

Ion	Red.- Prod.	Lit.	Ion	Red.- Prod.	Lit.	Ion	Red.- Prod.	Lit.
Ag <sup>+</sup>	Ag	<sup>177)</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe/B	<sup>177)</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	<sup>186)</sup>
Cu <sup>2+</sup>	Cu, Cu/B	<sup>178)</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co/B	<sup>178)</sup>	ClO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	<sup>186)</sup>
Pb <sup>2+</sup>	Pb, Pb(OH) <sub>2</sub>	<sup>178)</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ni/B	<sup>178)</sup>	JO <sub>3</sub>	J <sup>-</sup>	<sup>179)</sup>
Bi <sup>3+</sup>	Bi	<sup>177)</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>3+</sup> /Ti	<sup>178)</sup>	J <sub>2</sub>	J <sup>-</sup>	<sup>71)</sup>
Hg <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup> /Hg	<sup>177)</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Sb/SbH <sub>3</sub>	<sup>178)</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<sup>187)</sup>
As <sup>3+</sup>	As/AsH <sub>3</sub>	<sup>177)</sup>	OCI <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	<sup>180)</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>2</sub> /Mn <sup>2+</sup>	<sup>63, 71)</sup>
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	<sup>178)</sup>	OBr <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	<sup>63)</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	<sup>181)</sup>

Tabelle 3. Reduktion anorganischer Ionen durch Alkaliboranat

NaBH<sub>4</sub> in salzsaurer Lösung zu Monogerman, GeH<sub>4</sub>, neben geringen Mengen Digerman, Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, reduziert<sup>184)</sup>. Auch beim Eintragen einer Stannit-Boranat-Lösung in Säure

erfolgt Reduktion zu Stannan, SnH<sub>4</sub> und Distannan, Sn<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, die etwa im Molverhältnis 20:1 entstehen<sup>185)</sup>.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, für interessante und kritische Diskussionen sowie für die Überlassung der noch unveröffentlichten Ergebnisse von Experimentaluntersuchungen bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg, zu großem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 10. Oktober 1960 [A 105]

- <sup>184)</sup> T. S. Piper u. M. K. Wilson, ebenda 4, 22 [1952]; G. W. Schaeffer u. M. Emilius, J. Amer. chem. Soc. 76, 1203 [1954]; E. D. Macklen, J. chem. Soc. [London] 1959, 1989.  
<sup>185)</sup> W. Jolly, Angew. Chem. 72, 268 [1960].  
<sup>186)</sup> C. C. Bisi, Ann. Chimica 49, 2057 [1959].  
<sup>187)</sup> G. S. Pauson u. L. E. Weill, J. inorg. nucl. Chem. 15, 184 [1960].

## Oszillatorenstärken zur Bestimmung der sterischen Konfiguration von Polymethin-Farbstoffen

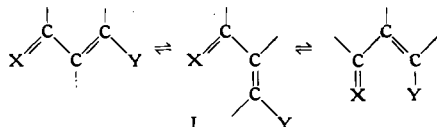
Von Prof. Dr. G. SCHEIBE, Dr. H. J. FRIEDRICH und Dipl.-Ing. G. HOHLNEICHER

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Bei Polymethin-Farbstoffen sind wie bei den Polyenen neben der all-trans-Form verschiedene cis-Formen möglich und experimentell nachweisbar. Die ermittelten Oszillatorenstärken (f-Werte) zeigen eine Abhängigkeit von dieser Stereoisomerie. Es werden in der Konfiguration sterisch festgelegte Cyanine untersucht. Sodann werden Konfigurationen zugeordnet. Für den Vergleich von f-Werten müssen die Lage der Absorptionsbanden sowie sterische Effekte berücksichtigt werden.

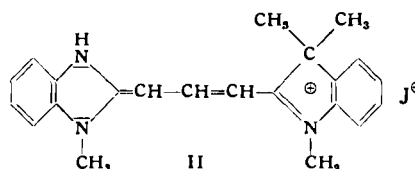
### A. Einleitung

Über die Stereoisomerie von Polymethin-Farbstoffen haben vor allem die Arbeitskreise von G. Scheibe<sup>1-4)</sup>, Th. Förster<sup>5, 6)</sup>, H. Kuhn<sup>7)</sup> und L. G. S. Brooker<sup>8, 9)</sup> berichtet. Danach kann man bei Polymethin-Farbstoffen cis-trans-isomere Formen annehmen, die leicht ineinander übergehen. Bei den Polyenen<sup>10-12)</sup> ist die Aktivierungsenergie der Umwandlung so groß, daß bei Normaltemperatur isolierbare stabile Isomere existieren. Bei Cyanin-Farbstoffen vom Typ I ist diese Aktivierungsenergie so klein, daß sich bei

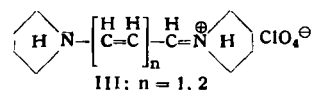


Normaltemperatur sehr schnell ein Gleichgewicht der verschiedenen Stereoisomeren einstellt, die noch nicht isoliert werden konnten<sup>2)</sup>. So ergibt zum Beispiel die Säulenchromatographie von II an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vier rote Farbzonen, die nach dem Eluieren wieder Lösungen mit identischen Absorp-

tionsspektren liefern<sup>13, 14)</sup>. Kühlt man jedoch die Farbstofflösungen genügend ab, so gelingt es, auch Polymethin-Farbstoffe in einer bestimmten sterischen Konfiguration



zu fixieren und ihre Umwandlung in eine andere stereoisomere Form spektroskopisch zu verfolgen<sup>2, 15-17)</sup>. So wurden reversible Photoisomerisierungen bei Polymethinfarbstoffen des Typs III untersucht<sup>18)</sup>. Das Monomethincyanin



(n=0) zeigt in Übereinstimmung mit der Erwartung keine Isomerisierungserscheinungen<sup>18)</sup>.

