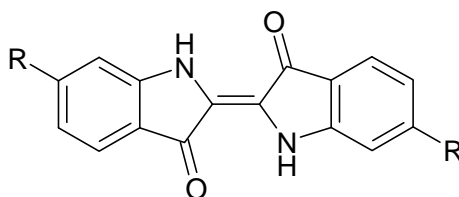


A Einleitung und Aufgabenstellung

Farbstoffe haben die Menschheit schon seit jeher fasziniert und schon in vorgeschichtlicher Zeit zur Verschönerung der natürlichen Umgebung des Menschen beigetragen. Während früher das Tragen farbiger Kleidung ausnahmslos nur wohlhabenden Menschen vorbehalten war, wie dies am Beispiel des antiken Purpurs (**1B**)^[1] deutlich hervortritt, so hat die chemische Industrie im Laufe der Zeit eine fast unüberschaubar große Anzahl von Farbstoffen entwickelt. Als Folge davon sind heute praktisch so gut wie alle Anforderungen an Farbe, Farbintensität und Echtheitsmerkmalen erfüllt.



1A : R = H, Indigo, $\lambda_{\max} = 605 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.22$) in CCl_4 ^[2]
1B : R = Br, 6,6'-Dibromindigo, $\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.24$) in CCl_4 ^[2]

Während früher Farbstoffe in erster Linie zur Nachfragesättigung der Textilindustrie entwickelt wurden, haben sich seit einigen Jahren durch die Entwicklung neuer Technologien, wie z. B. der Compact-Disk-Technologie, neue Anwendungsgebiete für Farbstoffe aufgetan. So hat die kommerzielle Verfügbarkeit von Halbleiterlasern mit einer Emissionswellenlänge von 750 - 800 nm zur Entwicklung einer Vielzahl neuer Farbstoffe geführt, die im nahen Infrarot absorbieren^[3]. Auch die Verwendung von Farbstoffen als optische Datenspeicher in einer zukünftigen Computergeneration als auch im medizinischen Sektor als Photochemotherapeutika hat das Interesse an neuen Farbstoffen mit ungewöhnlichen Eigenschaften geweckt^[4].

Die Anhebung eines Elektrons durch elektromagnetische Strahlung aus dem höchsten mit Elektronen besetzten Molekülorbital (engl.: **highest occupied molecule orbital**, HOMO) eines Moleküls erfolgt im Normalfall in das niedrigste, unbesetzte Molekülorbital (engl.: **lowest unoccupied molecule orbital**, LUMO). Ein solcher Übergang erfordert eine umso geringere Anregungsenergie, je kleiner die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und LUMO ist. Dies bedeutet, daß mit abnehmendem HOMO-LUMO-Abstand auch Lichtquanten geringerer Energie, also Licht längerer Wellenlänge mit dem Molekül in Wechselwirkung treten kann, um einen solchen Elektronenübergang auszulösen. Solche Überlegungen stützen sich auf quantenmechanische Modelle, wie z. B. der Hückel'schen Orbitaltheorie (HMO-Modell), oder besser auf die Pariser-Parr-Pople-Methode (PPP). Gerade die PPP-SCF-CI-Methode hat sich bei der Beschreibung von Polymethinsystemen hervorragend bewährt und erlaubt zuverlässige Aussagen über die zu erwartenden Absorptionsbanden und -intensitäten, die mit den experimentellen Werten recht gut übereinstimmen. Wie sich aber zeigt, ist diese Methode nicht universell anwendbar, sie versagt bei Systemen komplizierteren Baus, wie z. B. einer

Abweichung in der Planarität des Chromophors oder an Systemen, die freie Radikale enthalten.

Seit einigen Jahren haben Farbstoffe mit sterisch gehinderten Doppelbindungssystemen ein zunehmendes theoretisches und experimentelles Interesse hervorgerufen, da besondere physikalische und chemische Eigenschaften zu erwarten sind ^[5, 6]. Obwohl zahlreiche Verbindungen mit sterisch gehinderten Doppelbindungssystemen bekannt sind, so ist doch recht wenig über ihre Molekülgeometrie und spektrale Absorption bekannt ^[7].

Der sterischen Hinderung an einer Doppelbindung wird durch eine Pyramidalisierung der Doppelbindungskohlenstoffatome oder durch eine Torsion der betreffenden π -Bindung entgegenwirkt. Durch diese Änderungen der Molekülgeometrien wird der Energieinhalt der Moleküle erhöht.

