

## 46. Gustav Kortüm, Walter Theilacker, Hannelore Zeininger und Heinrich Elliehausen: Zur Frage der Thermochemie, II. Mittel.: Methylsubstituierte Dehydrodianthrone\*)

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover und dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 24. Juli 1952)

Frühere spektrographische Untersuchungen über die Thermochemie substituierter Äthylene (Dehydrodianthron u.a.) wurden auf verschiedene tetramethyl-substituierte Dehydrodianthrone ausgedehnt. Es ergab sich, daß zwar das 2.4.5'.7'-Tetramethyl-dehydrodianthron noch thermochrom ist, daß aber seine Umwandlungswärme in die bei höherer Temperatur stabile Molekülform B bereits doppelt so groß ist wie beim Dehydrodianthron. 1.3.6'.8'- und 1.4.5'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron zeigen im gleichen Temperaturbereich keine Thermochemie mehr. Weiter wurden die Spektren sowohl der in konz. Schwefelsäure gelösten wie der aus diesen Lösungen durch Wasser ausgefallten Verbindungen untersucht. Die Messungen ergaben, daß es sich bei der Molekülform B um eine angenähert koplanare Konfiguration des Moleküls, ein sogenanntes Biradikalett handeln dürfte. Bei tiefen Temperaturen ( $-78^{\circ}$ ) gehen die Dehydrodianthrone photochemisch vermutlich in ein echtes Biradikal über.

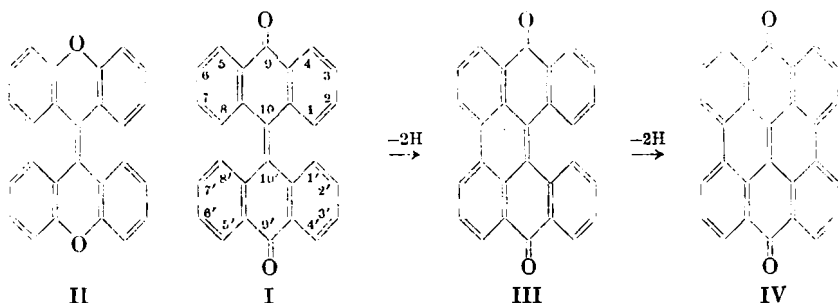
Die Thermochemie der substituierten Äthylene konnte in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> sowie etwa gleichzeitig von W. T. Grubb und G. B. Kistiakowsky<sup>2)</sup> auf ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Zuständen A und B der absorbierenden Moleküle zurückgeführt werden. Die Umwandlungswärme z.B. beim Dehydrodianthron (I) ergab sich übereinstimmend zu 3.4 kcal/Mol, und zwar weitgehend unabhängig von dem verwendeten Lösungsmittel<sup>1,2)</sup>, dagegen ist sie, wie der Vergleich mit Dixanthylen (II) oder mit Bis-thioxanthylen bzw. Dimethyl-diacriden zeigte, stark konstitutionsabhängig<sup>1)</sup>: Beim Dixanthylen betrug die Umwandlungswärme etwa 4.9 kcal/Mol, bei den beiden anderen war sie offenbar schon so groß, daß die energiereichere Form B in dem zugänglichen Temperaturbereich optisch durch Absorption schon nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

\*) Nach einem Vorschlag von Hrn. Dr. F. Richter, dem Direktor des Beilstein-Instituts, bezeichnen wir von jetzt ab die Verbindung der Formel I als „Dehydrodianthron“, da die bisher für I benutzte Bezeichnung Dianthron (oder auch Bianthron) logischerweise der Verbindung VIIa vorbehalten bleiben muß. Man könnte allerdings auch daran denken, die Verbindung I als Dianthronyliden-(10.10') und die Verbindung VIIa als Dianthronyl-(10.10') zu bezeichnen. Wir ziehen es aber vor, die früher für I benutzte Bezeichnung „Bianthron“ (vergl. z. B. E. Bergmann u. H. Corte, Ber. dtseh. chem. Ges. 66, 39 [1933], W. T. Grubb u. G. B. Kistiakowsky, J. Amer. chem. Soc. 72, 419 [1950] und Th. Hirschberg, E. Loewenthal, E. D. Bergmann u. B. Pullman, Bull. Soc. chim. France [5] 18, 88 [1951]) u. die im gleichen Sinne gebrauchte Bezeichnung „Dianthron“ (vergl. E. Harnik, F. H. Herbststein u. G. M. J. Schmidt, Nature 168, 159 [1951] sowie <sup>6)</sup>) durch „Dehydrodianthron“ zu ersetzen.

