

Thermochromie, Piezochromie, Photochromie und Photomagnetismus

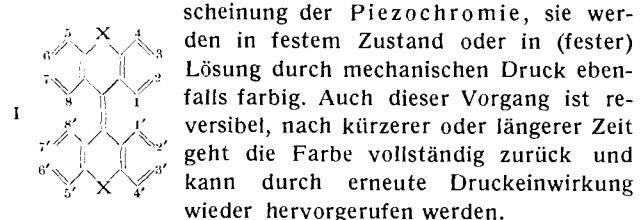
Von Prof. Dr. G. KORTÜM*)

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen

Die vier genannten, teils schon länger bekannten, teils erst in neuerer Zeit gefundenen Erscheinungen lassen sich an der gleichen Moleköl, z. B. am Dehydrodianthon und seinen Derivaten, mit Hilfe moderner physikalischer Meßmethoden beobachten und widerspruchsfrei deuten. Bei Thermochromie und Piezochromie handelt es sich um ein temperatur- bzw. druckabhängiges Gleichgewicht zwischen zwei konstellationsisomeren Formen der Moleköl, die wegen der nicht möglichen koplanaren Struktur als Ausweichformen verschiedenen Energiegehalts anzusehen sind. Eine dritte photochrome Form der Moleköl entsteht reversibel durch photochemische Anregung, sie ist paramagnetisch und läßt sich auf die Entstehung eines Doppelradikals mit entkoppelten, um 90° gegeneinander verdrehten Molekölhälften zurückführen.

Die vier genannten, an der gleichen Moleköl beobachtbaren Eigenschaften scheinen auf den ersten Blick recht heterogen zu sein, gehören aber gleichwohl paarweise aufs engste zusammen und haben insgesamt zu neuen Erkenntnissen über die Stereochemie einer Klasse von ungesättigten Verbindungen geführt, die man wegen ihrer temperaturabhängigen Farbe als „thermochrome Äthylen“ bezeichnet hat¹⁾. Thermochromie und Piezochromie wurden schon vor rund 50 Jahren am Dehydrodianthon (I, X = CO) beobachtet²⁾, Photochromie und Photomagnetismus sind Erscheinungen, die am gleichen Stoff erst in neuerer Zeit aufgefunden wurden. Um diese Erscheinungen zu verstehen, ihre theoretischen Beziehungen aufzudecken und ihren Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der Moleköl zu klären, bedurfte es moderner physikalischer Meßmethoden.

Unter Thermochromie versteht man die Erscheinung, daß gewisse nahezu farblose ungesättigte Verbindungen beim Erwärmen in Lösung oder im festen Zustand³⁾ intensiv farbig werden. Dieser Vorgang ist reversibel und kann beliebig oft wiederholt werden, wenn man verhindert, daß durch zu hohe Temperatur oder durch Reaktion mit Sauerstoff teilweise Zersetzung eintritt. Man beobachtet ihn vorwiegend bei aromatisch substituierten Äthylenen z. B. des Typs I. Manche dieser Stoffe zeigen auch die Erscheinung der Piezochromie, sie werden in festem Zustand oder in (fester) Lösung durch mechanischen Druck ebenfalls farbig. Auch dieser Vorgang ist reversibel, nach kürzerer oder längerer Zeit geht die Farbe vollständig zurück und kann durch erneute Druckeinwirkung wieder hervorgerufen werden.



Die Reversibilität der Thermochromie läßt darauf schließen, daß es sich um ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen zwei Molekölformen handelt. Da es sich auch in sehr verdünnten Lösungen einstellt, ist zu vermuten, daß die Thermochromie eine Eigenschaft der einzelnen

Moleköl ist. Diese Annahmen konnten durch quantitative spektralphotometrische Messungen^{4, 5)} bestätigt werden. Bild 1 zeigt als Beispiel das Spektrum des Dehydrodianthrons in Phthalsäuredimethylester (bzw. Dekalin im fernen UV) als Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen. Es besitzt im sichtbaren Spektralgebiet eine Bande,

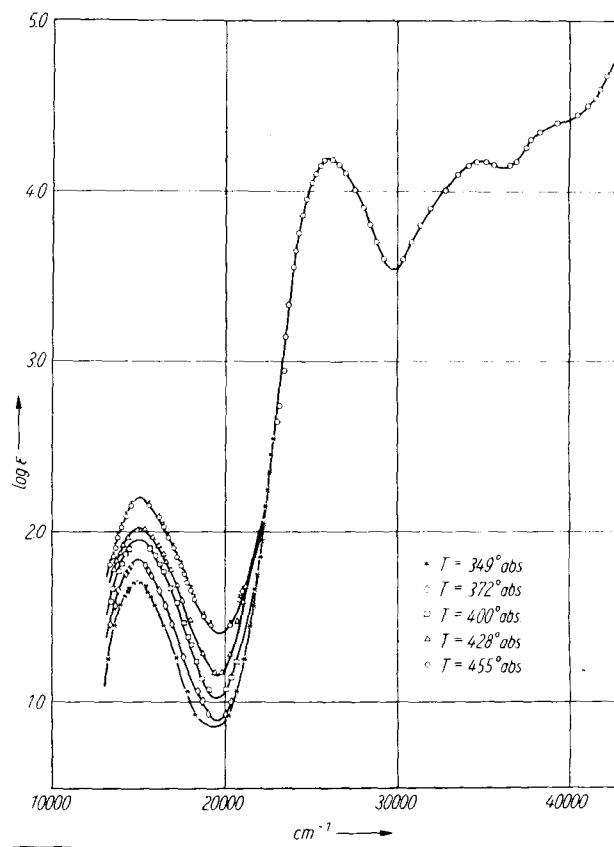


Bild 1
Absorptionsspektrum des Dehydrodianthrons in Phthalsäuredimethylester bzw. Dekalin

die mit steigendem T an Intensität zunimmt und die Thermochromie bedingt. Bei konstanter Temperatur und gegebener Wellenlänge gilt das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz, die Thermochromie kann danach nicht auf einem Dissoziations- oder Depolymerisationsvorgang beruhen,

*) Vorgetragen in Lyon am 26. April 1957 und vor den GDCh-Ortsgruppen Mainz am 16. Mai 1957 und Stuttgart am 4. Juli 1957.

1) Vgl. W. Schlenk: Ausführliches Lehrbuch der Organ. Chemie, Bd. II, Wien 1939, S. 625. Neuerdings ist noch eine Reihe anderer thermochromer Verbindungsklassen gefunden worden. Vgl. dazu A. Schönberg, A. Mustafa u. W. Asker, J. Amer. chem. Soc. 76, 4134 [1954].

2) H. Meyer, Mh. Chem. 30, 165 [1909].

3) Die Thermochromie des festen Kristalls ist noch nicht vollständig geklärt. Neuere magnetochemische Messungen am Dehydrodianthon (vgl. Y. Matsunaga, Bull. chem. Soc. Japan 29, 582 [1956]) weisen darauf hin, daß sich beim Erhitzen des Kristalls irreversible chemische Reaktionen abspielen, wie auch daraus hervorgeht, daß die Farbe beim Abkühlen nicht vollständig zurückgeht.

