

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°.

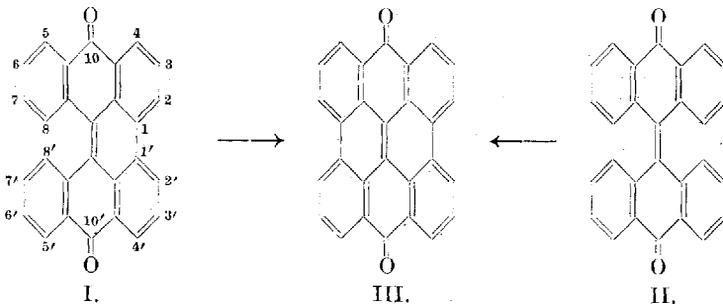
Benzoylsalicylsäure-phenylester: Die Darstellung erfolgte aus Salol und Benzoylchlorid i. Ggw. von Natronlauge analog der Darstellung der Tolybenzoate<sup>14)</sup>; Krystalle aus Alkohol vom Schmp. 81°.

## 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].

Naphthodianthron sehr schwer löslich ist, an dessen Ausscheidung messend verfolgt werden. Über den Verbleib des abgespaltenen Wasserstoffes ließ sich bisher keine sichere Aussage machen. Da er nicht gasförmig abgeschieden wird, lag die Annahme nahe, daß der Luftsauerstoff als Acceptor wirkt. Wir haben daher zunächst die Sauerstoffaufnahme bei der Photoreaktion gemessen und zwar bei einigen Versuchsreihen in einer Halbmikro-Hydrierapparatur nach Slotta<sup>3)</sup>, bei anderen in einer Warburg-Apparatur. Helianthron nahm in Pyridin 1 Mol. Sauerstoff auf und zwar mit einer Geschwindigkeit, die bis zum Verbrauch von etwa 0.8 Mol. konstant blieb. Der aufgenommenen Menge nach muß der Sauerstoff dabei in Wasserstoffperoxyd übergehen, was durch dessen Nachweis und Titration sichergestellt werden konnte. Die Ausbeute an Naphthodianthron erreichte nahezu den theoretischen Wert.

Bei der Belichtung des Dianthrons (II) in Pyridin zeigte die Sauerstoffaufnahme bis zum Verbrauch von etwa 1 Mol. einen annähernd geradlinigen Verlauf, wurde dann deutlich träger und kam nach Aufnahme von 2 Mol. praktisch zum Stillstand. Die Naphthodianthron-Ausbeute lag zwischen 55 und 60% der Theorie. Bei Belichtung in siedendem Eisessig erhielten wir dagegen in Übereinstimmung mit den Angaben von H. Meyer u. Mitarbeitern<sup>1)</sup> 93% d.Th. an Naphthodianthron. Die geringere Ausbeute in Pyridin beruht darauf, daß hier in beträchtlichem Umfange Anthrachinon als Nebenprodukt entsteht, während es sich in Eisessig nur in kleiner Menge bildet.

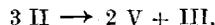
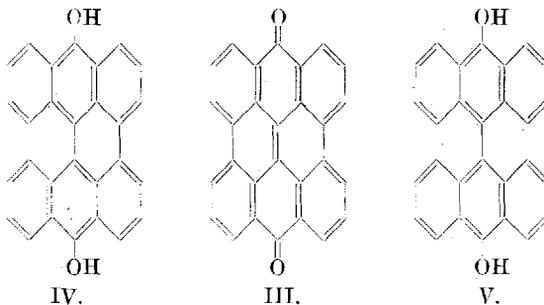
Die Feststellung, daß die Photodehydrierung der beiden Chinone durch Sauerstoff erfolgt, ließ vermuten, daß bei dessen Abwesenheit die Photoreaktion ausbleiben würde. Wie unsere Versuche ergaben, ist dies jedoch nicht der Fall. Eine unter Luftabschluß belichtete Lösung von Helianthron (I) in Pyridin färbte sich überraschenderweise innerhalb kurzer Zeit tiefblau und gleichzeitig schied sich krystallisiertes Naphthodianthron aus. Seine Menge war nach Beendigung der Reaktion genau halb so groß wie bei aerober Durchführung der Reaktion. Die blaue Lösung zeigte die gleichen Absorptionsbanden wie das Dihydrohelianthron (IV)<sup>4)</sup>, das bei der Reduktion des Helianthrons mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Natriumdithionit in alkalischer Lösung entsteht. Gab man unter Luftabschluß zu der blauen Lösung Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid, so färbte sie sich karmoisinrot und zeigte die Absorptionsbanden des kürzlich von uns rein dargestellten<sup>5)</sup> Diacetylderivates von IV, des 10.10'-Diacetoxy-helianthrens. Ohne daß die blaue Dihydroverbindung sichtbar wird, bildet sich dieses rote Acetylderivat sofort, wenn man die Belichtung des Helianthrons in Acetanhydrid durchführt. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich eindeutig, daß die Blaufärbung der belichteten Lösung durch Dihydrohelianthron (IV) hervorgerufen wird. Diese Tatsache, zusammen mit der Feststellung, daß die Menge des bei Luftabschluß ausgefallenen Naphthodianthrons nur halb so groß ist wie bei Luftzutritt, zeigt, daß bei Belichtung unter Luftabschluß eine intermolekulare Dehydrierung stattfindet, bei der eine Molekel Helianthron unter Übergang in die Dihydro-

<sup>3)</sup> K. H. Slotta u. E. Blanke, Journ. prakt. Chem. [2] **143**, 3 [1935].

