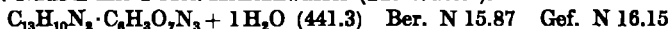


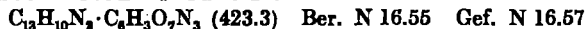
Formaldehyd in 80 ccm verd. Ammoniak-Lösung versetzt u. 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kupferverbindung des gesuchten Imidazols fiel dabei als ockerfarbener, stark mit Harzen verunreinigter Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit viel Wasser ausgewaschen und mehrmals abwechselnd mit Alkohol und Äther aufgeschlemmt und abgesaugt; Ausb. 1.7 g trockene Kupferverbindung. Sie wurde in 50 ccm 65-proz. Alkohol suspendiert und in der Siedehitze 45 Min. mit einem kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff behandelt. Den Niederschlag von Kupfersulfid filtrierte man heiß ab und erhielt nach Zusatz von Wasser und Abkühlen 0.84 g des noch etwas bräunlich gefärbten 4(5)-[Naphthyl-(1)]-imidazols (21.5% d. Th. ber. auf ω -Brom-1-acetyl-naphthalin). Die Reinigung erfolgte durch Lösen in Äther, Filtrieren, Ausziehen mit wäßr. Salzsäure und Fällen der wäßr. Lösung mit Ammoniak. Nach zweimaligem Wiederholen dieses Reinigungsanges wurde ein rein weißes Produkt vom Schmp. 167° erhalten.



Pikrat: Nadeln mit 1 Mol. Kristallwasser (aus Wasser).

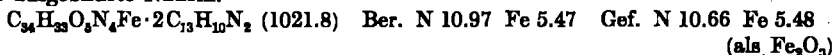


Wird das Kristallwasser bei 78° i. Vak. ausgetrieben (6 Stdn.), so ist der Zersetzungspunkt des wasserfreien Pikrats 173°.



4(5)-[Naphthyl-(1)]-imidazol-parahämatin: Um mit Sicherheit einheitliche Parahämatine zu erhalten, wurde Chlorhäm in vor dem Versetzen mit dem Imidazol durch Lösen in 5-proz. Kalilauge und Ausfällen mit Essigsäure in Oxyhäm in verwandelt. Der amorphe Niederschlag wurde abgesaugt und mit verd. Essigsäure gut ausgewaschen.

Noch feuchtes Oxyhäm in aus 0.2 g Chlorhäm in wurde mit wenig Methanol verrieben, mit einer Lösung von 0.2 g 4(5)-[Naphthyl-(1)]-imidazol in Chloroform versetzt und die entstandene Lösung filtriert; dann wurde i. Vak. auf ein kleines Volumen eingeeengt. Nach Zugabe von 40 ccm Methanol und abermaligem Einengen schied sich ein rotvioletter kristalliner Niederschlag ab. Er wurde i. Vak. bei 78° getrocknet. Unter dem Mikroskop gut ausgebildete Nadeln.



4(5)-[Naphthyl-(2)]-imidazol-parahämatin wurde analog dargestellt wie die Naphthyl-(1)-Verbindung. Violetter Niederschlag; unter dem Mikroskop Kristalldrusen.



80. Hans Brockmann und Rudolf Randebroek: Synthese und Absorptionsspektren einiger *meso*-Naphthodianthren-Derivate

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]

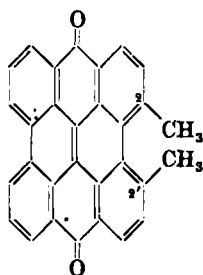
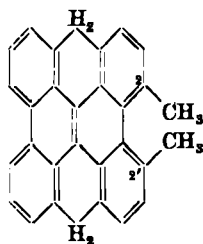
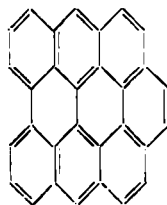
(Eingegangen am 19. März 1951)

Die Darstellung von 2.2', 3.3' und 4.4'-Dimethyl-*meso*-naphthodianthren wird beschrieben. Durch reduzierende Acetylierung von Naphthodianthren und seinen 2.2' und 3.3'-Dimethyl-Derivaten wurden kristallisierte, blaue 10.10'-Diacetoxy-Verbindungen des Naphthodianthrens bzw. seiner Methyl-Derivate erhalten. Die im Vergleich zum *meso*-Naphthodianthren kurzwelligere Absorption des 2.2'-Dimethyl-naphthodianthrens ist durch die sterische Behinderung der 2.2'-Methyl-Gruppen bedingt.

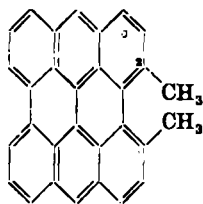
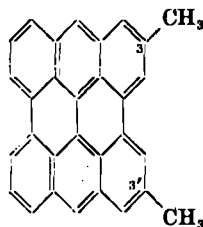
Aus 2.2'-Dimethyl-*meso*-naphthodianthren (I) wurde durch Vakuum-Zinkstaubdestillation sowie durch Zinkstaubschmelze nach Clar neben *meso*-Anthrodianthren (III) in sehr geringer Ausbeute eine blaue Verbindung erhalten,

die wir als das bis dahin unbekannte 2,2'-Dimethyl-naphthodianthren (IV) angesehen haben¹⁾. Da dieses, wie früher dargelegt¹⁾, für die Konstitutionsermittlung des Hypericins von Bedeutung ist und nach neueren Befunden²⁾ als dessen Stammkohlenwasserstoff zu gelten hat, war es notwendig, IV zur Analyse und Messung des Absorptionsspektrums in reiner, kristallisierter Form zur Verfügung zu haben und zu diesem Zweck nach einer ergiebigeren Methode als der oben genannten herzustellen.

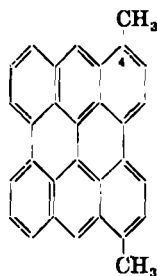
IV verdient auch noch in anderer Hinsicht Interesse. Unsere als IV angesehene blaue Verbindung zeigte nämlich im sichtbaren Gebiet zwei Absorptionsbanden, die um 30 m μ kurzwelliger lagen als die des *meso*-Naphthodianthrens (IVa). Dieser hypochrome Effekt der beiden Methylgruppen ist auffällig, denn im allgemeinen wirkt die Einführung von CH₃-Gruppen in aromatische Kohlenwasserstoffe schwach bathochrom³⁾. Daß für IV das Gegenteil

I; Ia: H statt CH₃II; IIa: H statt CH₃

III

IV; IVa: H statt CH₃

V



VI

gilt, könnte sterisch bedingt sein, denn die Raumerfüllung der beiden CH₃-Gruppen an C₂ und C_{2'} macht ihre Einstellung in die Ebene des Ringsystemes ohne Veränderung der Valenzwinkel unmöglich. Infolgedessen werden sie sich so anordnen, daß die eine oberhalb, die andere unterhalb der Ringebene liegt. Wenn die dadurch hervorgerufene Verzerrung der beiden zugehörigen Ringe die Ursache für die (im Vergleich zu IVa) kurzwelligere Absorption von IV ist, müßten andere Dimethyl-naphthodianthrene, wie z. B. V und VI, deren Methylgruppen sich nicht im Wege sind, erwartungsgemäß etwas langwelligere Absorptionsbanden haben als IVa.

