinen nach Gl. (3) zeigt (Tabelle 1), dass auf diese Weise tatsächlich eine plausible Beschreibung des im allgemeinen  $\sim 100$  nm betragenden Vinylensprungs und der Substituenteneffekte bei Polymethinen möglich ist.

Für die Bisdimethylaminopolymethine II (Tabelle 1, Nr. 1) ergibt sich ein  $k$  von

\* Das Programm wurde dankenswerterweise von Herrn Dr. K. Fiedler vom Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin zur Verfügung gestellt.

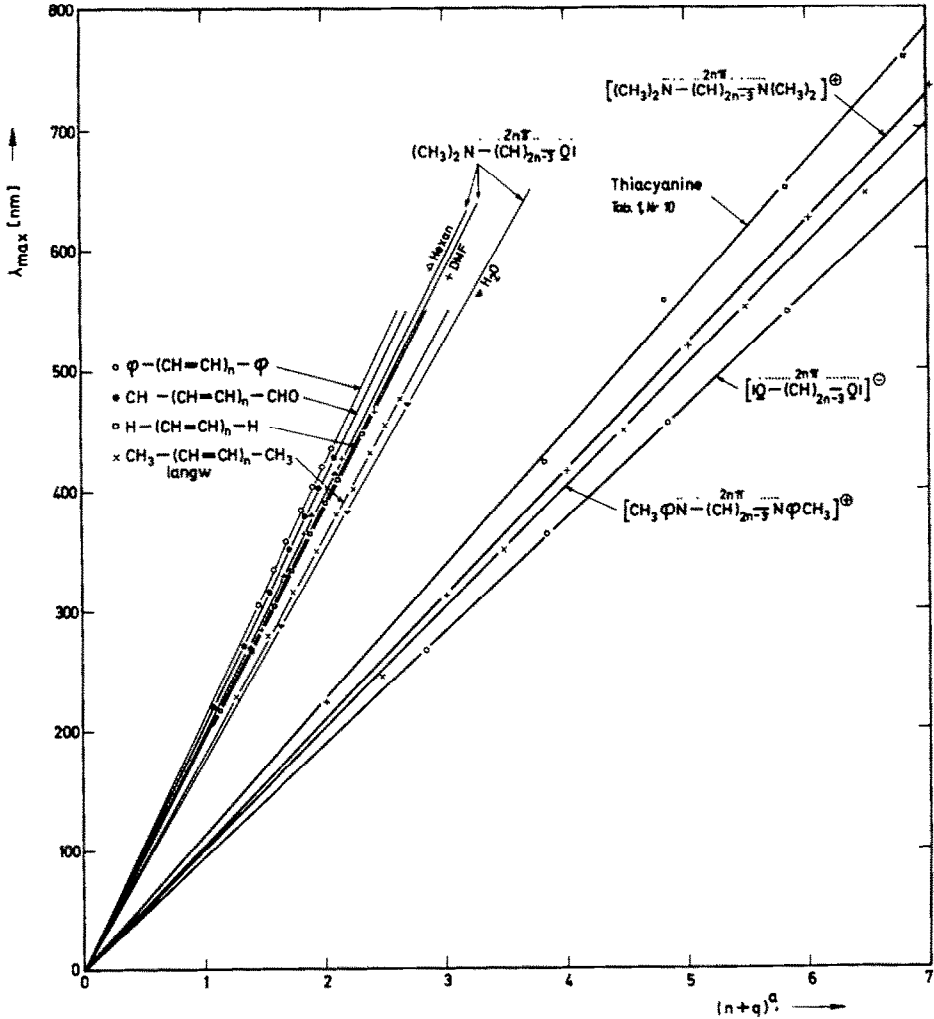


ABB 4. Abhängigkeit der langwelligsten Absorptionsbande  $\lambda_{\max}$  vinyloger Polyene und Polymethine von  $(n + q)^2$  nach Gl. (5)

104.5 und ein zu vernachlässigendes  $q$  von 0.03. Praktisch die gleichen Werte (Tabelle 1, Nr. 1a) liefert die Auswertung der quantenchemischen Daten nach der von Leupold<sup>12, 13</sup> vervollständigten LCAO-MO-Methode, wodurch erneut die Leistungsfähigkeit dieser Methode bestätigt wird. Die experimentellen Werte werden durch die einfache HMO-Näherung (Tabelle 1, Nr. 1b) und durch die ein- und zwei-dimensionalen Elektronengasmodelle (FE-Methode) nach Kuhn (Nr. 1c-e) wesentlich schlechter wiedergegeben.\*

Die Substitution je einer Methylgruppe an den Kettenenden der Cyanine II durch Phenylgruppen bewirkt Bathochromie, die etwa 0.5 effektiven  $\pi$ -Elektronenpaaren