4) W. Theilacker, G. Kortüm u. G. Friedheim, Chem. Ber. 83, 508 [1950].

5) W. T. Grubb u. G. B. Kistiakowsky, J. Amer. chem. Soc. 72, 419 [1950].

sondern es kommt allein ein Umwandlungsgleichgewicht zwischen zwei Molekelformen



als Deutung in Frage. Bei gegebener Temperatur erhält man (unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten in den sehr verdünnten Lösungen) für die Gleichgewichtskonstante

$$K_{(c)} = \frac{c_B}{c_A} = \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad (2)$$

wenn man mit α den Umwandlungsgrad bezeichnet. α läßt sich aus den optischen Messungen ermitteln: Da sich mit steigendem T praktisch nur die Intensität der thermochromen Bande, nicht aber ihre Lage ändert (vgl. Bild 1), ergibt sich α als der Quotient aus der Extinktion E_T und der Extinktion E_∞ (bei $T \rightarrow \infty$ und $\alpha \rightarrow 1$) im Maximum der Bande, wenn man den Extinktionskoeffizienten ϵ selbst als praktisch T-unabhängig ansieht:

$$\alpha = \frac{E_T}{E_\infty}. \quad (3)$$

Aus (2) und (3) erhält man mit Hilfe der Gibbs-van't Hoff'schen Gleichung

$$\ln E_T = \ln E_\infty + \ln \left(1 - \frac{E_T}{E_\infty} \right) - \frac{\Delta H}{RT} + C, \quad (4)$$

worin ΔH die (als T-unabhängig betrachtete) Umwandlungswärme der beiden Molekelformen und C eine Konstante bedeutet. Für kleine α -Werte, d. h. $E_T/E_\infty \ll 1$, sollte danach $\ln E_T$ eine annähernd lineare Funktion von $1/T$ sein, wobei sich die Umwandlungswärme aus der Neigung der Geraden ergeben müßte. Dies konnte experimentell bestätigt werden (vgl. Bild 2).

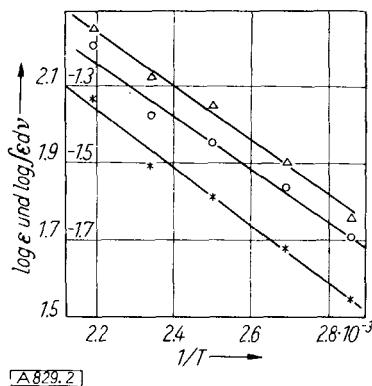


Bild 2

Ermittlung der Umwandlungswärme des Dehydrodianthrons in die Molekelform B. ○ aus der T-Abhängigkeit von $\log \epsilon_{\max}$; △ aus der T-Abhängigkeit von $\log f_{\epsilon dv}$; * aus der T-Abhängigkeit von $\log K_{(c)}$.

Man erhält eine noch etwas bessere Übereinstimmung mit der Theorie, wenn man an Stelle der Extinktion im Bandenmaximum den Logarithmus der Gesamtextinktion $\int E dv$ als Funktion von $1/T$ aufträgt. Man ermittelt das Flächenintegral der thermochromen Bande mit Hilfe einer Gauss'schen Verteilungskurve

$$E = E_{\max} \cdot \exp(-\beta(\Delta v)^2), \quad (5)$$

wobei man die Konstante β für jede Temperatur aus dem ansteigenden (nicht durch die weiter im UV folgende Bande verfälschten) Ast der Kurve entnimmt (vgl. Bild 3). Die so berechneten Kurven stimmen auf der langwelligen Seite mit den experimentellen Kurven sehr gut überein, auf der kurzweligen Seite liegen die berechneten E-Werte wegen der Überlappung der folgenden UV-Bande größtenteils unterhalb der gemessenen Kurve. Für die Umwandlungswärme ΔH ergab sich beim Dehydrodianthon so ein Wert

von $3,4 \pm 0,2$ kcal/Mol. Eine exaktere thermodynamische Berechnungsweise⁶⁾, bei der lediglich vorausgesetzt wird, daß E dem Umwandlungsgrad α proportional ist, ohne daß auf $1/T = 0$ extrapoliert zu werden braucht, liefert den gleichen Wert für ΔH .

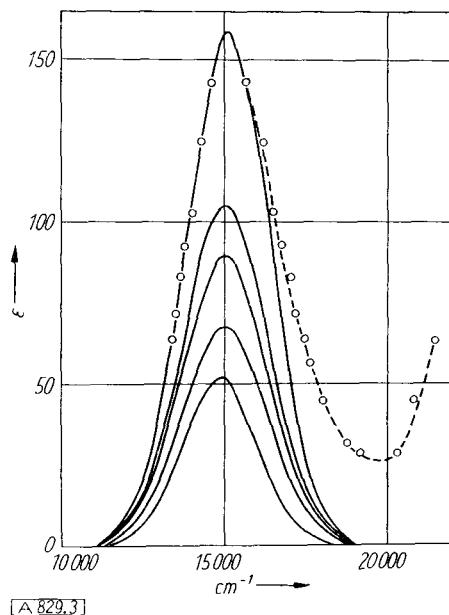
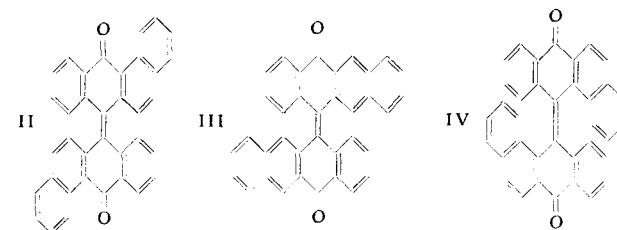


Bild 3
Gauss-Verteilung zur Ermittlung der integralen Absorption des Dehydrodianthrons

Umwandlungsgrad und Umwandlungswärme erweisen sich bei den bisher untersuchten thermochromen Äthylenen als stark konstitutionsabhängig. So besitzt z. B. das Di-xanthylen⁴⁾ (I, X = O) ein ΔH von $4,9 \pm 0,1$ kcal/Mol und entsprechend etwa zehnmal kleinere α -Werte als das Dehydrodianthon bei jeweils gleicher Temperatur. Als besonders wichtig für die spätere Deutung der Thermochromie erwies sich der Substituenteneinfluß auf ΔH beim Dehydrodianthon: Methyl-Substitution in 4.5'- und 3.6'-Stellung ändert ΔH nicht oder nur geringfügig, Methyl-Substitution in 2.7'-Stellung erhöht ΔH beträchtlich (z. B. beim 2.4.5'.7'-Tetramethyl-Derivat auf $6,7 \pm 0,3$ kcal/Mol⁷⁾, Methyl-Substitution in 1.8'-Stellung erhöht ΔH so stark, daß man in dem zugänglichen Temperaturbereich überhaupt keine Thermochromie (und auch keine Piezochromie) mehr beobachten kann. Daß gleichwohl auch bei diesen in 1.8'-Stellung substituierten Derivaten die Molekelform B (vgl. Bild 4) prinzipiell möglich ist, scheint daraus hervorzugehen, daß z. B. das 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthon bei der Herstellung in einer tiefgrünen labilen Form anfällt, die mit Lösungsmitteln sofort in die normale schwachgelbe Form übergeht⁷⁾. Analoges gilt für die Di-benzo-dehydrodianthrone⁸⁾. Beim 3.4.5'.6'-Dibenzo-Derivat (II) läßt sich die Thermochromie noch deutlich beobachten, beim 2.3.6'.7'-Derivat (III) ist sie noch eben qualitativ bemerkbar, beim 1.2.7'.8'-Derivat (IV) fehlt sie vollständig.