¹⁾ H. Brockmann, F. Pohl, K. Maier u. M. N. Haschad, A. 553, 1 [1942].

²⁾ H. Brockmann, E. H. v. Falkenhausen u. A. Dorlars, Naturwiss. 87, 540 [1950]. ³⁾ Vergl. z. B. R. N. Jones, Journ. Amer. chem. Soc. 67, 2127 [1945].

Eine diesbezügliche Messung von Absorptionsspektren war nicht ohne weiteres möglich, weil IV nach den obengenannten Verfahren nur schwer in ausreichender Menge zu erhalten ist, und andere Dimethyl-naphthodianthrene noch unbekannt waren. Da uns solche Messungen wünschenswert erschienen und wir ohnedies aus dem oben angeführten Grunde kristallisiertes IV benötigten, haben wir versucht, ein brauchbares Verfahren zur Gewinnung von Methyl-naphthodianthrenen ausfindig zu machen und danach IV, V und VI darzustellen.

I.) Darstellung von Dimethyl- und Acetoxy-Derivaten des *meso*-Naphthodianthrens

Als Ausgangsverbindungen kamen – in Analogie zur Darstellung von *meso*-Naphthodianthren (IVa) aus *meso*-Naphthodianthron (Ia) – nur die entsprechenden Dimethyl-naphthodianthrene in Frage. Die drei bisher zur Gewinnung von IVa aus Ia verwendeten Verfahren: 1.) die Zinkstaubschmelze⁴⁾, 2.) die Vakuum-Zinkstaubdestillation¹⁾ und 3.) die Reduktion mit Jodwasserstoff und Dehydrierung des entstandenen Hydronaphthodianthrens mit Kupfer bei hoher Temperatur⁶⁾ lassen sich zur Überführung von 2.2'-Dimethyl-naphthodianthron (I) in 2.2'-Dimethyl-naphthodianthren (IV) in präparativem Maßstab nicht verwenden, weil dabei Ringschluß zwischen den beiden 2.2'-Methylgruppen eintritt und daher überwiegend oder ausschließlich *meso*-Anthrodianthren (III) entsteht.

Eine Möglichkeit, diese Cyclisierung zu vermeiden, bot sich nur bei der zuletzt genannten Darstellungsweise. Sie war so zu modifizieren, daß die Dehydrierung unter erheblich milderer Bedingungen durchführbar wird. Da zu erwarten war, daß dies um so leichter der Fall sein wird, je wasserstoffärmer das bei der Reduktion der Chinone gebildete Hydronaphthodianthren ist, haben wir versucht, an Stelle des Jodwasserstoffes ein die C=C-Doppelbindungen des Ringsystemes weniger angreifendes Reduktionsmittel anzuwenden. Als solches schien Zinkstaub in einer Mischung von Pyridin und verd. Essigsäure besonders geeignet. E. Clar⁶⁾ hat gezeigt, daß sich damit polycyclische Chinone leicht in Reduktionsprodukte überführen lassen, aus denen durch Wasserabspaltung bzw. durch Dehydrierung die aromatischen Stammkohlenwasserstoffe der Chinone entstehen. Dieses Verfahren hat sich auch für unsere Aufgabe bewährt. In einem Vorversuch wurde danach zunächst Naphthodianthron (Ia) umgesetzt, aus dem in guter Ausbeute ein blaßgelbes, kristallisiertes Reduktionsprodukt entstand, dessen Analysenzahlen zwischen den für Di- und Tetrahydro-naphthodianthren berechneten lagen. Wir halten es für ein Gemisch aus 10.10'-Dihydro-naphthodianthren (IIa) und höher hydrierten Verbindungen. Auf seine eingehendere Untersuchung wurde zunächst verzichtet. Von größerem Interesse war für uns die Beobachtung, daß sich die Benzollösung des Reduktionsproduktes beim Erwärmen mit Chloranil⁷⁾ oder Tetrachloro-chinon tief blau färbt und sich aus dem Reaktionsgemisch durch chromato-

⁴⁾ E. Clar, B. 81, 62 [1948]. ⁵⁾ R. Scholl u. K. Meyer, B. 67, 1237 [1934].

⁶⁾ B. 81, 69 [1948], 82, 46 [1949]. ⁷⁾ Vergl. E. Clar u. Fr. John, B. 63, 2975 [1930].

graphische Adsorption an Aluminiumoxyd kristallisiertes Naphthodianthren (IVa) in einer Ausbeute von etwa 20% d.Th. abtrennen läßt. Damit war ein Weg von den Naphthodianthrenen zu den Stammkohlenwasserstoffen gegeben, bei dem eine Umsetzung der 2.2'-Methylgruppen bzw. eine Methylwanderung nicht zu befürchten ist.

Dieses Verfahren haben wir zunächst auf das 2.2'-Dimethyl-naphthodianthren (I) und dann, um 3.3'-Dimethyl-naphthodianthren (V) und 4.4'-Dimethyl-naphthodianthren (VI) mit sterisch sich nicht hindernden Methylgruppen zu erhalten, auf 3.3'-Dimethyl-naphthodianthren und 4.4'-Dimethyl-naphthodianthren übertragen. Diese beiden, bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen wurden durch photochemische Dehydrierung aus den entsprechenden Dimethyl-helianthrenen hergestellt. Wegen ihrer sehr geringen Löslichkeit wurden sie ebenso wie Ia vor der Reduktion durch Ausfällen mit Wasser aus konz. Schwefelsäure in feinverteilte Form gebracht.

Wie zu erwarten, verlief die Reduktion der Dimethyl-naphthodianthrene ebenso wie bei Ia. Die Reduktionsprodukte des 3.3'- und 4.4'-Dimethyl-naphthodianthrons kristallisierten in einer Ausbeute von 50–60% d.Th. aus der Reaktionslösung aus. Das des leichter löslichen 2.2'-Dimethyl-naphthodianthrons (I) mußte dagegen mit Wasser ausgefällt werden. Beim Umkristallisieren aus höher siedenden Lösungsmitteln trat unter Blaufärbung z.Tl. Dehydrierung ein.