<sup>4)</sup> H. Brockmann, F. Pohl, K. Maier u. M. N. Haschad, A. **553**, 18 [1942].

<sup>5)</sup> H. Brockmann u. R. Mühlmann, B. **81**, 467 [1948].

verbindung IV eine zweite Helianthronmolekel zum Naphthodianthron (III) dehydriert. Enthält die unter Luftabschluß belichtete Helianthron-Lösung ein Oxydationsmittel wie Eisen(III)-chlorid oder Phenanthrenchinon, so übernimmt dieses die Rolle des Wasserstoffacceptors. Infolgedessen bleibt die Blaufärbung aus und die Naphthodianthron-Ausbeute ist die gleiche fast quantitative wie bei Luftzutritt.



Beim Dianthron (II) verläuft die Photoreaktion unter Luftabschluß in analoger Weise. Die Ausbeute an Naphthodianthron beträgt hier ein Drittel der bei Luftzutritt theoretisch zu erwartenden, was sich dadurch erklärt, daß je Mol. Dianthron 4 H-Atome abgespalten werden, zu deren Aufnahme 2 Mol. Dianthron erforderlich sind, die dabei in Dianthranol (V) übergehen.

Da es unwahrscheinlich ist, daß diese Reaktion trimolekular verläuft, muß man annehmen, daß das Dianthron zunächst zum Helianthron und dieses dann weiter zum Naphthodianthron dehydriert wird. Wenn aber Helianthron als Zwischenprodukt auftritt, könnte man erwarten, daß es, wie oben beschrieben, bei weiterer Belichtung in das blaue Dihydroprodukt IV übergeht und sich infolgedessen auch die Reaktionslösung des Dianthrons wenigstens in geringem Maße blau färbt. Daß eine solche Blaufärbung ausbleibt, liegt daran, daß, wie wir fanden, die Dihydroverbindung durch Dianthron, das ein größeres Oxydationspotential als Helianthron hat, sofort zum Helianthron dehydriert wird, in der Reaktionslösung also gar nicht existenzfähig ist.

Es fragt sich nun, ob auch bei Belichtung der beiden Chinone unter Sauerstoff zunächst eine intermolekulare Dehydrierung stattfindet, was zur Folge hätte, daß der Sauerstoff den Wasserstoff nicht unmittelbar, sondern auf dem Umwege über die Hydrochinone im Sinne folgender Gleichungen übernehmen würde.

- 1.)  $2 \text{ Helianthron} \rightarrow \text{Naphthodianthron} + \text{Dihydrohelianthron},$
- 2.)  $\text{Dihydrohelianthron} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Helianthron}.$
- 1.)  $3 \text{ Dianthron} \rightarrow 1 \text{ Naphthodianthron} + 2 \text{ Dianthranol},$
- 2.)  $2 \text{ Dianthranol} + 2 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ Dianthron}.$

Dieser Reaktionsweg wäre erwiesen, wenn sich auch bei Anwesenheit von Sauerstoff die Bildung der Dihydroverbindung IV bzw. V, etwa durch Abfangen als Acetylderivat, nachweisen ließe. Beim Helianthron ist uns dieser Nachweis nicht gelungen und zwar deshalb nicht, weil die blaue Dihydroverbindung IV ungewöhnlich rasch mit Sauerstoff reagiert und sich daher

ganz oder größtenteils der Acetylierung entzieht und weil außerdem das Acetylderivat von IV im Licht mit Sauerstoff schnell ein unbeständiges Photooxyd bildet<sup>5</sup>):