⁶⁾ W. Theilacker, G. Kortüm, H. Elliehausen u. H. Wilski, Chem. Ber. 89, 1578 [1956].

⁷⁾ G. Kortüm, W. Theilacker, H. Zeininger u. H. Elliehausen, Chem. Ber. 86, 294 [1953].

Auch die letztgenannte Verbindung wird aus H_2SO_4 -Lösung mit Wasser in tiefgrünen Kristallen ausgefällt, die sich jedoch spontan in die normale schwachgelbe Form umwandeln.

Während spektroskopisch bewiesen werden konnte, daß die Thermochromie durch die Verschiebung eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen zwei isomeren Molekelformen bedingt ist, gab es für die Deutung dieser beiden isomeren Formen verschiedene Möglichkeiten. So wurde z. B. von Schönberg⁸⁾ angenommen, daß die thermochromen Äthylen in einer mesomeren Form zwischen einer Äthylen- und einer Betain-Grenzstruktur vorliegen, und daß sich der Anteil der Betain-Struktur mit zunehmender Temperatur erhöht. Von einer Reihe von Autoren^{4, 5, 9, 10, 11)} wurde die thermochrome Form B der Moleköl als ein thermisch angeregter Biradikal- bzw. langlebiger Triplet-Zustand gedeutet. Als weitere Möglichkeit wurde die Umwandlung aus einer nichtebenen Normalform A in eine weitgehend koplanare, bei höherer Temperatur beständige Form B diskutiert^{5, 7, 12, 13)}. Tatsächlich kann ja das Dehydrodianthon im Normalzustand nicht eben sein, da sich dann die C-Atome 1 und 1' bzw. 8 und 8' auf Bindungsabstand nähern müßten.

Gegen die Äthylen \leftrightarrow Betain-Theorie sprach der Befund^{4, 5)}, daß die Umwandlungswärme ΔH vom Lösungsmittel sehr weitgehend unabhängig ist, ferner die Beobachtung⁷⁾, daß z. B. zwischen den Spektren des Dehydrodianthrans in Dekalin bei hoher Temperatur und in H_2SO_4 bei Zimmertemperatur keinerlei Beziehung besteht. Die in H_2SO_4 als Lösungsmittel neu auftretenden Banden sind vielmehr zwangsläufig als Halochromieerscheinung zu deuten.

Ob in der Molekelform B ein Diradikal bzw. ein langlebiger Tripletzustand vorliegt, konnte offenbar nur mit Hilfe magnetischer Messungen entschieden werden. Die Normalform A ist diamagnetisch. Die magnetische Untersuchung der thermochromen Form B macht Schwierigkeiten wegen der bei den zugänglichen Temperaturen geringen Umwandlungsgrade und der meist geringen Löslichkeit dieser Verbindungen in den geeigneten hochsiedenden Lösungsmitteln. Dagegen erwies sich der Dehydronanthron-3-carbonsäuremethylester in Phthalsäuredimethylester als relativ stark löslich, er besitzt außerdem eine Umwandlungswärme von nur 2,4 kcal/Mol, so daß sich die Form B für eine einwandfreie magnetische Messung nach der Wägемethode genügend (auf ca. 10%) anreichern ließ. Es ergab

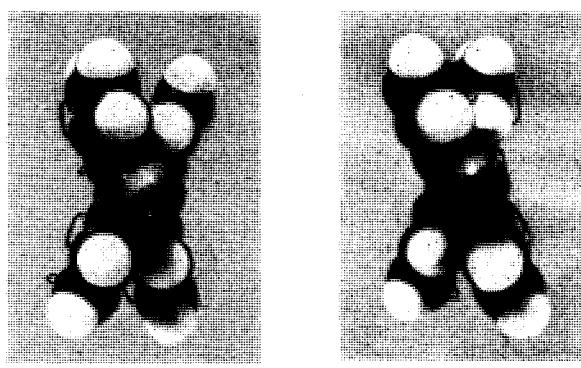
| H^2 in Gauss 10^{-6} | Temp. [°C] | $\chi_g \cdot 10^6$ Lösung | $\chi_g \cdot 10^6$ Lösungsm. | $\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$ Lösungsm. ber. -110 | $\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$ Substanz | $\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$ diagn. magnet. ber. | $\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$ ber. für Biradikal |
|--------------------------------|---------------|-------------------------------|----------------------------------|--|--|--|---|
| 28,9 | 21 | -0,5698 | -0,5730 | -111 | -250 | | +2560 |
| | 165 | -0,5670 | -0,5667 | -110 | -251 | -251 | +1713 |
| | 210 | -0,5668 | -0,5665 | -110 | -251 | | +1553 |
| 21,2 | 21 | -0,5683 | -0,5684 | -110 | -250 | | +2560 |
| | 165 | -0,5695 | -0,5650 | -110 | -254 | -251 | +1713 |
| | 210 | -0,5668 | -0,5680 | -110 | -250 | | +1553 |
| 12,9 | 21 | -0,5632 | -0,5713 | -111 | -244 | | +2560 |
| | 165 | -0,5689 | -0,5682 | -110 | -252 | -251 | +1713 |
| | 210 | -0,5630 | -0,5718 | -111 | -244 | | +1553 |

Tabelle 1

Tabelle 1
Magnetische Messung des Dehydrodianthrön-3-carbonsäuremethylesters (43,4 proz. Lösung) in Phthalsäuredimethylester als Lösungsmittel

sich⁶, ¹⁴), daß die Molekelform B jedenfalls in Lösung mit Sicherheit ebenfalls diamagnetisch ist, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Ein am festen und gelösten Dehydronanthron bei höheren Temperaturen mit Hilfe der paramagnetischen Resonanzabsorption gefundener geringer Paramagnetismus¹⁵) muß teils darauf zurückgeführt werden, daß im Kristall bei höheren Temperaturen Zersetzungerscheinungen auftreten³), teils könnte diese viel empfindlichere Methode auch den Nachweis sehr geringer Mengen eines Diradikals erlauben, das, wie später zu zeigen ist, photochemisch entstehen kann und evtl. im thermischen Gleichgewicht ebenfalls in sehr geringer, auf übliche Weise nicht nachweisbarer Menge auftritt.