Die Gewinnung der Dimethyl-naphthodianthrene aus ihren Hydro-Derivaten wird erschwert durch ihre geringe Löslichkeit und ihre Empfindlichkeit. Bei längerem Verweilen an der Adsorptionssäule verändern sie sich und in Lösung erfolgt, besonders im Licht, bald Oxydation. Es war daher notwendig, die Dehydrierung mit Chloranil sowie die chromatographische Reinigung in kleinen Ansätzen durchzuführen und auch beim Umkristallisieren rasch zu arbeiten. Selbst dann überstieg die Ausbeute in den meisten Fällen nicht 20% d.Theorie.

3.3'-Dimethyl-naphthodianthren (V) und 2.2'-Dimethyl-naphthodianthren (IV), den Stammkohlenwasserstoff des Hypericins, erhielten wir in dunkelblauen Kristallen; 4.4'-Dimethyl-naphthodianthren (VI) dagegen fiel als blaues Pulver an und konnte noch nicht zur Kristallisation gebracht werden.

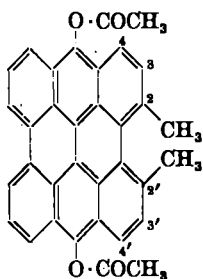
Die Lösungen der neuen Verbindungen in Benzol und Pyridin sind blau und werden unter Sauerstoffaufnahme allmählich gelb. Licht beschleunigt diese Reaktion. Kristallisierte, längere Zeit aufbewahrte Präparate lösen sich in heißem Benzol viel langsamer als frisch hergestellte, was offenbar auf die Bildung von Oxydationsprodukten an der Kristalloberfläche zurückzuführen ist. Nur die 2.2'-Dimethyl-Verbindung IV zeigt in Benzol starke, rote Fluoreszenz.

Beim Erhitzen zersetzen sich die Naphthodianthrene allmählich, ohne zu schmelzen. Konz. Schwefelsäure nimmt sie mit grüner Farbe auf, die in kürzester Zeit in Violett übergeht⁸⁾. Die grüne Lösung zeigt ebenso wie die violett gewordene deutliche Absorptionsbanden. Eine violette Lösung mit den glei-

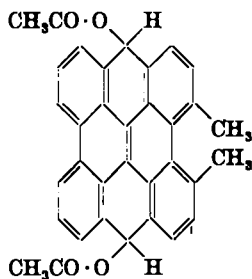
⁸⁾ Beim Naphthodianthren wurde diese Reaktion zuerst von Schöll, vergl. Fußn. ⁵⁾, beobachtet.

chen Banden erhält man durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die gelben Reduktionsprodukte der Naphthodianthrone.

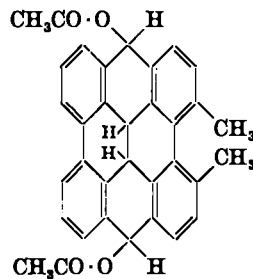
Das Verhalten des Naphthodianthrens und seiner Dimethyl-Derivate in konz. Schwefelsäure erinnert an das des Perylens⁹⁾, dessen anfänglich grüne Lösung ebenfalls nach kurzer Zeit violett wird. Nach M. Pestemer¹⁰⁾ soll hier der Übergang von Grün in Violett durch Anlagerung der Schwefelsäure in peri-Stellung zustande kommen. Durch Ausfällen mit Wasser konnte die Hauptmenge des Perylens unverändert aus der violetten Schwefelsäure-Lösung zurückgewonnen werden. Naphthodianthren verhält sich, wie wir fanden, anders. Der mit Wasser aus der violetten Schwefelsäure-Lösung ausgefallte Niederschlag löste sich nach dem Trocknen sofort mit violetter Farbe in konz. Schwefelsäure und enthielt nur sehr wenig unverändertes Naphthodianthren. Seine Unlöslichkeit in wäßrigem und alkoholischem Alkali spricht gegen das Vorliegen einer Sulfosäure.



VII; VIIa: CH₃ - H
 VIIb: CH₃ an C₃ u. C₆'
 VIIc: CH₃ an C₄ u. C₄'



VIII; VIIIa: CH₃ - H
 VIIIb: CH₃ an C₃ u. C₆'
 VIIIc: CH₃ an C₄ u. C₄'



IX; IXa: CH₃ - H
 IXb: CH₃ an C₃ u. C₆'
 IXc: CH₃ an C₄ u. C₄'

Als Ergänzung zu früheren Versuchen über die reduzierende Acetylierung des Hypericins^{1,2)} und des 3.4.3'.4'-Tetraoxy-naphthodianthrons¹¹⁾ haben wir diese Reaktion auch auf das Naphthodianthron (Ia) und seine Dimethyl-Derivate übertragen, um dadurch zu den bisher unbekanntem Hydrochinon-diacetaten VII, VIIa, VIIb, VIIc zu kommen und an ihnen den Einfluß meso-ständiger Acetoxygruppen auf die Absorption des Naphthodianthrens und seiner Methyl-Derivate IV, V und VI kennenzulernen. Da ein Zusatz von Essigsäure und Natriumacetat die reduktive Entfernung des Chinonsauerstoffes erleichtert¹²⁾, führten wir die Reduktion mit Zink in reinem Acetanhydrid durch.

Das sehr schwer lösliche Naphthodianthron (Ia) ging erst bei längerem Kochen allmählich in Lösung. Aus der gelben Reaktionslösung kristallisierte ein gelbes Produkt, das wahrscheinlich ein Gemisch aus VIIIa und IXa¹³⁾ ist. Durch Dehydrieren mit Chloranil in Benzol ließ es sich in das

⁹⁾ A. Zinke, *Monatsh. Chem.* **61**, 1 [1932]. ¹⁰⁾ *Monatsh. Chem.* **71**, 432 [1938].

¹¹⁾ H. Brockmann, E. Lindemann, K. H. Ritter u. F. Depke, *B.* **83**, 583 [1950].

¹²⁾ H. Brockmann u. G. Budde, unveröffentlicht.

¹³⁾ Das Ringsystem einer solchen Verbindung ist nur existenzfähig, wenn der Wasserstoff an den C-Atomen 10 und 10' in *cis*-Stellung addiert wird. Auch in diesem Fall ist es nicht spannungsfrei.

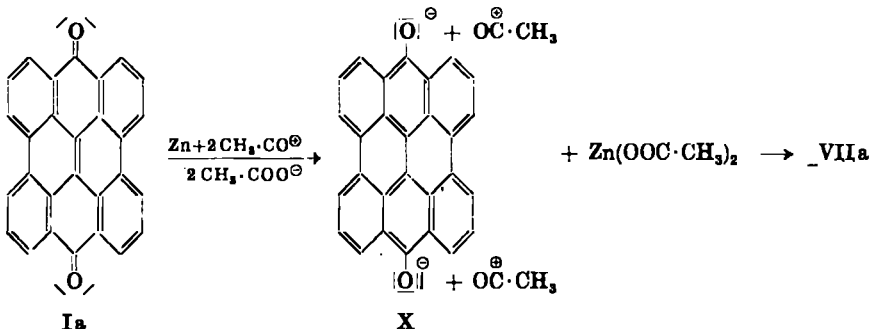
blaue, kristallisierte 10.10'-Diacetoxy-naphthodianthren (VIIa) überführen. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt die Farbe und Absorptionsbanden des Naphthodianthrone (Ia), was nicht überraschend ist, da das nach Verseifung der Acetylgruppen entstandene Hydrochinon sehr leicht oxydiert wird.