\* Brauchbare PPP-Berechnungen der vinylogenen Serie II liegen leider noch nicht vor. Die Klessingerschen Rechnungen<sup>20</sup> wurden falsch parametrisiert.<sup>21</sup>

entspricht (Tabelle 1, Nr. 2). Diese relativ geringe Wirkung der Phenylgruppen ist verständlich, da die Benzolringe infolge sterischer Hinderung durch die Methylgruppen etwas aus der Ebene des Polymethinchromophors herausgedreht sind.<sup>22</sup> Die Verdrillung ist in den entsprechenden Anilidoverbindungen (Tabelle 1, Nr. 3) geringer, das Substituenteninkrement der Phenylgruppen erhöht sich demzufolge auf 0.7  $\pi$ -Elektronenpaare. Die vollständige Einebnung der Phenylringe in den Indocarbocyaninen (Tabelle 1, Nr. 4) erhöht die Konjugationswirkung der aromatischen Ringe schliesslich auf 1.6 effektive  $\pi$ -Elektronenpaare.\*

Für die unsubstituierten Oxonole (Tabelle 1, Nr. 5) erhält man einen negativen Inkrementwert von  $q = -0.15$ . Dies bedeutet, dass dem konjugierten Polymethinsystem infolge der tiefen Potentialmulden an den Kettenenden der Oxonole (hohe Elektronegativität der Sauerstoffatome) effektiv 0.15  $\pi$ -Elektronenpaare weniger zur Verfügung stehen als durch das Formelbild angezeigt wird. Auch die von Leupold quantenchemisch berechneten Absorptionsbanden der Oxonole ergeben einen negativen Inkrementwert (Tabelle 1, Nr. 5a). Die Übereinstimmung der Konstanten mit den experimentellen Werten ist allerdings weniger gut als bei den Cyaninen.

Bei den anionischen Cyano-Polymethinen (Tabelle 1, Nr. 6) beträgt der Inkrementwert  $-0.4$   $\pi$ -Elektronenpaare. Die schon früher<sup>23</sup> angeschnittene Frage, inwieweit die Cyanogruppen am Konjugationssystem beteiligt sind, kann damit befriedigend beantwortet werden.

Die Inkrementwerte der übrigen Polymethincyanine (Tabelle 1, Nr. 7–23) lassen sich ebenfalls weitgehend in das experimentelle Erfahrungsbild einordnen. Problematisch wird die Betrachtung allerdings dann, wenn die Polymethine I eine (p-1)- $\pi$ -Elektronenbesetzung haben (Tabelle 1, Nr. 15, 16, 20, 21, 22)† oder wenn der Vinylensprung wesentlich vom Normalwert von 100 nm abweicht, insbesondere wenn  $k \ll 100$  ist. Dadurch treten zum Beispiel bei den Kohlenstoffpolymethinen (Tabelle 1, Nr. 21–23) anomal hohe Inkrementwerte auf.

### Überprüfung der Polyene

Die Auswertergebnisse von Gl. (5) bei vinylogenen Polyenen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Unter a sind jeweils die graphisch nach Gl. (6) in Verbindung mit einer Serie von Geradenausgleichsrechnungen bestimmten Konstanten aufgeführt (Methode 1 und 2). Unter b sind die mit Hilfe des Rechenprogramms erhaltenen Konstanten angegeben (Methode 4).

Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass der Exponent a für alle polyenähnlichen Substanzen kleiner ist als 0.5. Das heisst, der polyenähnliche Zustand wird durch das Quadratwurzelgesetz von Lewis und Calvin nicht optimal beschrieben. Der wahrscheinlichste Wert von a für ein echtes Polyen dürfte auf Grund des Verhaltens der Substanzen Nr. 1–10 in Tabelle 2 bei 0.375 liegen.



Die Konstante k (Gl.(5)) beträgt für typische Polyene (Tabelle 2, Nr. 1–9) im Mittel 190 nm und ist somit ebenfalls charakteristisch für diesen Bindungszustand.

Die Auswertung der Substituenteninkremente q in Tabelle 2 ergibt für die ein-

\* Dies entspricht ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Doppelbindungen für beide Phenylsubstituenten. Der in der Literatur übliche Inkrementwert von  $1\frac{1}{2}$  Doppelbindungen pro Benzolring wird demzufolge bei den substituierten Polymethinen nicht erreicht. Vergl. dagegen die Inkrementwerte der Diphenylpolyene Tab. 2, Nr. 8 und 9.

† Wobei in der Nr. 20 offensichtlich ein (p + 1) $\pi$ -Besetzung angenähert wird, indem die Tropyliumringe infolge ihrer Aromatisierungstendenz jeweils ein  $\pi$ -Elektron abgeben können.

