

Gasentwicklung an der Phasengrenzfläche zu erkennen war, langsam auf den während 48 Std. konstanten Endwert von 554 Torr an. Bei erneutem Einfrieren mit flüssigem Stickstoff blieb ein nicht kondensierbares Restgas von 110 Torr zurück.

In ähnlicher Weise wurden bei einem zweiten Ansatz von 3.8 ccm wasserfreier Blausäure, 3.2 ccm Nickelcarbonyl und 7 ccm Tetrahydrofuran, die sich nach dem Auftauen zu einer homogenen Phase vermischten, schon nach wenigen Stunden völlige Konstanz des Gasdruckes beobachtet und nach 48 Std. ein nicht kondensierbares Restgas von 106 Torr erhalten. Diese Gasmenge entspricht in beiden Versuchen unter Mitberücksichtigung der in den nicht gekühlten Apparaturteilen nicht völlig ausgefrorenen Blausäuredämpfe bei einem Gesamtvolumen von 300 ccm einer reduzierten Gasmenge von maximal 50 ccm und damit einem etwa 2-proz. Umsatz.

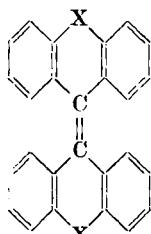
## 88. Walter Theilacker, Gustav Kortüm und Gerd Friedheim: Zur Frage der Thermochromie; ein Beispiel für eine echte Valenztautomerie.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen und dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover.]

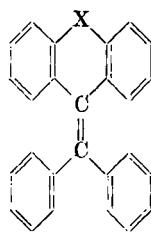
(Eingegangen am 8. Mai 1950.)

Die Thermochromie des Bianthrone und des Dianthylens wurde spektrographisch im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich untersucht. Beide Stoffe besitzen eine temperaturabhängige Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet, deren Intensität mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Thermochromie ist reversibel und lässt sich durch ein Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Formen des absorbierenden Moleküls deuten. Gleichgewichtskonstanten, ihre Temperaturabhängigkeit und Umwandlungswärmen lassen sich aus den Messungen ermitteln. Die verschiedenen möglichen Zustände, um die es sich bei dieser Valenztautomerie handeln könnte, werden diskutiert.

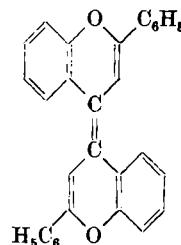
Eine Reihe von ungesättigten Verbindungen zeigt das eigentümliche Verhalten, daß sie beim Erhitzen in festem Zustand bzw. in Lösung intensiv farbig werden. Dieser Vorgang ist umkehrbar, denn beim Abkühlen verschwindet die intensive Farbe wieder und kann durch erneutes Erhitzen wieder hervorgerufen werden. Man bezeichnet diese Erscheinung als „Thermochromie“ und spricht, da es sich in den meisten Fällen um aromatisch substituierte Äthylene handelt, von „thermochromen Äthylenen“<sup>1)</sup>. Sie entsprechen den folgenden Typen:



I.



II.



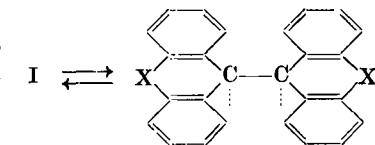
III.

X = >CO, >O, >NCH<sub>3</sub>, >S.

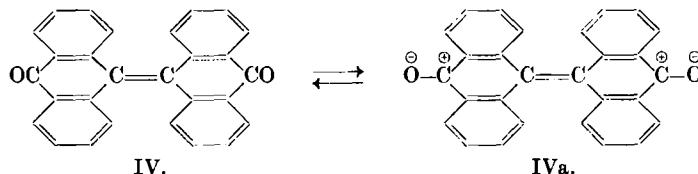
<sup>1)</sup> Siehe dazu W. Schlenk, Ausführliches Lehrbuch der Organischen Chemie (Wien, 1939), Bd. II, S. 625.

Einige dieser Substanzen zeigen auch die Eigenschaft der „Piezochromie“, d.h. sie erleiden bei der Einwirkung von Druck dieselbe Farbänderung wie bei Temperaturerhöhung.

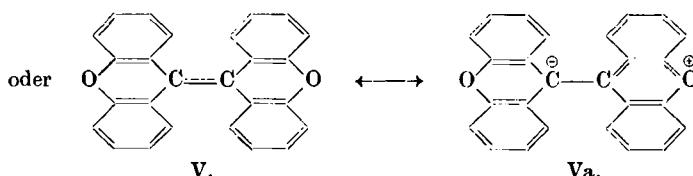
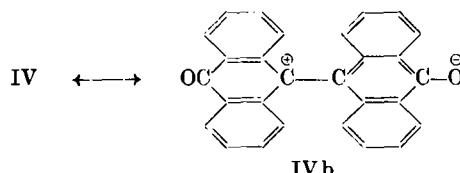
Für die Deutung dieser Erscheinung ist zunächst der Übergang in eine Diradikal-



und der Übergang in eine polare Form<sup>3)</sup>:



diskutiert worden. Die erstgenannte Deutung wurde von Schönberg wieder verlassen, da die farbigen Lösungen solcher thermochromer Äthylenen bei höheren Temperaturen nicht die für Radikale sonst charakteristische Sauerstoffempfindlichkeit zeigen<sup>4)</sup>. Da die Deutung mittels einer polaren Form nach Wizinger sich nur auf das Bianthrone (IV = I, X = CO) ausdehnen lässt, hat Schönberg<sup>5)</sup> neuerdings eine etwas andere Deutung auf dieser Grundlage, eine Äthylen-Betain-Theorie vorgeschlagen, z.B.:



