

## 66. Wolfgang Wasmer: Über die Ultravioletabsorption einiger Salicylsäureabkömmlinge und verwandter Verbindungen\*).

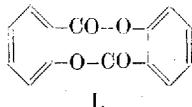
[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München und dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft im März 1945\*\*.)

Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Disalicylide und Dikresotide besitzen verschiedene Absorptionsspektren. Der Unterschied ist ausreichend, um ihn im Sinne einer Stereoisomerie zu deuten.

Die gleichzeitige innere Veresterung und Acylierung der Disalicylide haben Einfluß auf das Absorptionsspektrum, wie an Modellsubstanzen gezeigt wurde, der teils in einer Abflachung der Kurven der Disalicylide gegenüber derjenigen der freien Säure, teils durch eine Verschiebung der Banden nach kurzen Wellen zum Ausdruck kommt.

L. Anschütz und Mitarbeiter<sup>1)</sup> konnten zeigen, daß sowohl dem  $\alpha$ - wie dem  $\beta$ -Disalicylid die Struktur I zukommt.



Das Vorkommen zweier sich in Schmelzpunkt und chemischem Verhalten scharf unterscheidenden Individuen läßt sich demnach nur durch Annahme eines Falles von Stereoisomerie verstehen. Ebenso gelagert ist das Problem bei den sechs Dikresotiden, die sich in gleicher Weise aus den drei Kresotinsäuren ableiten lassen wie die Disalicylide aus der Salicylsäure. Da es wünschenswert erschien, der chemischen Charakterisierung dieser Stoffe noch eine physikalische hinzuzufügen, wurden, teilweise gemeinsam mit den Herren Dr. R. Neher und Dr. G. Groß, denen an dieser Stelle für ihre freundliche Unterstützung herzlich gedankt sei, ihre Absorptionsspektren im UV-Gebiet aufgenommen. Die Spektren einiger anderer, den Disalicyliden strukturell verwandter Stoffe wurden gleichfalls aufgenommen.

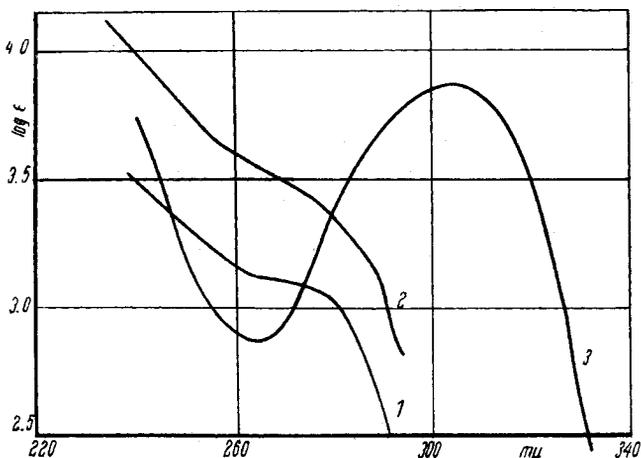
Zunächst war von Interesse festzustellen, ob und inwieweit die schon lange außer Zweifel stehende Verschiedenheit der isomeren Verbindungen sich in ihrer Lichtabsorption ausdrückt. In der Tat besitzen beide isomeren Disalicylide erheblich verschiedene Spektren, zum mindesten hinsichtlich der Absorptionshöhe (Abbild. 1), während der Charakter der Kurven und die Lage

\* ) Die vorliegende Arbeit verdankt ihre Entstehung der Anregung von Hrn. Prof. L. Anschütz; sie wurde im Zusammenhang mit dessen Untersuchungen über die Isomerie der Disalicylide durchgeführt.