TABELLE 2. AUSWERTUNG VON POLYENEN NACH Gl. (5)

Lfd. Nr.	vinyloge Reihe <sup>1, 2</sup>	k [nm]	q [ $\pi$ -Paare] <sup>2</sup>	a	prozentualer Fehler von			Zahl der Messwertpaare	Lit.
					k	q	a		
1	$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$ (Hauptbande)	170.6	0	0.403			$f_k=1.000$	9	24
		168.0	+0.07	0.410			220.0	3.6	
2	$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$ (langw. Bande)	167.8	0	0.454			$f_k=1.000$	9	18
		180.0	-0.25	0.426			70.0	4.2	
3	$\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$	191.2	-0.60	0.381			$f_k=1.000$	8	18
		193.2	-0.64	0.376			16.5	3.0	
4	$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{O}^3$	201.6	+0.25	0.377			$f_k=1.000$	7	26
		203.5	+0.22	0.373			18.0	4.9	
5	$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$	171.4	+0.50	0.430			$f_k=1.000$	4	25
		172.7	+0.48	0.426			13.0	2.5	
6	 $(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{O}$	208.8	+2.28	0.341			18.3	45.3	20.0
7	 $(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$	202.1	1.78	0.368			2.1	168.5	106.0

8		(b)	210.4	2.08	0.330	8.8	24.6	9.8	7	25
9	Hauptbande 	(a)	199.6	2.50	0.375	$f_K = 1.000$			7	25
10	(langw. Bande) 	(b)	197.9	2.55	0.378	7.2	15.3	6.8		
		(b)	176.1	3.20	0.399	71.6	117.0	64.4	5	18
11		(b)	270.9	1.03	0.241	13.0	79.7	22.8	5	27
12		(b)	428.8	0.70	0.297	13.5	92.7	19.8	6	28
13		(b)	352.1	1.16	0.408	16.2	54.6	16.2	6	28

<sup>1</sup> a = graphische Auswertung; b = Auswertung am Rechenautomaten

<sup>2</sup> Für n wurde die Zahl der Doppelbindungen entsprechend den Formelbildern eingesetzt

<sup>3</sup>  $\lambda_{max}$  in Äthanol. Die Werte für n = 6; 7 in Dioxan wurden entsprechend korrigiert

<sup>4</sup> F = Ferrocyenyl

fachsten Polyene Nr. 3 ein negatives Inkrement von 0.6  $\pi$ -Elektronenpaaren. Offenbar sind die Systeme—in Übereinstimmung mit den theoretischen Schlussfolgerungen von Dewar<sup>29</sup> bezüglich der Resonanz im Elektronengrundzustand—nicht voll durchkonjugiert. In den  $\omega,\omega'$ -Dimethyl-polyenen (1) und (2) wird die Konjugation infolge der Hyperkonjugationswirkung der Methylgruppen erhöht, so dass bei der Hauptbande kein Substituenteninkrement mehr auftritt. Für die langwelligste Bande errechnet sich ein negatives Inkrement von  $-0.25$   $\pi$ -Elektronenpaaren (2b), das allerdings mit einem relativ grossen Fehler behaftet ist und graphisch kaum mehr erfassbar ist [(2a), vergl. Abb 2].

Für die Methylpolyenale (4) beträgt das Substituenteninkrement  $+0.25$   $\pi$ -Elektronenpaare (beziehungsweise  $-0.75$ , wenn das  $\pi$ -Elektronenpaar der Carbonylgruppe dem Konjugationssystem von vornherein zugerechnet wird). Auch hier äussert sich offenbar die bereits bei den Oxonolen (Tabelle 1, Nr. 5) festgestellte starke Elektronegativität des Sauerstoffs, so dass von dem  $\pi$ -Elektronenpaar der Carbonylgruppe effektiv nur  $\frac{1}{4}$  beteiligt ist. Infolge des geringeren Elektronenabzugs durch Carboxylgruppen erhöht sich der Inkrementwert in den Polyencarbonsäuren (5) auf  $+0.50$   $\pi$ -Elektronenpaare pro Carboxylgruppe. Die Werte stimmen gut mit den früher auf der Grundlage des Lewis-Calvinschen Quadratwurzelgesetzes abgeschätzten Inkrementwerten überein.<sup>30</sup>

Das im Prinzip gleiche Verhalten zeigen die Furylpolyenale (6) und die entsprechenden Furylpolyensäuren (7), wobei unter Berücksichtigung der Carbonyl- und Carboxylinkremente für das Furylringsystem recht plausible Inkrementwerte von 2.0  $\pi$ -Elektronenpaaren für (6) von 1.25  $\pi$ -Elektronenpaaren für (7) erhalten werden. Offensichtlich wird die Konjugationsbeteiligung des Furylrings vermindert, wenn der Elektronenzug auf der Gegenseite (Übergang Carbonyl  $\rightarrow$  Carboxyl!) abnimmt.

Sehr gut ist auch die Beschreibung des Substituenteneinflusses der Phenylringe in (9), für die pro Phenylring 1.25  $\pi$  Elektronenpaare, entsprechend  $1\frac{1}{2}$  Doppelbindungen, erhalten wird. In der Literatur wird der Phenylringeinfluss im allgemeinen mit der Wirkung von  $1\frac{1}{2}$  Doppelbindungen verglichen.<sup>31</sup> In gleicher Weise kann der Inkrementwert der Ferrocenylpolyene (10) in das bekannte Erfahrungsbild eingeordnet werden.