Nach Schönbergs Ansicht soll kein Gleichgewicht zwischen einer Äthylen- und einer Betain-Form, sondern eine Mesomerie zwischen den beiden Formeln vorliegen, wobei bei niederen Temperaturen der Zustand mehr der Äthylen-, bei höheren mehr der Betainformel nahekommt. Die Deutung mit Hilfe

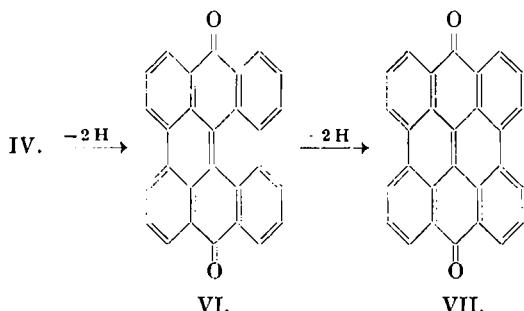
<sup>2)</sup> A. Schönberg u. O. Schütz, B. **61**, 478 [1928]; A. Schönberg, H. Kalschmidt u. H. Schulten, B. **66**, 247 [1933]; E. Bergmann u. H. Corte, B. **66**, 39 [1933]. <sup>3)</sup> R. Wizinger, Angew. Chem. **40**, 944 [1927]; B. **60**, 1382 [1927].

<sup>4)</sup> A. Schönberg u. S. Nickel, B. **64**, 2323 [1931]. Die jedoch von Schönberg beobachtete glatte Spaltung der Äthylenbindung im Dixanthylen (I, X = O) durch Schwefel bei höheren Temperaturen spricht sehr für eine Diradikalform; s. a. A. Schönberg u. W. Asker, Journ. chem. Soc. London **1942**, 72.

<sup>5)</sup> A. Schönberg, A. F. A. Ismail u. W. Asker, Journ. chem. Soc. London **1946**, 442.

solcher polaren Formen ist wenig befriedigend, da das eine Mal das C-Atom des Betainsystems die negative, das andere Mal die positive Ladung trägt.

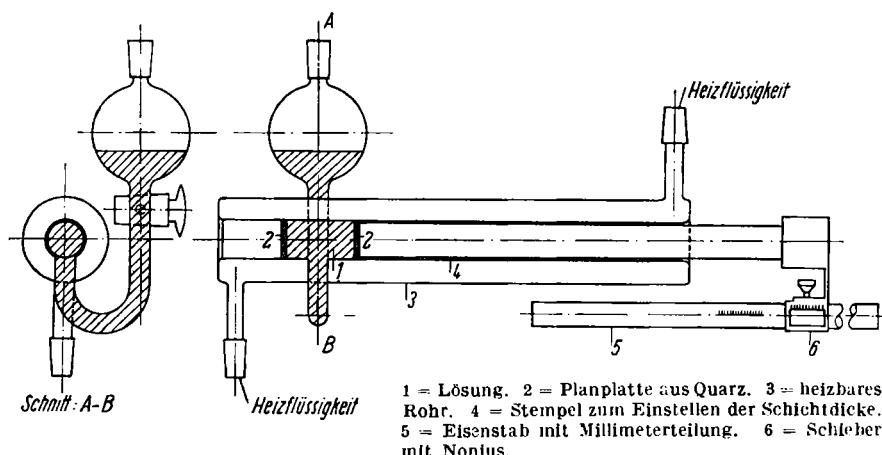
Um eine Klärung der Verhältnisse in diesem Fall zu erreichen, war es notwendig, physikalische Untersuchungsmethoden anzuwenden, und zwar wurde zunächst – was bei solchen stark farbigen Verbindungen am nächstliegenden war – die Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Temperatur herangezogen. Als Beispiele wurden das Bianthron (IV = I, X = CO), das Dixanthylen (V = I, X = O), das Dimethyl-diacriden (I, X = NCH<sub>3</sub>), das Bis-thioxanthylen (I, X = S) und das Diflavylen (III) gewählt, vor allem auch deshalb,



weil die Moleküle der Gruppen I und II aus räumlichen Gründen nicht die durch die zentrale Doppelbindung geforderte komplanare Lage der Ringsysteme besitzen können. Weiter sind diese Stoffe in Lösung lichtempfindlich, das Bianthron(IV) geht z. B. durch Belichten unter Dehydrierung über in Helianthron (VI) und Mesonaphthobianthron (VII)<sup>6)</sup>, und es war von Interesse, ob für diese Lichtreaktion ebenfalls die farbige Form des Bianthrone verantwortlich zu machen ist.

