

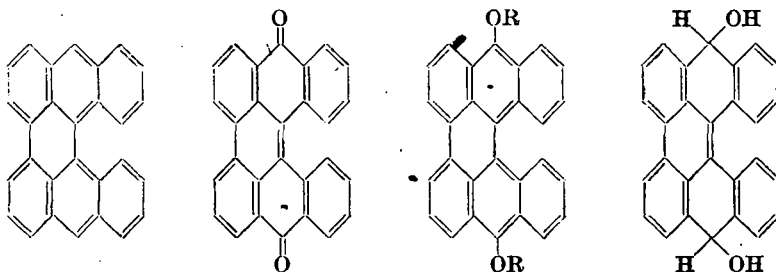
79. Hans Brockmann und Rudolf Mühlmann: Über photooxydable Derivate des Helianthrens.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 20. Mai 1948.)

Es wird die Darstellung von krystallisierten Helianthren-Derivaten beschrieben, die durch Belichtung in Photooxyde übergehen.

Der Stammkohlenwasserstoff des Helianthrons (II), das 1,2,11,12-Dibenz-perylen oder *meso*-Benz-dianthren (I), im folgenden als Helianthren bezeichnet, galt lange Zeit als sehr unbeständige Verbindung. Es ist erst neuerdings durch Zinkstaubschmelze¹⁾ sowie durch Hochvakuum-Zinkstaubdestillation²⁾ des Helianthrons dargestellt worden. Helianthren krystallisiert in dunkelroten Nadelchen, läßt sich im Hochvakuum sublimieren und gibt in organischen Lösungsmitteln blaustichig rote Lösungen mit zwei ausgeprägten Absorptionsbanden. Auch das 2,2'-Dimethyl-helianthren wurde von uns krystallisiert erhalten³⁾.

Beide Kohlenwasserstoffe sind, wie wir fanden, dadurch ausgezeichnet, daß ihre roten Lösungen im Licht in kürzester Zeit ausbleichen. Dabei bildet sich unter Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff ein gelbes Photooxyd, aus dem beim Erwärmen unter Abspaltung von Sauerstoff das rote Ausgangsmaterial teilweise zurückgebildet wird. Damit reihen sich die beiden Helianthrene in die Gruppe der von Ch. Moureu und Ch. Dufraisse³⁾ eingehend untersuchten



I.

II.

IIIa: R = -CO·CH₃
 IIIb: R = -CO·C₆H₅
 IIIc: R = -CH₃
 IIId: R = H.

IV.

photooxydablen aromatischen Kohlenwasserstoffe ein, in der sie, soweit wir sehen, hinsichtlich ihrer Lichtempfindlichkeit mit an erster Stelle stehen. Sie werden hierin anscheinend nur noch übertroffen durch das kürzlich von

¹⁾ E. Clar (Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, Berlin 1941, S. 236) erwähnt diese Darstellung als Privatmitteilung; eine ausführlichere Veröffentlichung ist u. W. nicht erfolgt.

²⁾ H. Brockmann, F. Pohl, K. Maier u. M. N. Haschad, A. 553, 32 [1942].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 6, 422 [1939].

G. Sauvage⁴⁾ dargestellte und von Dufraisse und Sauvage⁵⁾ näher untersuchte *meso*-Diphenyl-helianthren.

Eine nähere Untersuchung der Photooxydation des Helianthrens scheiterte bisher an der außerordentlich geringen Ausbeute an Helianthren, die man sowohl bei der Zinkstaubdestillation als auch bei der Zinkstaubschmelze von Helianthron erhält. Auf der Suche nach leichter zugänglichen lichtempfindlichen Helianthren-Derivaten fanden wir, daß solche im *meso*-Diacetoxy-, *meso*-Dibenzoyloxy- und *meso*-Dimethoxy-helianthren (IIIa, b, c) vorliegen, die durch acylierende bzw. methylierende Reduktion des Helianthrons leicht zugänglich sind.