Problematisch wird die Einordnung der Substanzen (11) und (12) in den Gültigkeitsbereich der Funktion (5), weil hier der Exponent  $a$  deutlich unter dem für ideale Polyene abgeleiteten Wert liegt. Möglicherweise wird die Lichtabsorption bei diesen Systemen sehr wesentlich durch die Beteiligung der aromatischen Strukturelemente mitbestimmt. Die Lichtabsorption der Aromaten folgt bekanntlich<sup>32</sup> anderen Gesetzmässigkeiten.

Ein Ausnahme stellt auch das Verhalten der Monoanionen der Diphenylpolyene (13) dar. Die Ionen sollten gemäss Definition<sup>23</sup> ein polymethinähnliches Verhalten zeigen. Der Vinylensprung der langwelligsten Absorptionsbande nimmt jedoch mit steigender Kettenlänge zu.<sup>28</sup> Dies kann näherungsweise durch die quadratische Funktion \*

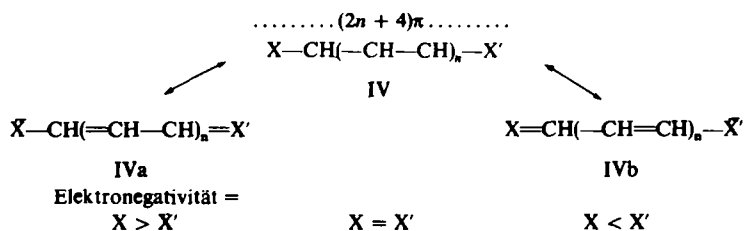
$$\lambda = 770.3 + 13.5 n^2 \text{ [nm]}$$

\* Auch die Lichtabsorption der Dianthrylpolyene genügt einer quadratischen Funktion.<sup>18</sup>

beschrieben werden (4 Messwertpaare\*). Die zweite kurzwelligere Bande verhält sich demgegenüber wie ein Polyen (Tabelle 2, Nr. 13).

### Polyen-Polymethin-Übergänge

**Lösungsmittelinduzierte Übergänge (Solvatochromie).** Substanzen im idealen Polymethinzustand IV† gehen graduell in polyenähnliche Verbindungen über, wenn das  $\pi$ -Elektronensystem infolge unterschiedlicher Elektronegativität<sup>34</sup> der X,X'-Endgruppen unsymmetrisch wird:



Elektronenstrukturänderungen zwischen IV und IVa können im Elektronengrundzustand in gewissen Grenzen an ein und derselben Substanz durch Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität induziert werden, wie anhand von spektroskopisch zugänglichen, strukturspezifischen Parametern<sup>1</sup> und auf Grund der Lösungsmittelabhängigkeit der optischen Polarisierbarkeit<sup>35</sup> eindeutig gezeigt werden konnte. Inwieweit auch die Übergangsenergien, das heisst die Differenz aus den Energien von Grund- und  $S_1$ -Anregungszustand zur Beschreibung dieses Übergangs herangezogen werden können, ist Gegenstand eingehender Erörterungen über die möglichen Ursachen der Solvatochromie.<sup>1, 5, 33, 35, 36</sup>


Die Ergebnisse der nach Methode 2 durchgeführten Auswertung von Gl. (5) auf die positive Solvatochromie der einfachsten Merocyanine (IV,  $\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{X}'=\text{O}>$ ) sind in Tabelle 3 enthalten. Der Gang der Exponenten bestätigt eindeutig den Übergang von einem polymethinähnlichen Verhalten in stark polaren Lösungsmitteln zu einem zunehmend polyenähnlichen Verhalten in unpolaren Lösungsmitteln.

Die Festlegung der Inkrementwerte  $q$  ist wegen der geringen Zahl der Messwerte sehr unsicher. Dennoch lassen die vorliegenden Messungen folgende statistisch gesicherte Aussage zu (Tabelle 3, Spalte 7): In stark polaren Lösungsmitteln werden die Messwerte besser angenähert, wenn das  $\pi$ -Elektronenpaar der Carbonylgruppe dem chromophoren System hinzugerechnet wird ( $q = 0$ ). In weniger polaren Lösungsmitteln wird der Fehler kleiner, wenn ein zunehmend negativer Inkrementwert  $q$  in Gl. (5) eingesetzt wird. Das heisst, die Konjugationsbeteiligung der Carbonylgruppe nimmt beim Übergang zur polyenähnlichen Struktur ab. Der Effekt erschwert

\* Der erste und letzte Wert der aus 6 Paaren bestehenden vinyloger Reihe wurde bei der Auswertung weggelassen. Erstere, vom Diphenylmonoanion stammend, liegt auffallend kurzwellig und ist daher nicht typisch für die vinyloge Reihe, der letztere liegt wahrscheinlich infolge von Zersetzungserscheinungen zu kurzwellig.