#### Eigene Untersuchungen.

**Methodisches:** Die spektrographischen Aufnahmen wurden im sichtbaren Gebiet mit dem Zeiss'schen Gitterspektrographen für Chemiker und einer Wolframpunktlichtlampe als Lichtquelle, im UV mit dem Quarzspektrographen 110c von Fuess und einer



Abbild. 1. Balyrohr für Absorptionsaufnahmen bei hohen Temperaturen.

<sup>6)</sup> H. Meyer, R. Bondy u. A. Eckert, Monatsh. Chem. **33**, 1447 [1912] u. neuerdings besonders H. Brockmann u. R. Mühlmann, B. **82**, 348 [1949].

quasipunktförmigen Wasserstofflampe<sup>7)</sup> nach der Pool'schen Sektormethode<sup>8)</sup> gemacht. Die Spektren wurden bei Temperaturen von 76°, 99°, 127°, 155° und 182° (Normalsiedepunkte von Tetrachlorkohlenstoff, Wasser, Chlorbenzol, Brombenzol, Anilin) aufgenommen. Zur Aufnahme diente ein heizbares Balyrohr aus Quarz, durch dessen Heizmantel Dämpfe siedender organischer Flüssigkeiten geleitet wurden, so daß damit eine gute Konstanz der einzelnen Temperaturen gewährleistet war (vergl. Abbild. 1). Die Stellen gleicher Schwärzung wurden mit Hilfe eines lichtelektrischen Plattenmeßapparates auf  $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt.

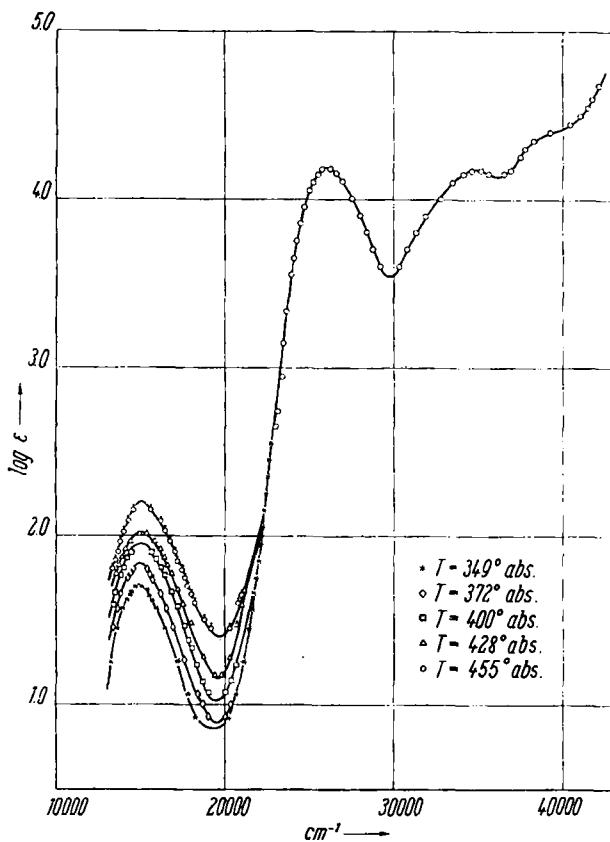


Abbildung 2. Absorptionsspektrum des Bianthrone (IV) bei verschiedenen Temperaturen.

Als Lösungsmittel zur Aufnahme im sichtbaren Spektralgebiet diente Phthalsäure-dimethylester (Sdp. 380°), der durch einfache Vakuumdestillation gereinigt wurde. Im ultravioletten Spektralgebiet wurde Dekalin als Lösungsmittel verwendet. Das Dekalin wurde zur Reinigung zunächst mehrmals mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt, anschließend mit Wasser und Natronlauge gewaschen, über Natrium getrocknet und so lange mit metallischem Natrium am Steigrohr gekocht, bis das Metall blank blieb. Danach wurde es fraktioniert i. Vak. über eine Jantzen-Kolonne mit 6 m Spirale destilliert; es erwies sich als „optisch rein“.

Da die gelösten Stoffe bei höheren Temperaturen leicht irreversibel oxydiert werden, wurden die Lösungsmittel zur Ausschaltung des Sauerstoffs vor dem Bereiten der

<sup>7)</sup> F. Almasy u. G. Kortüm, Ztschr. Elektrochem. 42, 507 [1936].