Zur spektroskopischen Charakterisierung der stereoisomeren Formen erweist sich die Lage des Absorptionsmaximums als nicht geeignet. Die Polyene zeigen zwar in der cis-Form gegenüber der all-trans-Form pro cis-Bindung eine hypsochrome Verschiebung um ca. 5 mμ, was analytisch ausgewertet werden kann<sup>18)</sup>. Im Gegensatz dazu ist jedoch bei Dipyrrolidyltri- und pentamethin-cyaninen

- <sup>1)</sup> G. Scheibe, Angew. Chem. 52, 631 [1939].  
<sup>2)</sup> F. Baumgärtner, E. Günther u. G. Scheibe, Z. Elektrochem. 60, 570 [1956].  
<sup>3)</sup> G. Scheibe u. F. Baumgärtner, S.-B. Bayer. Akad. Wiss., 3, 2.1956.  
<sup>4)</sup> G. Scheibe u. E. Günther, Ber. Bayer. Akad. Wiss. 9, 2 [1953].  
<sup>5)</sup> Th. Förster, Z. Elektrochem. 45, 559 [1939].  
<sup>6)</sup> Th. Förster, Z. Elektrochem. 56, 716 [1952].  
<sup>7)</sup> H. Kuhn, Helv. chim. Acta 34, 1308 [1951].  
<sup>8)</sup> L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, S. G. Dent jr. u. G. Van Zandt, Chem. Reviews 41, 325 [1947].  
<sup>9)</sup> L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Heseltine, G. H. Keyes, S. G. Dent jr. u. E. Van Lare, J. photogr. Sci. 2, 173 [1953].  
<sup>10)</sup> L. Zechmeister, Experientia [Basel] 10, 1 [1954].  
<sup>11)</sup> L. Zechmeister u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 65, 1522, 1940 [1943].  
<sup>12)</sup> H. H. Inhoffen u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 570, 54 [1950]; 571, 75 [1951]; 580, 7 [1953].

- <sup>13)</sup> W. Seiffert, T. H. München, unveröffentl.  
<sup>14)</sup> Vgl. L. Zechmeister, Experientia [Basel] 9, 16 [1953].  
<sup>15)</sup> G. Scheibe, Chimia [Zürich] 15, 10 [1961].  
<sup>16)</sup> G. Dobmeier, Dissertat., T. H. München 1957.  
<sup>17)</sup> J. Kern, Dissertat., T. H. München 1959.  
<sup>18)</sup> Literaturzusammenstellung bei H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1959.

(III) die Absorption der cis-Form gegenüber der all-trans-Form bathochrom verschoben (vgl. Abb. 1)<sup>2, 15, 19</sup>. Demgegenüber läßt sich für die zweite charakteristische Größe,

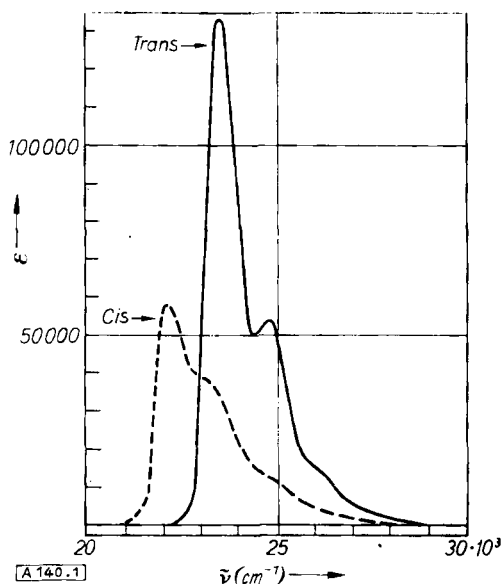
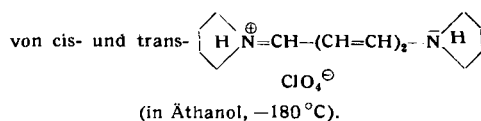


Abb. 1. Absorptionsspektren



die aus dem Absorptionsspektrum entnommen werden kann, das Bandenintegral  $\int \epsilon d\nu$ , eine Abhängigkeit von der sterischen Konfiguration des Chromophors voraussehen<sup>20</sup>).