<sup>1)</sup> W. Theilacker, G. Kortüm u. G. Friedheim, Chem. Ber. 83, 508 [1950].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 419 [1950].

Zur Deutung dieser Beobachtungen wurde die schon früher<sup>3,4)</sup> gemachte Annahme diskutiert, daß es sich bei der Molekülform B um ein thermisch angeregtes Biradikal bzw. einen Triplettzustand handeln könnte, der wegen des Übergangsverbotes zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität durch



Lichtabsorption nicht erreicht werden kann. Ob es sich bei diesem Triplettzustand um ein echtes Biradikal mit senkrecht aufeinanderstehenden Molekülhälften oder um ein „Biradikalett“ mit angenähert ebener Anordnung der beiden Molekülhälften (entsprechend etwa dem Porphyrindin<sup>5)</sup>) handelt, konnte auf Grund der damals vorliegenden Messungen nicht entschieden werden.

Offenbar kann das Dehydrodianthron (I) im Grundzustand nicht völlig eben gebaut sein, da die Kohlenstoffatome 1 und 1' bzw. 8 und 8' sich in diesem Fall auf Bindungsabstand nähern müßten. Tatsächlich werden die zugehörigen H-Atome leicht abgespalten, wie der leichte photochemische Übergang des Dianthrons in Helianthron (III) und Meso-naphthodianthron (IV) zeigt<sup>6)</sup>. Weiter sollen nach neueren Messungen<sup>7)</sup> das Dehydrodianthron und ähnliche Äthylen-Derivate ein Dipolmoment von etwa 1 D aufweisen. Andererseits können die beiden Molekülhälften im Grundzustand nicht senkrecht aufeinander stehen, denn das würde eine vollständige Entkoppelung (Aufhebung der Resonanz) und damit auch einen Radikalzustand bedeuten, der nach den Eigenschaften des Dehydrodianthrons im Grundzustand sicher nicht vorliegen kann. Daraus muß man also schließen, daß entweder die zentrale Doppelbindung im Grundzustand und damit auch die Molekülhälften um einen gewissen Winkel gegeneinander verdreht sind, oder daß die beiden Chinonringe um die O—O-Richtung aus der Ebene heraus nach vorn bzw. nach hinten gewinkelt sind, wodurch ebenfalls die sterische Behinderung der 1.1'- und 8.8'-ständigen H-Atome vermieden werden könnte<sup>8)</sup>.

<sup>3)</sup> A. Schönberg u. O. Schütz, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 478 [1928].

<sup>4)</sup> E. Bergmann u. L. Engel, Z. physik. Chem. Abt. B **8**, 111 [1930].

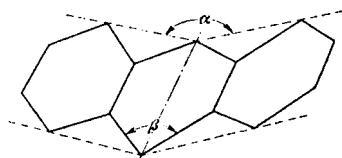
<sup>5)</sup> E. Müller, Liebigs Ann. Chem. **521**, 81 [1935].

<sup>6)</sup> H. Brockmann u. R. Mühlmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **82**, 348 [1949]. An der Bezeichnung „Meso-naphthodianthron“ als der eines kondensierten, aromatischen Ring-systems braucht trotz der Umbenennung von Di-(bzw. Bi-)anthron in Dehydrodianthron nichts geändert zu werden.