\*\* ) Nachdem das im März 1945 der Berichte-Redaktion eingereichte Manuskript durch die Kriegereignisse in Verlust geraten war, ging ein Durchschlag des Originals am 28. März 1949 bei der Redaktion der Chemischen Berichte ein.  
*Die Redaktion.*

<sup>1)</sup> I. Mittel.: L. Anschütz u. R. Neher, Journ. prakt. Chem. [2] **159**, 264 [1941]; II. Mittel.: L. Anschütz u. A. Mayer, Journ. prakt. Chem. [2] **159**, 343 [1941]; III. Mittel.: L. Anschütz u. R. Neher, B. **77**, 634 [1944]; IV. Mittel.: L. Anschütz u. G. Groß, B. **77**, 644 [1944].

der allerdings verwischten Absorptionsbande etwa gleich sind. Dieser Befund läßt sich m. E. mit der Annahme einer Stereoisomerie wohl vereinen. Ähnliche Ergebnisse erhielten bereits früher A. Smakula und A. Wassermann<sup>2)</sup> an *cis*- und *trans*-Stilben sowie Chr. Wiegand und E. Merkel an Modellsubstan-



Abbild. 1. Lichtabsorption von  $\alpha$ -Disalicylid (1),  $\beta$ -Disalicylid (2) und Salicylsäure (3) ( $\log \epsilon + 0.301$ ).

zen, bei denen die Konfiguration des *cis*- bzw. *trans*-Stilbens durch Ring-schluß festgelegt war (4.5-Diphenyl-imidazol bzw. Phenylinden<sup>3)</sup>). Die erwähnten Forscher fanden jeweils für das entsprechende *trans*-Isomere den höheren Extinktionskoeffizienten. Von den beiden Disalicyliden zeigt die  $\beta$ -Form die höhere Absorption, was vielleicht ein Fingerzeig für die Zuordnung der räumlichen Konfigurationen — auch hier ist, wie sich am Modell leicht sehen läßt, eine *cis*- und eine *trans*-Form möglich — zu den beiden existierenden Verbindungen sein kann. Es wäre demnach das  $\beta$ -Disalicylid als die *trans*-Form anzusehen. Dies halten auch L. Anschütz und R. Neher<sup>4)</sup> für wahrscheinlich, da zu dem ebenfalls aus dem Modell ersichtlichen absolut starren Bau der *trans*-Form die Reaktionsträgheit des  $\beta$ -Disalicylids paßt, während der großen Beweglichkeit der *cis*-Form die relative Reaktionsfreudigkeit des  $\alpha$ -Disalicylids entspricht.

Das gleiche Bild ergibt sich für die Lichtabsorption der sechs Dikresotide (Abbild. 2). Auch hier liegt die Kurve der jeweiligen  $\beta$ -Form stets über derjenigen der  $\alpha$ -Form; der Kurvencharakter ist für jedes Stoffpaar der gleiche.

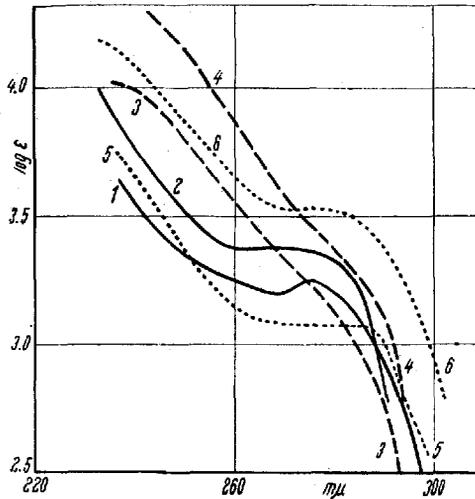
Interessant ist dagegen der große Einfluß der Stellung der Methylgruppen. Während die Absorptionsbande sich bei den Kurven der beiden *o*-Dikresotide am deutlichsten ausprägt (die  $\alpha$ -Form zeigt sogar ein kleines Maximum bei 275  $\mu$ ), wird bei den *m*-Dikresotiden nur ein sehr steiler, fast ungelgliederter

<sup>2)</sup> Ztschr. physik. Chem. **155**, 353 [1931].

<sup>3)</sup> Medizin und Chemie **3**, 320 [1936].

<sup>4)</sup> B. **77**, 638 [1944].

Anstieg beobachtet. Die *p*-Verbindungen liegen bezüglich des Charakters ihrer Absorptionskurven etwa zwischen den *o*- und *m*-Verbindungen. Auch der



Abbild. 2. Lichtabsorption der Dikresotide  
 $\alpha$ -*o*-Dikresotid (1),  $\beta$ -*o*-Dikresotid (2),  
 $\alpha$ -*m*-Dikresotid (3),  $\beta$ -*m*-Dikresotid (4),  
 $\alpha$ -*p*-Dikresotid (5),  $\beta$ -*p*-Dikresotid (6).