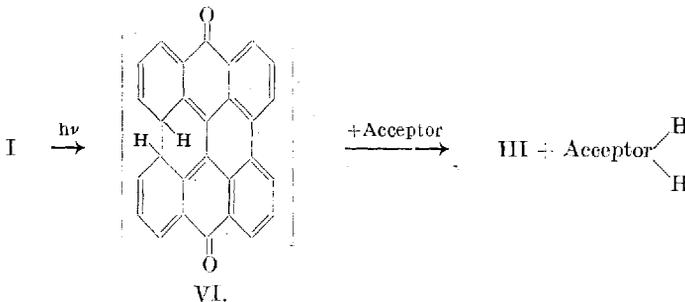
Beim Dianthron liegen die Verhältnisse günstiger, denn sein Reduktionsprodukt, das Dianthranol (V), reagiert mit Sauerstoff wesentlich langsamer als IV, so daß hier die Abfangreaktion den Vorrang vor der Oxydation hat. Daß bei der Belichtung des Dianthrone unter Luftzutritt tatsächlich Dianthranol gebildet wird, stellten schon H. Meyer und Mitarbeiter fest<sup>1</sup>), die bei der Durchführung der Photoreaktion in siedendem Acetanhydrid in beträchtlicher Menge Diacetyldianthranol erhielten. Um den Einwand zu widerlegen, daß beim Kochen unter Rückfluß, wie es die genannten Autoren durchführten, der Sauerstoffaustausch mit der Lösung nicht schnell genug erfolgt und es aus diesem Grunde zur Bildung des Diacetyldianthranols kommt, haben wir durch die siedende Acetanhydrid-Lösung des Dianthrone während der Belichtung einen lebhaften Sauerstoffstrom geleitet. Dabei entstanden aus 1 Mol. Dianthron 0.42 Mol. Naphthodianthron und 0.45 Mol. Diacetyldianthranol. Damit ist sichergestellt, daß beim Dianthron auch unter Luftzutritt der Wasserstoff zunächst auf das Chinonsystem und von dort erst auf den Sauerstoff übertragen wird und wahrscheinlich gemacht, daß die Photoreaktion beim Helianthron analog verläuft. Daß beim Durchleiten von Sauerstoff die aus Dianthron entstandene Naphthodianthron-Menge mit 0.42 Mol. etwas größer ist als bei Luftabschluß (0.33 Mol.), kann zwei Gründe haben. Entweder findet als Nebenreaktion eine unmittelbare Dehydrierung des Dianthrone durch den Sauerstoff statt, oder, was wahrscheinlicher ist, es wird ein geringer Anteil des Dianthranols vor der Acetylierung oxydiert. Wir haben die Photooxydation des Dianthranols in Pyridin bei Gegenwart einer kleinen Menge Dianthron als Photosensibilisator untersucht und gefunden, daß sie unter Bildung von Naphthodianthron und Anthrachinon langsamer verläuft als die Photodehydrierung des Dianthrone. Infolgedessen zeigt die Kurve der Sauerstoffaufnahme bei der Belichtung des Dianthrone nach einiger Zeit, wenn nämlich in der Reaktionslösung nur noch Dianthranol vorhanden ist, eine deutliche Abflachung.

Wenn die erste Stufe der Photoreaktion darin bestehen würde, daß eine Molekel durch das Chinonsystem einer zweiten Molekel dehydriert wird, müßte durch die Aufnahme eines Lichtquants das Oxydationspotential des Chinonsystems beträchtlich erhöht oder (bzw. und) der Wasserstoff an den ringschließenden C-Atomen soweit aktiviert werden, daß er vom Chinonsauerstoff aufgenommen werden kann. Eine wesentliche Erhöhung des Oxydationspotentials durch Belichtung ist unwahrscheinlich und kann aus folgendem Grunde ausgeschlossen werden: Beim Helianthron ist der Ringschluß zum Naphthodianthron ohne Licht nur durch starke Oxydationsmittel möglich<sup>6</sup>); Chloranil z.B. ist dazu nicht befähigt. Wenn daher eine Erhöhung des Oxydationspotentials allein die Ursache für das Eintreten der Photoreaktion wäre, müßte das Oxydations-

<sup>6</sup>) Beim Dianthron ist dieses Verfahren nicht anwendbar, weil hier die Oxydation an der Doppelbindung zwischen den beiden Ringsystemen einsetzt und zum Anthrachinon führt.

potential des Helianthrons größer werden als das des Chloranils. Da Chloranil leicht mit Ascorbinsäure reagiert, sollte belichtetes Helianthron Ascorbinsäure noch leichter dehydrieren. Demnach müßte Helianthron, mit überschüssiger Ascorbinsäure unter Luftabschluß belichtet, mehr als 0.5 Mol. der blauen Dihydroverbindung IV liefern. Nach unseren Befunden ist dies jedoch nicht der Fall.

Es bleibt also noch die zweite Möglichkeit, daß in der angeregten Molekel der Wasserstoff an den ringschließenden C-Atomen soweit aktiviert ist, daß er durch das Chinonsystem einer anderen Molekel aufgenommen werden kann. Dann müßte aber bei Ausschluß von Sauerstoff und vollständiger Lichtabsorption die intermolekulare Dehydrierung als bimolekulare Reaktion konzentrationsabhängig sein. Nach unseren orientierenden Versuchen ist aber bei anaerober Belichtung des Helianthrons die Reaktionsgeschwindigkeit — gemessen an der abgeschiedenen Naphthodianthron-Menge — konzentrationsunabhängig. Daraus glauben wir schließen zu dürfen, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion in einem Ringschluß besteht, der zu einem unbeständigen etwa durch die Grenzformel VI zu symbolisierenden Zwischenprodukt führt, das dann seinerseits durch eine zweite Helianthronmolekel zum Naphthodianthron dehydriert wird.