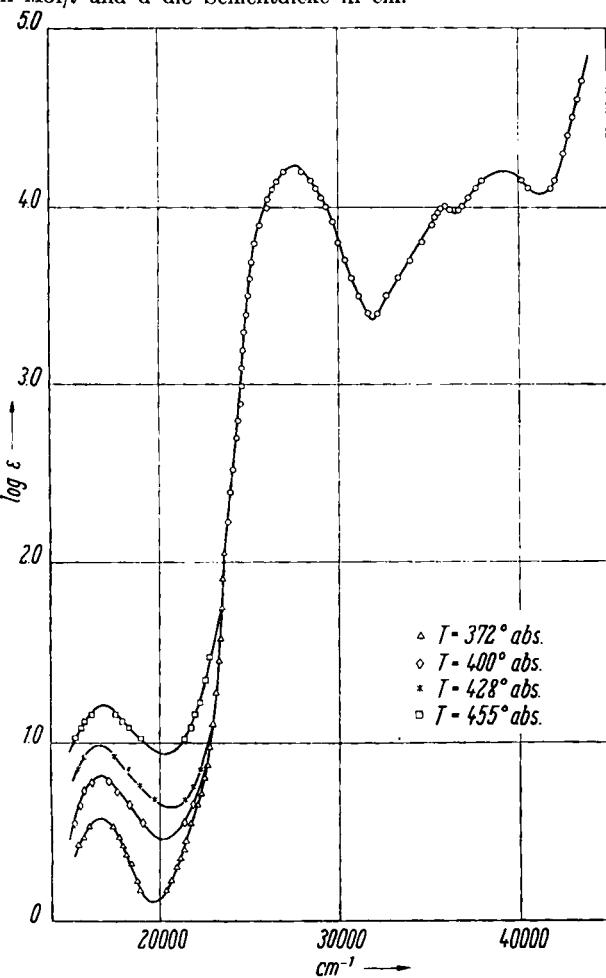
<sup>8)</sup> H. v. Halban, G. Kortüm u. B. Szigeti, Ztschr. Elektrochem. 42, 628 [1936].

Lösungen entlüftet. Die Lösungen wurden dann unter Ausschluß von Tageslicht in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre hergestellt.

Zur Berechnung der Konzentrationen in Mol/l wurden Dichtemessungen des Phthalsäuredimethylesters zwischen 20 und 120° durchgeführt. Da der Ausdehnungskoeffizient des Phthalsäuredimethylesters in diesem Temperaturintervall konstant war, wurden die bis zu 182° benötigten Dichten linear nach der Formel  $\rho = 1.2070 - 0.00088 t$  extrapoliert.

Die Beziehung zwischen dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  und der Konzentration  $c$  ist durch das Lambert-Beer'sche Gesetz (s. die nebenstehende Gleichung) gegeben.

Darin bedeuten  $E$  die Extinktion,  $\epsilon$  den molaren Extinktionskoeffizienten,  $c$  die Konzentration in Mol/l und  $d$  die Schichtdicke in cm.



Abbild. 3. Absorptionsspektrum des Dixanthylens (V) bei verschiedenen Temperaturen.

Meßergebnisse: Die Absorptionskurven der eingangs erwähnten Stoffe wurden bei den oben genannten Temperaturen aufgenommen (die des Dixanthylens aus Gründen der geringen Löslichkeit erst ab 99°). Sie sind in den Abbild. 2 bis 4 wiedergegeben. Im sichtbaren Spektralgebiet besitzen die

Spektren des Bianthrons und des Dixanthylens eine temperaturabhängige Bande, die mit steigender Temperatur an Intensität zunimmt und für die Entstehung der grünen Farbe beim Biantron und der blaugrünen Farbe beim

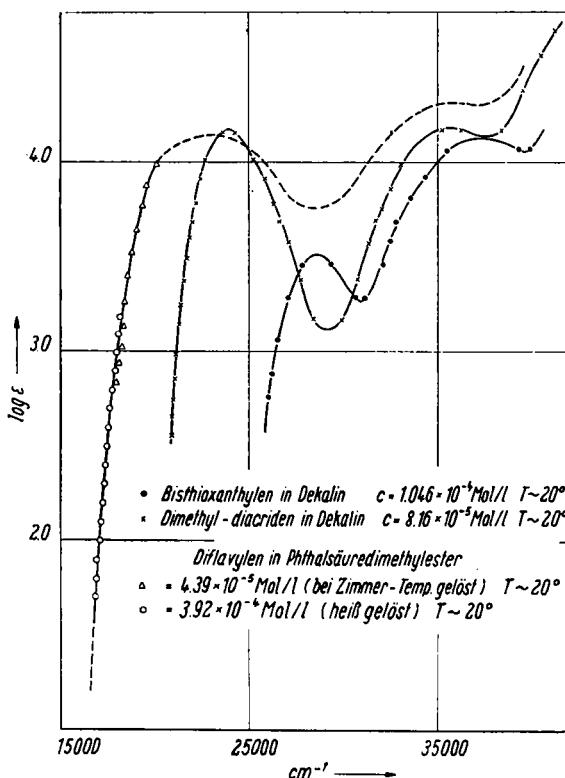


Abbildung 4. Absorptionsspektren des Dimethyl-diacridens ( $I$ ,  $X = NCH_3$ ), Bis-thioxanthylens ( $I$ ,  $X = S$ ) und Diflavylen ( $III$ ) in Dekalin bei  $20^\circ$ .