Bei der Pyramidalisierung der eine Doppelbindung begrenzenden Kohlenstoffatome wird der sp^2 -Hybridisierungszustand dieser Atome mit zunehmender Pyramidalisierung zugunsten eines sp^3 -Hybridisierungszustandes verändert, das p_z -Molekülorbital mischt also zunehmend mit dem s-Orbital. Die Pyramidalisierung, die *syn*- oder *anti*-ständig erfolgen kann, bewirkt das Aufspannen eines neuen Winkels, des sog. Pyramidalisierungswinkels Θ , der nach Borden ^[6] als der Winkel zwischen der gedachten Verlängerung der Doppelbindung und dem abgelenkten Molekülteil definiert ist. Demnach kann der Pyramidalisierungswinkel Θ durch

$$\cos \Theta = \frac{-\cos(\angle RCR)}{\cos(\frac{1}{2}\angle RCR)}$$

beschrieben werden.

Der Pyramidalisierungswinkel Θ beträgt in einem idealen sp^2 -Hybrid 0° und nimmt in einem sp^3 -Hybrid den Maximalwert von 54.7° an ^[8].

Zur graphischen Verdeutlichung der Pyramidalisierung eignet sich die seitliche Betrachtung der zentralen Doppelbindung (Abbildung 1):

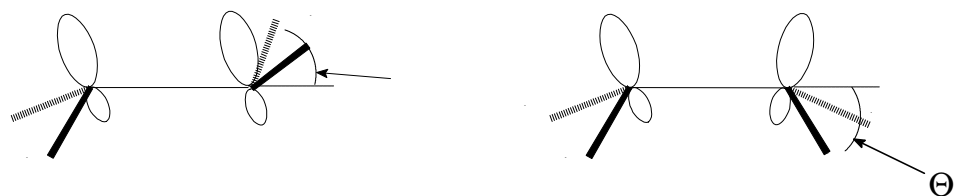


Abbildung 1 (a) *anti*-Pyramidalisierung

(b) *syn*-Pyramidalisierung

Neben dem Pyramidalisierungswinkel Θ wird bei *syn*-Pyramidalisierungen noch der Diederwinkel Θ_{dih} (Knickwinkel) angegeben, der dem Betrag nach kleiner als der Pyramidalisierungswinkel Θ ist ^[9].

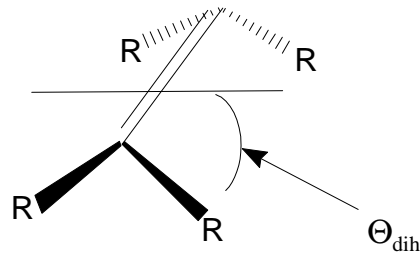
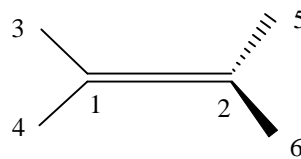


Abbildung 2 Definition des Diederwinkels Θ_{dih}

Neben einer Pyramidalisierung kann auch eine Torsion einer Doppelbindung erfolgen, um einer sterischen Hinderung auszuweichen. Der Torsionswinkel ω ist nach Ermer^[10] als das arithmetische Mittel der von den *cis*-ständigen Substituenten ausgebildeten Torsionswinkeln ω_1 und ω_2 definiert:



$$\omega = \frac{1}{2} \times (\omega_1 + \omega_2), \quad \omega_1 = \angle_{(3125)}, \quad \omega_2 = \angle_{(4126)}$$

Die Torsion ist gegenüber einer Pyramidalisierung energetisch ungünstiger, wie dies nach Berechnungen der Bildungsenthalpien nach dem MNDO-Verfahren an dem einfachsten Vertreter dieser Molekülklasse – dem Ethylen – durchgeführt wurde^[11].

Bei einer Torsion ändert sich nicht der Hybridisierungszustand der Doppelbindungskohlenstoffatome, sondern es nimmt nur die Überlappung der p_z -Orbitale – das Resonanzintegral – ab und geht im Falle der Orthogonalität (p_z -Orbitale stehen senkrecht zueinander) gegen Null. Mit abnehmender Überlappung der p_z -Orbitale ist auch eine Verlängerung der zentralen Doppelbindung verbunden. Durch die abnehmende π -Elektronen-wechselwirkung wird die Übergangswahrscheinlichkeit für einen HOMO-LUMO-Übergang immer geringer. Es sollte somit ein hypochromer Effekt auf die längstwelligsten Absorptionsbande zu beobachten sein^[12].