Unterschied der Absorptionshöhen zusammengehöriger  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dikresotide ist nicht unabhängig von der Stellung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen (s. Tafel 1).

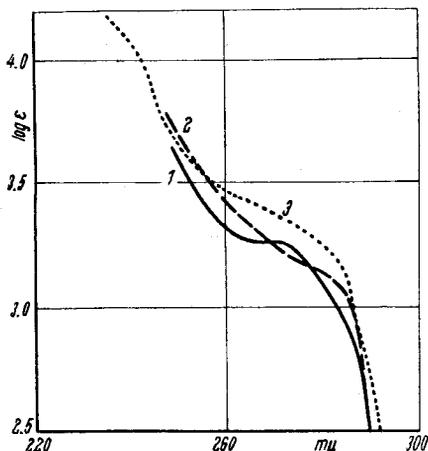
Tafel 1. UV-Absorption von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Disalicylid  
 und den  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Dikresotiden.

Verbindung	$\log(275 \text{ m}\mu) \epsilon$
$\alpha$ -Disalicylid . . . . .	3.07 <sup>5</sup>
$\beta$ -Disalicylid . . . . .	3.43
$\alpha$ - <i>o</i> -Dikresotid . . . . .	3.24
$\beta$ - <i>o</i> -Dikresotid . . . . .	3.36 <sup>5</sup>
$\alpha$ - <i>m</i> -Dikresotid . . . . .	3.24
$\beta$ - <i>m</i> -Dikresotid . . . . .	3.48
$\alpha$ - <i>p</i> -Dikresotid . . . . .	3.08
$\beta$ - <i>p</i> -Dikresotid . . . . .	3.52

Zum Vergleich wurden die Absorptionskurven der drei möglichen Tolybenzoate aufgenommen (Abbild. 3). Das Kurvenbild ist etwa das gleiche wie bei den Disalicyliden und Dikresotiden, jedoch erweist sich der Stellungseinfluß der Methylgruppe als bei weitem geringer. Immerhin zeichnet sich auch hier die Absorptionsbande in der Kurve der *o*-Verbindung am deutlichsten ab.

An den Absorptionskurven der beiden Disalicylide ist eine auffallende Verflachung der Absorption gegenüber derjenigen der Salicylsäure bemerkenswert (Abbild. 1). Es handelt sich hierbei um einen Effekt der Veresterung, wie

ihn bereits für den Phenylester der Benzoesäure H. Ley aufgefunden hat<sup>5</sup>). Er verglich die Lichtabsorption der Benzoesäure und die eines Gemisches von



Abbild. 3. Lichtabsorption von *o*-Tolylbenzoat (1), *m*-Tolylbenzoat (2) und *p*-Tolylbenzoat (3).

Benzoessäure und Phenol mit der des Phenylbenzoats und fand im letztgenannten Falle ein völliges Verschwinden des Maximums, während bei additiver Überlagerung der Absorptionskurven der Benzoesäure und des Phenols sich immer noch ein Maximum ergeben müßte. Ein ähnliches Ergebnis erhielt Ley beim System Salicylsäure/Salol, nur daß hier die Verflachung der Absorptionskurve nicht zum völligen Verschwinden des Maximums führt, entsprechend der Tatsache, daß die Salicylsäure an sich ein tieferes Minimum aufweist als die Benzoesäure (s. a. Abbild. 5<sup>6</sup>).