Die reduzierende Acetylierung des Helianthrons ist zuerst von J. Potschiwauscheg⁶⁾ untersucht worden, der dabei ein amorphes, braunes Produkt erhielt, dem er die Formel IIIa zuschrieb. Die reduzierende Acylierung mit *p*-Brom-benzoylchlorid in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Natriumdithionit wurde von R. Scholl⁷⁾ durchgeführt. Auch hier wurde nur ein amorphes braunes Pulver erhalten, dessen Analyse den Eintritt von zwei Brombenzoyl-Resten anzeigte. Beiden Autoren ist merkwürdigerweise die Lichtempfindlichkeit ihrer Produkte entgangen.

Eine Überprüfung der Versuche von Potschiwauscheg ergab folgendes: Kocht man reinstes Helianthron in Acetanhydrid mit Zinkstaub unter Luftabschluß, so färbt sich die Lösung durch das zunächst gebildete, auch bei Lichtabschluß sehr leicht oxydable Dihydrohelianthron (III d) blau und dann mit dessen fortschreitender Acetylierung bläulich rot; sie behält diese Farbe auch bei längerer Einwirkung des Zinkstaubs. Das aus dieser im Dunkeln nicht mehr luftempfindlichen Lösung nach Zersetzen des Acetanhydrids mit Wasser erhaltene amorphe Acetylprodukt wurde nach chromatographischer Reinigung an Aluminiumoxyd oder Gips in dunkelroten Nadeln erhalten, die sich ohne zu schmelzen von 230° ab zersetzen. Alle Reinigungsoperationen wurden ebenso wie bei den weiter unten beschriebenen Helianthren-Derivaten bei rotem Licht ausgeführt. Führt man die Reduktion ohne zu erwärmen in Pyridin bei Gegenwart von Acetanhydrid durch, so wird die zunächst rote Lösung hellgelb. Aus dem so entstandenen Reduktionsprodukt, dem wahrscheinlich die schon von Potschiwauscheg diskutierte Formel IV zukommt, kann durch Dehydrieren mit Chloranil das rote Diacetoxy-helianthren zurückgehalten werden.

Das *meso*-Dibenzoyloxy-helianthren (III b) gewannen wir in Anlehnung an die Vorschrift von Scholl⁷⁾ durch Benzoylieren der grünen alkalischen Helianthronküpe unter Luftabschluß. Die chromatographisch gereinigte Verbindung krystallisiert in glänzenden, braunvioletten Blättchen, die sich ab 200° ohne zu schmelzen unter Bildung von Naphthodianthron und Benzoesäure zersetzen.

Schüttelt man die alkalische Dithionitküpe des Helianthrons mit überschüssigem Dimethylsulfat, so entsteht das *meso*-Dimethoxy-helianthren (III c), das nach chromatographischer Reinigung in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 235° krystallisiert und sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren läßt. Das für die Darstellung der Helianthren-Derivate verwendete Helianthron war

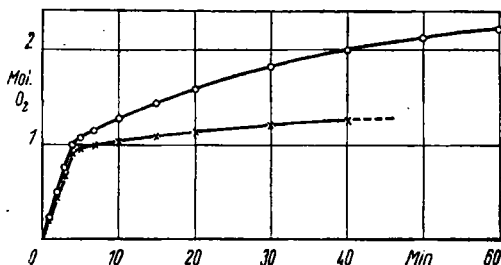
⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 225, 247 [1947].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 225, 126 [1947]; C. (Akademie-Verlag) 1947, 1553; diese nach Abschluß unserer Versuche erschienene Arbeit stand uns nur als Referat zur Verfügung. ⁶⁾ B. 43, 1746 [1910]. ⁷⁾ R. Scholl u. J. Mansfeld, B. 43, 1734 [1910].

chromatographisch gereinigt und kristallisierte entgegen älteren Angaben⁷⁾ in gelben Nadeln.