Dixanthylen verantwortlich ist. Beim Biantron liegen jedoch die Intensitäten der thermochromen Banden um eine Zehnerpotenz höher, bei den übrigen untersuchten Stoffen fehlen diese Banden ganz. Der Verlauf der Absorptionskurven im ultravioletten Spektralgebiet ist in allen Fällen ähnlich. Ein Temperatureinfluß reversibler Natur wird dort nicht mehr beobachtet. Dagegen sind die UV-Banden im allgemeinen insofern temperaturempfindlich, als die Substanzen bei längerer Erwärmung irreversibel verändert werden. Dies gilt insbesondere für das Diflavylen, dessen UV-Spektrum deshalb nicht gut reproduziert werden konnte, weil es in der Wärme gelöst werden mußte. Die Maxima der thermochromen Banden und der Steilanstieg gegen das UV werden jedoch durch die Erwärmung innerhalb der Meßgenauigkeit der photographischen Methode ( $\pm 2\%$  in der Extinktion) nicht verändert.

Zahl und Abstände der Banden sind beim Bianthon und Dixanthylen die gleichen, beim Dimethyl-diacriden und Bis-thioxanthylen konnten im UV nur zwei Maxima mit Sicherheit ausgemessen werden.

Die Lösungen befolgen bei Zimmertemperatur und bei höheren Temperaturen das Beersche Gesetz (im Konzentrationsbereich zwischen  $3 \cdot 10^{-3}$  und  $2 \cdot 10^{-2}$  bei  $99^\circ$  beim Bianthon, sowie zwischen  $2 \cdot 10^{-3}$  und  $1.3 \cdot 10^{-2}$  beim Dixanthylen bei  $182.5^\circ$ ), womit eine Desaggregierung oder eine Dissoziation in Monoradikale als Erklärung für die Thermochromie ausscheiden.

### Diskussion.

Der reversible Charakter der Thermochromie legte die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen zwei verschiedenen Formen des absorbierenden Moleküls nahe. Es wurde deshalb ein Umwandlungsgleichgewicht



angenommen. Damit ergibt sich die Gleichgewichtskonstante zu

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} .$$

Ist  $\alpha$  der Umwandlungsgrad und  $n_0$  die Gesamtzahl, so gilt im Gleichgewicht:

$$n_A = n_0 - n_0 \cdot \alpha = n_0 (1 - \alpha)$$

$$n_B = n_0 \cdot \alpha .$$

Die Gleichgewichtskonstante als Verhältnis der Molenbrüche beider Molekülformen ist

$$K_Y = \frac{n_0 \alpha}{n_0 (1 - \alpha)} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} ;$$

da  $\Delta V = 0$ , ist  $K_Y = K_c$  und es gilt auch:

$$K_c = \frac{\alpha}{1 - \alpha} . \quad (1)$$

Mit Hilfe unserer optischen Messungen kann man  $\alpha$  ermitteln. Da sich mit zunehmender Temperatur praktisch nur die Intensität der Banden, nicht aber ihre Lage verschiebt, und da das Beersche Gesetz gilt, ist der Umwandlungsgrad  $\alpha$  gegeben durch die Beziehung

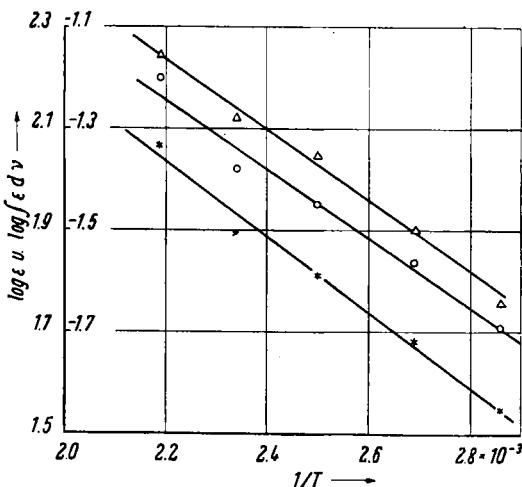
$$\alpha = \frac{\epsilon_{T_1}}{\epsilon_{T_\infty}} , \quad (2)$$

wenn man das wahre  $\epsilon$  selbst als näherungsweise temperaturunabhängig ansieht.  $\epsilon_{T_1}$  ist der (scheinbare) Extinktionskoeffizient im Maximum der thermochromen Bande bei der entsprechenden Meßtemperatur, während  $\epsilon_{T_\infty}$  den Extinktionskoeffizienten im Bandenmaximum bei unendlich hoher Temperatur bedeutet.  $\epsilon_{T_\infty}$  entspricht damit der Intensität dieser thermochromen Bande

bei vollkommener Umwandlung in die Molekülform B. Die Logarithmen der  $\varepsilon_{\max}$ -Werte gegen  $1/T$  aufgetragen liegen bei den Verbindungen auf einer Geraden (vergl. Abbild. 5). Die Extrapolation auf  $1/T = 0$  ergibt damit die gewünschten Werte für  $\log \varepsilon_{T_\infty}$ :

$$\text{Bianthron: } \lg \varepsilon_{T_\infty} = 3.55 \pm 0.15$$

$$\text{Dixanthylen: } \lg \varepsilon_{T_\infty} = 3.55 \pm 0.2.$$



- Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\lg \varepsilon_{\max}$ .
- △ Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\lg \int \varepsilon d\nu$ .
- \* Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\lg K_c$ .