Somit ist zu schließen, daß in der Molekelform B weder ein Diradikal noch ein Tripletzustand vorliegen kann. Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß es sich bei dem Gleichgewicht A \rightleftharpoons B um zwei Formen handelt, die man als Konstellationsisomere zu bezeichnen pflegt, von denen die Form B die energiereichere ist. Da die Normalform A nicht eben gebaut sein kann, wurde bereits früher¹⁷⁾ eine um die 9,10-Richtung doppelt gefaltete Molekel (Bild 4a) angenommen. Eine solche Molekel mit einem Symmetriezentrum liegt nach neueren röntgenographischen Messungen¹⁸⁾ tatsächlich im Kristallgitter des Dehydodianthrone-



Kalottenmodell des Dehydroadianthrans. a) doppelt gefaltete Molekelform A; b) verdrehte Molekelform B

vor. Für die Molekelform B käme dann eine um die zentrale Doppelbindung verdrillte Molekel mit ebenen resonanzstabilisierten Molekelhälften in Frage (Bild 4b). Für eine solche Konstellationsisomerie sprechen zunächst ebenfalls vergleichende spektroskopische Messun-

In der Reihe Benzochinon-Naphthochinon-Anthrachinon zeigt das Absorptionsspektrum das normale Verhalten: Die Absorption rückt nach längeren Wellen und die Intensität der Bande nimmt zu. In der Reihe Diphenochinon-Dinaphthochinon-Dehydrodianthon dagegen verschiebt sich die längstwellige Bande zuerst nach längeren, dann aber stark nach kürzeren Wellen, und die Intensität der Bande nimmt monoton ab (vgl. Bild 5). Vergleicht man jedoch das Spektrum der thermochromen Form B mit

Spektrum der thermisch instabilen Form D mit den Spektren des Dipheno- und Dinaphthochinons¹⁷), so zeigt es die zu erwartende normale Rotverschiebung.

⁸⁾ A. Schönberg, A. F. A. Ismail u. W. Asker, J. chem. Soc. [London] 1946, 442.

⁹⁾ A. Schönberg u. O. Schütz, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 478 [1928].

¹⁰⁾ E. Bergmann u. L. Engel, Z. physik. Chem., Abt. B, 8, 111 [1930].
¹¹⁾ S. J. Müller, J. Am. Chem. Soc., 53, 152 [1931].

¹²⁾ F. D. Bergmann, Bull. Soc. chim. France (5) 18, 88 [1951].

¹²) E. D. Bergmann, Bull. Soc. chim. France (5) 78, 88 [1951].
¹³) A. Schönberg, A. Mustafa u. W. Asker, J. Amer. chem. Soc. 76, 4134 [1954].

¹⁴⁾ W. Theilacker, G. Kortüm u. H. Elliehausen, Z. Naturforsch. 9b,

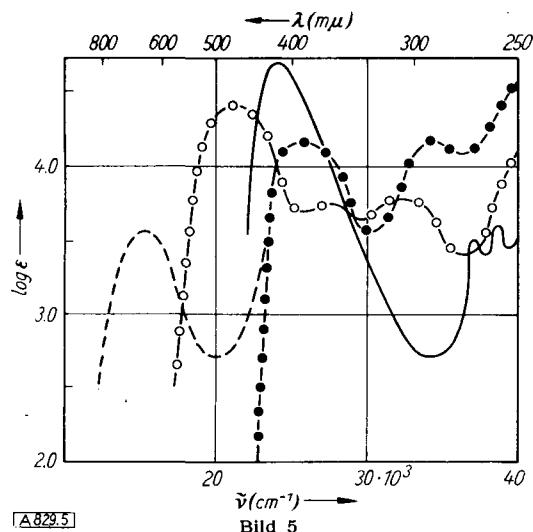
¹⁵) W. G. Niemi, S. K. R. and J. L. Jones, *Plant Physiol.* 31, 1612 [1958].

15) W. G. Nielsen u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 21, 1619 [1953].
 16) E. Hennig u. G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] 1954.

¹⁸) E. Harnik u. G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] 1954, 3295.

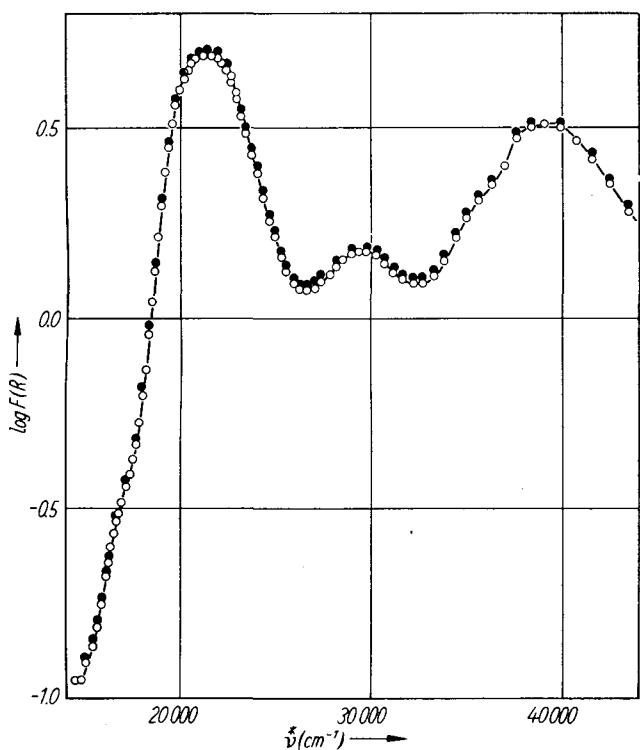
¹⁷⁾ W. Theilacker, G. Kortüm u. H. Elliehausen, Chem. Ber. 89, 2306 [1956].

beobachteten Eigenschaften des Dehydrodianthrons befriedigend zu erklären. Daß sich in diesem Fall die beiden isomeren Formen fassen lassen, beruht auf ihren verschiedenen Spektren und auf der verhältnismäßig großen Umwandlungswärme, die eine entsprechend starke T-Abhängigkeit des Gleichgewichtes zur Folge hat. Der Grund



Absorptionsspektren von 3,5,5',5'-Tetramethyl-diphenochinon (—); 3,3'-Dimethyl-dinaphthochinon (o--o); Dehydrodianthon Molekelform A (●-●-●) und B (- - -) in Dekalin.

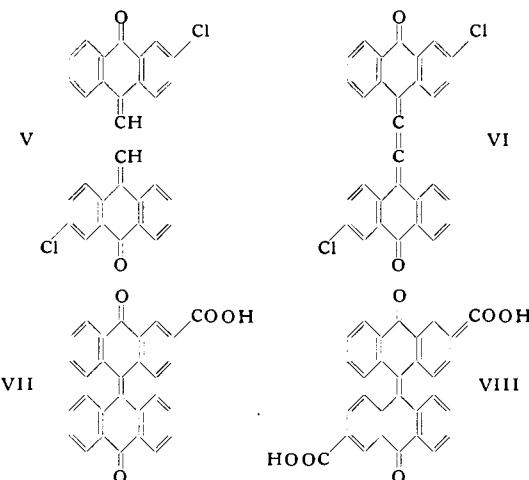
für diese Isomerie liegt darin, daß eine koplanare ebene Struktur der Molekelf nicht möglich ist, und es zwei Ausweichformen verschiedenen Energieinhaltes gibt. Die Thermochromie muß danach verschwinden, wenn die räumliche Behinderung für die ebene Struktur verschwindet. Dies ist tatsächlich der Fall, denn das 2,2'-Dichlor-10,10'-dianthronyliden-Äthan (V) und das 2,2'-Dichlor-10,10'-dianthronyliden-Äthylen (VI) sind nicht mehr thermochrom, wie aus Bild 6 hervorgeht^{17a)}.