Die roten Lösungen der Helianthren-Derivate zeigen rote Fluoreszenz und zwei Absorptionsbanden, die etwas langwelliger sind als die des Stammkohlenwasserstoffs. Während sie im Dunkeln beständig sind, werden sie im Licht in kurzer Zeit gelb. Die Geschwindigkeit der Ausbleichung ist kleiner als beim Stammkohlenwasserstoff und hängt von der Natur des Lösungsmittels ab. Bei einer Konzentration von 20 mg Dibenzoyloxy-helianthren in 100 cem Lösungsmittel war bei gleicher Belichtung die Ausbleichung in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Anisol und Chloroform in 2–3 Min. beendet, in Anilin waren dafür 30 und in Nitrobenzol sogar 210 Min. erforderlich. Hydrochinon wirkt hemmend auf die Photooxydation. Es erscheint uns nicht ausgeschlossen, daß sich die Helianthren-Derivate für photometrische Messungen und zum Vergleich von Antioxydantien verwenden lassen. Bemerkenswert ist, daß die Oxydationsgeschwindigkeit offensichtlich mit der Fluoreszenz parallel geht. In den zuerst genannten Lösungsmitteln ist die Fluoreszenz sehr stark, in Anilin schwach und in Nitrobenzol im Tageslicht nicht sichtbar.

Die Abbild. zeigt die Sauerstoffaufnahme von Dibenzoyloxy- und Dimethoxy-helianthren in 0,005 mol. benzolischer Lösung bei Belichtung mit einer 200-Watt-Lampe. Nach Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff tritt bei beiden Verbindungen unter Farbumschlag nach Gelb ein scharfer Knick in der Kurve der Sauerstoffaufnahme auf. Bei der Dibenzoyloxy-Verbindung ist der Sauerstoffverbrauch von hier an geringer als bei der Dimethoxy-Verbindung, bei der nach einiger Zeit sogar die für 2 Mol. Sauerstoff berechnete Menge überschritten wird.



Abbild. Sauerstoffaufnahme von Dimethoxy-helianthren $\circ \circ \circ$ u. Dibenzoyloxy-helianthren $\times \times \times$ in 0,005 mol. benzolischer Lösung bei Belichtung.

Führt man die Belichtung in Schwefelkohlenstoff durch, so läßt sich bei allen drei Verbindungen nach Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff aus der eingegengten Lösung ein kristallisiertes gelbes Photooxyd isolieren. Wegen ihrer Unbeständigkeit macht die Reinigung der Photooxyde und die Entfernung von eingeschlossenem Lösungsmittel Schwierigkeiten, so daß die Analyseergebnisse zu wünschen übriglassen. Sie zeigen aber eindeutig, daß Monoperoxyde vorliegen.

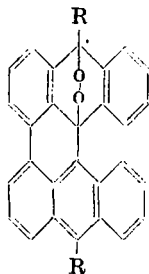
Erhitzt man das Photooxyd des Dibenzoyloxy-helianthrens in Anisol bis zum Siedepunkt, so färbt sich die Lösung rot und zeigt die Banden des Dibenzoyloxy-helianthrens. Wie beim Rubren und anderen photooxydablen Kohlenwasserstoffen wird hier also der Sauerstoff bei höherer Temperatur wieder abgespalten. Daß das Photooxyd des Helianthrens selbst das gleiche Verhalten zeigt, wurde eingangs schon erwähnt. Allerdings verläuft bei beiden Verbindungen die Rückbildung des Ausgangsmaterials nicht quantitativ, sondern es findet daneben eine intramolekulare Oxydation statt, bei der Helian-

thron entsteht. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Befunden von Dufraisse, daß Peroxyde von Anthracen-Derivaten, die in *meso*-Stellung keine Phenylreste tragen, beim Erwärmen in die zugehörigen Chinone übergehen.

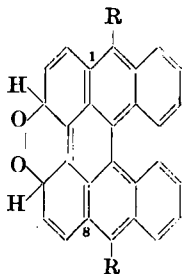
Die Photooxyde des Diacetoxy- und Dimethoxy-helianthrens zersetzen sich beim Erwärmen ohne nachweisbare Rückbildung des roten Ausgangsmaterials. Im Gegensatz dazu spaltet das Photooxyd des *meso*-Diphenyl-helianthrens, bei dem ein Übergang in das zugehörige Chinon nicht möglich ist, bei 180° seinen Sauerstoff vollständig wieder ab⁵).