Läßt man das Reduktionsmittel länger auf Ia einwirken, so wird der Sauerstoff allmählich abgespalten, und neben VIIa entsteht beim Dehydrieren des Reduktionsproduktes Naphthodianthren (IVa). Da es weniger fest adsorbiert wird als die Diacetoxy-Verbindung VIIa, läßt es sich chromatographisch von dieser abtrennen.

In gleicher Weise wie bei Ia verlief die acetylierende Reduktion des 3.3'-Dimethyl-naphthodianthrone. Neben kristallisiertem 3.3'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthren (VIIb) entstand in kleiner Menge der Kohlenwasserstoff V.

4.4'-Dimethyl-naphthodianthron lieferte unter denselben Bedingungen ein gelbes, kristallisiertes Reduktionsprodukt, aus dem beim Dehydrieren vorwiegend 4.4'-Dimethyl-naphthodianthren (VI) entstand. Nur in sehr kleiner Ausbeute ließ sich chromatographisch eine langwelliger als VI absorbierende Fraktion abtrennen, in der zweifellos das gesuchte 4.4'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthren (VIIc) vorlag.

Anders als bei den eben genannten Naphthodianthronen verlief die reduzierende Acetylierung des 2.2'-Dimethyl-naphthodianthrone. Schon nach kurzer Einwirkung des Zinkstaubs färbte sich die Reaktionslösung tiefblau und behielt diese Farbe auch bei längerem Kochen. Aus dem mit Wasser ausgefallten Reduktionsprodukt erhielten wir ohne Dehydrierung kristallisiertes blaues 2.2'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthren (VII). Chromatographisch ließ sich eine kleine Menge IV abtrennen, ein Zeichen, daß während der Reduktion auch bei diesem Naphthodianthron zum Teil der Sauerstoff entfernt wird.



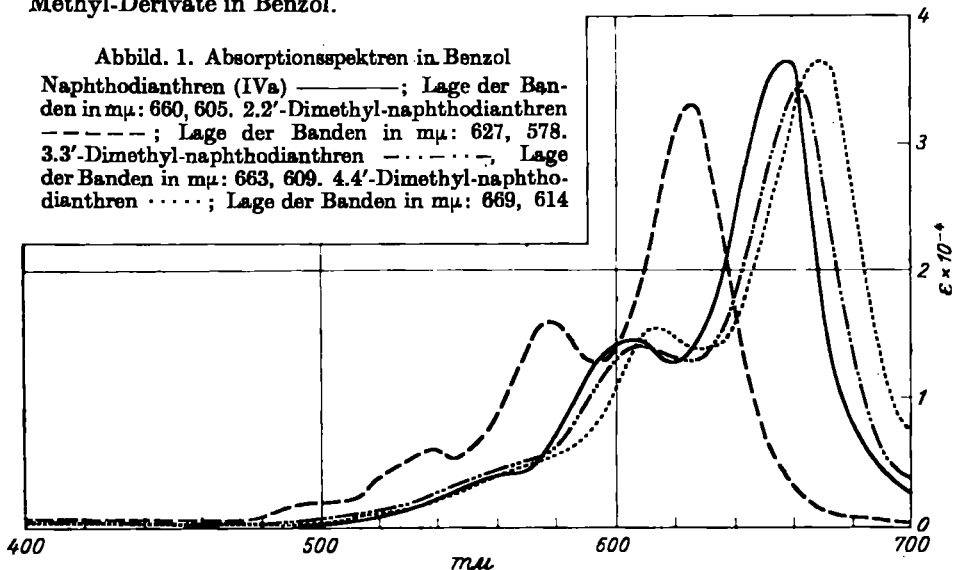
Über den Verlauf der acetylierenden Reduktion läßt sich folgendes sagen: Die Umwandlung der Chinone in die 10.10'-Diacetoxy-naphthodianthrene (Reaktion 1) ist ohne Mitwirkung von Wasserstoff möglich. Unter Aufnahme von zwei Elektronen, die das Zink liefert, kann das Chinon in das Hydrochinon-Anion X übergehen, aus dem durch Anlagerung von zwei Acetylium-Kationen das Hydrochinonacetat VIIa entsteht.

Enthält das Reaktionsgemisch Essigsäure oder bildet sich diese aus dem Acetanhydrid durch Zutritt von Wasser¹⁴⁾, so kann der nascierende Wasserstoff im Anschluß an Reaktion 1 folgende Umsetzungen bewirken: a) Reduktion der 10.10'-Diacetoxy-naphthodianthrene zu Verbindungen des Typs VIII bzw. IX (Reaktion 2), die bei der Dehydrierung wieder in die Acetoxy-naphthodianthrene übergehen, b) Abspaltung von Essigsäure aus IX unter Bildung der Naphthodianthrene, die dann zu Verbindungen des Typs II reduziert werden (Reaktion 3). Bei der Dehydrierung entstehen daraus die Naphthodianthrene.

Zweifellos hat unser Reaktionsgemisch kleine Mengen Essigsäure enthalten. Bei der reduzierenden Acetylierung von I hat diese Menge nicht ausgereicht, um die Reaktionen 2 und 3 in nennenswertem Umfang stattfinden zu lassen; die Reaktion 1 ist hier vorherrschend. Beim 4.4'-Dimethyl-naphthodianthron steht die bei den anderen Naphthodianthronen nur eine untergeordnete Rolle spielende Reaktion 3 im Vordergrund. Für die Konstitution der Reduktionsprodukte aus Naphthodianthron (Ia) und seinem 3.3'-Dimethyl-Derivat dagegen ist die Reaktion 2 bestimmend.

II.) Die physikalischen Eigenschaften der Naphthodianthren-Derivate

Die Abbild. 1 zeigt die mit dem Hardy-Spektrophotometer aufgenommenen Absorptionskurven¹⁵⁾ des *meso*-Naphthodianthrens (IVa)¹⁶⁾ und seiner Methyl-Derivate in Benzol.