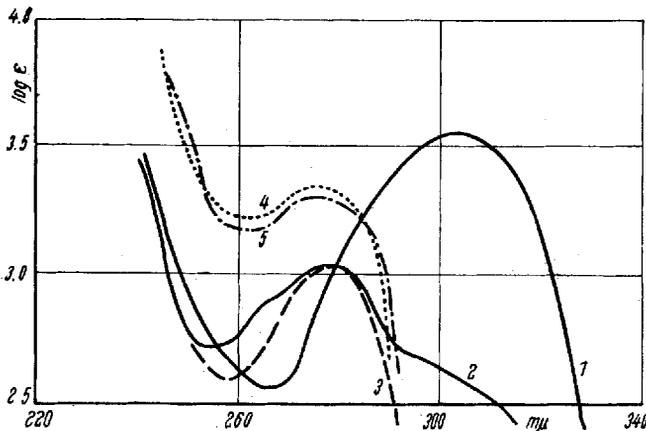
Im Falle der Disalicylidbildung aus Salicylsäure sind die saure und alkoholische Komponente identisch; additive Überlagerung ihrer Lichtabsorption würde daher einfach Verdoppelung bedeuten. Deshalb ist in der Abbild. 1, Kurve 3, der doppelte Wert des Extinktionskoeffizienten, d.h. bei logarithmischer Darstellung  $\log \epsilon + 9.301$  aufgetragen.

Beim Vergleich der beiden Absorptionskurven der Disalicylide fällt außer der erwarteten Verflachung eine erhebliche Verschiebung nach kurzen Wellen auf. Wie aus Messungen an teilweise und verschieden veresterten und acylierten Modellsubstanzen hervorgeht, kann diese Verschiebung als Effekt der Acylierung betrachtet werden (s. Abbild. 4 u. 5). Die Lichtabsorption von Acetylsalicylsäure und von Benzoylsalicylsäure sind gegenüber derjenigen der Salicylsäure stark nach kurzen Wellen verschoben; außerdem ist eine erhebliche Verflachung eingetreten. Die Methylester der acylierten Salicyl-

<sup>5</sup>) Ztschr. f. wiss. Photogr. 18, 177 [1919].

<sup>6</sup>) Die erwähnten Messungen von H. Ley sowie von J. E. Purvis durchgeführte Messungen der Lichtabsorption des Salols und des Aspirins (Journ. chem. Soc. London 127, 2771 [1925]) wurden nach der qualitativen Methode von W. N. Hartley vorgenommen und daher im Rahmen vorliegender Arbeit nochmals wiederholt.

säuren (Abbild. 4, Kurven 3 und 5) zeigen im wesentlichen die gleiche Lichtabsorption wie die zugehörigen freien Säuren; eine weitergehende Verflachung



Abbild. 4. Lichtabsorption von Salicylsäure (1), Acetylsalicylsäure (2), Acetylsalicylsäure-methylester (3), Benzoylsalicylsäure (4), Benzoylsalicylsäure-methylester (5).

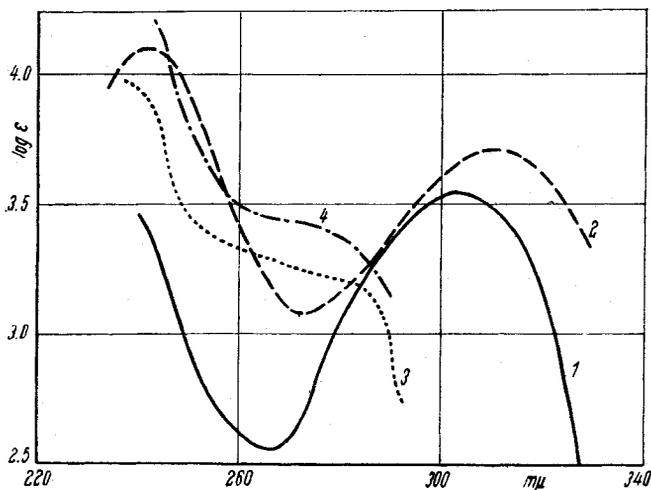
oder Verschiebung ist nicht eingetreten. Bei der Benzoylsalicylsäure und ihrem Methylester beträgt der Wert des Extinktionskoeffizienten beim Maximum etwa das Doppelte des beim Aspirin und seinem Ester beobachteten, eine Erhöhung, die durch den zweiten Benzolkern verursacht wird (Logarithmendifferenz etwa 0.3). Die Werte der Wellenlängen, der Maximalhöhen und Minimal-tiefen sind in der Tafel 2 zusammengefaßt.