Da die Sauerstoffaufnahme der Helianthren-Derivate nach Aufnahme von 1 Mol. zwar langsamer wird, aber nicht zum Stillstand kommt, haben wir untersucht, ob diese Erscheinung auf die Bildung eines Diperoxyds zurückzuführen ist. Das ist nach unseren Befunden nicht der Fall. Bei längerer Belichtung wird das Photooxyd des Dibenzoyloxy-helianthrens zerstört; als Reaktionsprodukte fanden wir in der Hauptsache Helianthron, daneben in kleiner Menge Benzoesäure und Dianthrachinonyl-(1.1'). Bei Belichtung des Photooxyds in Eisessig fiel nach einiger Zeit Naphthodianthron aus, das durch Photohydrierung aus dem zunächst gebildeten Helianthron entsteht; daneben wurde Benzoesäure nachgewiesen. Die Belichtung des Dimethoxy-helianthren-photooxyds führt ebenfalls zu dessen oxydativem Abbau, bei dem neben anderen noch nicht identifizierten Produkten Helianthron entsteht. Daß wir bei unseren Versuchen kein Diperoxyd erhielten, könnte daran liegen, daß unsere Photooxyde die ausgesprochene Neigung haben, bei weiterer Belichtung in Helianthron überzugehen. Diese Annahme wird aber widerlegt durch die Versuche von Dufraisse⁶) am *meso*-Diphenyl-helianthren, bei dem eine solche Oxydation nicht möglich ist, und aus denen hervorgeht, daß das Helianthren-Ringsystem nur zur Bildung eines Monoperoxyds befähigt ist.

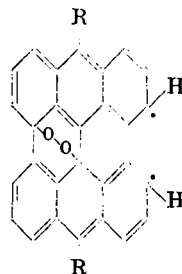
Bemerkenswert ist, daß die Helianthren-photooxyde im Gegensatz zu den bisher bekannten farblosen Photooxyden gelb sind. Dadurch wird die Wahl unter den in Frage kommenden Konstitutionsformeln erleichtert. So läßt sich die Formel V (mit der gleichen Sauerstoffbindung wie in den Photooxyden des Anthracens) ausschließen, denn eine solche Verbindung müßte farblos sein. Das gleiche gilt von der Formel VI, die auf der Annahme basiert, daß die Addition von Sauerstoff an der gleichen Stelle erfolgt, wie die von Maleinsäureanhydrid.



V.



VI.

VII: R = H, OCH₃, OAc, C₆H₅.

Das Photooxyd VI wäre nämlich dann ein Derivat des farblosen 3.4.5.6-Dibenz-phenanthrens, in dem die beiden Äthylenbindungen an C₁ und C₈ des Phenanthrens die Absorption kaum soweit in das langwellige Gebiet verschieben dürften, daß eine gelbe Farbe der Verbindung zustandekommt. Die Formel VII

ist von Dufraisse⁴⁾ vorgeschlagen. Nach ihr ist das Photooxyd ein Biradikal, wodurch die gelbe Farbe verständlich wird. Diese Formel scheint uns mit dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial am besten in Einklang zu stehen.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von R. Cnyrim und F. Kluge.)

Helianthron: Das nach Scholl⁷⁾ dargestellte Helianthron ist durch Umkrystallisieren nur schwer zu reinigen, leicht dagegen durch chromatographische Adsorption aus Benzol an Aluminiumoxyd II⁸⁾. Verunreinigungen, die für die in der Literatur beschriebene braungelbe oder „stahlblaue“ Farbe des Helianthrons verantwortlich sind, bleiben dabei als braune und rote Zone am oberen Rand der Adsorptionssäule hängen. An Stelle von Benzol, in dem Helianthron nur mäßig löslich ist, kann man auch eine Mischung von Nitrobenzol + Benzol (1:6) verwenden. Eine Lösung von 2 g Rohprodukt in 90 ccm dieser Mischung wurde durch eine Säule von Aluminiumoxyd II (20 cm Länge, 1,5 cm Durchmesser) filtriert. Durch Nachwaschen mit 200 ccm Lösungsmittel und mit einer Mischung von Benzol + Nitrobenzol + Methanol (50:80:1) wurde die gelbe Helianthronzone in das Filtrat gebracht, aus dem sich nach Einengen auf Methanolzusatz das Helianthron in gelben Nadelchen ausschied.