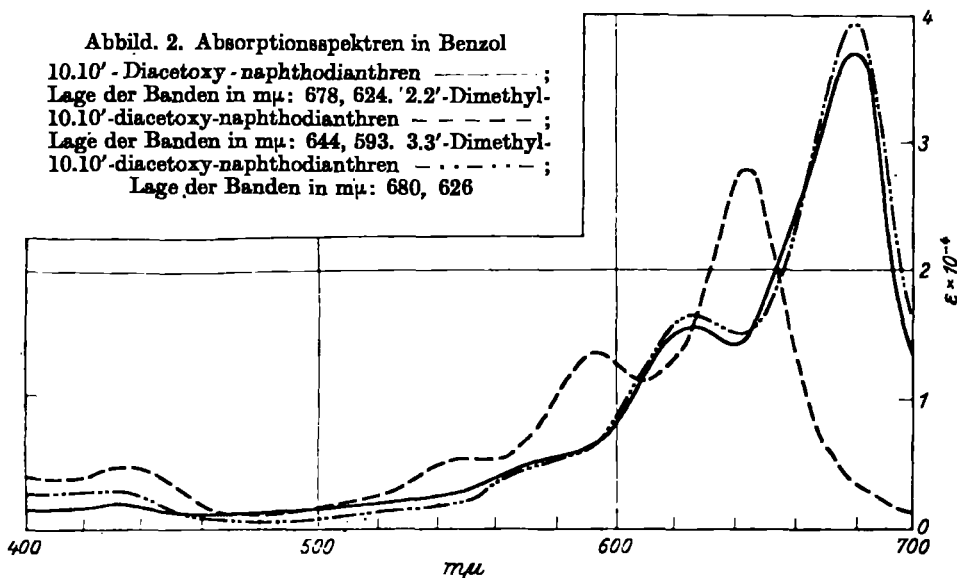
¹⁴⁾ Luftfeuchtigkeit oder Wasser aus dem Zinkstaub.

¹⁵⁾ Die Messung der Absorptionskurven verdanken wir Hrn. Dr. Zieger, BASF Ludwigshafen.

¹⁶⁾ IVa ist im gleichen Lösungsmittel bereits von E. Clar, B. 82, 55 [1949], vermessen worden. Unser Präparat zeigt zwischen 400 und 500 $m\mu$ nur schwache Absorption, während Clar bei 424 und 399 $m\mu$ Werte für ϵ von rund 1×10^4 fand. Die Maxima der beiden Hauptbanden liegen bei uns in Übereinstimmung mit den visuellen Ablesungen am Spektralapparat um 2 $m\mu$ kurzwelliger und ihre Extinktionswerte sind niedriger als bei Clar.

Wie zu erwarten, absorbieren die 3.3'-Dimethyl- und 4.4'-Dimethyl-Derivate um wenige $m\mu$ langwelliger als ihre Stammverbindung IVa, und zwar ist die bathochrome Wirkung der CH_3 -Gruppen in 4.4'-Stellung etwas stärker als in 3.3'. Die Werte für ϵ_{max} zeigen keine nennenswerten Unterschiede.

Die Banden des 2.2'-Dimethyl-Derivates IV dagegen liegen in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Beobachtungen an ungereinigten Präparaten um 33 bzw. 27 $m\mu$ kurzwelliger als die der Stammverbindung IVa. Durch die Darstellung von kristallisiertem IV und die Messung seiner Absorptionskurve erfahren alle Schlußfolgerungen, die wir aus dem spektroskopischen Vergleich unseres ersten, nicht analysierten 2.2'-Dimethyl-naphthodianthren-Präparates mit dem blauen Reduktionsprodukt des Hypericins



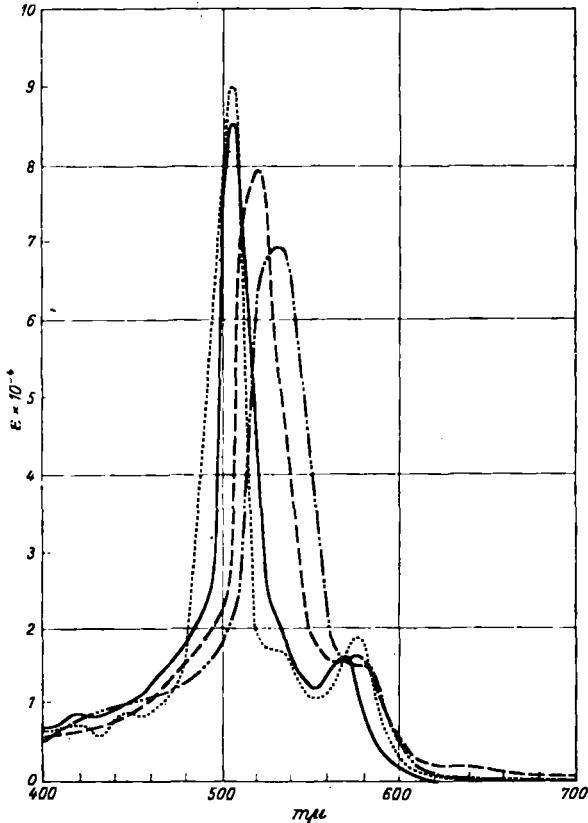
gezogen haben, ihre endgültige Bestätigung. Daß der hypsochrome Einfluß der 2.2'-Methylgruppen sterisch bedingt ist, scheint uns angesichts der Absorptionskurven des 3.3'-Dimethyl- und 4.4'-Dimethyl-naphthodianthrens außer Zweifel. Dadurch, daß die 2.2'-Methylgruppen eine vollkommen ebene Anordnung des Ringsystemes unmöglich machen, vermindern sie dessen aromatischen Charakter und erhöhen die Energie des Grundzustandes. Ebenso, und zwar in stärkerem Ausmaße muß die Energie des ersten Anregungszustandes erhöht sein. Eine überzeugende theoretische Deutung dafür scheint uns z.Zt. nicht möglich¹⁷⁾. Eine auf sterischer Hinderung beruhende hypsochrome

¹⁷⁾ Eine Begründung des S-Effektes haben E. A. Braude, E. R. Jones u. Mitarbb. gegeben (Journ. chem. Soc. London 1949, 1893). Eine strukturelle Veränderung, welche die Konjugation erniedrigt, soll nach ihrer Annahme die Energie des angeregten Zustandes stärker erhöhen als die des Grundzustandes, da der Anteil nichtklassischer Resonanzformen im angeregten Zustand größer ist als im Grundzustand.

Wirkung von Methylgruppen (S-Effekt¹⁸⁾) ist beim 2,2'-Dimethyl-diphenyl¹⁹⁾ und beim α -Methyl-stilben²⁰⁾ beobachtet worden. Durch unsere Versuche ist zum ersten Mal das Auftreten des S-Effektes bei höher kondensierten aromatischen Ringsystemen nachgewiesen.