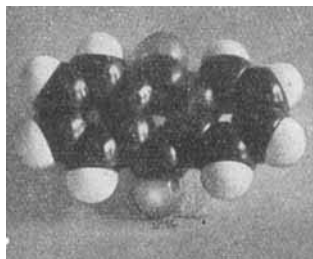
<sup>7)</sup> E. D. Bergmann u. E. Fischer, Bull. Soc. chim. France [5] **17**, 1084 [1950].

<sup>8)</sup> B. Pullman u. Mitarb. (Bull. Soc. chim. France [5] **19**, 271 [1952]) nehmen für das Dehydrodianthron eine treppenförmige biplanare Konfiguration an.

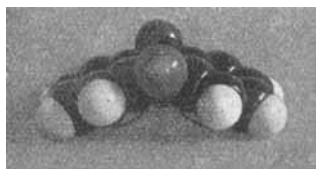
Eine solche Molekülfaltung kann bei Molekülen vom Typ des Anthracens dann auftreten, wenn der Winkel  $\beta$  im mittleren Ring von  $120^\circ$  abweicht<sup>9)</sup>.



Der Faltungswinkel  $\alpha$  ist dann gegeben durch  $\sin(\alpha/2) = \sqrt{4/3} \cdot \sin(\beta/2)$ . Danach müßte auch schon beim Anthrachinon ein gefaltetes Molekül möglich sein (s. Abbild. 1 u. 2). In Lösung ist dies nicht der Fall, da Anthrachinon



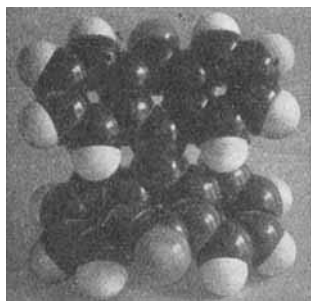
Abbild. 1.



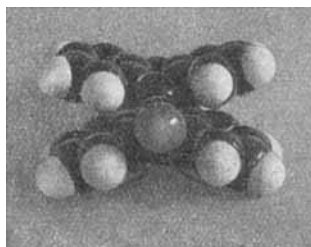
Abbild. 2.

Kalottenmodell des Anthrachinons (gefaltetes Molekül). Ansicht von der Fläche (1) und der Seite (2)

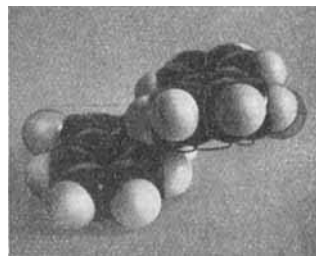
das Dipolmoment 0 besitzt<sup>10)</sup>, doch scheinen die Ergebnisse der Kristallstruktur-Untersuchung auf ein gefaltetes Molekül im Kristall hinzuweisen<sup>11)</sup>. Durch eine derartige Molekülfaltung läßt sich aber nun, wie die Abbild. 3, 4 und 5 zeigen, bei I die gegenseitige räumliche Behinderung der C-Atome in



Abbild. 3.



Abbild. 4.



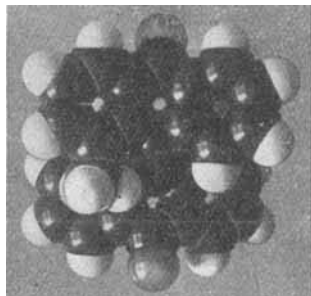
Abbild. 5.

Kalottenmodell des Dehydrodianthrone (I) (doppelt gefaltetes Molekül). Ansicht von der Fläche (3), der Schmal-(4) und der Breitseite (5)

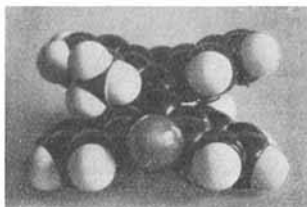
<sup>9)</sup> Die Verhältnisse bei solchen Ringsystemen sind schon eingehend von I. G. M. Campbell, C. G. Le Fèvre, R. W. I. Le Fèvre u. E. E. Turner (*J. chem. Soc. [London]* 1938, 404) diskutiert worden. <sup>10)</sup> E. Fischer u. F. Rogowski, *Physik. Z.* 40, 331 [1939].