## B. Die Oszillatorenstärke

Aus dem Bandenintegral leitet die klassische Strahlungstheorie die Oszillatorenstärke  $f$  als dimensionslose Zahl ab (Gl. 1). Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Gestalt der

$$(1) \quad f = 43,2 \cdot 10^{-10} \cdot \int \epsilon d\nu \text{ Bande}$$

Absorptionsbande wird am besten durch den von Onsager<sup>21</sup>) gegebenen Näherungsfaktor  $k$  berücksichtigt, mit dem die  $f$ -Werte zu multiplizieren sind:

$$(1a) \quad k = n \left( \frac{2n^2 + 1}{3n^2} \right)^2$$

( $n$  = Brechungsindex des (Lösungsmittels))

Im Rahmen der Quantenelektrodynamik kann die Oszillatorenstärke  $f$  aus den Matrixelementen der Koordinaten des chromophoren Systems nach Gl. (2) berechnet werden<sup>20</sup>).

$$(2) \quad f = \frac{8m\pi^2}{3h^2} \cdot \Delta E \cdot (xx^* + yy^* + zz^*)$$

$m$  = Elektronenmasse =  $9,107 \cdot 10^{-28}$  g  
 $h$  = Plancksches Wirkungsquantum =  $6,624 \cdot 10^{-27}$  erg·sec  
 $\Delta E$  = Anregungsenergie  
 $x, y, z$  = Matrixelemente der Koordinaten

Gl. (2) enthält die Anregungsenergie  $\Delta E$ , d. h. die Lage der Absorptionsbande. Neben  $\Delta E$  hängt  $f$  von den Matrixelementen der Koordinaten und damit von der geometrischen Struktur des Chromophors ab.

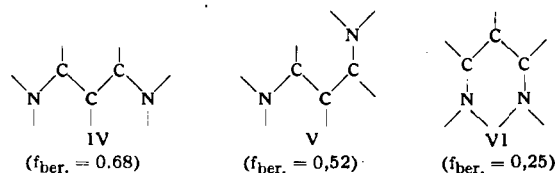
<sup>19</sup>) G. Scheibe, E. Günther u. F. Dörr, S.-B. Bayer. Akad. Wiss., 15. 1. 1954.

<sup>20</sup>) W. Weizel: Lehrbuch der theoretischen Physik, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950; Th. Förster: Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.

<sup>21</sup>) L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 [1936].

## C. Oszillatorenstärken und Konfiguration

Für die drei sterisch möglichen Konfigurationen bei Trimethincyaninen IV, V und VI ergeben sich nach Gl. (2) und einer von H. Kuhn<sup>7)</sup> angegebenen Näherung zur Berechnung der Anregungsenergie und der Matrixelemente die  $f$ -Werte zu 0,68, 0,52 und 0,25<sup>22</sup>). Kuhn hat in gleicher Weise

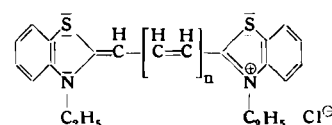


die  $f$ -Werte für fünf stereoisomere Pentamethine ermittelt, diese jedoch mit dem nicht sehr überzeugend eingeführten Faktor 2 multipliziert in der Annahme zweier an der Anregung beteiligter Elektronen<sup>7)</sup>. Das aus den berechneten Werten ersichtliche Abfallen der  $f$ -Werte in der Reihe IV  $\rightarrow$  V  $\rightarrow$  VI zeigen unsere Experimente, ebenso das Ansteigen der  $f$ -Werte bei Verlängerung der Polymethinkette.

Tabelle 1 zeigt die nach Gl. (1, 1a) von uns experimentell ermittelten  $f$ -Werte von Benzthiazolpolymethin-Farbstoffen

$n$	$\tilde{\nu}_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}]$	$\epsilon_{\text{max}}$	$f_{\text{exper.}}$	$f_{\text{nach Kuhn}^7)}$	$f_{\text{ber. nach Kuhn}^7)}$ (ohne Faktor 2)
0	23500	85000	0,8	1,1	0,7
1	18200	140000	1,0	1,1	0,9
2	15000	290000	1,8	1,3	1,1
3	13000	410000	2,5	1,6	1,3

Tabelle 1. Oszillatorenstärken für den längstwelligen Elektronenübergang bei Dibenzthiazolpolymethin-Farbstoffen



neben denjenigen, die schon H. Kuhn<sup>7)</sup> aus Messungen von Brooker bestimmt hatte (vgl. Abb. 2). Die starken Abweichungen zwischen den von Kuhn-Brooker und den von uns

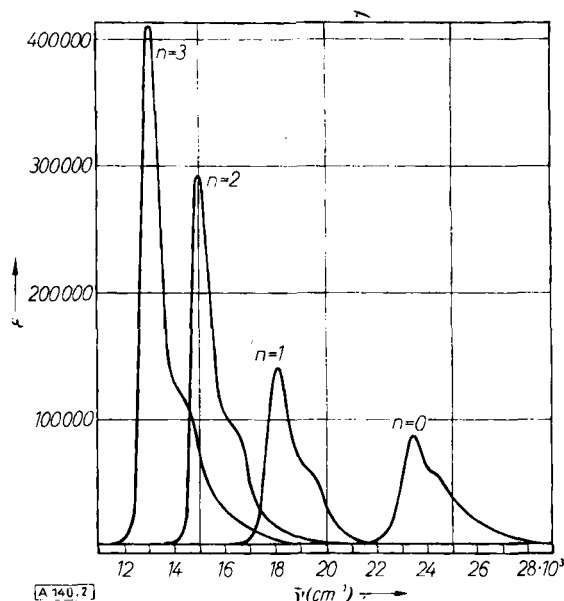
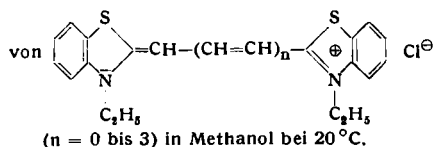