Absorptionsspektrum des 2,2'-Dichlor-10,10'-dianthronyliden-äthans an MgO adsorbiert bei 299°K (o) und 468°K (●)

^{17a)} Dissertation G. Schreyer, Tübingen 1957.

Daß die Molekelform A nicht nur im Kristall, sondern auch in Lösung eine doppelt gefaltete Molekelf mit Symmetriezentrum darstellt, wird ferner durch Versuche gestützt,



die Dehydrodianthon-3-carbonsäure (VII) bzw. die Dehydrodianthon-3,6'-dicarbonsäure (VIII) optisch zu aktivieren^{17c)}. Die Monocarbonsäure, die sowohl in gefalteter wie in verdrillter Form asymmetrisch ist, läßt sich als Chinin-Salz in die optischen Antipoden zerlegen, wenn auch die aus dem Salz freigesetzte Säure sich sofort wieder racemisiert^{18c)}. Bei der Dicarbonsäure, die als cis- oder trans-Form im verdrillten Zustand ebenfalls asymmetrisch ist, als trans-Form jedoch im gefalteten Zustand ein Symmetriezentrum besitzt, erwies sich mit den verschiedensten Alkaloiden als nicht spaltbar, trotz weitgehend gleicher physikalischer Eigenschaften.

Wenn eine gefaltete Molekelform nicht möglich ist, wie z. B. beim Dibiphenylen-äthen (IX), dessen beide Molekellhälfte wegen des mittleren Fünfrings zwangsläufig eben sein müssen, sollte danach ein thermochromes Gleichgewicht nicht existieren. Tatsächlich beobachtet man hier



keine Thermochromie, der Kohlenwasserstoff ist vielmehr schon bei Zimmertemperatur intensiv rot und liegt offenbar in der verdrillten Form B vor, wie auch durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt wird^{19c)}.

Im Widerspruch zu der Deutung der Thermochromie durch eine Konstellationsisomerie stand der schon zu Beginn der Untersuchungen⁴⁾ gemachte Befund, daß das Bis-thioxanthyle (I, $X = S$), das Dimethyl-diacriden (I, $X = \text{N}-\text{CH}_3$) und das Diflavylen (X) in Lösung keine Thermochromie zeigten, obwohl diese eigentlich zu erwarten wäre, umso mehr, als sich z. B. das Diflavylen als stark piezochrom erwies. Allerdings sind diese Stoffe leichter zerstetlich, als z. B. das Dehydrodianthon, was daraus hervorgeht, daß das Spektrum und insbes. die UV-Absorption bei Abkühlung nicht wieder vollständig auf den Ausgangswert zurückgeht. Die fehlende Thermochromie wurde darauf zurückgeführt, daß die stark konstitutionsabhängige Umwandlungswärme in diesen Fällen so hoch sein könnte, daß der Umwandlungsgrad α in dem zugänglichen Temperaturbereich zu klein ist, um die Thermochromie beobachten

^{18c)} Diese Racemisierung verläuft vermutlich über die thermochrome Form.

^{19c)} C. P. Fenimore, Acta crystallogr. [London] 1, 295 [1948].

zu können. Es gelang jedoch, mit der kürzlich beschriebenen Methode der Reflexionsmessung an Pulvern²⁰), die Thermochromie auch dieser Verbindungen einwandfrei nachzuweisen²¹). Die Methode liefert die „typischen Farbkurven“ der untersuchten Stoffe, die bis auf eine additive Konstante mit dem wahren Absorptionsspektrum identisch sind. Dazu ist es notwendig, den zu untersuchenden Stoff x mit einem Weißstandard wie MgO oder BaSO₄ soweit zu verdünnen, daß der störende Einfluß der regulären (Oberflächen-)Reflexion verschwindet und allein der diffuse Reflexionsanteil gemessen wird. Dann gilt die Kubelka-Munksche Gleichung

$$f(R_{\text{diff}}) \equiv \frac{(1-R_{\text{diff}})^2}{2 R_{\text{diff}}} = \text{prop } \varepsilon \quad (6)$$

mit

$$R_{\text{diff}} \equiv \frac{\Phi_{\text{refl. } x}}{\Phi_{\text{refl. Stand}}} \quad (7)$$

Der zu untersuchende Stoff liegt an der Oberfläche des Standards adsorbiert vor, d. h. man mißt das Spektrum des in einer zweidimensionalen Grenzfläche „gelösten“ Stoffes, wobei man das „Lösungsmittel“ beliebig variieren kann.

In Bild 7 ist als Beispiel für die Brauchbarkeit dieser Methode nochmals das Spektrum des Dehydrodianthrons

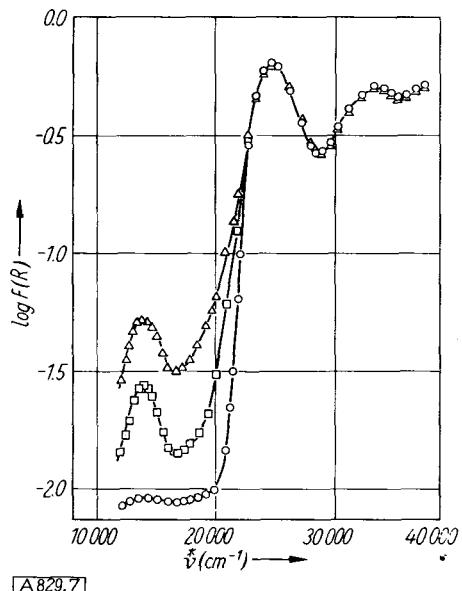


Bild 7
Typische Farbkurve des Dehydrodianthrons an MgO adsorbiert
○ 298 °K; □ 392 °K; △ 473 °K

bei verschiedenen Temperaturen an MgO adsorbiert wieder gegeben. Die thermochrome Bande erwies sich auch hier als völlig reversibel, bei Abkühlung auf Zimmertemperatur erhält man das ursprüngliche Spektrum zurück. Gegenüber dem Durchsichtsspektrum des gleichen Stoffes in Phthalsäure-dimethylester als Lösungsmittel ist das gesamte Spektrum an MgO um rund 1000 cm⁻¹ nach langen Wellen verschoben. Das entspricht dem Unterschied von Adsorptions- bzw. Solvatationsenergie im angeregten und im Grundzustand der Moleköl.