Tafel 2. Lichtabsorption von Salicylsäure und Salicylsäure-Derivaten.

Verbindung	Wellenlänge Maximum $m\mu$	Wellenlänge Minimum $m\mu$	$\log \epsilon$ Max.	$\log \epsilon$ Min.
Salicylsäure .....	304	266	3.56	2.56
Acetylsalicylsäure .....	279	256	3.04	2.72
Acetylsalicylsäure-methyl- ester .....	279	258	3.04	2.62
Benzoylsalicylsäure .....	276	262	3.34	3.23
Benzoylsalicylsäure-methyl- ester .....	277	263	3.31	3.18

Die Abbild. 5 zeigt schließlich die Absorptionskurven des Salols und seiner Acylierungsprodukte. Während das Salol (Kurve 2) ein gegenüber der Salicylsäure erhöhtes und nach langen Wellen verschobenes Maximum sowie ein Minimum von geringerer Tiefe aufweist (Wellenlänge für das Maximum 311  $m\mu$ ,  $\log \epsilon$  3.72; Wellenlänge für das Minimum 273  $m\mu$ ,  $\log \epsilon$  3.08), ist bei seinen Acylierungsprodukten starke Verschiebung nach kurzen Wellen und weitgehende, zum Verschwinden des Maximums führende Abflachung der Absorptionsbande zu beobachten. Dies stellt einen weiteren Hinweis auf die

Wirksamkeit zweier verschiedener Einflüsse, den der Phenolveresterung und den der Acylierung dar.



Abbild. 5. Lichtabsorption von Salicylsäure (1), Salol (2), Acetylsalol (3), Benzoylsalol (4).

#### Beschreibung der Versuche<sup>7)</sup>.

Sämtliche Absorptionskurven<sup>8)</sup> wurden unter Benützung der Anordnung nach G. Scheibe mit Hüfner-Rhombus, rotierendem Sektor und dem Eisenbogen als Lichtquelle aufgenommen. Der Extinktionskoeffizient wurde auf der Grundlage des dekadischen Logarithmus von  $I_0/I$ , der Einheitsschichtdicke  $l$  em und der Einheitskonzentration  $1 \text{ Mol/l}$  errechnet.

*o*-Tolyl-benzoat wurde aus *o*-Kresol und Benzoylchlorid i. Ggw. von Natronlauge dargestellt<sup>9)</sup> und durch Destillation gereinigt; Sdp. 307<sup>0</sup>.

*m*-Tolyl-benzoat wurde analog der vorstehenden Verbindung aus *m*-Kresol dargestellt; die Reinigung erfolgte durch Auflösen in wenig Alkohol und sehr vorsichtiges Ausfällen mit Wasser; Schmp. 54<sup>0</sup>.

Acetylsalicylsäure-methylester: Acetylsalicylsäure wurde durch Übergießen mit einer äther. Lösung von Diazomethan methyliert. Der Abdampfrückstand wurde in wenig Alkohol aufgenommen und der Ester durch vorsichtige Zugabe von Wasser ausgefällt<sup>10)</sup>. Krystalle aus Alkohol + Wasser vom Schmp. 51<sup>0</sup>.

Benzoylsalicylsäure wurde durch Behandeln von Salicylsäure mit Benzoylchlorid in Äther und i. Ggw. von Pyridin erhalten<sup>11)</sup>; Krystalle aus verd. Alkohol vom Schmp. 132<sup>0</sup>.

<sup>7)</sup> Sämtliche Substanzen wurden in äthylalkoholischer Lösung gemessen. Die beiden Disalicylide, die sechs Dikresotide, Aspirin und *p*-Tolylbenzoat stellte Herr Prof. L. Anschütz freundlicherweise zur Verfügung, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Die übrigen Stoffe wurden im Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe nach Literaturangaben dargestellt.

<sup>8)</sup> Die Apparaturen zur Messung der Lichtabsorption wurden von den Herren Prof. G. Scheibe, München, und Prof. H. Ulrich<sup>†</sup>, Karlsruhe, zur Verfügung gestellt. Ihnen beiden sei hier ebenfalls herzlich gedankt.