<sup>11)</sup> B. C. Guha, *Philos. Mag. J. Sci.* [7] 26, 213 [1938].

1.1'- bzw. 8.8'-Stellung aufheben, ja es sind an diesen Kohlenstoffatomen sogar noch Substituenten wie Cl oder CH<sub>3</sub> möglich (s. Abbild. 6 u. 7).



Abbild. 6.



Abbild. 7.

Kalottenmodell des in 1.8'-Stellung methyl-substituierten Dehydrodianthrone.  
Ansicht von der Fläche (6) und der Seite (7)

In der Tat sind solche substituierten Dehydrodianthrone von A. Eckert und R. Tomaschek<sup>12)</sup> bzw. von uns dargestellt worden, was sich mit einem ebenen Modell für I gar nicht mehr vereinbaren läßt.

Eine nichtebene Struktur für I müßte sich auch im Absorptionsspektrum auswirken. Vergleicht man die Reihen 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)<sup>13)</sup>, 2-Methyl-naphthochinon-(1.4)<sup>14)</sup>, Anthrachinon<sup>15)</sup> bzw. 3.5.3'.5'-Tetramethyldiphenochinon-(4.4'), 3.3'-Dimethyl-dinaphthochinon-(4.4'), I (vergl. Abbild. 8)<sup>16)</sup>, so findet man in der ersten Reihe ein normales Verhalten: Erhöhung der Absorption und leichte Verschiebung der Banden nach längeren Wellen bei dem Übergang vom Benzol- zum Anthracen-Derivat. In der zweiten Reihe findet man bei dem Übergang vom Benzol- zum Naphthalin-Derivat eine Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande zu längeren Wellen, aber gleichzeitig auch eine Erniedrigung der Intensität. Bei dem Übergang von dem Naphthalin- zum Anthracen-Derivat jedoch tritt eine starke Verschiebung nach kürzeren Wellen und eine weitere Abnahme der Intensität ein, was darauf hinweist, daß bei I anomale Verhältnisse herrschen.

Die naheliegende Annahme, daß der durch thermische Anregung entstehende, um 3.4 kcal höher liegende Zustand B des Dehydrodianthrone dem koplanaren Molekül entsprechen könnte, wurde von Grubb und Kistiakowsky<sup>2)</sup> diskutiert. Bei diesem Übergang sollte der Gewinn an Resonanzenergie einerseits und die Aufhebung der Spannung infolge der tordierten zentralen Doppelbindung bzw. der Molekülfaltung andererseits genügen, um die durch die Abstoßung der 1.1'- und 8.8'-ständigen H-Atome bedingte Energie bis auf einen Restbetrag von 3.4 kcal zu liefern. Die thermochrome Bande käme in

<sup>12)</sup> Mh. Chem. **39**, 839 [1918]; 1.4.5'.8'- und 1.5.4'.8'-Tetrachlor-dehydrodianthron.

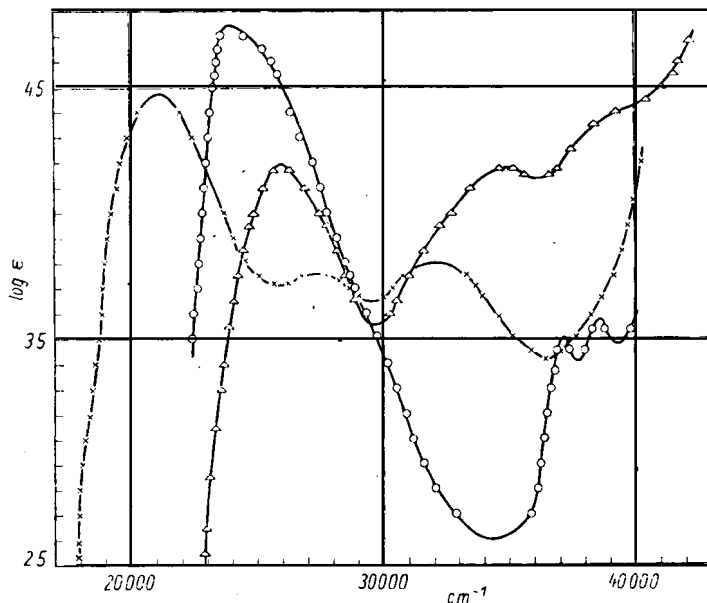
<sup>13)</sup> E. A. Braude, J. chem. Soc. [London] **1945**, 493.