Gleichzeitig wird durch die Torsion das HOMO energetisch angehoben (Abnahme der bindenden Wechselwirkung) und das LUMO energetisch abgesenkt (Abnahme der antibindenden Wechselwirkung):

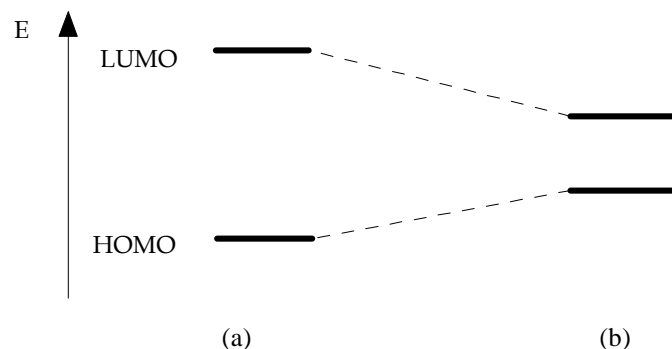
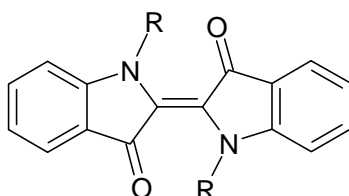


Abbildung 3 (a) normaler HOMO-LUMO-Abstand, bei einer Verdrehung

(b) verringerter HOMO-LUMO-Abstand

Als Folge der Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes bei einer Torsion sollte man zusätzlich eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande beobachten ^[5a, 13], wie dies 1942 erstmals von Brunings und Corwin beobachtet ^[14] und 1956 von Heilbronner und Gerdil theoretisch gedeutet wurde ^[15].

Beispiele für die bathochrome Verschiebung findet man in der Reihe der Indigo-Farbstoffe (**1**) ^[16]:



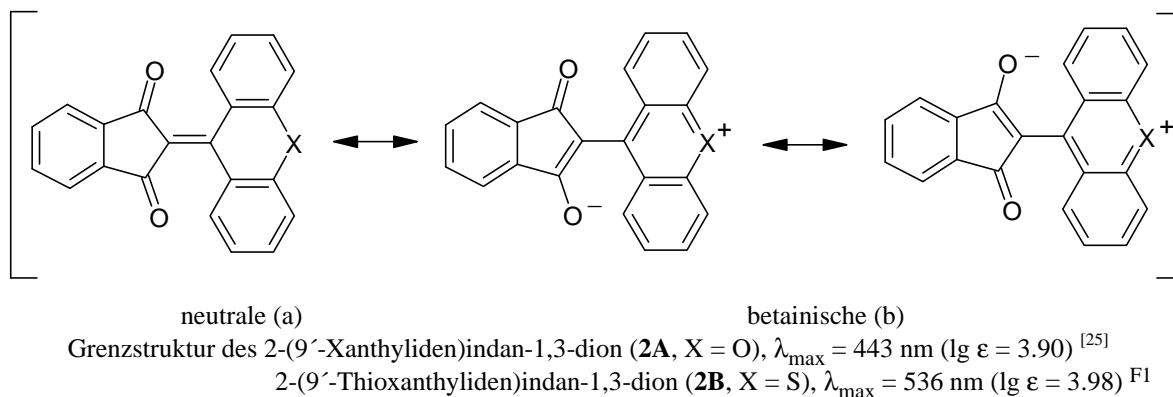
1A : R = H,	$\lambda_{\max} = 604 \text{ nm}$ in CHCl_3 ^[16]
1C : R = CH_3 ,	$\lambda_{\max} = 647 \text{ nm}$ in CHCl_3 ^[16]
1D : R = C_2H_5 ,	$\lambda_{\max} = 683 \text{ nm}$ in CHCl_3 ^[16]
1E : R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,	$\lambda_{\max} = 708 \text{ nm}$ in Hexan ^[16]

Diese Überlegungen gelten nur für den Fall einer gleichartigen Substitution an der betreffenden Doppelbindung, denn mit einer Torsion ist die π -Bindungstrennung an der betreffenden Doppelbindung verbunden. Theoretisch sollte man bei Orthogonalität der p_z -Orbitale einen diradikaloiden Zustand im Singulettgrundzustand erhalten ^[17, 18], doch muß berücksichtigt werden, daß mit einer elektronischen Anregung eine Ladungsverschiebung und -trennung verbunden sein kann. Das sterisch gehinderte Olefin sollte nach elektronischer Anregung also eine leichtere Drehbarkeit um die Doppelbindungsachse erfahren können. Wenn das angeregte Molekül den Bereich einer Torsion um $\omega = 90^\circ$ durchläuft, kann plötzlich Ladung (sudden polarisation) von dem einen Molekülteil in den anderen ^[19, 20] fließen. Vorausgesetzt für einen solchen kurzlebigen Zustand (TICT-Zustand; **T**wisted **I**ntermolecular **C**harge **T**ransfer) wird also eine maximale Ladungstrennung an der Doppelbindung und eine minimale Überlappung der betreffenden p_z -Orbitale, wie dies bei Orthogonalität der p_z -Orbitale gewährleistet ist ^[21].

Eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande bei reinen pyramidalisierten Alkenen konnte auch von Borden beobachtet werden ^[22].

Bei Ethylenen mit unsymmetrisch substituierter Doppelbindung, wie dies bei Vertretern der push-pull-Ethylene verwirklicht ist, erfährt das π -Bindungselektronenpaar der Doppelbindung eine mehr oder weniger starke Verschiebung in den Molekülteil mit dem Elektronenakzeptor. Diese Ladungsverschiebung äußert sich in den Dipolmomenten dieser Verbindungen. Der Doppelbindungscharakter der zentralen Doppelbindung ist bei unsymmetrisch substituierten Doppelbindungen zum Teil erheblich reduziert; dies kann man durch eine hohe Beteiligung der dipolaren Grenzstrukturen am Grundzustand der Verbindung zum Ausdruck bringen.

An Verbindung **2** sei anhand mesomerer Grenzstrukturen der betainische Charakter einer unsymmetrisch substituierten, tordierten Doppelbindung erläutert. Der Anteil einer betainischen Grenzstruktur (b) am Grundzustand ist sehr hoch ^[23, 24]:



Bei Verbindungen wie **2**, die zum Merocyanin-Typ gehören, ist die längstwellige Absorptionsbande auf einen Charge Transfer (CT) zurückzuführen. Der hohe betainische Anteil am Grundzustand hat vor allem eine starke Herabsetzung der Rotationsbarrieren und damit eine Stabilisierung der verdrillten Konformation zur Folge ^[26]. Damit verbunden ist eine Verlängerung der zentralen Doppelbindung. Man muß bei solchen push-pull-Ethylenen also eher von einer Einfachbindung mit Doppelbindungscharakter als von einer Doppelbindung mit Einfachbindungscharakter sprechen. Erwähnenswert ist bei der Diskussion von Verbindungen mit tordierten Doppelbindungen, daß durch die Torsion eine Aktivierung der zentralen Doppelbindung stattfindet und solche Verbindungen deshalb ein von normalen Doppelbindungen abweichendes chemisches Verhalten zeigen ^[24].

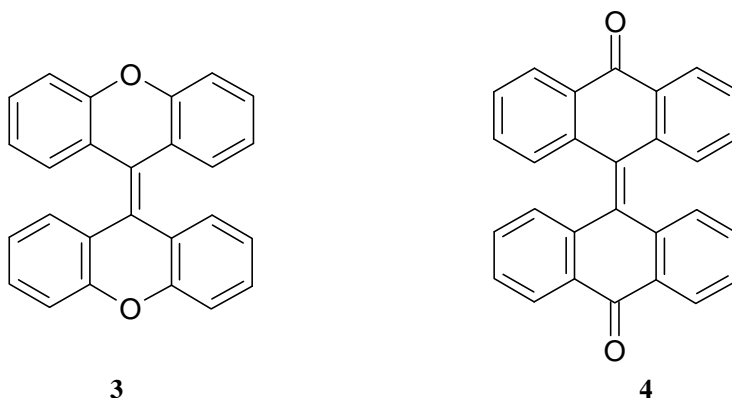
Schönberg *et al.* haben bei **2A** eine Torsion mit $\omega = 47.2^\circ$ um die zentrale Doppelbindung gefunden ^[24], während nach neuesten Untersuchungen ^[25] in **2A** ein Torsionswinkel $\omega = 41.5^\circ$ vorliegt ^{F2}. Den gleichen Autoren ^[25] zufolge existiert **2B** sowohl in einer tordierten ($\omega = 42.5^\circ$) als auch pyramidalisierten Form ($\Theta_{\text{dih}} = 53.5^\circ$). Von **2B** konnte auch eine tordiert-pyramidalisierte Form röntgenographisch nachgewiesen werden ($\omega = 44.1^\circ$, $\Theta_{\text{dih}} = 11.1^\circ$). Zudem zeigt **2B** im festen Zustand Thermochromie, was auf die Umwandlung der Isomeren zurückzuführen ist und durch Differenzthermoanalyse (DSC, differential scanning calorimetry) bestätigt werden konnte. MNDO-Rechnungen zufolge ^[25] besitzt die tordierte und die tordiert-pyramidalisierte Form in **2B** eine höhere Energie als die rein pyramidalisierte Form und zeigt damit gleiche Ergebnisse, wie sie in der Literatur ^[11] für Ethylen berechnet wurden.