Die Spektren des am MgO adsorbierten Dimethylacridins (I, X = NCH₃) bei zwei Temperaturen zeigt Bild 8. Die bei etwa 21000 cm⁻¹ beobachtete, in Form einer Schulter auftretende Bande verschwindet bei der Abkühlung wieder vollständig, ist also zweifellos eine rever-

sible thermochrome Bande. Analoges gilt für das Bis-thioxanthylen (I, X = S). Daß die Thermochromie hier im Gegensatz zur Lösung in Phthalsäure-dimethylester beobachtbar wird, dürfte daran liegen, daß die Umwandlungswärme für den Übergang A → B im adsorbierten Zustand soweit erniedrigt ist, daß α genügend große Werte

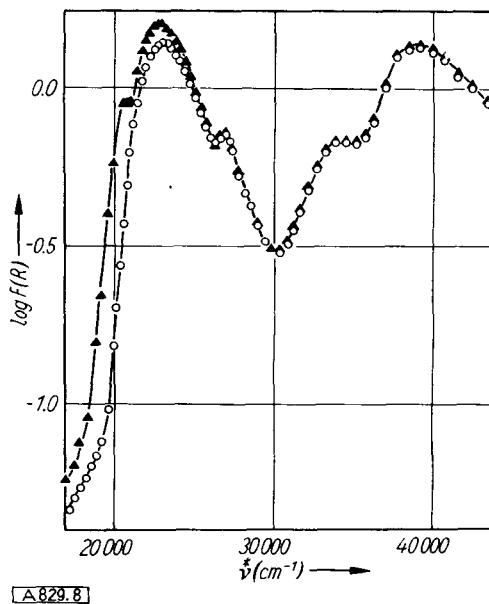


Bild 8
Typische Farbkurve des Dimethylacridins an MgO adsorbiert
○ 297 °K; △ 443 °K

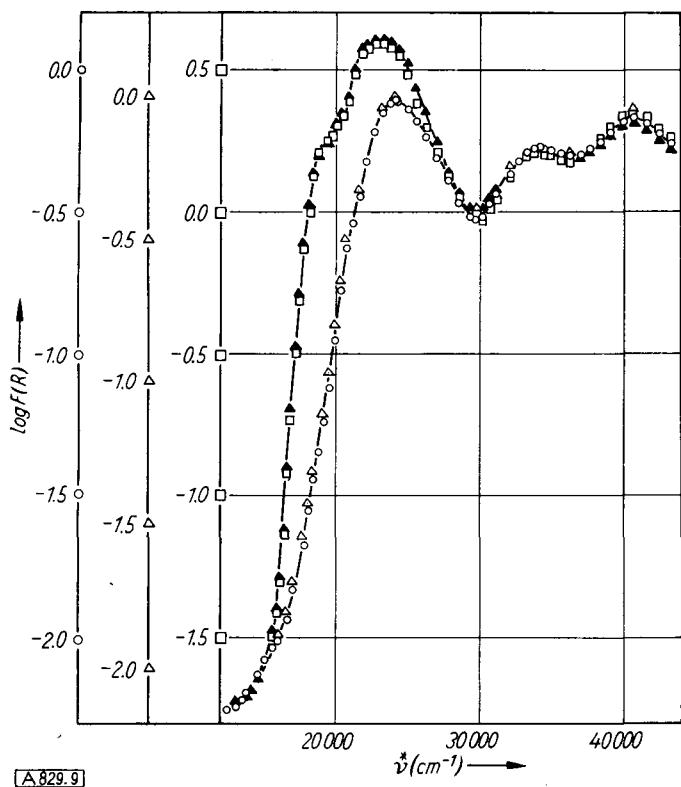
annimmt. Außerdem ist die irreversible Zersetzung dieser Stoffe im adsorbierten Zustand geringer als in Lösung. Die quantitative Ermittlung von ΔH scheitert jedoch daran, daß die thermochrome Bande größtenteils von der folgenden Bande überdeckt wird, so daß sich die T-Abhängigkeit des Integrals $\int f(R) d\nu$ nicht erfassen läßt.

Auch beim Diflavylen (X) läßt sich die Thermochromie ebenso nachweisen. Man beobachtet jedoch beim Vermahlen der Kristalle mit MgO in der Kugelmühle, daß sich das Diflavylen schon bei Zimmertemperatur rot färbt. Die Farbintensität ist von der Mahldauer abhängig und geht nach etwa 8–10 h Mahldauer gegen einen Grenzwert, der relativ beständig ist und erst nach mehreren Tagen vollständig zurückgeht. Auch diese Piezochromie ist demnach reversibel und kann beliebig oft wieder hervorgerufen werden. An der gleichen festen Lösung läßt sich sowohl Thermochromie wie Piezochromie quantitativ messen. Wie Bild 9 zeigt, lassen sich die Spektren der thermochromen Form bei 475 °K und der piezochromen Form bei 297 °K durch Verschieben in der Ordinatenrichtung vollständig zur Deckung bringen, was offenbar bedeutet, daß beide Formen identisch sind. Die Form A ist demnach sperriger als die Form B und kann durch mechanischen Druck in letztere überführt werden, was auch in den Stuart-Kalottenmodellen (vgl. Bild 4) unmittelbar anschaulich zum Ausdruck kommt. Daß es sich beim thermochromen bzw. piezochromen Diflavylen um das cis-Isomere handelt, bei dem allein eine koplanare Moleköl nicht möglich ist, ließ sich aus der Konzentrationsabhängigkeit der Funktion f(R) an verschiedenen Proben nachweisen, die teils unbestrahlt waren, teils photochemisch durch Bestrahlung an dem energiereicherem cis-Isomeren angereichert worden waren²¹).

Neben Thermochromie und Piezochromie zeigt das Dehydrodianthon eine weitere interessante Erscheinung: Bei tiefen Temperaturen (−78 °C) in einem geeigneten Lösungsmittel wandelt es sich ebenfalls in eine tiefgrüne

²⁰ Vgl. G. Kortüm u. G. Schreyer, diese Ztschr. 67, 694 [1955]; Z. Naturforsch. 11a, 1018 [1956] und die dort angegebene Literatur.

²¹ G. Kortüm, W. Theilacker u. G. Schreyer, Z. physik. Chem., N. F. 11, 182 [1957].