Dieser Reaktionsverlauf steht in Analogie zu der von W. Dilthey und G. Quint<sup>7)</sup> aufgefundenen, quantitativ verlaufenden Photodisproportionierung des Phenyl-dibenzo-xantheniumperchlorates (VII), die von E. Hertel u. G. Sock<sup>8)</sup> eingehend untersucht worden ist und unter Luftabschluß folgendermaßen vor sich geht<sup>9)</sup>.

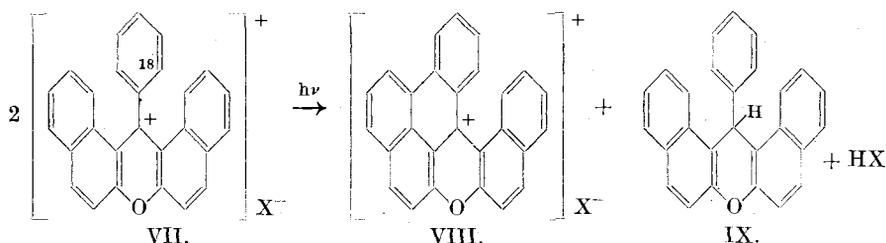
Das für den Vergleich mit unseren Beobachtungen wichtigste Ergebnis von Hertel und Sock ist ihre Feststellung, daß diese Reaktion in ihrem Ver-

<sup>7)</sup> B. 69, 1575 [1932]. Die gleiche Reaktion tritt bei im Phenylrest substituierten Derivaten von VII sowie bei seinen Schwefel- und Stickstoff-Isologen auf.

<sup>8)</sup> Ztschr. physik. Chem. [A] 189, 95 [1941]; vergl. a. E. Hertel, Angew. Chem. 61, 35 [1949].

<sup>9)</sup> Eine weitere Analogie zu der von uns untersuchten Reaktion besteht darin, daß das 18-Methyl-Derivat von VII bei aerober Belichtung quantitativ in das entsprechende Derivat von VIII übergeht, weil das bei der Disproportionierung entstehende 18-Methyl-xanthan im Licht zum Methyl-Derivat von VIII dehydriert wird. Bei der Belichtung des Perchlorates von VII wird auch bei Durchleiten von Sauerstoff durch die Reaktionslösung nur die Hälfte des Ausgangsmaterials in VIII umgewandelt, bei Verwendung des Pikrates dagegen alles. Hier wirkt die Pikrinsäure offenbar als Wasserstoff-Acceptor für die Dehydrierung des Xanthans (IX).

lauf konzentrationsunabhängig ist. Zur Deutung dieses Befundes wird angenommen, daß nach Aufnahme eines Lichtquants eine intramolekulare Re-



aktion einsetzt, die zum Ringschluß oder einer Vorstufe desselben führt. Diese Zwischenstufe ist gegenüber der Kollision mit einer nicht aktivierten Molekel des Ausgangsproduktes unbeständig, so daß es zur Bildung von VIII und IX kommt.

Hertel und Sock fanden unabhängig von der Lichtintensität, der Wellenlänge (im Bereich 4100–5900 Å) und der Konzentration des Ausgangsstoffes und seiner Reaktionsprodukte eine Quantenausbeute von 0.03–0.05<sup>10)</sup>.

Die bei der Photocyclisierung des Helianthrone und Dianthrone durchgeführte Bestimmung der Quantenausbeute, die wir Hrn. H. Hummel verdanken, ergab in auffälliger Übereinstimmung mit den Befunden am Dibenzoxanthoniumsalz einen Wert von 0.04 pro Bindung für Helianthron und Dianthron. Hertel und Sock führen die relativ kleine Quantenausbeute darauf zurück, daß der Phenylrest in ihrer Verbindung frei drehbar und daher nur in bestimmter Lage ein Ringschluß möglich ist. Danach könnte man beim Helianthron und Naphthodianthron, bei denen die ringschließenden C-Atome dauernd nahe beieinander stehen, eine größere Quantenausbeute erwarten. Wenn man jedoch berücksichtigt, daß im Kation des Dibenzoxanthoniumsalzes der Phenylrest infolge Mesomerie bestrebt sein wird, sich in die Ebene des Ringsystems einzustellen, so sind die sterischen Bedingungen für den Ringschluß hier kaum ungünstiger als beim Helianthron und Naphthodianthron.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden in Pyridin durchgeführt. Die Anwendung anderer Solventien – ihre Auswahl ist durch die geringe Löslichkeit der Chinone begrenzt – ergab, daß die Art des Lösungsmittels in manchen Fällen nicht ohne Einfluß auf das Reaktionsbild ist. So verläuft die unter Luftabschluß durchgeführte Belichtung des Helianthrone und Dianthrone in Nitrobenzol nicht wie in Pyridin unter Disproportionierung, sondern so wie bei Luftzutritt unter quantitativer Bildung von Naphthodianthron und zwar deshalb, weil hier das Nitrobenzol als Wasserstoffacceptor wirkt. Infolgedessen wird bei aerober Belichtung weniger als die berechnete Menge an Sauerstoff aufgenommen. In Anilin dagegen bleibt die Reaktion völlig aus; auch bei tagelanger Sonnenbestrahlung findet hier weder beim Dianthron noch beim Helianthron eine Ausscheidung von Naphthodianthron statt. Bemerkenswert