Ob ein Molekül in einer tordierten oder einer gefalteten Struktur vorliegt, muß im Einzelfall durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Gelegentlich findet man

^{F1} Die angegebene längstwellige Absorptionsbande von **2B** beruht auf eigenen Messungen. Literaturangaben ^[25] bezüglich des Elektronenspektrums von **2B** sind nicht korrekt, sondern entsprechen dem Elektronenspektrum von **2A**.

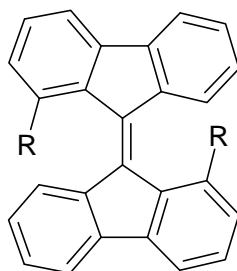
^{F2} Möglicherweise handelt es sich bei der Angabe des Torsionswinkels ω in der Originalliteratur ^[24] um einen Druckfehler, da in Literatur ^[25] auf die unterschiedlichen Torsionswinkeln nicht hingewiesen wird.

auch Verbindungen, die sowohl in einer tordierten als auch pyramidalisierten Form vorliegen. Zwei derartige Vertreter sind 9,9'-Bixanthylen (3) und 10,10'-Bianthrylen (4):



Man hat beobachtet, daß **3** und **4** thermochromes Verhalten zeigen, sich die Farbe der Verbindung mit der Temperatur ändert [27, 28, 29]. Es existieren also mindestens zwei Modifikationen dieser Verbindungen, zwischen denen ein temperaturabhängiges Gleichgewicht besteht. Die längstwellige Absorptionsbande der pyramidalisierten Form von **4** liegt bei 373 nm, während die tordierte Form ein λ_{\max} von 645 nm aufweist [30]. Die Thermochromie von **4** wurde eingehend von Muszkat *et al.* [31] untersucht und durch temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Messungen zufriedenstellend bestätigt. Röntgenstrukturanalysen der beiden morphologen Kristallformen von **3** [29] und der von **4** [28] zeigten, daß beide Moleküle bei Raumtemperatur in einer gefalteten Molekülstruktur vorliegen. **4** liegt in der A-Form in gefalteter Konformation vor, die bei Raumtemperatur die thermodynamisch stabilste Modifikation darstellt. Die B-Form, das tordierte Konformer von **4**, ist eine bei Raumtemperatur thermodynamisch labile Modifikation und ist erst bei höheren Temperaturen vorherrschend. Das B-Isomere von **4** ist nur um ca. 5 kcal/mol energiereicher als das A-Isomere und ist somit für das thermochrome Verhalten von **4** verantwortlich. Die Stabilität der einzelnen Konformer A oder B ist vom Torsionswinkel ω abhängig. Bei ω -Werten von mehr als 40° ist das B-Isomere stabiler, das wiederum ein lokales Minimum bei $\omega = 57^\circ$ besitzt. Der Pyramidalisierungswinkel Θ im A-Konformer von **4** beträgt 16° [6b], die Bindungslänge der zentralen Doppelbindung beträgt 131 pm, während der \angle (RCR)-Winkel 113° beträgt und somit erwartungsgemäß gegenüber dem Idealwinkel von 120° um 7° verringert vorliegt [28]. Damit konnte rund 60 Jahre nach der ersten Beobachtung der Thermochromie [32] eine einleuchtende Erklärung für dieses Phänomen gefunden werden. Auch die Photochromie in Lösung und Druckabhängigkeit der Farbe in einer Matrix aus Plexiglas von **4** wurde untersucht [33].

In Verbindungen wie **5A** [5b, 34, 35, 36, 37, 38] und **5B** [5b, 36, 37, 38], die ebenfalls Vertreter mit symmetrisch substituierter Doppelbindung darstellen, findet man bei Raumtemperatur nur eine tordierte Form, **5C** dagegen existiert in einer tordiert-pyramidalisierten Form [39].



5A : R = H, 9,9'-Bifluorenylidene, $\omega = 32.3^\circ$ (d (C=C) 136.7 pm)

5B : R = CO₂CH(CH₃)₂, $\omega = 38^\circ$ (d (C=C) 139.5 pm)

5C : R = CN, $\omega = 35^\circ$, $\Theta = 7.4^\circ$, $\Theta_{\text{dih}} = 11.2^\circ$ (d (C=C) 137.7 pm) ^[39]

Verbindung **5A** und **B** liegen in tordierten Molekülstruktur als einzige bei Raumtemperatur stabile Konformere vor. Abbildung 4 erläutert die Stellung der Molekülhälften in Newman-Projektion entlang der zentralen Doppelbindung ^[37, 40]:

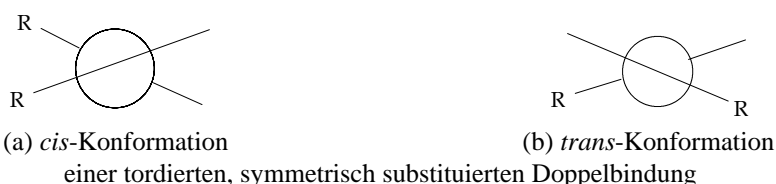


Abbildung 4

einer tordierten, symmetrisch substituierten Doppelbindung

Es kann eine (a) *cis*- und (b) *trans*-Stellung bei gleichseitig substituierten Verbindungen dieses Typs auftreten, aufgrund geringerer sterischer Hinderung findet man nur das *trans*-Konformere.