[A 829.9]

Bild 9

Typische Farbkurve des Diflavylens. \circ normale Form A 297 °K; \blacktriangle thermochrome Form B 475 °K; \square piezochrome Form 297 °K

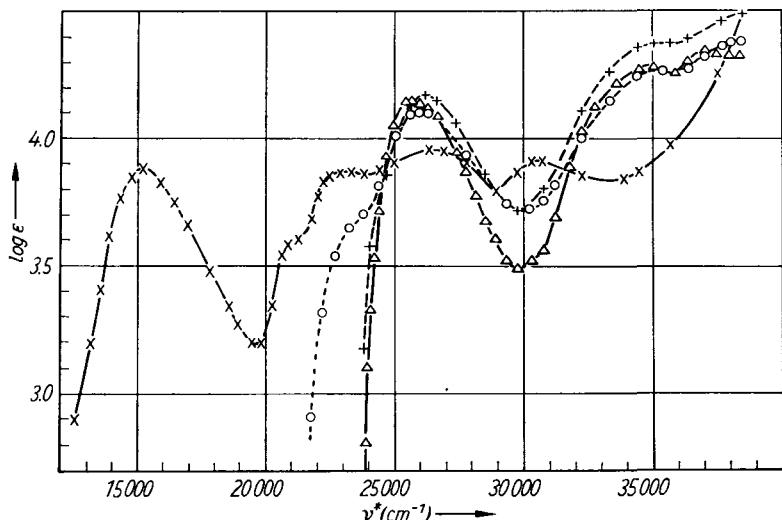
Form C um^{22, 23}). Da die grüne Farbe nur bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht ($\lambda < 450 \text{ m}\mu$) auftritt⁷), war zu vermuten, daß es sich hierbei um eine photochemische Reaktion handelt: Photochromie. Auch diese ist reversibel, bei Erwärmen auf Zimmertemperatur verschwindet die Farbe und kann durch erneute Bestrahlung bei tiefer Temperatur wieder hervorgerufen werden. Allerdings wandeln sich das Dehydrodianthon selbst und alle in 1.8'-Stellung unsubstituierten Derivate bei der Bestrahlung zum Teil unter Wasserstoff-Abspaltung in Helianthon bzw. Mesonaphthodianthon um, was die Untersuchung

der Photochromie sehr erschwert. Dagegen beobachtet man bei den in 1 und 8' substituierten Dehydrodianthronen nur die photochrome Umwandlung, so daß hier sehr klare und eindeutige Verhältnisse vorliegen.

Das erste und wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen²⁴⁾ bestand also darin, daß die in 1 und 8' substituierten Dehydrodianthronen zwar photochrom, aber nicht thermochrom sind. Dies deutet bereits darauf hin, daß die Molekelformen B und C nicht identisch sein können, wie gelegentlich auf Grund einer oberflächlichen Ähnlichkeit der sichtbaren Spektren von B und C angenommen wurde^{25, 26}). Tatsächlich sind jedoch die Spektren auch im Sichtbaren beträchtlich verschieden, wie der Vergleich von Bild 10 und 1 zeigt. In Bild 10 ist das Spektrum des 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthrons in unbestrahltem und bestrahltem Zustand wiedergegeben. Bei Zimmertemperatur ist es mit dem des Dehydrodianthrons identisch bis auf geringe Verschiebungen der Banden, die durch das andere Lösungsmittel (rigid solvent: Diäthyläther: Äthanol: Essigester = 3:1:1) bedingt sind; bei -120 °C ist es etwas nach langen Wellen verschoben, die Banden werden wie üblich schmäler und ausgeprägter. Nach der Bestrahlung treten im Sichtbaren jedoch drei neue „photochrome“ Banden auf, und auch das UV-Spektrum ist merklich verändert. Das beweist, daß es sich bei den Molekelformen B und C zweifellos um ganz verschiedene Zustände handelt.

Die Intensität der photochromen Banden hängt stark von Bestrahlungsstärke und Bestrahlungsdauer ab; mit zunehmender Bestrahlungsdauer geht sie gegen einen Grenzwert, der der vollständigen Umwandlung in die Molekelform C entspricht (Bild 11). Diese Form ist bei tiefer Temperatur über Stunden beständig, die grüne Farbe bleicht nur sehr langsam aus, dagegen verschwindet sie rasch beim Erwärmen der Lösung.

Einen Hinweis auf die Natur der Molekelform C ergaben Fluoreszenzmessungen²⁴⁾. Bei tiefen Temperaturen nimmt die Fluoreszenzintensität aller Dehydrodianthronen in flüssiger Lösung mit der Bestrahlungsdauer ab und wird schließlich so schwach, daß sie eben noch beobachtbar bleibt. Das bedeutet, daß die photochrome Form C der Molekelform im Gegensatz zur Normalform A nur sehr schwach fluoresziert. Außerdem liegt die Fluoreszenz von C länger-

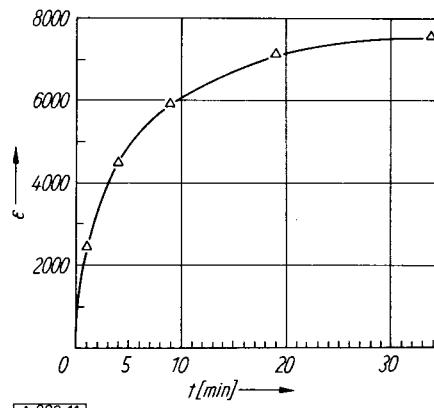


[A 829.10]

Bild 10

Absorptionsspektrum des 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthrons bei tiefen Temperaturen vor und nach Bestrahlung mit 366 m μ . \circ 3,1·10⁻⁵ m Lösung unbestrahl. -120 °C; \triangle 2,6·10⁻⁵ m Lösung unbestrahl. +20 °C; \times 2,6·10⁻⁵ m Lösung nach Bestrahlung +20 °C; \times 3,1·10⁻⁵ m Lösung 50 min bestrahl. -115 °C

²²⁾ Y. Hirshberg, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 231, 903 [1950].
²³⁾ E. D. Bergmann u. E. Fischer, Bull. Soc. chim. France (5) 17, 1084 [1950].



[A 829.11]

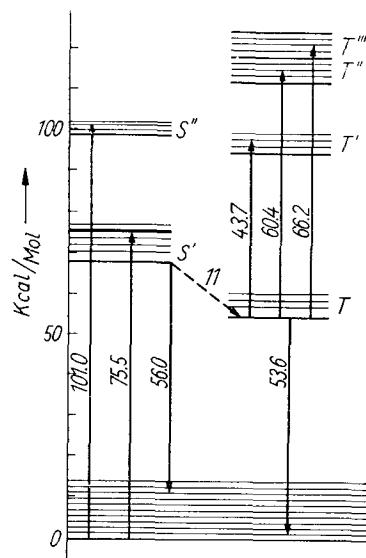
Bild 11
Abhängigkeit der Intensität der photochromen Absorptionsbande des 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthrons bei 15200 cm⁻¹ von der Bestrahlungsdauer

wellig als die von A, hat aber im übrigen die gleiche Bandenform. Zur Deutung dieser Messungen liegt es nahe, das bekannte Termschema nach Jablonski heranzuziehen, es

²⁴⁾ G. Kortüm, W. Theilacker u. V. Braun, Z. physik. Chem., N. F. 2, 179 [1954].