Abbild. 5. Zur Ermittlung der Umwandlungswärme des Bianthrins.

Es fällt sofort auf, daß bei beiden Verbindungen der gleiche  $\varepsilon_{T_\infty}$ -Wert erreicht wird. Für  $\alpha$  und  $K_c$  wurden für die einzelnen Meßtemperaturen mit Hilfe der Gleichungen (1) und (2) folgende Werte ermittelt.

#### Bianthron (IV).

T°K	$\alpha$	$K_c$	$\lg K_c$
349	0.014	$1.4 \cdot 10^{-2}$	-1.85
372	0.019	$1.9 \cdot 10^{-2}$	-1.72
400	0.025	$2.6 \cdot 10^{-2}$	-1.59
428	0.030	$3.1 \cdot 10^{-2}$	-1.51
455	0.045	$4.7 \cdot 10^{-2}$	-1.33

#### Dixanthylen (V).

T°K	$\alpha$	$K_c$	$\lg K_c$
372	0.001	$1 \cdot 10^{-3}$	-2.9
400	0.002	$2 \cdot 10^{-3}$	-2.7
428	0.003	$3 \cdot 10^{-3}$	-2.52
455	0.004	$4 \cdot 10^{-3}$	-2.39

Tragen wir die Werte von  $\log K_c$  gegen  $1/T$  auf, so erhalten wir wieder gerade Linien, wie es in Abbild. 5 für den Fall des Bianthrins gezeigt ist.

Nach der Gibbs-van't Hoff'schen Formel:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{W}{RT^2} \quad (3)$$

läßt sich so die Umwandlungswärme W aus den optischen Daten errechnen.

Es ergibt sich

für Bianthron:  $3.4 \pm 0.2$  kcal

für Dianthrylen:  $4.9 \pm 0.1$  kcal.

Der Zusammenhang zwischen den gemessenen Extinktionskoeffizienten der thermochromen Bande und der Umwandlungswärme W ergibt sich aus (1) und (2) zu

$$\epsilon_{T_1} = \epsilon_{T_\infty} \cdot (1 - \alpha) \cdot K_c.$$

Da  $\alpha \ll 1$  und mit  $K_c = C \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right)$  erhalten wir  $\epsilon_{T_1} = \epsilon_{T_\infty} C \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right)$ , d.h. die empirisch gefundene lineare Beziehung zwischen  $\log \epsilon$  und  $1/T$ , wobei die Neigung dieser Geraden mit der Neigung der  $\log K_c^{-1}/T$ -Geraden natürlich identisch ist.

$\epsilon_{T_\infty}$  ist der schon oben erwähnte molare Extinktionskoeffizient der Molekülform B. Wenn die angestellten Überlegungen richtig sind, d.h. wenn die Intensität der thermochromen Bande lediglich durch die Zahl der Moleküle in der Form B bedingt ist, so muß auch die Übergangswahrscheinlichkeit, d.h. das Flächenintegral  $\int \epsilon dv$  in gleicher Weise von der Temperatur abhängen wie  $\epsilon_{\max}$  bzw.  $K_c$ , d.h. es sollte gelten:

$$\int (\epsilon dv)_{T_1} = \int (\epsilon dv)_{T_\infty} C \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right).$$

Das Flächenintegral der einzelnen thermochromen Banden wurde folgendermaßen ermittelt: Da die experimentell gefundenen Kurven durch Überlappung der benachbarten UV-Bande zu hohe Intensitäten aufweisen, war eine Isolierung der einzelnen Banden notwendig. Man kann dies dadurch erreichen, daß man den Abfall der benachbarten UV-Banden extrapoliert und ihren Anteil an den thermochromen Banden in Abzug bringt. Besser kann man den wahren Verlauf der thermochromen Bande mit Hilfe der Gauss'schen Fehlerfunktion beschreiben, indem man die Konstanten aus der gemessenen Kurve selbst entnimmt. Danach gilt

$$\epsilon = \epsilon_{\max} \cdot \exp^{-\beta(\Delta v)^2}.$$

Die Konstante  $\beta$  wird dabei jeweils aus einem Punkt des ansteigenden (nicht überlagerten) Kurvenastes ermittelt.  $\Delta v$  ist die Differenz zwischen der Wellenzahl des Maximums und der Wellenzahl, für die die Berechnung von  $\epsilon$  gewünscht wird. Wie Abbild. 6 im Falle des Biantrons zeigt, stimmen die so berechneten Kurven auf der langwelligen Seite mit den experimentellen Kurven sehr gut überein. Auf der kurzwelligen Seite liegen die berechneten  $\epsilon$ -Werte aus den oben genannten Gründen z.Tl. unter den Werten der experimentellen