Abb. 2. Absorptionsspektren



<sup>22</sup>) G. Hohlneicher, Diplomarb., T.H. München 1961.

bestimmten experimentellen Werten sind dadurch erklärbar, daß sich, wie wir feststellen konnten, schon Carbo-cyanine in Lösung außerordentlich leicht hydrolytisch zersetzen, so daß die f-Werte zu niedrig ausfallen. Bei den Benzthiazolfarbstoffen konnten wir Zersetzungen weitgehend vermeiden<sup>17)</sup>. Wie man sieht, gibt das Kuhn'sche Modell den bei Verlängerung der Methinkette auftretenden starken Anstieg der f-Werte nicht wieder. Es bleibt abzuwarten, ob

das neuerdings durch H. Hartmann<sup>33)</sup> und E. Ruch<sup>34)</sup> erweiterte Hückelsche Modell hier weiterführt.

Wie aus den experimentellen Tatsachen folgt, sind Oszillatorenstärken nur dann direkt vergleichbar, wenn die Absorptionsmaxima der zu vergleichenden Verbindungen an gleicher Stelle liegen. Diese Forderung ist weitgehend erfüllt bei einer Farbstoffreihe, die sich vom Dichinolyl-(2)-methan<sup>23)</sup> ableitet (Tabelle 2 und 3). In dieser Reihe sind

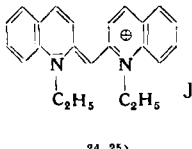
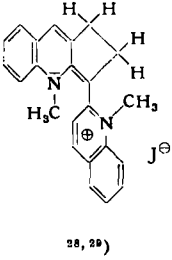
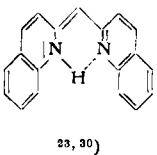
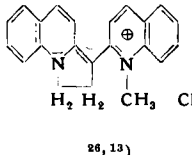
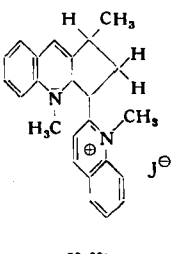
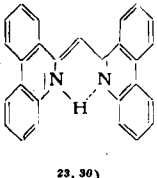
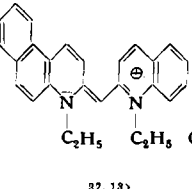
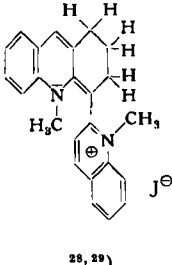
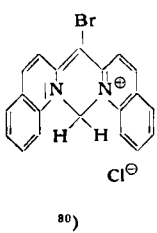
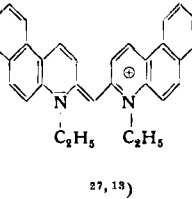
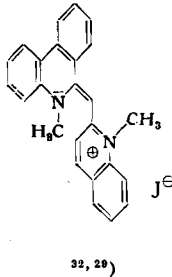
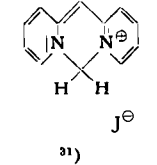
all-trans-Form IV ( $f_{\text{ber}} = 0,68$ )					mono-cis-Form V ( $f_{\text{ber}} = 0,52$ )					di-cis-Form VI ( $f_{\text{ber}} = 0,25$ )				
Nr.	Formel u. Lit.	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	f	Nr.	Formel u. Lit.	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	f	Nr.	Formel u. Lit.	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	f
1	 24, 25)	18850	100000	0,69	5	 28, 29)	17850	49000	0,55	9	 23, 30)	19600	18500	0,27
2	 26, 13)	17500	63500	0,71	6	 28, 29)	17800	48000	0,53	10	 23, 30)	20350	29500	0,29
3	 27, 13)	18350	100000	0,70	7	 28, 29)	17440	34000	0,45	11	 80)	17950	20250	0,23
4	 27, 13)	18050	73000	0,65	8	 32, 29)	19400	58000	0,51	12	 31)	19800	19800	0,23

Tabelle 2. Oszillatorenstärken für den längstwelligsten Elektronenübergang bei Trimethincyaninen mit strukturell festgelegter Konfiguration

<sup>25)</sup> G. Scheibe u. H. J. Friedrich, Chem. Ber. 93 [1961], im Druck.

<sup>24)</sup> G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 786 [1921].

<sup>26)</sup> G. Scheibe u. W. Riess, Chem. Ber. 92, 2189 [1959].

<sup>27)</sup> J. Hell, Dissertat., T. H. München 1941.

<sup>28)</sup> A. Mareis, T. H. München, unveröffentl.

<sup>29)</sup> H. Kreuter, Dissertat., T. H. München 1941.

<sup>30)</sup> W. Wasmer, Dissertat., T. H. München 1942.

<sup>31)</sup> H. J. Friedrich, Dissertat., T. H. München 1961.

<sup>32)</sup> W. Gückel, Diplomarbeit, T. H. München 1961.

<sup>33)</sup> A. Raeithel, Dissertat., T. H. München 1941.

<sup>34)</sup> H. Hartmann, Z. Naturforsch. 15a, 993 [1960].

<sup>35)</sup> E. Ruch, Z. Naturforsch. 16 [1961], im Druck.

