

zienten am System Poly-*p*-dimethylaminostyrol/Tetracyan-*o*-chinodimethan wurde nachgewiesen, daß Elektronen die Ladungsträger sind.

Es wird gezeigt, daß Acceptoren, die Radikalanionen bilden, die Leitfähigkeit des Poly-*p*-dimethylaminostyrols beträchtlich erhöhen (von $< 10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ auf etwa $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 60 °C).

Da die Leitfähigkeit der Proben stark mit wachsender Acceptor-Konzentration zunimmt, scheidet ein Bändermodell zur Erklärung des Ladungstransportes aus. Der Ladungstransport in diesen Systemen beruht auf einem Hüpfen von Elektronen zwischen Radikalanionen und neutralen Aczeptormolekülen über eine Potentialschwelle, deren Höhe die Aktivierungsenergie angibt. Ein ähnlicher Leitungsmechanismus tritt bei der Tieftemperaturleitfähigkeit in dotiertem Germanium auf, wenn die Majoritätszentren teilweise durch Minoritätszentren kompensiert sind.

Makromolekulare organische Halbleiter mit Phthalocyanin-Struktur

G. Manecke, D. Woehrle und G. Kossmehl, Berlin

Tetracyanthiophen (1), Tetracyanfuran (2) sowie Octacyantriphenylphospholidin (3) wurden in Polymere mit Phthalocyanin-Struktur übergeführt, indem sie mit verschiedenen Metallacetylacetonaten umgesetzt wurden. Eingehend wurde die Reaktion von (1), (2) und (3) mit Kupferacetylacetonat in verschiedenen Molverhältnissen sowie unter Zugabe von *o*-Phthalodinitril untersucht.

Die Produkte sind dunkelfarbig bis schwarz und unlöslich. Sie wurden durch Elementaranalyse, IR- und ESR-Spektren sowie röntgenographisch charakterisiert.

Zwischen 20 und 150 °C wurde die Gleichstromleitfähigkeit bei einem Druck von 1500 kp cm^{-2} gemessen. Gemäß

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-A/2kT)$$

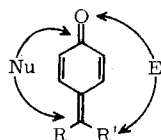
wurde die Aktivierungsenergie bestimmt. Die maximalen Leitfähigkeiten bei 300 °K betragen für die Kupferchelate von (1) $\sigma = 5,7 \cdot 10^{-5}$, von (2) $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-8}$ und von (3) $\sigma = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 0,36 und 1,29 eV. Mit steigendem Druck nimmt die Leitfähigkeit zu. Für verschiedene Metallchelate von (1) scheint ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und den Ionisierungsspannungen oder den Ionenradien der Metalle zu bestehen.

Die Messung der Thermospannung der Kupferchelate von (1), (2) und (3) ergab *p*-Leitung. Für den Bereich von 20 bis 70 °C wurden Seebeck-Koeffizienten von +83 bis +3160 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ gefunden. [VB 34]

Aus der Chemie der Chinonmethide und Chinodimethane

Von R. Gompper^[*]

ω, ω -Bis-alkylthio-chinonmethide^[1] (1a) und verwandte Verbindungen (1b) sind ambifunktionelle Nucleophile und Elektrophile.



(1a), $R = R' = \text{SR}$

(1b), $R = R' = \text{NR}_2, \text{OR}, \text{Hal}$

Zu den typischen Reaktionen von (1a) mit Elektrophilen gehören die Reaktionen mit PCl_5 oder SOCl_2 , wobei z.B. *p*-Chloraryl-1,3-dithiolaniumsalze gebildet werden. In den Umsetzungen mit Diphenylketen unterscheiden sich die

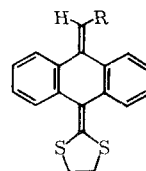
[*] Prof. Dr. R. Gompper

Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] R. Gompper, R. R. Schmidt u. E. Kutter, Liebigs Ann. Chem. 684, 37 (1965); Chem. Ber. 98, 1374 (1965).

o- und *p*-Chinodimethide: während die *p*-Verbindungen Diphenylchinodimethane liefern, entstehen aus den *o*-Verbindungen Dihydrocumarine.

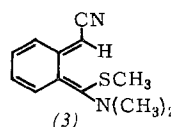
Die Umsetzung von (1a) mit Nucleophilen führt normalerweise zur Abspaltung von RSH ; mit Aminen entstehen so beispielsweise (1b), $R = R' = \text{NR}_2$. Lediglich bei der Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf Verbindungen des Typs (1a) der Anthracenreihe wird die CO-Gruppe angegriffen; es resultieren *p*-Chinodimethane (2), die sich durch Halochromie auszeichnen (Violett-färbung).



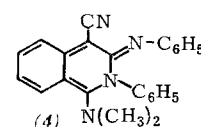
(2), $R = \text{Alkyl}, \text{C}_6\text{H}_5$

Die Synthese weiterer *p*-Chinodimethane gelingt 1. durch Erhitzen von Phenylmalonsäuredinitril und verwandten Verbindungen z.B. mit 2-Methylthio-1,3-dithiolanium-methylsulfat^[2], oder 2. durch Abspaltung von HX aus *N,N*-disubstituierten *p*-Cyanmethyl-thiobenzimidiumsäureester-Salzen. Die Farbe der *p*-Chinodimethane ist stark vom Anellierungsgrad abhängig. Als Modelle zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen Farbe und Konstitution wurden strukturverwandte 2-Aryl-1,3-dithiolanium-Salze durch Dehydrierung entsprechender Aldehydmercaptale hergestellt.