<sup>14)</sup> A. K. Macbeth, J. R. Price u. F. L. Winzor, J. chem. Soc. [London] **1935**, 327.

<sup>15)</sup> R. A. Morton u. W. T. Elarlam, J. chem. Soc. [London] **1941**, 159.

<sup>16)</sup> Nach Messungen von G. Friedheim.

diesem Fall einfach durch die stets zu beobachtende Rotverschiebung des Spektrums zustande, die durch die leichtere Anregbarkeit des koplanaren Gesamtmoleküls gegenüber den nicht ebenen Molekülhälften bedingt ist. Wäre diese Deutung richtig, so müßte man aus dem Auftreten zweier scharf getrennter Banden bei  $15\,100$  bzw.  $26\,000\text{ cm}^{-1}$  beim koplanaren bzw. beim nicht



Abbild. 8. Absorptionsspektren von 3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenochinon-(4.4') o-o-o. 3.3'-Dimethyl-dinaphthochinon-(4.4') x-x-x und Dehydrodianthron Δ-Δ-Δ in Decalin.  $c = 1.642 \cdot 10^{-4}$ ;  $T = 20^{\circ}$

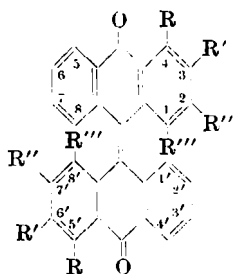
ebenen Molekül schließen, daß praktisch keine Zwischenzustände zwischen beiden Formen auftreten können, da sonst die Bande bei  $26\,000\text{ cm}^{-1}$  durch Temperaturerhöhung lediglich verbreitert werden würde. Keine Zwischenzustände bedeutet aber sehr hohe Aktivierungsenergie für den Übergang  $A \rightarrow B$ , die von den Autoren auf Grund einfacher kinetischer Untersuchungen als unwahrscheinlich angesehen wird. Sie kommen deshalb zu der Auffassung, daß eine koplanare Konfiguration des Dehydrodianthrone für den Zustand B nicht in Frage komme, und vertreten die Ansicht, daß es sich bei dieser Form B um einen Triplettzustand mit angenähert senkrecht aufeinander stehenden Molekülhälften, d.h. um ein echtes Biradikal handeln müsse.

Im Gegensatz dazu suchen E. D. Bergmann und Mitarb.<sup>17)</sup> die von ihnen gemachte Beobachtung, daß substituierte Äthylene in Lösung nicht nur beim Erwärmen sondern auch beim Abkühlen auf  $-50$  bis  $-70^{\circ}$  Thermochromie zeigen, dadurch zu deuten, daß sie mit zunehmender Temperatur einen thermischen Übergang aus dem nichtebenen Grundzustand in einen koplanaren

<sup>17)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] 18, 88 [1951].

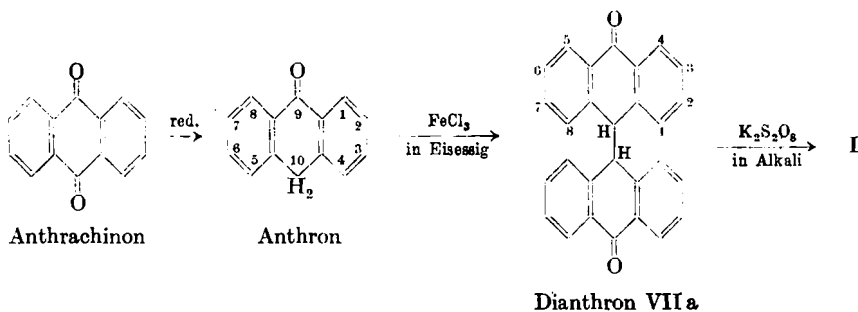
Zustand, mit abnehmender Temperatur einen Übergang in einen Biradikalzustand mit senkrecht aufeinander stehenden Molekülhälften annehmen. Diese thermisch erreichbaren Zustände sollen dann die Ausgangszustände für die thermochromen Absorptionsbanden darstellen.