Die Abbild. 2 zeigt die Absorptionskurven der 10,10'-Diacetoxy-naphthodianthrene. Ein Vergleich mit den Kurven der zugehörigen Kohlenwasserstoffe ergibt, daß bei allen drei die Absorptionsbanden durch zwei *meso*-ständige Acetoxygruppen um 17 bis 19 $m\mu$ ins langwellige Gebiet verschoben werden. Der bathochrome Einfluß der Acetoxygruppen ist in der *meso*-Stellung besonders ausgeprägt. Wie wir früher zeigen konnten¹¹⁾, werden die Banden des Naphthodianthrens durch die Einführung von 4 Acetoxygruppen in 3,4,3',4'-Stellung nur um etwa 9 $m\mu$ langwelliger.

Die gelben Naphthodianthrone lösen sich in konz. Schwefelsäure rot mit roter Fluoreszenz. Die Absorptionskurven dieser Lösungen sind in der Abbild. 3 wiedergegeben. Bei allen Methyl-Derivaten liegt die langwelligste Bande weiter nach Rot hin als beim Naphthodianthron. Bei der 2,2'- und 3,3'-Verbindung gilt dies auch für die Hauptbande. Die sterische Hinderung der 2,2'-Methylgruppen kommt hier also im



Abbild. 3. Absorptionsspektren in konz. Schwefelsäure
 Naphthodianthron —————; Lage der Banden in $m\mu$: 569, 509. 2,2'-Dimethyl-naphthodianthron - - - - -; Lage der Banden in $m\mu$: 576, 522. 3,3'-Dimethyl-naphthodianthron - · - · - ·; Lage der Banden in $m\mu$: 580, 534. 4,4'-Dimethyl-naphthodianthron ·····; Lage der Banden in $m\mu$: 578, 507

Spektrum nicht zum Ausdruck. Bei einer theoretischen Deutung dieser Erscheinung wird man zu berücksichtigen haben, daß die Chinone in der Schwe-

¹⁸⁾ R. N. Jones, Journ. Amer. chem. Soc. **67**, 2127 [1945].

¹⁹⁾ M. T. O Saughnessy u. W. H. Rodebush, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2906 [1940].

²⁰⁾ W. H. Rodebush, Journ. Amer. chem. Soc. **68**, 896 [1946].

felsäure infolge Anlagerung von Protonen an den Chinonsauerstoff als Kationen vorliegen, also ganz andere Verhältnisse gegeben sind als bei den Lösungen der Naphthodianthrene. Auf die Ladungsresonanz der Kationen ist sicherlich auch die verhältnismäßig hohe Extinktion der Hauptbande in Schwefelsäure zurückzuführen.

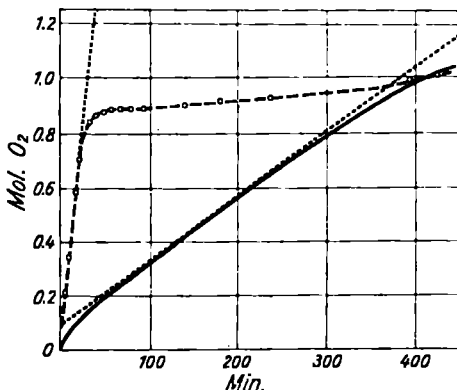
Bemerkenswert ist der Einfluß der 2.2'-Methylgruppen auf die Löslichkeit. 2.2'-Dimethyl-naphthodianthron ist erheblich löslicher als Naphthodianthron und 3.3'- bzw. 4.4'-Dimethyl-naphthodianthron. Dasselbe gilt für die 10.10'-Diacetoxy-Derivate. Den gleichen, die Löslichkeit erhöhenden Einfluß der 2.2'-Methylgruppen beobachtet man bei den Helianthronen und Naphthodianthronen. Während Naphthodianthron und seine 3.3'-Dimethyl- und 4.4'-Dimethyl-Derivate in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin und Nitrobenzol unlöslich sind, wird 2.2'-Dimethyl-naphthodianthron schon von kaltem Benzol merklich aufgenommen.

Bei den Helianthronen haben wir die Löslichkeit in Benzol und Chloroform gemessen:

Tafel. Löslichkeit von Helianthronen in g pro Liter bei 23°

	Benzol	Chloroform
Helianthron	2.48	8.1
2.2'-Dimethyl-helianthron	8.30	78.0
3.3'-Dimethyl-helianthron	0.19	1.7
4.4'-Dimethyl-helianthron	0.04	0.17

Die Zahlen der Tafel zeigen, daß die Löslichkeit bei der 3.3'- und 4.4'-Dimethyl-Verbindung in beiden Lösungsmitteln kleiner ist als beim Helianthron. Erstaunlich groß ist im Vergleich dazu die Löslichkeit des 2.2'-



Abbild. 4. Sauerstoffaufnahme des Helianthrons - - - - - und 2.2'-Dimethyl-helianthrons ——— bei Belichtung in Pyridin

Dimethyl-helianthrons. Vielleicht ist dieser Unterschied darauf zurückzuführen, daß durch den unebenen Bau des Ringsystemes bei den 2.2'-Dimethyl-Verbindungen der Zusammenhalt der Molekeln im Kristallgitter weniger fest ist.

Auch auf die Geschwindigkeit der photochemischen Cyclisierung des Helianthron-Ringsystemes zu dem des Naphthodianthrons haben die 2.2'-Methylgruppen einen erheblichen Einfluß, wie aus der in Abbild. 4 wiedergegebenen Sauerstoff-Aufnahme während der Belichtung hervorgeht. Ein

Vergleich mit den beiden anderen Dimethyl-helianthronen war wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht möglich.

Beschreibung der Versuche

2.2'-Dimethyl-naphthodianthron (I): a) 4.88 g 2.2'-Dimethyl-helianthron in 600 ccm konz. Schwefelsäure 180 Stdn. mit einer 200 Watt-Lampe unter Röhren belichtet, ergaben 3.9 g 2.2'-Dimethyl-naphthodianthron. b) Eine Lösung von 200 mg 2.2'-Dimethyl-helianthron in 250 ccm Benzol wurde eine Woche mit einer 200 Watt-Lampe belichtet, wobei sich das 2.2'-Dimethyl-naphthodianthron in kurzen, gelben Nadeln abschied. Nach Einengen auf 20 ccm wurden 120 mg reines 2.2'-Dimethyl-naphthodianthron²¹⁾ erhalten. Aus der Mutterlauge ließen sich 60 mg Ausgangsmaterial zurückgewinnen.

Das für die Darstellung von 2.2'-Dimethyl-helianthron²²⁾ als Ausgangsmaterial dienende 1-Jod-2-methyl-anthrachinon²³⁾ wurde durch chromatographische Adsorption gereinigt (Filterieren der Chloroformlösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd I; aus dem eingeeengten Filtrat gelbrote Kristalle vom Schmp. 176° statt 169°²³⁾).

3.3'-Dimethyl-naphthodianthron: Das verwandte 3.3'-Dimethyl-helianthron²⁴⁾ war zur Reinigung aus Chloroform an Aluminiumoxyd I chromatographisch adsorbiert worden. Aus dem Chloroform-Methanol-Eluat der roten Hauptzone kristallisierte es beim Einengen in orangefarbenen Nadeln aus.