<sup>10)</sup> Neudrings ist von E. Hertel der Wert 0.017 angegeben (Angew. Chem. **61**, 35 [1949]).

ist, daß in Anilin die gelbgrüne Fluoreszenz, welche die beiden Chinone in anderen Lösungsmitteln zeigen, auch unter der Analysenlampe nicht zu erkennen ist. Schwache Fluoreszenz und einen dementsprechend langsamen Verlauf der Photoreaktion fanden wir in Piperidin, Phenol, Kresol und in Pyridin, dem Hydrochinon zugesetzt war. Daß diese Reaktionshemmung nicht auf einer Filterwirkung beruht, ergibt sich daraus, daß nach unseren Befunden der für die Photoreaktion wirksame Wellenbereich zwischen 400 und 500  $m\mu$  liegt, also dort, wo die genannten Lösungsmittel keine Absorption zeigen.

Eingehende Untersuchungen über den reaktionshemmenden Einfluß fluoreszenzlöschender Stoffe, darunter auch von Phenolen, sind von K. Weber<sup>11)</sup> durchgeführt worden, der beide Erscheinungen, die Löschung und die Reaktionshemmung, auf Desaktivierung der angeregten Molekel durch Stöße mit der Löschmolekel zurückführt. Eine solche Desaktivierung ist sicher auch der Grund für die mangelnde Reaktionsfähigkeit des Dianthrons und Helianthrons in den genannten Lösungsmitteln. Es wäre durchaus möglich, daß beim Zusammenstoß mit der angeregten Molekel des Chinons die fluoreszenzlöschende Molekel aktiviert und zur Aufnahme von Sauerstoff befähigt wird, so wie es von H. Gaffron<sup>12)</sup> zur Deutung der Photosensibilisierung durch fluoreszierende Stoffe angenommen worden ist. Wir haben daher die Sauerstoffaufnahme während der Belichtung der beiden Chinone in Anilin, Kresol und in mit Hydrochinon versetztem Pyridin untersucht. In Anilin wird kein Sauerstoff aufgenommen, in Kresol und hydrochinonhaltigem Pyridin entspricht die Sauerstoffaufnahme der ausgeschiedenen Naphthodianthron-Menge. Wenn überhaupt eine Aktivierung der fluoreszenzlöschenden Molekel stattfindet, so äußert sie sich jedenfalls nicht in einer erhöhten Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff.

Weber<sup>11)</sup> hat die Fluoreszenzlöschung der von ihm untersuchten Stoffe am Natriumnaphthionat, die reaktionshemmende Wirkung aber an der Ausbleichgeschwindigkeit von Lauthschem Violett gemessen. Beim Helianthron und Dianthron liegen die Verhältnisse insofern günstiger, als beide Effekte an ein und derselben Substanz untersucht werden können. Da außerdem die Reaktionsgeschwindigkeit durch Verfolgung der Sauerstoffaufnahme volumetrisch bequem zu messen ist, scheinen uns die beiden Chinone für Untersuchungen über Fluoreszenzlöschung und Reaktionshemmung besonders geeignet.

Lösungsmittel, in denen die Photoreaktion ebenso abläuft wie in Pyridin, sind Eisessig, Dioxan, Butanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol, ferner Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid. In den beiden zuletzt genannten gibt Helianthron beim Belichten unter Luftabschluß keine blaue, sondern eine rote Lösung, weil das Dihydrohelianthron sofort in das rote Acylderivat übergeht. Ein etwas abweichendes Verhalten zeigte Helianthron in Benzol, Xylol, Cymol, Chlorbenzol und Schwefelkohlenstoff. Hier fielen die Reaktionsprodukte beim Belichten unter Luft z.Tl. als braune amorphe Masse aus. Bei Luftabschluß bildete sich kein blaues Dihydrohelianthron, sondern ebenfalls ein schmieriges

<sup>11)</sup> Ztschr. physik. Chem. [B] 15, 183 [1931].

<sup>12)</sup> Biochem. Ztschr. 264, 251 [1933].

Reaktionsprodukt. Eine Erklärung für diese Befunde vermögen wir noch nicht zu geben. Sie sind um so merkwürdiger, als Dianthron sich in diesen Lösungsmitteln ganz normal verhält.