Wir haben zur weiteren Klärung dieser Fragen mit der früher beschriebenen Methodik<sup>1)</sup> die Lichtabsorption verschieden substituierter Tetramethyldehydrodianthrone in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel quantitativ untersucht, worüber im folgenden berichtet wird.



- V: R = R'' = CH<sub>3</sub> R' = R''' = H
- VI: R = R'' = H R' = R''' = CH<sub>3</sub>
- VII: R = R''' = CH<sub>3</sub> R' = R'' = H

Für die Darstellung von 2.4.5'.7'-, 1.3.6'.8'- und 1.4.5'.8'-Tetramethyldehydrodianthron (V, VI bzw. VII), sowie von I selbst wurde die Methode von Eckert und Tomaschek<sup>12)</sup> gewählt, die folgendermaßen verläuft:

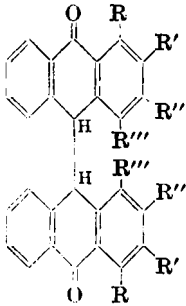


Da die Reduktion des Anthrachinons zum Anthron mit Zink und Alkalihydroxyd in Glykol-Lösung bei dem 1.4-Dimethyl-anthrachinon zum 1.4-Dimethyl-anthracen führte, wurde mit Natriumsulfit in alkalischer Glykol-Lösung bei 170° reduziert, ein Verfahren, das auch bei Anthrachinon selbst und 1.3-Dimethyl-anthrachinon ausgezeichnete Ausbeuten an Anthron lieferte. Im letzteren Falle entstand dabei ausschließlich das 2.4-Dimethyl-anthron, das bis jetzt durch Reduktion des 1.3-Dimethyl-anthrachinons in befriedigenden Ausbeuten nicht zugänglich war. Die Reduktion mit Aluminiumpulver in konz. Schwefelsäure nach E. de Barry Barnett und C. L. Hewett<sup>18)</sup> liefert dagegen in der Hauptsache das 1.3-Dimethyl-anthron. Die Oxydation mit Eisen(III)-chlorid in Eisessig verlief glatt; es lieferten:

- 1.3-Dimethyl-anthron → 2.4.2'.4'-Tetramethyl-dianthron (VIII)
- 2.4-Dimethyl-anthron → 1.3.1'.3'-Tetramethyl-dianthron (IX)
- 1.4-Dimethyl-anthron → 1.4.1'.4'-Tetramethyl-dianthron (X).

<sup>18)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1575 [1931].

Für die Darstellung der Dehydrodianthrone ist es erforderlich, die Dianthrone in die Enolformen, die Dianthranole, überzuführen. Die Dianthrone selbst sind gegen Oxydationsmittel sehr beständig; man kann sie z. B. aus konz. Salpetersäure unikristallisieren, ohne daß sie sich verändern. Für die Enolisierung liegen die Verhältnisse bei IX und X nicht günstig, da sie analog den Anthronen, aus denen sie hergestellt werden, nur schwer