† Der Polymethinzustand IV ist dabei nicht allein durch das von Förster<sup>33</sup> betrachtete mesomere Gleichgewicht zwischen den Formeln IVa und b beschreibbar, das zwar den weitgehenden Bindungsausgleich und die hohe Mesomerieenergie erklären würde, nicht aber alle übrigen, typischen Polymethinmerkmale: starke Ladungsdichtealternierung im Grundzustand, verbunden mit hohem innermolekularem charge-transfer bei der Lichtanregung, tiefe Farbe usw. (vergl.<sup>5</sup>).

TABELLE 3. AUSWERTUNG DER SOLVATOCHROMIE VON MEROPOLYETHYLENEN NACH Gl. (5)

Lfd. Nr.	Erstes Glied der vinylogenen Reihe und Lösungsmittel	$E_T$ [kcal/mol]	$k$ [nm]	$q$ [ $\pi$ -Paare]	$a$	Korrelationskoeffizient $f_k$ bzw. mittl. Fehler $m(n, \lambda)$	Zahl der Messwertpaare	Lit.
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \cdots \cdots \cdots \text{CH} \cdots \cdots \text{CH} \cdots \cdots \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$					$f_k$ $m(n, \lambda) \cdot 10^3$		1
a	ges. LiCl-Lösung	65	174	-1	0.73	1.000	3	
b	Wasser	63.1	175	-1	0.72	1.000	3	
c	Formamid	56.6	181	-1	0.67	1.000	3	
d	Methanol	55.5	185	-1	0.63	0.999	3	
e	Äthanol	51.9	187	-1	0.62	0.999	3	
f	Dimethylsulfoxid	45.0	194	-1	0.59	0.997	4	
g	Dimethylformamid	43.8	194	-1	0.56	0.996	4	
h	Aceton	42.2	196	-1	0.53	0.997	4	
i	Methylchlorid	41.1	196	-1	0.54	0.997	4	
j	Pyridin	40.2	200	-1	0.54	0.998	4	
k	Chloroform	39.1	198	-1	0.54	0.997	4	
l	Tetrahydrofuran	37.4	193	-1	0.53	0.998	4	
m	Dioxan	36.0	199	-1	0.50	0.997	4	
n	Tetrachlorkohlenstoff	32.5	202	-1	0.48	0.998	4	
o	n-Hexan	30.9	197	-1	0.47	0.999	4	
2						prozentualer Fehler von		18
a	Acetonitril	46.0	299.3	1.73	0.380	4.7	5	
b	Chloroform	39.1	303.6	1.73	0.431	4.7	5	



einen Vergleich der Funktion (5) für die einzelnen Lösungsmittel, da sowohl der Exponent  $a$  als auch  $k$  von der Grösse des gewählten  $q$  abhängen (vergl. Tabelle 3, Nr. 1a–1d). Für vergleichende Betrachtungen wählten wir einen  $q$ -Wert von  $-1.0$   $\pi$ -Elektronenpaaren, dem auf Grund von Fehlerrechnungen das statistisch grösste Gewicht zukommt.

Mit diesem Wert ergeben sich die in Tabelle 3 aufgeführten Exponenten  $a$ , die zwischen  $a \approx 0.73$  (in ges. LiCl) und  $a \approx 0.47$  (Hexan) liegen.

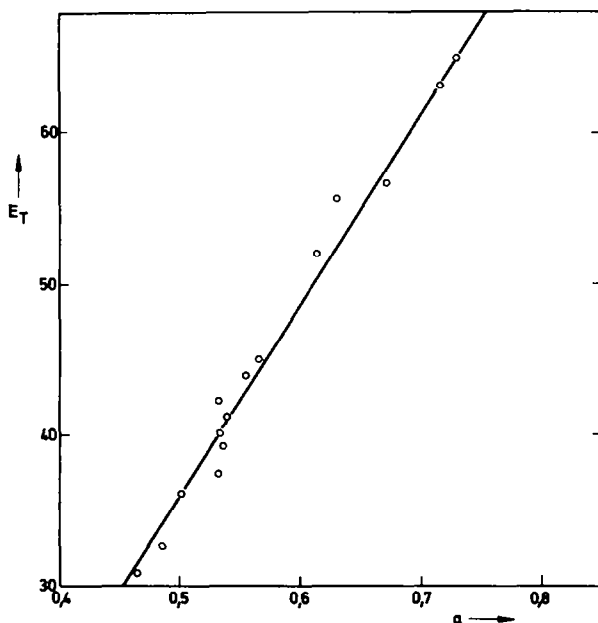


ABB 5. Zusammenhang zwischen dem Exponenten  $a$  (Gl. (5)) und den empirischen Lösungsmittelparametern von Dimroth und Reichardt

Die  $a$ -Werte wurden in Abb. 5 gegen die empirischen Lösungsmittelparameter  $E_T$  von Dimroth und Reichardt<sup>41</sup> aufgetragen. Wie sich zeigt, ergibt sich eine befriedigende Korrelation gemäss Gl. (7):

$$E_T = 129.7 a - 29.2 \text{ [kcal/Mol]} \quad (7)$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.991.