### Beschreibung der Versuche.

Das verwendete Helianthron und Dianthron war mehrfach umkrystallisiert und durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd gereinigt<sup>5)</sup>. Das Dianthron war frei von Anthrachinon und Anthron.

Messung der Sauerstoffaufnahme: Die Messungen wurden mit den unten angegebenen Mengen an Chinonen in 20 ccm reinem Pyridin entweder in einer Halbmikro-Hydrierapparatur nach Slotta (Lichtquelle war eine 500-Watt-Lampe mit vorgeschaltetem Kondensator, das Reaktionsgefäß saß in einem geräumigen Thermostaten mit Glasfenstern), oder in einer Warburg-Apparatur durchgeführt. Im letztgenannten Falle war das Reaktionsgefäß an Stelle des Manometers mit einer Mikrobürette versehen. Lichtquelle war eine 1000-Watt-Lampe, vor der als Kondensator und Wärmefilter ein mit 7-proz. Eisen(II)-sulfat-Lösung gefüllter 3-l-Rundkolben angebracht war. Der Thermostat hatte einen Glasboden, so daß das flache Reaktionsgefäß von unten her belichtet werden konnte. Die Versuchstemperatur (20°) wurde auf 0.01° konstant gehalten. Alle Messungen wurden unter reinem Sauerstoff durchgeführt.

Nachweis und Bestimmung des gebildeten Wasserstoffperoxyds: Das bei der Belichtung gebildete krystallisierte Naphthodianthron wurde abfiltriert, mit Pyridin, Methanol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen bei 130° gewogen.

Die klaren Filtrate verdünnte man mit Wasser und machte mit 30-proz. Schwefelsäure unter Kühlung stark sauer (auf 1 ccm Pyridin 2 ccm Schwefelsäure). Während die Lösungen aus den Versuchen mit Helianthron dabei klar blieben, schied sich aus den Reaktionslösungen des Dianthrone Anthrachinon aus. Dieses wurde abfiltriert, durch Sublimation gereinigt und durch Schmelzpunktbestimmung oder durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge zu Anthrahydrochinon identifiziert.

In den Filtraten ließ sich Wasserstoffperoxyd nachweisen: Die Lösung wurde mit Äther überschichtet und mit einigen Tropfen einer wäbr. Bichromat-Lösung versetzt. Es trat eine vorübergehende Blaufärbung des Äthers beim Schütteln ein. Besser gelingt der Wasserstoffperoxyd-Nachweis durch Zugabe einer schwefelsauren Titansulfat-Lösung zur angesäuerten Reaktionslösung, die dabei orangerot wird.

Zur quantitativen Bestimmung des gebildeten Wasserstoffperoxyds wurden die filtrierten, schwefelsauren Reaktionslösungen mit 0.01 *n* KMnO<sub>4</sub> kalt auf Rosafärbung titriert, nachdem Blindversuche ergeben hatten, daß das verwendete Pyridin gegen Permanganat beständig war.

### Meßergebnisse<sup>13)</sup>.

- 1.) 38.2 mg (0.1 mMol) Helianthron verbr. 2.18 ccm Sauerstoff entspr. 0.98 Mol. Sauerstoff pro Mol. Helianthron; Belichtungsdauer 2 Stdn. Ausb. an Naphthodianthron 37.6 mg = 99% d.Th.: 0.9 Mol. Wasserstoffperoxyd pro Mol. Helianthron.
- 2.) 38.2 mg Helianthron (0.1 mMol) verbr. 1.96 ccm Sauerstoff entspr. 0.87 Mol. Sauerstoff pro Mol. Helianthron; Belichtungsdauer 2 Stdn. Ausb. an Naphthodianthron 37.2 mg = 98% d.Th.: 0.87 Mol. Wasserstoffperoxyd pro Mol. Helianthron.
- 3.) 19.1 mg (0.05 mMol) Helianthron verbr. 1.08 ccm Sauerstoff entsprechend 0.91 Mol. Sauerstoff pro Mol. Helianthron; Belichtungsdauer 45 Min. Ausb. an Naphthodianthron 18.8 mg = 99% d.Th.: 0.85 Mol. Wasserstoffperoxyd pro Mol. Helianthron.
- 4.) 28.5 mg (0.075 mMol) Dianthron verbr. 3.46 ccm Sauerstoff entspr. 2.06 Mol. Sauerstoff pro Mol. Dianthron; Belichtungsdauer 10 Stdn. Ausb. an Naphthodianthron 17 mg = 60% d.Th.: 1.1–1.5 Mol. Wasserstoffperoxyd pro Mol. Dianthron. Aus der Lösung wurden 12.4 mg Anthrachinon isoliert.
- 5.) 38.4 mg (0.1 mMol) Dianthron verbr. 5.08 ccm Sauerstoff entspr. 2.27 Mol. Sauerstoff pro Mol. Dianthron; Belichtungsdauer 24 Stdn. Ausb. an Naphthodianthron 20.8 mg = 55.3% d.Th.: etwa 1.00 Mol. Wasserstoffperoxyd pro Mol. Dianthron. Aus der Lösung wurden mit Wasser 16.4 mg Anthrachinon gefällt.