Beachtlich gering ist die Energiebarriere zwischen dem *cis*- und *trans*-Isomeren. Sie beträgt für **5B** z. B. nur etwa 20-21 kcal/mol. Die energetischen Betrachtungen beruhen auf temperaturabhängigen dynamischen ¹H-NMR-Untersuchungen (DNMR) an **5**. Der Mechanismus der *cis*-/*trans*-Isomerisierung wurde von D. Ollis et al. ^[40] eingehend diskutiert. Die Isomerisierung kann nicht nur über einen diradikaloiden Übergangszustand unter Erhaltung der Planarität der beiden Molekülhälften erfolgen, sondern auch unter Faltung der beiden Molekülhälften unter Erhaltung der zentralen CC-Doppelbindung. Demnach könnte auch bei einer gefalteten Konformation von **5** eine *cis*-/*trans*-Isomerie auftreten, wie dies in Abbildung 5 erläutert ist:

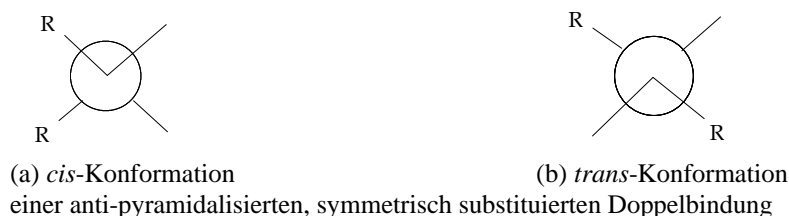


Abbildung 5

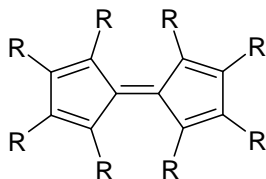
einer anti-pyramidalisierten, symmetrisch substituierten Doppelbindung

Die gefaltete Struktur von **5** bedingt eine Pyramidalisierung der Doppelbindungskohlenstoffatome. Für die *cis*-/*trans*-Isomerisierung von **5** wurde deshalb ein dynamischer Prozeß vorgeschlagen, in dem jeweils die *cis*-Konformere der tordierten und gefalteten Strukturen bzw. der entsprechenden *trans*-Konformere miteinander in einem Gleichgewicht stehen (jeweils Abbildung 4a und 5a, bzw. 4b und 5b).

Bei **5C** konnte Beck durch Röntgenstrukturanalyse beweisen, daß eine Mischform zwischen rein pyramidalisierter und rein tordierter Form im Kristall vorliegt ^[39].

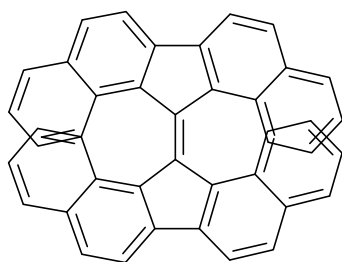
In der Literatur sind noch weitere Strukturen von Verbindungen mit symmetrisch substituierten Doppelbindungen bekannt.

Während Pentafulvalen (**6A**, R = H) nur in verdünnten Lösungen bekannt ist ^[41] und man eine planare Geometrie annimmt ^[42], sind das Octachlor- (**6C**, R = Cl) ^[43] und Octabromderivat (**6D**, R = Br) ^[44] schon durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert worden ^[45, 46]:

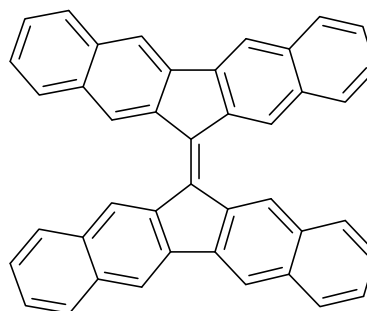


- 6A** : R = H, $\lambda_{\max} = 416 \text{ nm}$ ^[41a, 12, 46]; $\omega = 0^\circ$; $d(\text{C}=\text{C}) = 134 \text{ pm}$ *;
6B : R = F, $\lambda_{\max} = 578 \text{ nm}$ ^[47, 12, 46]; $\omega = ?^\circ$;
6C : R = Cl, $\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$ ^[44a, 44c, 12, 46, 48]; $\omega = 36.7^\circ$; $d(\text{C}=\text{C}) = 136.5 \text{ pm}$ ^[45];
6D : R = Br, $\lambda_{\max} = 637 \text{ nm}$ ^[44a, 44c, 46]; $\omega = 37.1^\circ$; $d(\text{C}=\text{C}) = 138.2 \text{ pm}$ ^[46];
 * geschätzter Wert ^[45]

Auch verschiedene benzoannelierte Derivate des Fluorens sind bekannt, doch ist bis jetzt nur von **7** eine Röntgenstrukturanalyse geglückt ^[39].