Der Exponent  $a$  ist demzufolge ein brauchbares Mass zur Beschreibung des Übergangs zwischen dem Polymethin- und dem Polyenzustand.

Durch Differenzenbildung geht Gl. (7) in Gl. (8) über:

$$\Delta E_T = 129.7 \Delta a \quad (8)$$

Der Verknüpfung von Gl. (8) mit dem früher [1] kernresonanzspektroskopisch aus den Elektronenstrukturänderungen im Grundzustand abgeleiteten Polaritätsmass  $\rho^*$  gemäss Gl. (9)

$$\Delta \rho = 0.011 \Delta E_T \quad (9)$$

\* kann definitionsgemäss zwischen 0 und 1 variieren.

$$\text{ergibt (10)} \quad \Delta\rho = 1.4 \Delta a \quad (10)$$

Der experimentell verifizierte Solvatochromieumfang ( $\Delta a = 0.26$ ) beträgt danach  $\Delta\rho = 0.36$  (vergl.<sup>1</sup>).

Da definitionsgemäss  $a$  und  $\rho$  für den idealen Polymethinzustand gleich Eins sind, kann  $\rho$  für die verschiedenen Lösungsmittel aus  $a$  berechnet werden. Man erhält (11)

$$\rho = 1.4 a - 0.4 \quad (11)$$

Für das unpolare Hexan errechnet sich daraus  $\rho = 0.26$ , für die stark polare gesättigte Lithiumchloridlösung  $\rho = 0.6$ . Damit ist die zunächst hypothetische Annahme,<sup>1</sup> dass die Elektronenstruktur der Merocyanine insgesamt mehr polyenähnlich ist, nochmals bestätigt worden. Noch bestehende Differenzen beruhen offensichtlich auf der in<sup>1</sup> zugrundegelegten Voraussetzung, dass die Klessingerschen Berechnungen<sup>20</sup> den idealen Polyenzustand mit  $\rho = 0$  richtig beschreiben, was jedoch auf Grund der vorliegenden Ergebnisse sehr unwahrscheinlich ist.\* Eine Neuberechnung der einzelnen Konstanten dürfte daher sinnvoll sein, sobald für die idealen Grenzzustände (Polymethin und Polyen) bessere quantenchemische Rechnungen vorliegen.

Auf der Grundlage der bisherigen Erkenntnisse kann auch die negative Solvatochromie der Phenyltropyliumionen (Tabelle 3, Nr. 2a, b) gedeutet werden. Da hier der Exponent  $a$  mit steigender Polarität des Lösungsmittels abnimmt, sollte sich bei dieser Verbindungen die Elektronenstruktur im Grundzustand von einem mehr polyenartigen Zustand in polaren Lösungsmitteln einem mehr polymethinähnlichen Zustand in unpolaren Lösungsmitteln gemäss des Gleichgewichts  $IV \leftrightarrow IVb$  ändern.

*Strukturbedingte Übergänge.* Die Variation der Elektronegativität der X,X'-Endgruppen in IV kann auch durch mesomere und induktive Substituenteneffekte bewirkt werden. Brooker entwickelte zur Beschreibung dieser strukturbedingten Übergänge zwischen dem Polymethin- und Polyenzustand das bereits erwähnte "Deviation"-Konzept:<sup>6</sup> Die langwelligste Lichtabsorption eines strukturell unsymmetrisch gebauten Polymethins X-X' erreicht maximal den arithmetischen Mittelwert aus der langwelligsten Lichtabsorption der beiden dazugehörigen symmetrischen Polymethine X-X und X'-X', falls die Elektronenstruktur des Polymethins X-X' symmetrisch ist. Abweichungen von diesem theoretisch möglichen Mittelwert (in nm) werden als Deviation bezeichnet. Die Deviation ist um so grösser, je unsymmetrischer die Elektronenstruktur des Polymethins X-X' ist, das heisst, je stärker sich das Polymethin einem polyenähnlichen Zustand IVa oder IVb annähert.

Dieser graduelle Übergang sollte ebenfalls durch den Exponenten  $a$  der Gl. (5) erfassbar sein. Bereits in Tabelle 2 sind einige Beispiele für unsymmetrische Polymethine enthalten, zum Beispiel die Furylpolyene Nr. 6 und 7, bei denen das oberste besetzte p-Orbital des Furylsauerstoffs formal eine polymethinähnliche  $\pi$ -Elektronenbesetzung mit  $(p + 1)\pi$ -Elektronen auf p-Kettenatome bewirkt. Die Beteiligung dieser Elektronen am Konjugationssystem ist jedoch offensichtlich so gering, dass die Substanzen als echte Polyene anzusprechen sind.