<sup>13)</sup> Die angegebenen Volumina beziehen sich auf 0° und 760 Torr.

6.) 38.6 mg (0.1 mMol) Dihydrodianthron nahmen im Laufe von 160 Stdn. 8.03 cem Sauerstoff entspr. 3.6 Mol. Sauerstoff pro Mol. Dihydrodianthron auf. Der Versuch wurde abgebrochen, ohne daß die Sauerstoff-Aufnahme zum Stillstand gekommen war. Isoliert wurden 12.3 mg = 32.4% d.Th. an Naphthodianthron. Die Lösung enthielt neben Dianthranol erhebliche Mengen Anthrachinon.

Belichtung unter Luftabschluß: Die Belichtung mit einer 2000-Watt-Lampe erfolgte in einer geräumigen Küvette von 30 cem Inhalt mit Ansatzrohr, in das ein Gas-einleitungs- und -ableitungsrohr eingesetzt war. Durch die Lösung von 30–50 mg der Chinone in 30 cem reinem, frisch dest. Pyridin strömte Wasserstoff, der zur Entfernung von Sauerstoffspuren eine Schicht von glühenden Kupferstückchen passiert hatte. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Belichtung wurde unter Luftabschluß die tiefblaue Helianthron-Lösung filtriert und das getrocknete Naphthodianthron gewogen.

39.7 mg Helianthron gaben	20.3 mg Naphthodianthron	(ber. 19.9 mg);
42.4 mg           "          "	21.6 mg           "          "	(ber. 21.2 mg);
45.0 mg Dianthron   "	14.5 mg           "          "	(ber. 15.0 mg).

Zusatz von Ascorbinsäure: 38 mg Helianthron wurden zusammen mit 50 mg Ascorbinsäure wie beim vorstehenden Versuch unter Wasserstoff belichtet; Ausb. 19.5 mg Naphthodianthron.

Phenanthrenchinon als Acceptor: 32 mg Helianthron und 18 mg Phenanthrenchinon wurden in Pyridin unter Wasserstoff wie oben belichtet. Es trat keine Blaufärbung der Lösung ein; Ausb. 31 mg Naphthodianthron.

In Nitrobenzol fand auch ohne Zusatz von Oxydationsmitteln Dehydrierung statt.

Reaktionsgeschwindigkeit unter Luftabschluß: Zwei gleich große Kölbchen von 50 cem Inhalt wurden mit 20 bzw. 100 mg Helianthron gefüllt und mit 50 cem Pyridin aufgefüllt. Die Lösungen waren dann  $1.05 \times 10^{-3}$  bzw.  $5.25 \times 10^{-3}$  molar. Zur völligen Entlüftung wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. abwechselnd evakuiert und mit Wasserstoff gefüllt, worauf beide Kölbchen 90 sek. dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wurden. Aus der konz. Lösung wurden 8.6, aus der verd. Lösung 8.0 mg Naphthodianthron erhalten, wobei unter Luftabschluß filtriert wurde.

Da bei der intermolekularen Dehydrierung die umgesetzte Menge an Helianthron doppelt so groß ist, wie die entstandene Naphthodianthron-Menge, waren in der konz. Lösung nach Beendigung des Versuchs 82.8 mg Helianthron, in der verd. Lösung noch 4 mg vorhanden.

Messung der Quantenausbeute: Eine Lösung von 40 mg Dianthron bzw. Helianthron in 30 cem Pyridin wurde in einer planparallelen Küvette unter Vorschaltung eines kombinierten Schottfilters BG 12/GG 3 von je 2 mm Stärke mit dem Licht einer Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 500 bestrahlt. Die angewandte Filterkombination war praktisch nur für das Licht der Quecksilber-( $\beta$ )-Linie (436 m $\mu$ ) durchlässig<sup>14</sup>). Mit einer vorgeschalteten Linse und einer Blende wurde ein parallel gerichtetes Strahlenbündel von 2 cm Durchmesser hergestellt. Die Energie des durch die Blendenöffnung tretenden Lichtes wurde mit einer geeichten Thermosäule gemessen. Sie betrug  $3.48 \times 10^{-3}$  cal/sek. oder berechnet für  $\lambda = 436$  m $\mu$   $1 \times 10^{17}$  hv/sek. und blieb, wie Kontrollmessungen ergaben, während der Versuche konstant. Die Eichung der Thermosäule erfolgte mit einer Hefner-Lampe. Das durch die Blendenöffnung tretende Licht wurde durch die Lösung bereits in einer sehr dünnen Schicht praktisch vollständig absorbiert.