Kurven. In dieser Berechnung steckt die Annahme, daß sich die Übergänge zu den einzelnen Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes entsprechend der Gauss'schen Fehlerkurve symmetrisch um den wahrscheinlichsten Übergang (Absorptionsmaximum) verteilen. Diese Voraussetzung scheint erfüllt zu

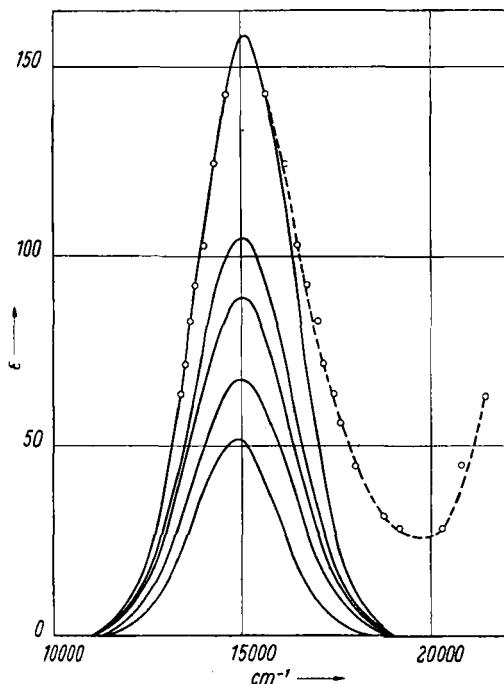


Abbildung 6. Die temperaturabhängige Bande des Bianthrans nach der Gauss'schen Fehlerfunktion berechnet.

sein, da wir nach Abzug des überlappenden Anteils der UV-Bande symmetrische Glockenkurven erhielten. Die Flächenintegrale der einzelnen thermochromen Banden wurden durch Auszählung ermittelt. Bei der Auftragung von  $\lg f(\epsilon_{\text{dv}})$  gegen  $1/T$  erhielten wir wiederum bei beiden Verbindungen gerade Linien (Abbildung 5), aus deren Neigungen sich die gleichen Wärmetonungen ermittelten ließen wie vorher.

Hierdurch dürfte der eindeutige Nachweis erbracht sein für das Vorhandensein eines thermodynamisch bedingten Gleichgewichts zwischen zwei verschiedenen Molekülzuständen, die reversibel ineinander übergehen. Es handelt sich demnach hier um den ersten experimentell sicher nachgewiesenen Fall einer Valenztautomerie. Die weitere Frage, um was für Zustände es sich handelt, kann auch mit unseren Ergebnissen noch nicht eindeutig beantwortet werden. Da die Auswahl an Lösungsmitteln bei diesen Verbindungen sehr beschränkt ist, konnten wir auch keinen Solvatochromieeinfluß auf die Lage der Absorp-

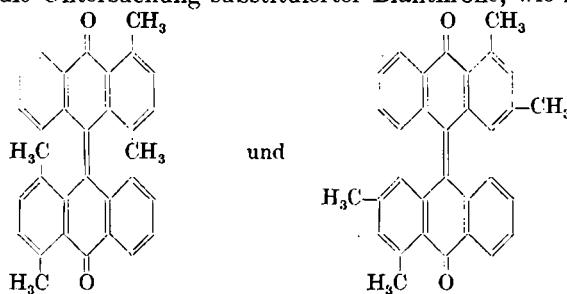
tionsbanden beobachteten, woraus sich z. B. Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer Betainstruktur bei höheren Temperaturen ergeben könnten. Zur Klärung dieser Frage sind DK-Messungen geplant.

Wahrscheinlicher ist es, daß es sich bei der Molekülform B um einen thermisch angeregten Triplettzustand handelt, der wegen des Übergangsverbotes zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität durch Lichtabsorption nicht erreicht werden kann. Dann wären die thermochromen Banden als die längstwelligsten Absorptionsbanden dieses Triplettzustandes zu betrachten. Dieser Deutung widerspricht scheinbar die sehr träge Reaktion der untersuchten Äthylen-Derivate mit Sauerstoff. Man muß jedoch bedenken, daß nach den mitgeteilten Messungen der Bruchteil der B-Moleküle auch bei höheren Temperaturen verhältnismäßig klein und die Umwandlungswärme recht beträchtlich ist. Leitet man Luft durch eine fast bis zum

Sieden erhitzte Lösung von Bianthrone (IV) in Phthalsäuredibutylester, so beobachtet man innerhalb kurzer Zeit ein Verschwinden der tiefgrünen Farbe. Als Reaktionsprodukt läßt sich in diesem Fall nur Anthrachinon isolieren,

während bei der Belichtung von Bianthrone in siedendem Eisessig in Gegenwart von Luftsauerstoff nur Mesonaphthobianthrone gebildet wird<sup>9)</sup>.