<sup>9)</sup> A. Peratoner u. G. B. Coronedi, Gazz. chim. Ital. 28 I, 212 [1898]; zit. nach C 1898 I, 1053.

<sup>10)</sup> J. Herzog u. J. Tichatschek, B. 39, 1559 [1906].

<sup>11)</sup> A. Einhorn, L. Rothlauf und R. Seuffert, B. 44, 3310 [1911].

Benzoylsalicylsäure-methylester: Darstellung aus Salicylsäure-methylester und Benzoylchlorid i. Ggw. von Natronlauge<sup>12)</sup>; Krystalle aus Alkohol vom Schmp. 92°.

Salicylsäure-phenylester: Das käufliche Produkt (Salol) wurde zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 42°.

Acetylsalicylsäure-phenylester: Darstellung aus Salol und Essigsäureanhydrid i. Ggw. von Pyridin in benzolischer Lösung<sup>13)</sup>; Krystalle aus Alkohol vom Schmp. 99°.

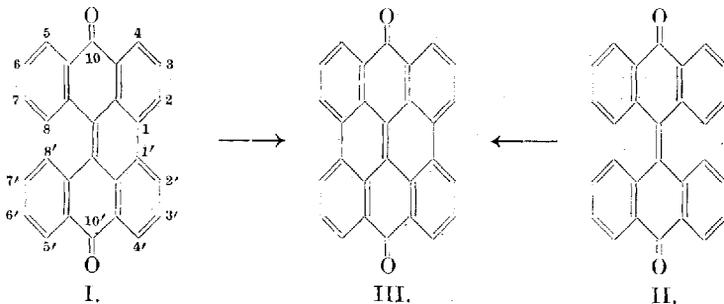
Benzoylsalicylsäure-phenylester: Die Darstellung erfolgte aus Salol und Benzoylchlorid i. Ggw. von Natronlauge analog der Darstellung der Tolybenzoate<sup>14)</sup>; Krystalle aus Alkohol vom Schmp. 81°.

## 67. Hans Brockmann und Rudolf Mühlmann: Über die photochemische Cyclisierung des Helianthrons und Dianthrons zum *meso*-Naphthodianthron.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.]  
(Eingegangen am 6. April 1949.)

Die photochemische Dehydrierung des Helianthrons und Dianthrons zum *meso*-Naphthodianthron wurde in verschiedenen Lösungsmitteln bei An- und Abwesenheit von Sauerstoff untersucht, die Quantenausbeute der Reaktion bestimmt und festgestellt, welche Stoffe als Acceptoren für den beim Ringschluß abgespaltenen Wasserstoff fungieren können.

Helianthron (I) und Dianthron (II) gehen beim Belichten in Pyridin oder Eisessig unter Ringschluß und -Abspaltung von 2 bzw. 4 Wasserstoffatomen in *meso*-Naphthodianthron (III) über<sup>1)</sup>. Wir haben diese schon lange bekannte, bisher wenig beachtete Photoreaktion im Rahmen unserer Arbeiten über das Hypericin<sup>2)</sup>, den photodynamisch wirksamen Farbstoff des Johanniskrautes, näher untersucht, weil sie für die Synthese hypericinähnlicher Oxynaphthodianthrone von Bedeutung ist und möglicherweise bei der Entstehung des Hypericins in der Pflanze eine Rolle spielt.



Die Photodehydrierung der beiden Chinone verläuft, wie schon die Entdecker der Reaktion<sup>1)</sup> fanden, schnell und fast quantitativ und kann, da das

<sup>12)</sup> Lassar-Cohn, J. Löwenstein, B. 41, 3363 [1908].

<sup>13)</sup> J. McLang, Schweiz. Pat. 170234 v. 13. 7. 33 (C. 1935 I, 2258).

<sup>14)</sup> A. Purgotti u. N. Monti, Gazz. chim. Ital. 34 I, 269 [1904].

<sup>1)</sup> H. Meyer, R. Bondy u. A. Eckert, Monatsh. Chem. 33, 1451 [1912].

<sup>2)</sup> H. Brockmann, F. Pohl, K. Maier u. M. N. Haschad, A. 553, 1 [1942].