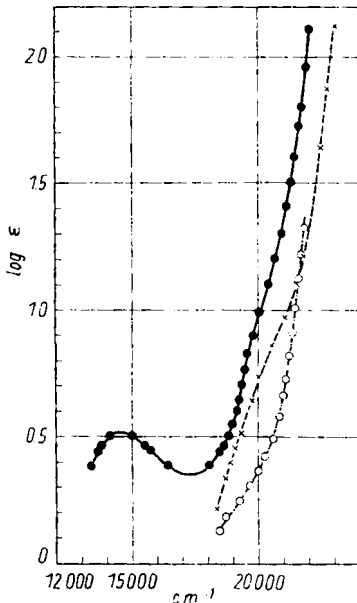


VIII:  $R = R'' = \text{CH}_3$   $R' = R''' = \text{H}$

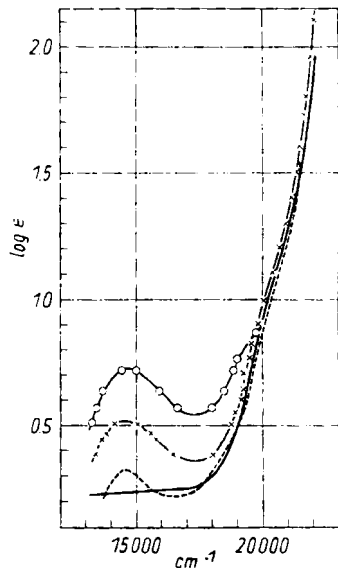
IX:  $R' = R''' = \text{CH}_3$   $R = R'' = \text{H}$

X:  $R = R''' = \text{CH}_3$   $R' = R'' = \text{H}$

Enole bilden. Demgemäß läßt sich VIII durch eine 10-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Glykolmonoäthyläther leicht enolisieren, und das so gebildete Dianthranol durch Oxydation mit Kaliumpersulfat glatt in V überführen. Die Enolisierung von IX und X läßt sich erst durch eine 50-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Glykol erzwingen, und so die Darstellung von VI und VII in bescheidener Ausbeute erreichen. V und VI fallen bei der Oxydation der alkalischen Dianthranol-Lösungen in einer labilen, tiefgrünen Form an, VII zeigt diese Eigenschaft nicht.



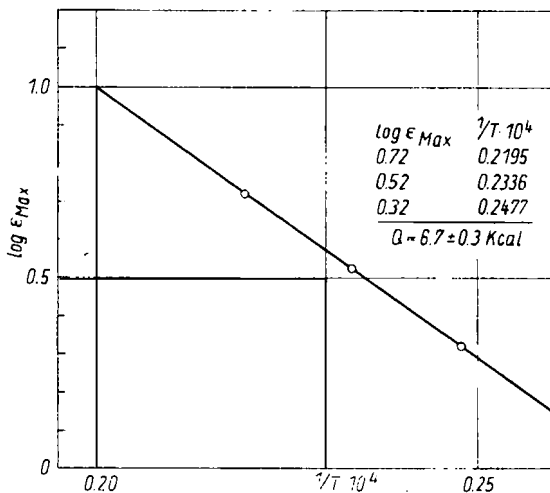
Abbild. 9. Absorptionsspektren von 2.4.5'.7'-(V) ●-●-●, 1.3.6'.8'-(VI) ○-○-○ und 1.4.5'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron(VII) x-x-x, in Phthalsäuredimethylester bei 155° (V) bzw. 182.5° (VI, VII)



Abbild. 10. Absorptionsspektren von 2.4.5'.7'-Tetramethyl-dehydrodianthron (V) in Phthalsäuredimethylester bei 99° —, 130.5° - - - - - , 155° x-x-x, 182.5° ○-○-○

Durch Belichten einer Lösung von V in Pyridin mit der Quecksilberquarzlampe entsteht, wie zu erwarten war, das 2.4.5'.7'-Tetramethyl-meso-naphthodianthron; langsamer erfolgt diese Umwandlung in Eisessig-Lösung. VI und VII können infolge der Substitution in 1- und 8'-Stellung keine Meso-naphthodianthrone liefern. Daß sich in diesem Falle aber auch keine Helianthrone bilden, spricht für die Formulierung der Tetramethyl-dehydrodianthrone als *trans*-Verbindungen.