10.10'-Diacetoxy-helianthren: Eine Lösung von 0.5 g Helianthron in 50 ccm Acetanhydrid wurde mit 5 g Zinkstaub und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. unter häufigem Umschütteln gekocht. Die vom Zink abfiltrierte carmoisinrote Lösung schüttelte man mit Wasser, um das Acetanhydrid zu verseifen und wusch den ausgefallenen dunkelroten Niederschlag mit schwach alkal. Natriumdithionit-Lösung; Ausb. 560 mg. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt bei rotem Licht aus Benzol an Aluminiumoxyd II adsorbiert. Die rotviolette Zone des Helianthren-Derivats ging beim Nachwaschen mit Benzol in das Filtrat, aus dem es sich beim Einengen i. Vak. in feinen dunkelroten Nadeln abschied, die aus Benzol + Methanol umkrystallisiert wurden. Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen ohne Schmelzpunkt und löst sich gut in Pyridin, Benzol, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff; die Lösungen zeigen rote Fluorescenz.

$C_{32}H_{20}O_4$ (468.2) Ber. C 82.01 H 4.30 Gef. C 82.31 H 4.52

(b. 100° i. Hochvak. getr. Präp.).

Photooxyd: 100 mg Diacetoxy-helianthren wurden in Schwefelkohlenstoff in einer Halbmikrohydrier-Apparatur bis zur Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff belichtet.

Aus der i. Vak. weitgehend eingeeengten Lösung fiel das Photooxyd krystallisiert aus. Aus Aceton + wenig Schwefelkohlenstoff gelbe Blättchen, die sich beim Erwärmen ohne Schmelzpunkt zersetzten; Ausb. 50–60% der Theorie.

10.10'-Dibenzoyloxy-helianthren: Eine Lösung von 5 g Natriumhydroxyd und 2 g Natriumdithionit in 90 ccm Wasser wurde mit 0.5 g feingepulvertem Helianthron unter Rühren und Durchleiten von Wasserstoff auf 70° bis zur Lösung des Helianthrons erwärmt (etwa 1 Stde.). Nach dem Erkalten tropfte man in die grüne Küpe unter kräftigem Turbinieren und Durchleiten von Wasserstoff überschüss. Benzoylchlorid ein, wobei die grüne Farbe der Lösung allmählich verschwand und ein dunkelrotvioletter Niederschlag ausfiel. Die rote Benzollösung des mit Dithionit-Lösung gewaschenen, trockenen Niederschlags filtrierte man bei rotem Licht durch eine Säule von Aluminiumoxyd II und brachte durch Nachwaschen mit Benzol die rote Zone des Helianthren-Derivats in das Filtrat, aus dem es sich beim Einengen i. Vak. in glänzenden, dunkelroten, rechteckigen Plättchen abschied; Ausb. etwa 350 mg. Das aus Benzol + Methanol umkrystallisierte Präparat zersetzt sich beim Erhitzen ohne Schmelzpunkt; Löslichkeit ähnlich wie beim Diacetoxy-helianthren.

$C_{42}H_{24}O_4$ (592.8) Ber. C 85.11 H 4.08 Gef. C 85.82 H 4.76

(b. 80° i. Hochvak. getr. Präp.).

Photooxyd: 100 mg des vorstehenden Präparats wurden in Benzol in einer Halbmikrohydrier-Apparatur mit Sauerstoff bis zur Aufnahme von 1 Mol. geschüttelt, wobei mit einer starken Glühlampe belichtet wurde. Der Rückstand der i. Vak. bei 20° verdampften Lösung wurde vorsichtig aus Aceton umkrystallisiert; feine gelbe Nadeln, die sich gegen 130° zersetzen.

⁸⁾ H. Brockmann u. H. Schodder, B. 74, 73 [1941].

Ohne Verwendung einer Hydrier-Apparatur ließ sich das Photooxyd in folgender Weise gewinnen: Einem vollständig mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Kolben wurde ein Vol. Flüssigkeit entnommen, das dem für die Oxydation von 100 mg Dibenzoyloxy-helianthren mit 1 Mol. Sauerstoff erforderlichen Luftvolumen gleich ist. Dann wurden weitere 100 cem Schwefelkohlenstoff entnommen, und 100 mg des Helianthren-Derivats darin gelöst. Nachdem diese Lösung in den Kolben zurückgegeben war, wurde dieser gut verschlossen unter Schütteln 25 Min. mit einer 200-Watt-Lampe belichtet. Aus der i.Vak. auf ein kleines Volumen eingeeengten Lösung kristallisierten 60 mg Photooxyd aus.