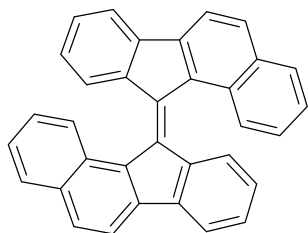


7
 $\lambda_{\max} = 623 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.06$) ^[39, 49]

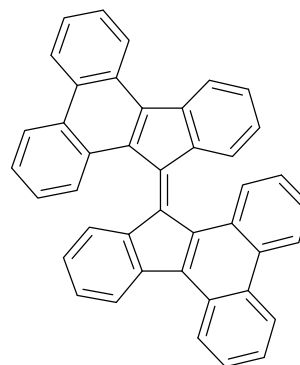


8
 $\lambda_{\max} = 564 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.33$) ^[50]

Verbindung **7**, 13,13'-Bis(dibenzo-[a,i]fluorenylidene), ist erstmals von Magidson beschrieben worden ^[51]. Es weist eine Torsion um die zentrale Doppelbindung von 52.5° auf. Die zentrale Doppelbindung ist auf 140.8 pm aufgeweitet ^[39].



9



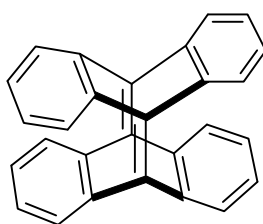
10

Verbindung **9** und **10** sind durch die Arbeiten von Bergman *et al.* [52] bekannt geworden. Von Bergmann wurden auch die 1-Methyl, 1-Fluor und 1-Chlor Derivate von **5** synthetisiert [53].

Auch das perchlorierte Derivat von **5A** [54] ist bekannt, doch steht die Veröffentlichung einer exakten Kristallstrukturanalyse noch aus [55].

Von einem 2,2'-disubstituierten Fluorenylidin ist erst vor Kurzem eine Röntgenstrukturanalyse veröffentlicht worden [56].

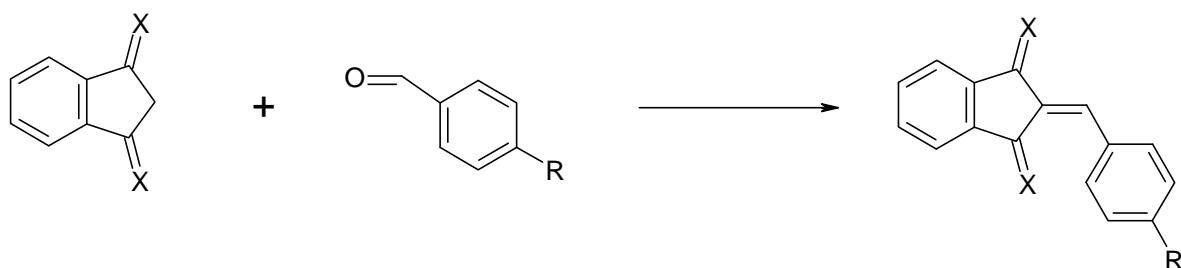
Verbindung **11**, 9,9',10,10'-Tetrahydrodianthracen [57], ist durch die zwei vorhandenen Doppelbindungen daran gehindert, eine Torsion vornehmen zu können; deshalb liegt es in einer pyramidalisierten Struktur vor.



11

Bei **11** fand sich ein Pyramidalisierungswinkel Θ von 35.9° und eine Doppelbindungslänge von 135 pm. Erste Literaturangaben zu **11** [57, 5b, 6b] sind nach neuesten Untersuchungen nicht korrekt [8].

Von sog. push-pull-Ethylenen, die eine unsymmetrisch substituierte Doppelbindung nach dem Muster $\text{Ac}_2\text{C}=\text{CDO}_2$ aufweisen, sind in der Literatur viele Beispiele bekannt. So ist z. B. **2** ein typischer Vertreter solcher Verbindungen. Ein Derivat von 1,3-Indandion (**12**) ist das von Gudriniece und Pastors synthetisierte 1,3-Bis(dicyanmethylen)indan (**13**) [58, 59]. Gudriniece [60] und auch Griffith [61] stellten durch Kondensation von **13** mit donor-substituierten Benzaldehyden neue Verbindungen her, die gegenüber den analogen Derivaten von **12** eine starke bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbanden aufweisen.