Die Methode 2 erlaubte erstmalig die Synthese eines bei -40 bis -20 °C stabilen *o*-Chinodimethans (3), dem anscheinend die Valenzisomerisierung zum substituierten Benzocyclobuten verwehrt ist. (3) dimerisiert bei Raumtemperatur rasch zu einem Dibenzocyclooctatetraen und reagiert mit Acetylendicarbonsäureester zu einem Naphthalinderivat.



(3)



(4)

Heterocyclen mit *o*-Chinodimethan-Struktur, z.B. (4), entstehen bei der Umsetzung von (3) mit Diphenylcarbodiimid, Phenylisocyanat, Phenylsenföl und Schwefelkohlenstoff. Durch Substitution von (3) mit 2,4-Dinitrofluorbenzol gelangt man zu einem *o*-Chinodimethan, das auch bei Raumtemperatur stabil ist.

[GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 18. November 1966 in Würzburg] [VB 40]

Die Beeinflussung koordinationschemischer Reaktionen durch das Lösungsmittel

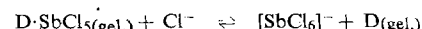
Von V. Gutmann^[*]

Lösungsmittel lassen sich in Donor- und Akzeptorlösungsmittel einteilen. Die Wechselwirkung eines kovalenten Akzeptormoleküls mit einem Donorlösungsmittel-Molekül (D) kann kalorimetrisch gemessen werden. Als Donorzahl (DZ_{SbCl_5}) werden die $(-\Delta H)$ -Werte für die Reaktion



bezeichnet. Sie sind proportional den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K_1 und den $(-\Delta H)$ -Werten der Lösungsmittel gegenüber anderen Akzeptoren, wie SbCl_3 , SbBr_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$, J_2 oder Phenol.

Die Bildung eines Chlorokomplexes durch Zugabe von Chloridionen wird als Ligandenaustauschreaktion betrachtet:



[2] R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 517 (1966).

[*] Dr. V. Gutmann

Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule
Wien VI (Österreich), Getreidemarkt

Ihre Gleichgewichtskonstante K_2 ist der Donorzahl des Lösungsmittels umgekehrt proportional.

$$DZ_{SbCl_5} \sim 1/\log K_2$$

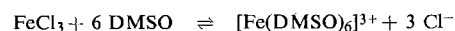
Die Donorzahl eines Lösungsmittels ist entscheidend für das Lösevermögen von Ionenverbindungen und kovalenten Verbindungen, für die Ionisation der gelösten Stoffe, für das Eintreten von Autokomplexbildung sowie für die Tendenz zur Bildung von Koordinationsverbindungen mit anderen Liganden (Konkurrenzliganden).

Je größer DZ_{SbCl_5} ist, um so besser ist das Lösevermögen und umso stärker die Ionisation. Komplexe mit Konkurrenzliganden bilden sich, wenn deren koordinationschemische Eigenschaften besser sind als die der Lösungsmittelmolekeln. Je kleiner die Donorzahl ist, um so geringer sind das Lösevermögen und die Ionisation; für Umsetzungen mit schwachen Konkurrenzliganden müssen daher Lösungsmittel mit relativ kleiner DZ_{SbCl_5} verwendet werden. Autokomplexbildung ist zu erwarten, wenn die koordinationschemischen Eigenschaften von Donorlösungsmittel und Konkurrenzliganden ähnlich sind.

Die Dielektrizitätskonstante ist nur für die Dissoziation und damit für das elektrochemische Verhalten der Lösungen von Belang.

Sterische Faktoren werden um so stärker in Erscheinung treten, je höher die Koordinationszahl, je kleiner das Zentralion und je raumfüllender das Lösungsmittelmolekül ist.

Es wird an Hand zahlreicher Beispiele vor allem in Acetonitril ($DZ = 14$), Methyläthylencarbonat ($DZ = 15$), Trimethylphosphat ($DZ = 23$) und Dimethylsulfoxid ($DZ = 30$) gezeigt, daß die Donorzahl zur Erklärung des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens desselben Systems, z.B. $Fe^{3+} + Cl^-$, in verschiedenen Lösungsmitteln dienen kann. Während in Acetonitril alle Cl^- -Koordinationsformen gebildet werden können, unterliegt $FeCl_3$ in Trimethylphosphat der Autokomplexbildung und in Dimethylsulfoxid erfolgt selbst bei hohem Cl^- -Angebot Ionisation:



[GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 7. November 1966]
[VB 33]

Neuere Untersuchungen über optisch aktive Polymere

Von R. C. Schulz [*]

Die Rotationsdispersion von Poly-L-lactid^[1] läßt sich durch die Moffit-Yang-Gleichung (a) oder die modifizierte zweitermige Drude-Gleichung (b) beschreiben. (m' : reduzierte molare Drehung; die Konstanten wurden elektronisch be-

[*] Dr. R. C. Schulz

Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz

[1] R. C. Schulz u. J. Schwaab, Makromolekulare Chem. 87, 90 (1965).