$C_{42}H_{24}O_6$ (624.2) Ber. C 80.75 H 3.88 Gef. C 80.21 H 4.20.

10.10'-Dimethoxy-helianthren: In die wie beim vorstehenden Versuch aus 0.5 g Helianthron bereitete grüne Küpe wurde bei 20° unter kräftigem Rühren eine Lösung von 10 g Dimethylsulfat in 100 cem Äther im Lauf von 5—6 Stdn. eingetragen. Der Dimethyläther schied sich in violetten Flocken ab, die mit alkalischer Dithionit-Lösung gewaschen wurden. Die Lösung des trockenen Rohproduktes in Benzol + Benzin (1:1) filtrierte man durch eine Säule von Aluminiumoxyd II und brachte die violettrote Zone der Dimethoxy-Verbindung durch Nachwaschen mit dem Lösungsmittel in das Filtrat, aus dem sie sich beim Einengen i.Vak. in dunkelroten Nadelchen vom Schmp. 222° ausschied. Löslichkeit ähnlich wie beim Diacetoxy-helianthren; die Verbindung ist i.Hochvak. sublimierbar.

$C_{30}H_{20}O_2$ (412.2) Ber. C 87.33 H 4.89 Gef. C 87.61 H 4.83

(b. 80° i.Hochvak. getr. Präp.).

Photooxyd: Die Darstellung erfolgte wie beim Photooxyd des Dibenzoyloxy-helianthrens. Aush. etwa 60% der Theorie; aus Aceton + Schwefelkohlenstoff gelbe Nadelchen.

$C_{30}H_{20}O_4$ (444.2) Ber. C 81.05 H 4.54 Gef. C 81.70 H 4.49.

Maxima der Absorptionsbanden in $m\mu$ (Gemessen mit einem Prismenspektroskop in Benzol).

Helianthren	565	523
2.2'-Dimethyl-helianthren	543	503
10.10'-Dimethoxy-helianthren ...	580	535
10.10'-Diacetoxy-helianthren	574	532
10.10'-Dibenzoyloxy-helianthren .	581	538

80. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren. XI. Mitteil.*): Die O_4 -Stufe der Autoxydation von Linol- und Linolensäureestern.

[Aus dem Privatlaboratorium Dr. W. Treibs, Freiburg/Br. und Miltitz.]
(Eingegangen am 30. April 1948.)

Die Autoxydation der Linol- und Linolensäureester in präparativem Maßstab bestätigte die an Ölfilmen gewonnenen Ergebnisse: 2 Mol. Sauerstoff sättigen 2 Doppelbindungen ab. Durch katalytisch erregten Wasserstoff wird ein Sauerstoffatom der Peroxydgruppe weghydriert. Mit der fortschreitenden Autoxydation ist ein starkes Anwachsen der Esterzahlen verbunden, dessen mögliche Ursachen erörtert werden.

Über den Primärprozeß der Autoxydation 1.4-ungesättigter Säuren, der Linol- und Linolensäure, bestehen zwei entgegengesetzte Ansichten. Nach St.Goldschmidt und R. Freudenberg¹⁾ und W. Franke und Mitarbeitern²⁾ laufen Peroxydbildung und Doppelbindungsabnahme parallel, lagert sich der Sauerstoff also absättigend an Doppelbindungen an. Dagegen entstehen nach T.P. Hilditch³⁾ und E. H. Farmer⁴⁾ bei der Autoxydation von Polyisoprenen und Ölsäureestern Hydroperoxyde ohne Änderung des ungesättigten Zustands. P. P. Hilditch⁵⁾, J. L. Bolland⁶⁾ und W. O. Lundsberg u. J. R.

*) X. Mitteil.: B. 80, 423 [1947]. 1) B. 67, 1589 [1934]. 2) A. 533, 46 [1938].

3) C. 1944 II, 1050. 4) Journ. chem. Soc. London 1942, 121, 139 (C. 1943 II, 816, 1451).

5) C. 1945 I, 1348. 6) Journ. chem. Soc. London 1945, 445.