Eine Lösung von 500 mg des so gereinigten 3.3'-Dimethyl-helianthrons in 200 ccm Pyridin wurde acht Tage mit einer 200 Watt-Lampe belichtet. Dabei schieden sich 400 mg 3.3'-Dimethyl-naphthodianthron in gelben Nadeln ab.

$C_{30}H_{18}O_2$ (408.4) Ber. C 88.23 H 3.95 Gef. C 87.95 H 4.16

4.4'-Dimethyl-naphthodianthron: Zur Darstellung des 4.4'-Dimethyl-helianthrons wurde eine Mischung von 8 g 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon²⁵⁾ und 8 g aktivierter Kupferbronze innerhalb 30 Min. von 220 auf 310° erhitzt und 10 Min. bei dieser Temperatur belassen. Das feingepulverte Reaktionsgemisch wurde nach Zusatz von 4 g Kupferpulver in 150 ccm konz. Schwefelsäure 20 Min. auf 40–50° erwärmt. Die tief blau gewordene Lösung goß man nach Abfiltrieren des Kupfers in kaltes Wasser, wobei das 4.4'-Dimethyl-helianthron als gelber Niederschlag ausfiel. Nach Auswaschen mit Ammoniak-Lösung und Trocknen wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert. Eine chromatographische Reinigung der in gelbbraunen Nadeln ausgefallenen Verbindung verbot sich wegen ihrer sehr geringen Löslichkeit.

$C_{30}H_{18}O_2$ (410.4) Ber. C 87.79 H 4.41 Gef. C 87.66 H 4.41

Eine bei Siedehitze bereitete Lösung von 1 g 4.4'-Dimethyl-helianthron in 1000 ccm Pyridin wurde eine Woche mit einer 200 Watt-Lampe belichtet. Dabei fielen 940 mg 4.4'-Dimethyl-naphthodianthron in langen, dünnen, citronengelben Nadeln aus. Die Verbindung ist in kaltem Pyridin unlöslich.

$C_{30}H_{18}O_2$ (408.4) Ber. C 88.22 H 3.95 Gef. C 88.14 H 4.36

2.2'-Dimethyl-naphthodianthron (IV): In eine siedende Lösung von 500 mg 2.2'-Dimethyl-naphthodianthron in 50 ccm Pyridin wurden anteilweise im Laufe von 3 Stdn. 3 g Zinkstaub und 5 ccm 80-proz. Essigsäure eingetragen, wobei sich die Lösung zunächst grün und nach kurzer Zeit braun färbte. Aus der vom Zinkstaub abfiltrierten Lösung fielen beim Verdünnen mit dem vierfachen Vol. Wasser etwa 400 mg graugrünes Reduktionsprodukt aus. Zur Dehydrierung löste man davon je 100 mg in 75 ccm Benzol und hielt die Lösung nach Zugabe von 50 mg Chloranil 5 Min. im Sieden. Nach dem Abkühlen wurde durch eine Säule von Aluminiumoxyd II filtriert. Die unterste blaue Zone wusch man mit Benzol ins Filtrat, engte dieses i. Vak. auf einige ccm ein, gab das fünffache Vol. an Methanol zu, engte abermals auf wenige ccm ein und verdünnte aufs neue mit Methanol. Beim Eindunsten dieser Lösung schied sich das 2.2'-Dimethyl-naphthodianthron in feinen dunkelblauen Nadeln ab; Ausb. 15% d. Theorie.

$C_{30}H_{18}$ (378.4) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 94.86 H 5.03

²¹⁾ H. Brockmann, K. Maier, F. Pohl u. M. N. Haschad, A. 553, 45 [1942].

²²⁾ R. Scholl u. C. Tänzler, A. 433, 173 [1923]. ²³⁾ R. Scholl, B. 40, 1696 [1912].

²⁴⁾ P. Ruggli u. E. Merz, Helv. chim. Acta 12, 87 [1929].

²⁵⁾ G. Heller u. K. Schülke, B. 41, 3634 [1908].

Um die Verweilzeit in der Adsorptionssäule möglichst abzukürzen (der Kohlenwasserstoff verändert sich an der Säule), wurde bei der chromatographischen Adsorption unter Überdruck gearbeitet.

3.3'-Dimethyl-naphthodianthren (V): 500 mg 3.3'-Dimethyl-naphthodianthren (aus konz. Schwefelsäure durch Eingießen in Wasser in fein verteilter Form ausgefällt) wurde, wie vorstehend beschrieben, reduziert. Aus der vom Zinkstaub siedend heiß abfiltrierten Reaktionslösung schieden sich 145 mg Reduktionsprodukt in feinen, blaßgelben Nadeln aus. Aus der Mutterlauge fiel nach Zugabe des vierfachen Vol. Wasser eine gleiche Menge Reduktionsprodukt als graugrüner Niederschlag. Dehydrierung und Reinigung erfolgten wie beim 2.2'-Dimethyl-naphthodianthren. Zum Unterschied von diesem wurde die 3.3'-Dimethyl-Verbindung fester am Aluminiumoxyd adsorbiert und kristallisierte infolge ihrer geringeren Löslichkeit schon beim Einengen des Benzol-Eluates in dunkelblauen Nadeln aus; Ausb. 10–15% d.Theorie.

$C_{30}H_{18}$ (378.4) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 95.41 H 4.89

4.4'-Dimethyl-naphthodianthren (VI): 500 mg aus Schwefelsäure umgefälltes und feinzerriebenes 4.4'-Dimethyl-naphthodianthren wurden, wie vorstehend beschrieben, reduziert. Aus der siedendheiß vom Zinkstaub abfiltrierten gelbbraunen Reaktionslösung schieden sich 260 mg gelbbraunes, kristallines Reduktionsprodukt ab. Zugabe der vierfachen Menge Wasser zur Mutterlauge fällt 140 mg eines weniger reinen Produktes.

Zu einer Lösung von 150 mg Reduktionsprodukt in 1000 ccm kochendem Benzol gab man 100 mg Tetrachlor-*o*-chinon und hielt noch 5 Min. im Sieden. Beim Filtrieren dieser Lösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd II erschien im Filtrat zunächst das überschüssige Tetrachlor-*o*-chinon, bei längerem Nachwaschen auch die gesamte Menge des blauen Kohlenwasserstoffes, während Verunreinigungen als braune Zone an der Säule blieben. Aus der auf ein kleines Vol. eingedampften blauen Benzollösung schied sich auf Zusatz von Methanol das 4.4'-Dimethyl-naphthodianthren als blauer Niederschlag ab. Kristallisationsversuche scheiterten daran, daß sich die Verbindung in Lösung verhältnismäßig rasch veränderte.