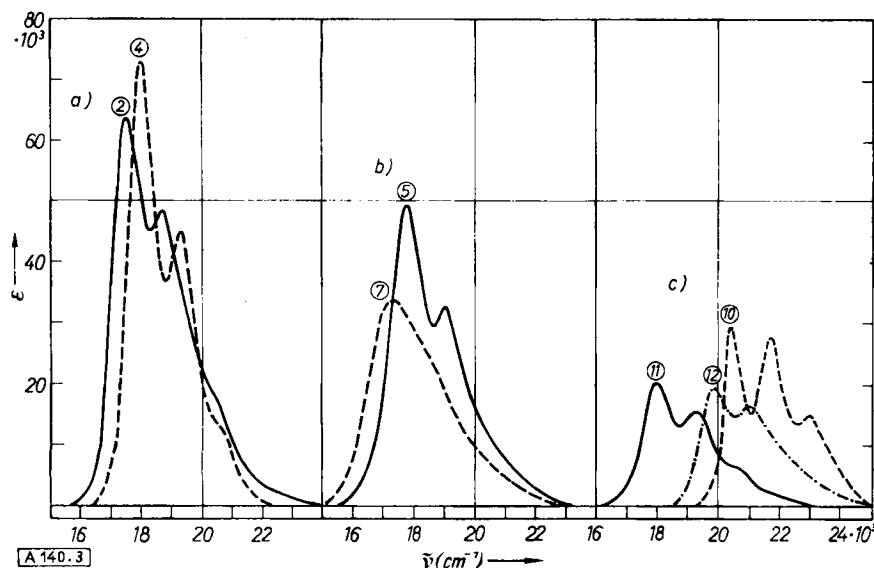


Abb. 3. Absorptionsspektren (Formeln der Verbindungen vgl. Tab. 2):  
a) (2) und (4) in Äthanol bei 20°C; b) (5) und (7) in Äthanol bei 20°C;  
c) (10) in Dimethylformamid bei 20°C, (11) und (12) in Äthanol bei -180°C.

Farbstoffe synthetisiert worden, die sowohl als Kationen als auch als Anionen oder als neutrale Basen auftreten<sup>23</sup>). Ferner konnten in dieser Farbstoffreihe Derivate synthetisiert werden, bei welchen die drei stereoisomeren Formen IV, V und VI durch chemische Bindungen oder aus sterischen Gründen festgelegt sind (Tabelle 2). Für das Pseudoisocyanin (1) wurde bereits aus der „polymeren Adsorption“ an Glimmer die gestreckte all-trans-Form IV wahrscheinlich gemacht<sup>1</sup>), obwohl durch die H-Atome in 3.3'-Stellung der aromatischen Ringe eine sterische Hinderung auch dieser Anordnung – wenn auch schwächer – zu erwarten gewesen wäre. Der *f*-Wert beträgt 0,69 (Tabelle 2). Etwa die gleichen sterischen Verhältnisse findet man bei den Derivaten 2 bis 4, welche nahezu die gleichen *f*-Werte besitzen (vgl. Abb. 3a). Die gute Polymerisationsfähigkeit mit charakteristischer langwelliger „polymerer Bande“ all dieser Farbstoffe<sup>13</sup>) steht in engem Zusammenhang mit der vorliegenden gestreckten Konfiguration<sup>30</sup>).

Die besondere Struktur sowie sterische Effekte bedingen, daß die Farbstoffe 5–8 in der halbgedrehten mono-cis-Form V vorliegen<sup>30</sup>). Die *f*-Werte (0,45 bis 0,55) sind gegenüber denen der Verbindungen mit all-trans-Konfiguration erniedrigt und gruppieren sich um den Wert *f* = 0,51. Derivat 7 läßt die stärkste Hinderung erwarten und weicht auch am stärksten ab (Tabelle 2, Abb. 3b).

Die Derivate 9 und 10 sind durch Wasserstoffbrücken<sup>23,25</sup>), die Derivate 11 und 12 durch CH<sub>2</sub>-Brücken<sup>30,31</sup>) in der ganz gedrehten di-cis-Form VI festgelegt. Die *f*-Werte sinken weiter ab und liegen um den Mittelwert 0,26 (vgl. Abb. 3c).

<sup>25</sup>) G. Scheibe u. W. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 502 [1926].

<sup>30</sup>) L. G. S. Brooker u. G. H. Keyes, J. Amer. chem. Soc. 57, 2490 [1935].

<sup>31</sup>) G. S. Levinson, W. T. Simpson u. W. Curtis, ebenda 79, 4314 [1957].

<sup>32</sup>) O. Riester, Dissertat., Univers. Bonn 1937.

<sup>33</sup>) G. Scheibe, Z. Elektrochem. 47, 73 [1941].

Das Verhältnis der *f*-Werte für die verschiedenen stereoisomeren Formen kann also zur Konfigurationsbestimmung auch bei weiteren Farbstoffen herangezogen werden (Tabelle 3). Es ergeben sich Konfigurationen, welche teilweise schon aus sterischen Gründen vermutungsweise angenommen wurden. So folgt für das 3-Methylpseudoisocyanin (13) Konfiguration IV, obwohl starke sterische Hinderung zu erwarten ist (Tabelle 3, Abb. 4a). Tatsächlich zeigt dieser Farbstoff noch die „polymere Bande“. Die Farbbasen 14 und 15 liegen offenbar in der sterisch günstigeren monocis-Form V vor (Abb. 4b). Erstaunlicherweise ergibt sich für das Pyridocyanin (16) ebenfalls die (sterisch ungünstigere) Form V, wie auch schon von Levinson, Simpson und Curtis aus Polarisationspektren angenommen wurde<sup>37</sup>). Den Alkalisalzen des Dichinoly(2)-methans 17 und 18 kann die Konfiguration VI zugeordnet werden, ebenso offenbar dem Riesterschen Dibenzopyrriumcyanin 19 (Abb. 4c, Tabelle 3)<sup>38</sup>).