\* Für ein ideales Polyen mit  $\rho = 0$  ergibt Gl. (11)  $a = 0.29$  im Widerspruch zu dem Ergebnis dieser Arbeit, wonach ein ideales Polyen durch  $a \approx 0.37$  charakterisiert ist. Bereits durch eine geringfügige Korrektur des Faktors in G. (9) von 0.011 auf 0.0124 würde sich der Faktor in Gl. (10) auf 1.6 erhöhen, so dass man für  $\rho = 0$  ein  $a = 0.37$  erhielte.

TABELLE 4. AUSWERTUNG UNSYMMETRISCHER POLYMETHINE NACH Gl. (5)

Lfd. Nr.	Erstes Glied der vinylogenen Reihe	k [nm]	q [ $\pi$ -Paare]	a	Korrelations- koeffiz. $f_k$	Zahl d. Messwert- paare	Lit.
1		96.2	1.04	1	1.000	4	37
2		101.0	0.92	1	1.000	4	37
3		194	0.2	0.73	1.000	4	37
4		357.5	-1.5	0.24	1.000	4	37
5		365.0	-2.0	0.22	0.999	3	37
6		427.0	-2.4	0.15	1.000	3	38
7		436.6	-2.6	0.42	1.000	3	39
8		359.8	0.70	0.15	prozentualer Fehler von k 0.24 q 2.02 a 0.83	3	40

Weitere Beispiele für Übergänge zwischen Polymethinen und Polyenen sind in Tabelle 4 enthalten. Die Ergebnisse besitzen leider keine hohe Aussagekraft, da jeweils nur wenige Messwerte zur Verfügung standen. Die vinylogenen Reihen (1) und (2) sind unsymmetrisch gebaut. Die Endgruppen besitzen jedoch annähernd gleiche Elektronegativität (gleiche Basizität nach Brooker), so dass ein konstanter Vinylen-sprung auftritt ( $k \approx 100$  nm). Der Exponent  $a$  ist demzufolge gleich Eins. In der Substanzreihe (3) überwiegt die Basizität der Anilidogruppierung, so dass sich der Exponent auf  $a = 0.73$  reduziert. In den folgenden Substanzreihen (4), (5) und (6) wird die Unsymmetrie des Polymethin-systems weiter erhöht,  $a$  wird extrem erniedrigt, die  $k$ -Werte steigen stark an, und gleichzeitig treten relativ hohe negative Inkrement-werte  $q$  auf. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch andere Substanzreihen, zum Beispiel (7) und (8).

Die Deutung dieser Befunde ist wesentlich problematischer als in den vorhergehenden Abschnitten. Möglicherweise kann Gl. (5) auf derartig komplizierte, un-symmetrische Vinyloge nicht mehr angewendet werden. Die negativen Inkrement-werte könnten allerdings darauf hindeuten, dass die Endgruppen nicht mehr am Konjugationssystem beteiligt sind.

### Schlussfolgerungen

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich Gl. (5) sehr gut zur Beschreibung der Lichtabsorption vinyloger Polymethine, Polyene und der Solvatochromie von Meropolymethinen eignet. Es dürfte interessant sein, detailliertere Aussagen der vorliegenden Arbeit—zum Beispiel die mehr oder weniger starke Konjugations-beteiligung von Substituenten und die Konjugationsabnahme beziehungsweise sogar Konjugationsunterbrechung mit zunehmender Unsymmetrie des  $\pi$ -Elektronen-systems—durch quantenchemische Modelle zu beschreiben. Möglicherweise beruhen die bisher bei der Berechnung von komplizierten Farbstoffen aufgetretenen Schwierigkeiten<sup>5</sup> auf diesem unterschiedlichen Konjugationsverhalten gleicher Bausteine in unterschiedlichen Molekülen. Denn diese Bausteine müssen, wie die Erfahrung mehr-fach bestätigt hat,—zumindest im HMO-Formalismus—unterschiedlich para-metrisiert werden,<sup>5</sup> je nachdem, ob die Elektronenstruktur mehr polymethinähnlich, mehr polyenähnlich oder mehr aromatisch ist.

*Danksagung*—Wir danken den Herren Dr. K. Fiedler und Dr. W. Storek vom Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin für Programmierungsarbeiten und die elektronische Datenverarbeitung.