$C_{30}H_{18}$ (378.4) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 94.56 H 4.78

10.10'-Diacetoxy-naphthodianthren (VIIa): 500 mg durch Sublimation oder Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigtes Naphthodianthren, das durch Umfällen aus konz. Schwefelsäure mit Wasser in fein verteilte Form gebracht war, wurde in siedendem, essigsäurefreiem Acetanhydrid²⁶⁾ im Verlauf von 1 Stde. in kleinen Anteilen mit trockenem Zinkstaub versetzt. Die gelbe Reaktionslösung zeigte eine starke, grünblaue Fluorescenz. Aus der siedend heiß filtrierten Lösung fielen beim Abkühlen gelbe Nadeln des Reduktionsproduktes aus; Ausb. 90–170 mg.

Der viel unverändertes Ausgangsmaterial enthaltende Zinkstaub wurde erneut in 250 ccm Acetanhydrid gekocht, wobei 60–80 mg kristallisiertes Reduktionsprodukt erhalten wurden. Der auch jetzt noch Naphthodianthren enthaltende Zinkstaub wurde mit verd. Salzsäure behandelt, wobei das Ausgangsmaterial zurückblieb. Das kristallisierte Reduktionsprodukt ließ sich durch Aufkochen mit stark verd. Salzsäure von einer geringen Beimengung an Zinkacetat befreien.

Eine Suspension von 100 mg des Reduktionsproduktes in 750 ccm Benzol wurde 20 Min. zum Sieden erhitzt, dann mit 100 mg Chloranil versetzt und noch 15 Min. im Kochen gehalten. Aus der heiß filtrierten, blaugrünen Lösung kristallisierte das 10.10'-Diacetoxy-naphthodianthren in dunkelblauen Nadeln aus; Ausb. 40% d.Theorie. Die Verbindung ist bereits sehr rein. Sie kann aus viel siedendem Benzol umkristallisiert werden. Bei einigen Versuchen wurde die blaue, bei der Dehydrierung erhaltene Benzollösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd II filtriert, wobei das unveränderte Chloranil im Vorlauf war. Jedoch traten bei dieser Arbeitsweise beträchtliche Verluste ein, da das blaue Produkt an der Aluminiumoxyd-Säule verändert wird.

$C_{32}H_{18}O_4$ (466.5) Ber. C 82.39 H 3.89 Gef. C 82.06 H 4.24

²⁶⁾ J. H. Walton, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2690 [1923].

2.2'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthren (VII): 400 mg sublimiertes 2.2'-Dimethyl-helianthron wurden in 200 ccm kochendem, essigsäurefreiem Acetanhydrid wie beim vorstehend beschriebenen Versuch mit Zinkstaub reduziert. Schon kurz nach Zugabe der ersten Anteile Zinkstaub färbte sich die Lösung tief blau und behielt diese Farbe auch bei längerer Einwirkung des Zinks. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen wurde heiß filtriert und das blaue Filtrat bei Siedehitze mit Wasser versetzt, um das Acetanhydrid zu verseifen. Dabei fiel das 2.2'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthren in dunkelblauen Flocken aus; Ausb. 80% d. Theorie.

Zur Reinigung filtrierte man eine Lösung von 30 mg Rohprodukt in 150 ccm Benzol durch eine Säule von Aluminiumoxyd II. Dabei erschien zuerst ein blauer Vorlauf, der durch starke rote Fluoreszenz ausgezeichnet war und die Absorptionsbanden des 2.2'-Dimethyl-naphthodianthrens zeigte. Weiteres Nachwaschen mit Benzol förderte zunächst eine gelbe und darauf die blaue Hauptfraktion ins Filtrat. Nach Einengen der blauen Lösung wurde mit Benzol (Sdp. 110–130°) versetzt. Beim Eindampfen i. Vak. schied sich das 2.2'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthren in feinen, blauen Kriställchen ab.

$C_{22}H_{22}O_4$ (494.5) Ber. C 82.58 H 4.48 Gef. C 82.39 H 4.83

3.3'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthren (VIIb): Zu einer Suspension von 400 mg sublimiertem und aus Schwefelsäure umgefälltem 3.3'-Dimethyl-naphthodianthron in siedendem Acetanhydrid gab man im Verlauf einer Stde. anteilweise 4 g Zinkstaub. Aus der heiß filtrierten Lösung fielen 230 mg des in gelben Nadeln kristallisierenden Reduktionsproduktes aus. Der abfiltrierte Zinkstaub enthielt unverändertes Ausgangsmaterial. Zur Dehydrierung wurden 100 mg des Reduktionsproduktes in 900 ccm Benzol durch längeres Kochen unter Rückfluß in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 100 mg Chloranil hielt man die Lösung noch 15 Min. im Sieden und filtrierte sie nach Erkalten durch eine Säule von Aluminiumoxyd IV. Die ersten blauen Anteile des Filtrates zeigten die Banden des 3.3'-Dimethyl-naphthodianthrens. Das bei weiterem Waschen mit Benzol erhaltene blaue Filtrat ließ man zur völligen Entfernung des 3.3'-Dimethyl-naphthodianthrens nochmals eine Aluminiumoxydsäule durchlaufen, wobei die ersten Anteile des Filtrates verworfen wurden. Aus den dann folgenden Filtratfraktionen schieden sich nach Einengen und Versetzen mit Methanol blaue Nadeln des 3.3'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthrens ab; Ausb. 10–15% d. Theorie.

$C_{24}H_{24}O_4$ (494.5) Ber. C 82.58 H 4.48 Gef. C 82.20 H 4.79

81. Ferdinand Bohlmann: Konstitution und Lichtabsorption, II. Mitteil.*): Diacetylen-Verbindungen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 19. März 1951)

Es werden einige Kohlenwasserstoffe dargestellt, die in einer Kette konjugierter C:C-Bindungen die Diacetylen-Gruppe eingebaut enthalten. Die Absorptionsspektren sind in den Anfangsgliedern „anomal“ und gehen bei größerer Anzahl von C:C-Bindungen wieder weitgehend in „normale“ Spektren über, doch sind die Maxima gegenüber den entsprechenden Äthylenverbindungen ins Kurzwellige verschoben und die Extinktionen erheblich erniedrigt.

In mehreren Arbeiten aus dem hiesigen Institut¹⁻⁴⁾ sind Polyene beschrieben worden, die in einer Kette von C:C-Bindungen eine Acetylenbindung

*) I. Mitteil.: F. Bohlmann, B. 84, 490 [1951].

1) H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, A. 561, 26 [1948].

2) H. H. Inhoffen, H. Pommer u. E. G. Meth, A. 565, 45 [1949].

3) H. H. Inhoffen, F. Bohlmann u. G. Rummert, A. 569, 226 [1950].

4) H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram, G. Rummert u. H. Pommer, A. 570, 54 [1950].