²⁵⁾ Y. Hirshberg u. E. Fischer, J. chem. Soc. [London] 1953, 629.
²⁶⁾ Y. Hirshberg u. E. Fischer, J. chem. Physics 23, 1723 [1955].

ist in Bild 12 nach den Messungen am 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthon wiedergegeben. Danach würde der sehr langlebige photochrome Zustand C der Moleköl einem



[A 829.12]

Bild 12
Termeschema
nach Jablonski für das
1.3.6'.8'-Tetramethyl-
dehydrodianthon
nach Absorptions- und
Fluoreszenz-Messungen

metastabilen Triplettzustand entsprechen, der durch strahlungslosen Übergang von dem primär angeregten Singulettzustand S' aus erreicht wird. Er liegt um etwa 11 kcal/Mol tiefer als der S' -Zustand, wie sich aus der Differenz der Maxima von Hochtemperaturfluoreszenz und der sehr schwachen Tieftemperaturphosphoreszenz abschätzen lässt. Die photochromen Banden im Sichtbaren sind dann als die Übergänge $T-T'$, $T-T''$, $T-T'''$ aufzufassen.

Gegen diese Deutung sprechen zwei Gründe: Erstens ist die Lebensdauer des photochromen Zustandes wenigstens um den Faktor 10^4 größer als die von der Phosphoreszenz organischer Stoffe her bekannten maximalen Lebensdauern des Triplettzustandes, die höchstens einige sec betragen²⁷⁾. Zweitens beobachtet man²⁴⁾, daß sich die grüne Form C zwar in flüssiger, nicht aber in fester Lösung (glasig erstarrtes rigid solvent) erzeugen läßt. Hat man jedoch die photochrome Form in der flüssigen Lösung durch Bestrahlung erhalten, so läßt sie sich nachträglich in diesem Zustand einfrieren. Ein metastabiler Triplettzustand nach Lewis sollte sich aber gerade in fester Lösung in verstärktem Maße bilden. Aus diesen Gründen war zu vermuten, daß die photochrome Molekölform ein Doppelradikal mit um 90° gegeneinander verdrehten, vollständig entkoppelten Molekölhälfte darstellt. Diese Deutung verträgt sich mit allen oben genannten Beobachtungen. So ist z. B. in fester Lösung die Verdrehung der Molekölhälfte beim Übergang von A in C nicht mehr möglich. Ist jedoch in flüssiger Lösung das Doppelradikal durch photochemische Reaktion einmal entstanden, so läßt es sich in dieser Form auch einfrieren und sollte unbegrenzt lange haltbar sein, wie es das Experiment bestätigt.

Ist diese Deutung richtig, so sollte zunächst die photochrome Molekölform C im Gegensatz zu A und B paramagnetisch sein. Dies konnte in letzter Zeit nachgewiesen werden²⁸⁾. Die größte Schwierigkeit für diesen Nachweis bot die geringe Löslichkeit aller dieser Stoffe bei den niedrigen Temperaturen. Als am besten geeignet erwies sich

schließlich Essigsäureäthylester, in dem sich das 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthon zu einer etwa 0,6 proz. Lösung bei -60°C löste. Zur Messung des Unterschieds der magnetischen Suszeptibilität mit und ohne Bestrahlung wurde der von Lewis und Mitarb.²⁹⁾ angegebene Kunstgriff verwendet, daß man die Proben nicht asymmetrisch, wie sonst üblich bei der Zylindermethode, sondern symmetrisch im Magnetfeld aufhängt. Dann heben sich die Kräfte auf die obere und die untere Hälfte der Probe gegenseitig auf, d. h. beim Einschalten des Feldes tritt keine Gewichtsänderung auf. Bestraht man nun nur die eine Hälfte, so ändert sich beim Auftreten eines Photomagnetismus nur in dieser Hälfte die Suszeptibilität und führt zu einer Gewichtsänderung, die sich so trotz aller möglichen Störungen³⁰⁾ mit Sicherheit beobachten läßt. An Bild 13 ist diese Gewichtsänderung Δm an der oben genannten Lösung mit (\circ) und ohne (\bullet) Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe und UG2-Filter in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben. Charakteristisch ist die Beobachtung, daß Δm nach Ausschalten des Lichtes nicht wieder abfällt, sondern auf dem gleichen Wert bleibt und auch durch erneute Bestrahlung nicht mehr beeinflußt wird. Das bedeutet offenbar, daß der photomagnetische Zustand gesättigt und ebenso wie die grüne Farbe sehr langlebig ist. Im Gegensatz dazu geht der bei einem Farbstoff wie Fluorescein nach Lewis und Mitarb.²⁹⁾ auftretende, auf einen metastabilen Triplettzustand zurückgeführte Photo-

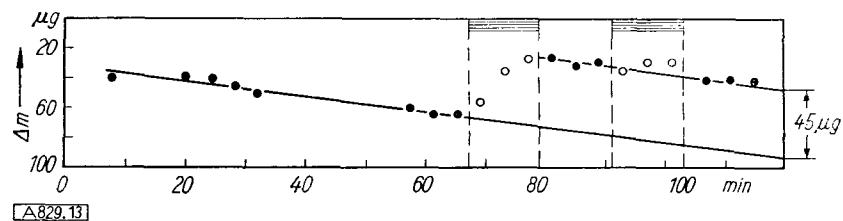


Bild 13
Photomagnetismus des 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthrons
in Essigester bei -60°C

magnetismus nach Abschalten der Bestrahlung in wenigen sec vollständig zurück und kann durch erneute Bestrahlung wieder hervorgerufen werden. Ein in der gleichen Meßanordnung gemessenes Beispiel zeigt Bild 14, in der Δm einer

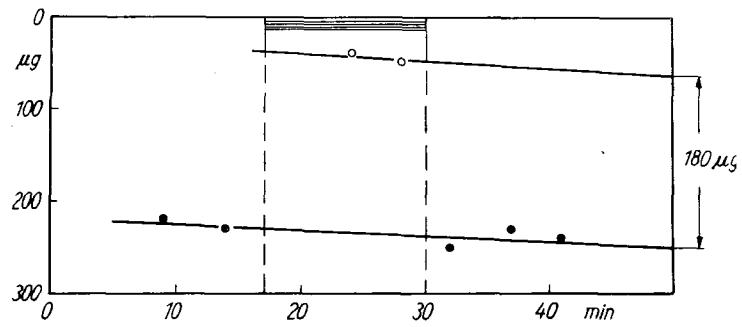


Bild 14
Photomagnetismus des Fluoresceins in Glycerin bei -180°C

Probe von Fluorescein in Glycerin gelöst bei -180°C in Abhängigkeit von der Zeit mit bzw. ohne Bestrahlung dargestellt ist. Diese Art der Messung ermöglicht demnach die qualitative Unterscheidung von Triplettzuständen und Diradikalen und bestätigt die Vermutung, daß die photochrome Form C des Dehydrodianthrons und seiner Derivate als die Bildung eines Doppelradikals zu deuten ist.

Eingegangen am 1. August 1957 [A 829]

²⁷⁾ G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. 67, 994 [1945].
²⁸⁾ G. Kortüm, W. Theilacker u. G. Littmann, Z. Naturforsch. 12a, 401 [1957].

²⁹⁾ G. N. Lewis, M. Calvin u. M. Kasha, J. chem. Physics 17, 804 [1949].
³⁰⁾ Vgl. G. Kortüm u. G. Littmann, Z. Naturforsch. 12a, 395 [1957]. Diese bewirken u. a. die schwache Neigung der Meßkurven.