#### D. Sterische Effekte

Bereits bei Verbindung 7 wurde ein sterischer Effekt diskutiert. Variiert man nun in Farbstoffen des Typs 5 bis 7 die N-Alkylgruppen<sup>39</sup>), so beobachtet man bei größeren Alkylgruppen starke Verbreiterung und Erniedrigung der Absorptionsbanden nebst bathochromer Bandenverschiebung<sup>29</sup>), wie dies allgemein bei sterisch gehinderten Farbstoffen gefunden wird<sup>18</sup>). Die *f*-Werte dieser Derivate sinken dann von 0,5 bis herab zu 0,2. Ebenso wirken sich Alkylgruppen je nach ihrer Stellung im hydrierten Ring durch Verringerung der Oszillatorenstärken aus<sup>29</sup>). Ähnlich zeigen die sterisch gehinderten Farbstoffe 20 bis 22 aus dem *f*-Wert erkennbare Effekte (Tabelle 4). Während offenbar 8 und 13 noch in ebener Form vorliegen, sind 20 und 21 sterisch in der ebenen Anordnung stark gehindert. Ebenso ist für 22 keine ebene Struktur mehr möglich.

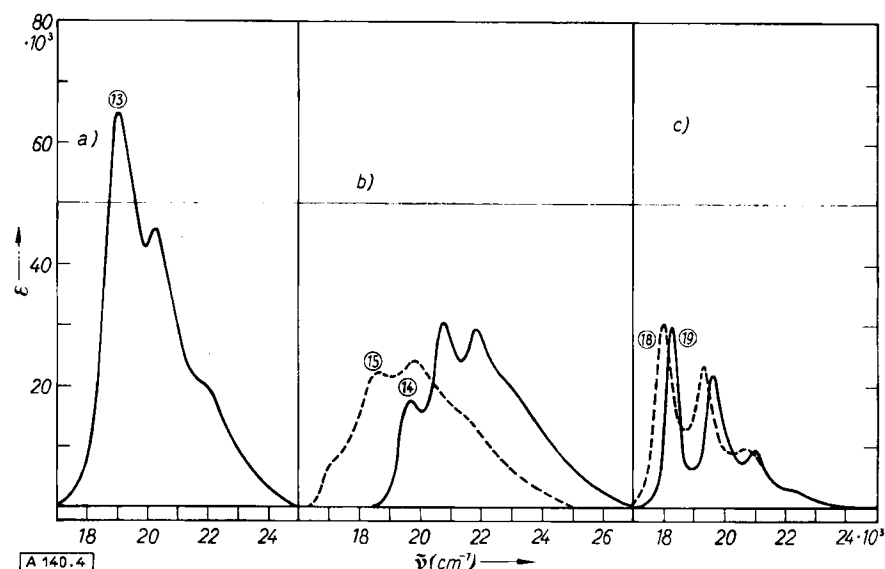


Abb. 4. Absorptionsspektren (Formeln der Verbindungen vgl. Tab. 3):

a) (13) in Äthanol bei 20°C;  
b) (14) in Methylcyclohexan/Isopentanon bei -180°C, (15) in Äthanol bei 20°C;  
c) (18) in Dioxan bei 20°C, (19) in Äthanol bei -180°C.

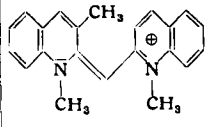
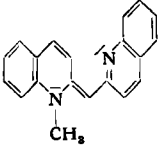
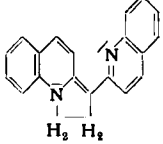
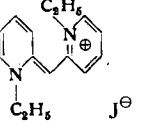
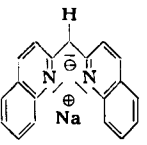
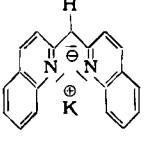
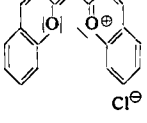
all-trans-Form IV ( $f_{\text{ber}} = 0,68$ )					
Nr.	Formel	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	f	Lit.
13		19200	65000	0,74	<sup>29)</sup>
mono-cis-Form V ( $f_{\text{ber}} = 0,52$ )					
Nr.	Formel	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	f	Lit.
14		19600	17500	0,48	<sup>24, 30)</sup>
15		18500	22300	0,50	<sup>35, 30)</sup>
16		20700	31000	0,47	<sup>26, 37)</sup>
di-cis-Form VI ( $f_{\text{ber}} = 0,25$ )					
Nr.	Formel	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	f	Lit.
17		18400	26000	0,26	<sup>30, 32)</sup>
18		18000	31000	0,24	<sup>30, 32)</sup>
19		18250	30000	0,23	<sup>38, 18)</sup>

Tabelle 3. Oszillatorenstärken für den längstwelligen Elektronenübergang bei Trimethincyaninen (geordnet nach abgeleiteter Konfiguration)

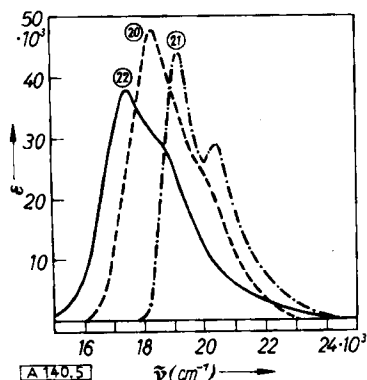


Abb. 5. Absorptionsspektren (Formeln der Verbindungen vgl. Tab. 4): (20) und (22) in Äthanol bei 20 °C, (21) in Äthanol bei -180 °C.