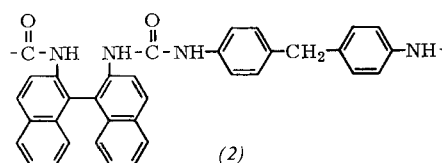
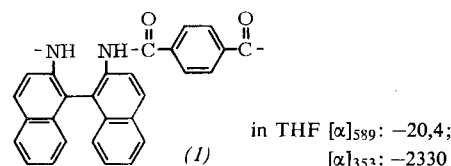
$$m' = a_0 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + b_0 \frac{\lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \quad (a)$$

$$m' = A_1 \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + A_2 \frac{\lambda_2^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \quad (b)$$

rechnet: $\lambda_0 = 201 m\mu$, $\lambda_1 = 225 m\mu$, $\lambda_2 = 163 m\mu$; für $CHCl_3$ $a_0 = -641$, $b_0 = 311$, $A_1 = 212$, $A_2 = -1402$.

Es wurden Copolymerisate zwischen L-Lactid und DL-Lactid, Glykolid, ϵ -Caprolacton, 3,3-Bis(chlormethyl)oxetan, β -Propiolacton, Epichlorhydrin oder 4-Vinylcyclohexenoxid hergestellt und der Einfluß ihrer Zusammensetzung auf die Rotationsdispersion untersucht.

Atropisomere Substituenten an Polymermolekülen racemisieren viel langsamer als die zugrundeliegenden atropisomeren niedermolekularen Modelle^[2]; die Viscosität des Mediums hat aber keinen Einfluß auf die Racemisierungsgeschwindigkeit. Aus (+)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl wurden optisch aktive Polyamide (1) und Polyharnstoffe (2) hergestellt.



Der bekannte blaue Jod-Stärke-Komplex sollte auf Grund der von Freudenberg^[3] angenommenen Helix-Struktur einen induzierten Cotton-Effekt aufweisen. Tatsächlich tritt bei 585 $m\mu$ ein Maximum in der ORD-Kurve auf; der Circular-dichroismus ist positiv mit einem Maximum bei 545 $m\mu$. Bei einem Molverhältnis J_2 /Glucose-Grundbaustein = 1:6 beträgt $[\alpha]_{580}^{25} = +4000$ (bez. auf $C_6H_{10}O_5$). Der Drehwert nimmt im Gegensatz zur Extinktion ($\lambda_{max} = 565 m\mu$) im Verlauf von 40 Stunden um etwa das doppelte zu. Maßnahmen, welche die Helix-Struktur stören (Erwärmen, Zusatz von Harnstoff oder Netzmitteln) setzen die Drehwerte herab. Auch die Zugabe von Lösungsmitteln (Methanol, Dimethylsulfoxid, Hexafluoraceton-hydrat) ändert die Absorptions- und Rotationsdispersions-Kurven.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 6. Dezember 1966]

[VB 38]

[2] R. C. Schulz u. R. H. Jung, Makromolekulare Chem. 96, 295 (1966).

[3] K. Freudenberg et al., Naturwissenschaften 27, 850 (1939); F. Cramer u. W. Herbst, ibid. 39, 256 (1952).

RUNDSCHAU

Die für den photochemischen Zerfall von Formaldehyd verantwortlichen Zustände im Bereich der $\pi^* \leftarrow n$ ($^1A_2 \leftarrow ^1A_1$)-Absorption (2200–3700 Å) beschreiben E. W. Abrahamson, J. G. F. Littler und Kim-Phan Vo im MO-Schema. Der Zerfall tritt bei Besetzung eines der zwei CH_2 -lockernden Orbitale mit einem Elektron ein. Eines dieser Orbitale hat H-H-bindenden Charakter ($^1A'$) und führt zum Zerfall in $CO + H_2$; das andere CH_2 -lockernde Orbital ($^1A'$) lockert auch die H-H-, „Bindung“, der Zerfall aus diesem Zustand liefert $H + HCO$ oder $2H + CO$. Diese beiden Orbitale werden

durch strahlungslose Übergänge aus dem (n, π^*)-Zustand besetzt, der im Gegensatz zum Grundzustand (Symmetrie C_{2v}) kein ebenes Kerngerüst hat (Symmetrie: C_s ; Winkel zwischen CH_2 -Ebene und CO -Achse: $20,7^\circ$). Im Bereich 3550–3700 Å überwiegt der Zerfall in $CO + H_2$ mit Quantenausbeuten von maximal 0,3; bei kürzeren Wellenlängen wird die zweite Zerfallsmöglichkeit immer häufiger realisiert, bis sie bei Wellenlängen < 3130 Å die erste ganz verdrängt hat; ihre Quantenausbeute liegt bei 0,4 bis 0,5. / J. chem. Physics 44, 4082 (1966) / -Hz. [Rd 632]