Ergebnis der Messung: Bei einer Belichtungsdauer von 2500 sek. wurden aus dem Dianthron 2.74 mg, aus der Helianthron-Lösung 5.42 mg Naphthodianthron abgeschieden. Das entspricht bei einem Mol.-Gew. des Naphthodianthrons von 380 einer Ausbeute von  $4.34 \times 10^{18}$  bzw.  $8.60 \times 10^{18}$  Molekeln. Da in derselben Zeit durch die Lösung  $2.5 \times 10^{20}$  hv absorbiert wurden, so betrug die Quantenausbeute

$$\frac{2 \times 4.34 \times 10^{18}}{2.5 \times 10^{20}} = 3.4 \times 10^{-2} \text{ Bindung/hv für Dianthron}$$

$$\text{und } \frac{8.6 \times 10^{18}}{2.5 \times 10^{20}} = 3.42 \times 10^{-2} \text{ Bindung/hv für Helianthron.}$$

Da eine rohe Abschätzung zeigt, daß sämtliche möglichen Fehler (Reflexionsverluste, Verluste durch Streuung des Lichtes und Wägewerluste) so liegen, daß sie die Meßwerte der Quantenausbeute erniedrigen, so kann rund mit einer wahren Quantenausbeute von 0.04 Bindung/hv gerechnet werden.

<sup>14</sup>) Die Durchlässigkeit der Filterkombination betrug für die in ihrer Intensität nur halb so starken Hg-Linien von 405 und 366 m $\mu$  nur etwa 3%.

Dehydrierung von Dihydrohelianthron durch Dianthron: Eine Lösung von 40 mg Helianthron in 10 cem Pyridin wurde unter Durchleiten von reinem Wasserstoff belichtet. Nachdem vollständige Disproportionierung eingetreten war, ließ man unter Luftabschluß aus einem eingeschliflenen sackförmigen Ansatz des Reaktionsgefäßes eine Lösung von 20 mg Dianthron in die Reaktionslösung einfließen. Es trat sofort Gelbfärbung der blauen Lösung infolge Dehydrierung des Dihydrohelianthrons durch das Dianthron ein.

Reaktionshemmung durch Hydrochinonzusatz: Je 20 mg Helianthron wurden in 5 cem Pyridin gelöst und in gleichen Reagensgläsern nach Zugabe von wechselnden Mengen Hydrochinon 2 Min. im direkten Sonnenlicht belichtet. Dabei wurde öfters geschüttelt, um die Lösungen mit Sauerstoff genügend in Berührung zu bringen.

Tafel. Photochemische Dehydrierung von Helianthron  
i. Ggw. von Hydrochinon.

	Zusatz von mg Hydrochinon	Ausb. an mg Naphthodianthron	Fluorescenz
1	0.0	6.0	stark
2	20.0	4.5	
3	50.0	3.0	
4	100.0	1.7	
5	200.0	0.9	schwach

Belichtung von Dianthron in Acetanhydrid: Eine unter Rückfluß siedende Lösung von 150 mg Dianthron und 200 mg wasserfreiem Natriumacetat in Acetanhydrid wurde mit einer 1000-Watt-Lampe im Abstand von 20 cm belichtet. Während der Belichtung wurde ein kräftiger Sauerstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach 3 Stdn. war das Dianthron restlos umgesetzt, kenntlich an dem Farbumschlag von Grün (Thermochromie des Dianthrons) nach Gelb. Das ausgeschiedene Naphthodianthron wurde bei 180° getrocknet; Ausb. 63 mg.

Aus dem auf 15 cem eingeeengten Filtrat wurden nach Zersetzen des Acetanhydrids 83 mg kristallisiertes Diacetylanthranol vom Schmp. 272–274° erhalten.

Belichtung in verschiedenen Lösungsmitteln: Die aerobe Belichtung des Helianthrons in den angegebenen Lösungsmitteln wurde in kleinen Reagensgläsern durchgeführt. Zur anaeroben Belichtung eignet sich die oben für die Disproportionierungsversuche angegebene Anordnung. Kommt es nur auf qualitative Vergleiche an, so ist folgende Anordnung bequemer und sparsamer: Einige Kryställchen Helianthron oder Dianthron werden in einigen Tropfen Lösungsmittel heiß gelöst, worauf die heiße Lösung in beiderseitig offene Schmelzpunktscapillaren aufgesogen wird. Durch gleichzeitiges Belichten mehrerer Röhren kann man das Verhalten in verschiedenen Solventien vergleichen und die Vorgänge in den Lösungen mikroskopisch verfolgen.

Läßt man ein Röhren, in dem Disproportionierung des Helianthrons eingetreten ist, längere Zeit an der Luft liegen, so sieht man, wie sich die zunächst an den offenen Enden einsetzende Gelbfärbung der blauen Lösung nach der Mitte zu verschiebt. Vielleicht läßt sich diese Erscheinung zur Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in den betreffenden Lösungsmitteln verwenden.