Hier kann aus den f-Werten allein keine eindeutige Konfigurations-Zuordnung mehr getroffen werden (Tabelle 4, Abb. 5)<sup>40)</sup>.

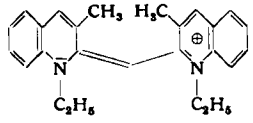
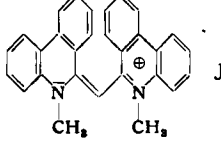
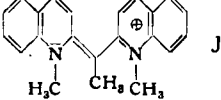
Nr.	Formel	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	f	Lit.
20		18300	47500	0,53	<sup>29)</sup>
21		19200	44000	0,46	<sup>29)</sup>
22		17450	37000	0,35	<sup>29)</sup>

Tabelle 4. Oszillatorenstärken für den längstwelligen Elektronenübergang bei Trimethincyaninen, deren ebene Struktur sterisch stark gehindert ist

### E. Einfluß der Anregungsenergie

Außer durch sterische Effekte, die meist schon durch Betrachtung der Van der Waalsschen Wirkungsradien abzuschätzen sind, wird die Oszillatorenstärke f durch die Lage der Absorptionsbande beeinflusst. Die bisher diskutierten Farbstoffe zeigten keine großen Abweichungen von einem Mittelwert von etwa  $\tilde{\nu} = 19000 \text{ cm}^{-1}$  für die Lage der längstwelligen Absorptionsbande. Die Trimethincyanine 23 bis 27 (Tabelle 5) absorbieren dagegen kürzerwellig. Diese

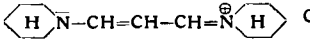
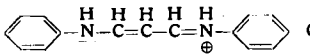
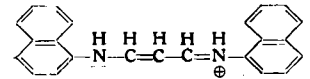
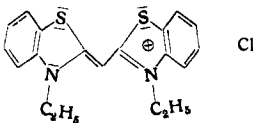
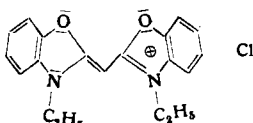
Alltrans-Form IV ( $f_{\text{ber}} = 0,68$ )					
Nr.	Formel	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	f	$f_{\text{korrt}}$
23		31500	78000	1,00	0,60
24		25000	58000	0,84	0,65
25		25500	49000	0,98	0,73
26		23500	85000	0,78	0,64
27		26800	70000	0,85	0,61

Tabelle 5. Oszillatorenstärken des längstwelligen Elektronenübergangs von Trimethincyaninen mit abweichender Lage des Absorptionsmaximums

<sup>40)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Die Oszillatorenstärken der sterisch gehinderten Moleküle sind vom Grad der Winkelverdrillung des Chromophors abhängig und bilden damit ebenfalls ein interessantes Strukturmerkmal für die nicht ebenen Verbindungen. Die Ergebnisse sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Verbindungen zeigen eine Abweichung der  $f$ -Werte von den bisher bestimmten. Bezieht man jedoch die  $f$ -Werte durch Korrektur mit dem Faktor  $k = \frac{19000}{\tilde{\nu}_{\max}}$  auf  $19000 \text{ cm}^{-1}$  so erhält man wiederum Werte ( $f_{\text{kor.}}$ ), die mit den bisher bestimmten Werten besser übereinstimmen. Der Bezugswert von  $19000 \text{ cm}^{-1}$  ist natürlich willkürlich. Man könnte ebenso auf den Farbstoff 23 ( $31500 \text{ cm}^{-1}$ ) beziehen, dessen angegebener  $f$ -Wert jedoch wahrscheinlich wegen Zersetzung des Farbstoffs zu klein ist.

#### F. Schlußbetrachtungen

Es sei nochmals betont, daß bei der theoretischen Berechnung der Oszillatorenstärken die Kuhn'sche Näherung für die Matrixelemente benutzt wurde, da diese die benötigten Eigenfunktionen der Elektronen in leicht integrierbarer Sinus-Form liefert, und daß die so berechneten Werte im Absolutwert nur zufällig mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen, denn es werden Monomethinchinocyanine als reine Trimethine behandelt (d. h. die Berechnung erfolgte ohne Berücksichtigung der aromatischen Ringe).

Bei Verbindungen mit gleicher Konfiguration und gleicher Kettenlänge zwischen den Heteroatomen hängen die  $f$ -Werte vor allem von der Lage der Absorptionsbande und von sterischen Effekten ab. Für den Vergleich von  $f$ -Werten hat man die Anregungsenergie und eventuelle Abweichungen der Struktur von der ebenen Anordnung zu berücksichtigen. Zur Behandlung der sterischen Effekte ist u. a. die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute geeignet. Bei Farbstoffen, deren ebene Struktur sterisch stark gehindert ist (20 bis 22), ist die Fluoreszenzquantenausbeute gegenüber der bei ebenen Farbstoffen stark verringert<sup>13)</sup>. Darüber wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden. Ebenso sind wir mit Messungen von Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren von Farbstoffen und mit der Bestimmung von Dipolmomenten von Farbbasen mit verschiedener Konfiguration beschäftigt. Die Ergebnisse sollen ebenfalls an anderer Stelle veröffentlicht werden.

*Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten.*

Eingegangen am 30. März 1961 [A 140]

## Halogennitrate und ihre Reaktionen

### Zur Chemie der positiven Oxydationsstufen der Halogene

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER und Dr. K. BRÄNDLE\*)

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T.H. Aachen

„Halogennitrate“ sind in alkoholischer Lösung und als Komplexverbindungen — vornehmlich mit Pyridin — bekannt. Es schien reizvoll, diese Nitrate in Substanz darzustellen und ihr Verhalten näher zu untersuchen. Die Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{O}$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  gestattet es, das  $\text{NO}_2\text{Cl}$  als Schlüsselsubstanz für alle weiteren Halogennitrate in präparativem Maßstab darzustellen. Seinem Verhalten nach ist es als „Chlornitrat“,  $\text{ClNO}_3$ , anzusprechen. Chlornitrat eignete sich vorzüglich zur Darstellung der anorganischen Acylnitrate. Weiterhin konnten die Halogennitrate  $\text{BrNO}_3$ ,  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{BrO}_2\text{NO}_3$ ,  $\text{JNO}_3$  und  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$  dargestellt und ihre Reaktionen mit Halogeniden und Oxyden studiert werden. Eine experimentelle Bestätigung fanden die Arbeiten dadurch, daß die gewonnenen Halogennitrate mit Pyridin (und anderen N-Basen) in die entsprechenden, schon beschriebenen, Komplexverbindungen übergeführt werden konnten. Das Studium des  $\text{ClNO}_3$  erlaubte einen systematischen Vergleich der Stickstoff-Sauerstoff-Chlor-Verbindungen  $\text{NOCl}$ ,  $\text{NO}_2\text{Cl}$  und  $\text{NO}_3\text{Cl}$ .

Vor wenigen Jahren konnte in dieser Zeitschrift über die anorganischen Acylnitrate und Acylperchlorate berichtet werden<sup>1)</sup>. Diese Untersuchungen hatten bei der Beschäftigung mit dem Nitrylchlorid,  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , begonnen. Die an dieser Verbindung beobachtete „elektropositive“ Funktion des darin enthaltenen Chlors hat unser Interesse ganz allgemein auf jene Reaktionen gelenkt, die — außerhalb der Halogensauerstoffsäuren und ihrer Derivate, sowie der Interhalogenverbindungen — elektropositive Halogenfunktion erkennen lassen. Als Schlüsselsubstanz hat sich das „Chlornitrat“  $\text{ClNO}_3$  erwiesen, das uns einerseits eine Reihe von Kenntnissen über  $\text{Cl}^{+1}$  vermittelt, zum andern eine ganze Anzahl neuer, bisher unbekannter Verbindungen der andern Halogene in positiven Oxydationsstufen beschert hat.

Die Halogennitrate  $\text{ClNO}_3$ ,  $\text{BrNO}_3$ ,  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{JNO}_3$ ,  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$  sind in Lösung — vor allem in Äthanol — bereits seit etwa 30 Jahren bekannt<sup>2,3)</sup>. Eine Isolierung war jedoch nur in Form von Komplexen mit organischen Stickstoffbasen (Pyridin, Picolin, Collidin) möglich. Versuche,

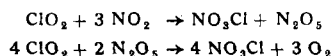
die Halogennitrate aus diesen Komplexen frei zu setzen — etwa mit Halogenwasserstoffen —, mußten, wie weiter unten gezeigt werden wird, durch zwangsläufig einsetzende Sekundärreaktionen scheitern.

Nicht einzubeziehen in unsere Betrachtungen ist das den Halogennitrat formal analoge  $\text{NO}_2\text{F}$ , da hier auf Grund des ausgesprochen elektronegativen Charakters des Fluors und des gänzlich andersartigen Verhaltens der Verbindung nicht von einem „Fluornitrat“ gesprochen werden kann.

#### I. Das Chlornitrat $\text{ClNO}_3$

##### a) Bildungsweise und präparative Darstellung

Über eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{NO}_3\text{Cl}$  haben erstmals Martin und Jacobsen<sup>2,3)</sup> berichtet. Die von ihnen als „Nitroxylchlorid“ bezeichnete Substanz war bei der Reaktion von Chlordioxid mit Oxyden des Stickstoffs in der Gasphase entstanden:



Zur gleichen Zeit waren wir ebenfalls zu dieser Verbindung gelangt, als wir systematisch Reaktionen des Dichlor-

\*) Über Acylnitrate und Acylperchlorate VI. Mitteilung. V. Mitteilung: Über die Bromnitrate  $\text{BrNO}_3$ ,  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{BrO}_2\text{NO}_3$ . Chem. Ber., im Druck.

1) Angew. Chem. 67, 493 [1955].

2) H. Martin u. Th. Jacobsen, Angew. Chem. 67, 524 [1955].

3) Th. Jacobsen, Dissert., Kiel 1955.