Eine eindeutige Entscheidung ließe sich mit Hilfe magnetischer Messungen treffen, die ebenfalls in Angriff genommen sind. Wenn auch die Umwandlungsgrade  $\alpha$  bei den in Frage kommenden Temperaturen klein sind, so müßte sich doch jedenfalls in den Schmelzen ein u.U. vorhandener Paramagnetismus nachweisen lassen. Möglicherweise ließe sich mittels magnetischer Messungen auch entscheiden, ob bei der thermischen Anregung ein „Biradikalett“ im Sinne von E. Müller<sup>10)</sup> mit ebener Anordnung der beiden Molekühlhälfte, oder ein echtes Biradikal mit senkrecht aufeinander stehenden Molekühlhälfte entsteht, das aus sterischen Gründen wahrscheinlicher ist. Im erstgenannten Fall müßte das magnetische Gesamtspinmoment 2.83 Bohrsche Magnetone, im letztgenannten 2.45 Bohrsche Magnetone betragen<sup>10)</sup>. Zu dieser Entscheidung könnte auch die Untersuchung substituierter Bianthrone, wie z.B.



beitragen, die ebenfalls geplant ist.

Schließlich ist noch die Frage zu diskutieren, weshalb die übrigen untersuchten Stoffe, das Diflavyn und insbesondere das Dimethyl-diacriden und

<sup>9)</sup> H. Brockmann u. H. Mühlmann, B. 82, 348 [1949].

<sup>10)</sup> Vergl. z. B. E. Müller, Fortschritte der Chemischen Forschung 1, 325 [1949].

das Bis-thioxanthylen trotz der Ähnlichkeit ihrer Konstitution mit dem Bisanthron und Dixanthylen keine Thermochromie zeigen. Diflavylen wird in der Literatur als thermochrom beschrieben. Die verdünnte, in der Kälte hergestellte Lösung in Dekalin ist gelb. Löst man in der Wärme zu höherer Konzentration, so wird die Lösung rot, behält aber die Farbe bei nachträglicher Abkühlung bei. Der „Farbumschlag“ Gelb-Rot ist also lediglich durch den Konzentrationsunterschied bedingt, wie auch die Absorptionskurve bestätigt (Abbild. 4). Trotzdem erweist sich das Diflavylen als piezochrom.

Dieser Widerspruch scheint darauf hinzuweisen, daß bei den drei genannten Stoffen zwar prinzipiell eine Thermochromie möglich ist, daß aber – unter Benutzung der oben vorgeschlagenen Deutung – der Triplettzustand dieser Moleküle so hoch über dem normalen Singulettzustand liegt, daß der Bruchteil der Moleküle im Triplettzustand im zugänglichen Temperaturbereich außerordentlich klein ist. Bei der geringen Löslichkeit dieser Stoffe und den begrenzten Schichtdicken kann sich deshalb die thermochrome Bande der Beobachtung leicht entziehen. Tatsächlich ist ja die Umwandlungswärme und damit auch der Umwandlungsgrad stark konstitutionsabhängig, wie der Vergleich von Bisanthron und Dixanthylen zeigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Überlassung des Zeiss-Spektrographen zu größtem Dank verpflichtet.

## 89. Karl Freudenberg und Werner Heimberger: Die biochemische Synthese ligninartiger Stoffe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg.]

(Eingegangen am 12. Mai 1950.)

Wenn das Glucosid Coniferin mit Emulsin gespalten und der freigelegte Coniferylalkohol mit Phenoldehydrogenasen dehydriert wird, entsteht ein Dehydrierungspolymerisat, das mit dem Fichtenlignin identisch oder ihm äußerst ähnlich ist. Z.B. ist das Ultraviolettspektrum der künstlichen und echten Ligninsulfonsäure nicht zu unterscheiden. Die Ultrarotspektren entsprechender Präparate stimmen gleichfalls überein. Das durch Säure erzeugte Polymerisat des Coniferylalkohols weicht vom Dehydrierungspolymerisat und dem Lignin ab.

R. O. Herzog und A. Hillmer<sup>1)</sup> haben vermutet, daß bei der Verknüpfung der Ligninbausteine der Luftsauerstoff eine wesentliche Rolle spielt. Die Frage, welche Coniferylreste die Bausteine sind, haben sie offen gelassen. Später hat H. Erdtman im Anschluß an seine für die Ligninchemie bedeutsamen Versuche über Dehydro-diisoeugenol die Kondensation von Phenolen durch fermentative Dehydrierung behandelt<sup>2)</sup> und die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß das Fichtenlignin durch oxydative Polymerisation eines in der Seitenkette oxydierten Propylguajakols entsteht<sup>3)</sup>. Nachdem erkannt war,

<sup>1)</sup> B. 62, 1600 [1920]. <sup>2)</sup> Biochem. Ztschr. 258, 172 [1933]. <sup>3)</sup> A. 503, 283 [1933].