### LITERATUR

- <sup>1</sup> R. Radechia und S. Dähne, *J. molecular Structure* **5**, 399 (1970)
- <sup>2</sup> S. Dähne, D. Leupold, H. E. Nikolajewski, S. Kulpe, H. Paul und R. Radechia, *Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin* **9**, 112 (1967); *Mitt. Chem. Ges. DDR* **17**, 10 (1971)
- <sup>3</sup> E. Clar, *Chimia* [Aarau/Schweiz] **18**, 375 (1964)
- <sup>4</sup> O. Polansky, *J. Quantum Chem.* **1**, 379 (1967)
- <sup>5</sup> S. Dähne, *Z. Chem. Leipzig* **10**, 133, 168 (1970)
- <sup>6</sup> L. G. S. Brooker, *Rev. Mod. Physics* **14**, 275 (1942); L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White und W. W. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1875 (1945)
- <sup>7</sup> K. D. Nolte und S. Dähne, in Vorbereitung
- <sup>8</sup> W. König, *Z. Angew. Chem.* **38**, 743, 868 (1925)

- <sup>9</sup> G. N. Lewis und M. Calvin, *Chem. Revs* **25**, 273 (1939)
- <sup>10</sup> L. G. S. Brooker in: K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes* S. 353 Academic Press, New York (1952)
- <sup>11</sup> S. S. Malhotra und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 3812 (1960)
- <sup>12</sup> D. Leupold, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin (1965)
- <sup>13</sup> D. Leupold, *Z. physik. Chem. Leipzig* **223**, 405 (1963)
- <sup>14</sup> D. H. Försterling, W. Huber, H. Kuhn, H. H. Martin, A. Schweig, F. F. Seelig und W. Stratmann, *Optische Anregung organischer Systeme* S. 55. 2. Internat. Farbensymposium, Elmau (1964); Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1966)
- <sup>15</sup> H. E. Nikolajewski und S. Dähne, unveröffentlicht
- <sup>16</sup> F. M. Hamer, *The Cyanin Dyes and Related Compounds*, in A. Weissberger, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* Bd. 18. Interscience, New York, London (1964)
- <sup>17</sup> D. Leupold und S. Dähne, *Theoret. Chim. Acta Berlin* **3**, 1 (1965)
- <sup>18</sup> S. Hünig und H. Quast, *Optische Anregung organischer System* S. 184 2. Internat. Farbensymposium, Elmau (1964); Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1966)
- <sup>19</sup> T. G. Gnewyschewa und I. I. Lewkojew, *Dokl. Akad. Nauk.* **146**, 1087 (1962)
- <sup>20</sup> M. Klessinger, *Theoret. Chim. Acta Berlin* **5**, 251 (1966)
- <sup>21</sup> R. Radeglia, E. Gey, K.-D. Notte und S. Dähne, *J. Prakt. Chem.* **312**, 877 (1970)
- <sup>22</sup> K. Feldmann, E. Daltrozzo und G. Scheibe, *Z. Naturforsch.* **22b**, 722 (1967)
- <sup>23</sup> S. Dähne, *Z. Chem. Leipzig* **5**, 444 (1965)
- <sup>24</sup> F. Bohlmann und H. J. Mannhardt, *Chem. Ber.* **89**, 1307 (1956)
- <sup>25</sup> K. W. Hausser, R. Kuhn und Mitarbeiter, *Z. Physik. Chem. B* **29**, 363, 371, 378, 384, 391, 417 (1935)
- <sup>26</sup> E. R. Blout und M. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 190 (1948)
- <sup>27</sup> C. Compton und W. Bergmann, *J. Org. Chem.* **12**, 363 (1947)
- <sup>28</sup> G. J. Hoijtink und P. H. van der Meij, *Z. physik. Chem. N.F. [Frankfurt/M.]* **20**, 1 (1959)
- <sup>29</sup> M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 692 (1965)
- <sup>30</sup> L. N. Ferguson und G. E. K. Branch, *Ibid.* **66**, 1467 (1944)
- <sup>31</sup> H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie* 3. Aufl. S. 346. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1962)
- <sup>32</sup> E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons* 2 Vols, Academic Press London and Springer Verlag, Berlin (1964)
- <sup>33</sup> Th. Förster, *Z. Elektrochem.* **45**, 548 (1939)
- <sup>34</sup> H. O. Pritchard und H. A. Skinner, *Chem. Revs* **55**, 745 (1955); J. Hinze und H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 540 (1962); J. Hinze, M. A. Whitehead und H. H. Jaffé, *Ibid.* **85**, 148 (1963)
- <sup>35</sup> K. D. Nolte und S. Dähne, in Vorbereitung; K.-D. Nolte, Dissertation, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin (1971)
- <sup>36</sup> W. Liptay, *Z. Naturforschung* **20a**, 1441 (1965); *Angew. Chem.* **81**, 195 (1969)
- <sup>37</sup> L. G. S. Brooker, F. L. White, G. H. Keyes, C. P. Smyth und F. P. Oesper, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3192 (1941)
- <sup>38</sup> L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, C. P. Smyth und G. L. Lewis, *Ibid.* **62**, 1116 (1940)
- <sup>39</sup> L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, W. W. Williams, *Ibid.* **64**, 199 (1942)
- <sup>40</sup> W. König, W. Schramek und G. Rösch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **61**, 2074 (1928)
- <sup>41</sup> K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepman und F. Bohlmann, *Liebigs Ann.* **661**, 1 (1963); C. Reichardt, *Lösungsmittel-Effekte in der Organischen Chemie*, Chemische Taschenbücher **4**, S. 162. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1969)