12 : X = O

13 : X = C(CN)₂

R = N(CH₃)₂ ; X = O : $\lambda_{\text{max}} = 482 \text{ nm}$ (lg $\epsilon = 4.86$) in CHCl₃ [62], F3

R = N(CH₃)₂ ; X = C(CN)₂ : $\lambda_{\text{max}} = 609 \text{ nm}$ (lg $\epsilon = 4.52$) in CH₂Cl₂ [61]

F3 Literaturangaben [62]: $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$ (lg $\epsilon = 4.87$) in Aceton.

Die bathochrome Verschiebung lässt sich auf drei Ursachen zurückführen:

- Der Ersatz der Carbonylfunktionen in **12** durch Dicyanmethylengruppen führt zu einem bathochromen Effekt, da die Dicyanmethylengruppierungen einen stärkeren Akzeptor als die Carbonylfunktionen darstellen. Dies kann man durch Vergleich der Elektronenspektren der Anionen von **12** und **13** belegen:



$$\lambda_{\max} = 421 \text{ nm (lg } \epsilon = 3.33) \text{ }^{[63], \text{ F4}} \quad \lambda_{\max} = 633 \text{ nm (lg } \epsilon = 4.31) \text{ }^{[39, 64], \text{ F5}}$$

- Durch die Vergrößerung des chromophoren Systems bei Ersatz der Carbonylfunktionen in **12** durch die Dicyanmethylengruppierungen kann eine bathochrome Verschiebung erwartet werden.
- Durch die stärkere sterische Beanspruchung der Dicyanmethylengruppierungen wird ein Substituent in Position 2 sicherlich stärker verdrillt sein als bei den entsprechenden Derivaten von **12**. Wie bereits erwähnt, bewirkt die Torsion einer Doppelbindung eine zusätzliche bathochrome Verschiebung.

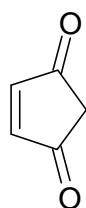
Von Beck ^[39] wurde eine Vielzahl 2-substituierter Derivate von **13** synthetisiert und spektroskopisch untersucht.

Als Grundlage der schon vorhandenen Derivate von **13** ist es von Interesse, analoge Verbindungen von **12** zu Vergleichszwecken zu synthetisieren.

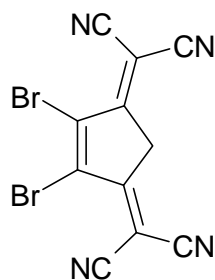
Gleichzeitig sind von Cyclopent-4-en-1,3-dion (**14**) – dem ungesättigten, aber nicht benzoannelierten Derivat von **12** – bis jetzt nur wenige Kondensationsprodukte bekannt. Ferner ist ein Dibromderivat von **14** bekannt ^[65], bei dem die beiden Carbonylfunktionen durch Dicyanmethylengruppierungen ersetzt sind. Der Grundkörper **15** ist ebenso unbekannt, wie der Grundkörper von **14**, bei dem die Carbonylfunktionen durch Dicyanmethylengruppierungen ausgetauscht sind. Bekannt ist nur ein 2-substituiertes Derivat von **15**, das ein langeswelliges Absorptionsmaximum bei 625 nm aufweist ^[66] und dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist ^[67].

F4 Eigene Messungen von **12** in 1N-Natronlauge stimmen mit den Literaturangaben ^[63] gut überein.

F5 Literaturangaben ^[64]: $\lambda_{\max} = 630 \text{ nm}$.



14



15

Da nur wenige Derivate von **14** bekannt sind, die man zu Vergleichen mit **12** und **13** heranziehen kann, war es **Aufgabe dieser Diplomarbeit**,

- neue donor-akzeptor substituierte Alkene zu synthetisieren, die man als Derivate von **14** auffassen kann, um diese sowohl in der Struktur als auch mit den elektronischen Daten von schon bekannten Derivaten von **12** und **13** vergleichen zu können, da letztere tief farbige Verbindungen darstellen;
- zu versuchen, bei **14** die Dicyanomethylengruppierungen einzuführen, um den noch unbekannt Grundkörper auf seine elektronischen Eigenschaften zu untersuchen und mit den Daten von **12** und **13** zu vergleichen, da man neue Verbindungen erwarten kann, die bis im nahen Infrarot absorbieren;
- neue Verbindungen von cyclischen 1,3-Diketonen zu synthetisieren, die durch sterisch anspruchsvolle Substituenten verdrillt sein sollten.