Zunächst wurden V, VI und VII im Temperaturbereich zwischen 76° und 183° in Phthalsäuredimethylester als Lösungsmittel im sichtbaren Spektralbereich untersucht. Wie die Abbild. 9 zeigt, tritt nur bei V die thermochrome Bande bei etwa 14600 cm<sup>-1</sup> auf, bei VI und VII läßt sie sich auch bei der höchsten verwendeten Temperatur nicht nachweisen. Dies steht in Übereinstimmung mit qualitativen Beobachtungen<sup>17)</sup>, wonach das 1.1'-Dimethyl-, 1.1'-Dibrom- und 1.1'-Dimethoxy-dehydrodianthron durch Erwärmen ihre Farbe nicht ändern. Die thermochrome Bande von V ist gegenüber derjenigen des Dehydrodianthrone selbst um rund 500 cm<sup>-1</sup> nach Rot verschoben; ihre Intensität nimmt mit steigender Temperatur analog wie beim Dehydrodianthron zu (vergl. Abbild. 10), dagegen ist der Absolutwert etwa im Verhältnis 1:38 kleiner. Aus der Temperaturabhängigkeit sowohl von log  $\epsilon_{\max}$  wie von log  $\int \epsilon dv$  (vergl. Abbild. 11) erhält man eine Umwandlungswärme von 6.7 ± 0.3 kcal/Mol: diese ist also rund doppelt so groß wie die des Dehydrodianthrone selbst.

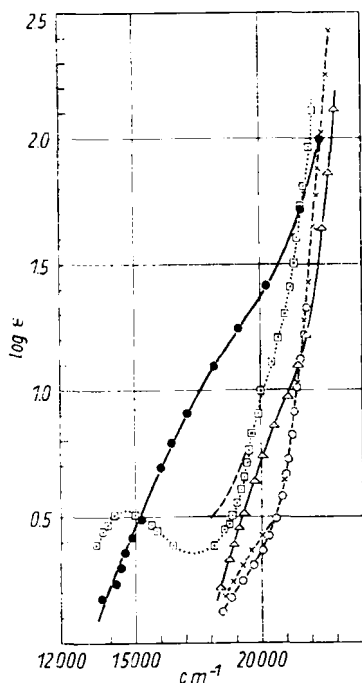


Abbild. 11. Ermittlung der Umwandlungswärme von 2.4.5'.7'-Tetramethyl-dehydrodianthron

Es wurden ferner noch einige Messungen über die thermische Stabilität der drei Tetramethyl-dehydrodianthrone gemacht (Abbild. 12), indem die Lösungen unmittelbar nach ihrer Herstellung (vergl. die Beschreibung der Versuche) und dann nochmals nach einigen Stunden, während deren die Lösungen abgekühlt und aufs neue erwärmt worden waren, gemessen wurden. Sauerstoff und Licht wurde während der ganzen Zeit ferngehalten. Bei V blieb die thermochrome Bande innerhalb der Meßgenauigkeit der photographischen Methode erhalten, auch VI erwies sich als ziemlich stabil, während VII sich verhältnismäßig rasch unter Dunkelfärbung zersetzte.



Aus der Tatsache, daß die methylsubstituierten Dehydrodianthrone VI und VII keine Thermochromie zeigen, ist zu schließen, daß die Umwandlungswärme in den Zustand B wesentlich höher liegen muß als bei I und V. Da die Methylgruppen in den Stellungen 1 und 1' eine zusätzliche sterische Hinderung und damit eine weitere Verdrehung der Molekülhälften aus der koplanaren Lage zur Folge haben müssen, wie auch das Kalottenmodell zeigt, müßte diese Methylsubstitution umgekehrt die Umwandlungswärme herabsetzen, wenn die Molekülform B aus einem echten Biradikal mit annähernd senkrecht zueinander stehenden Molekülhälften bestehen würde. Die Deutung von Grubb und Kistiakowsky<sup>2)</sup> erscheint danach nicht haltbar. Unsere Messungen sprechen vielmehr dafür, daß im thermisch angeregten Zustand B der Moleküle I und V eine angenähert ebene Konfiguration vorliegt, die natürlich bei VI und VII nicht mehr erreicht werden kann. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß die letztgenannten Stoffe in kristallisiertem Zustand nicht mehr piezochrom sind. Bei dieser koplanaren Form handelte es sich jedoch aus den oben diskutierten Gründen nicht um einen Singulett-, sondern um einen Triplettzustand, d. h. um ein sogenanntes Biradikalett.



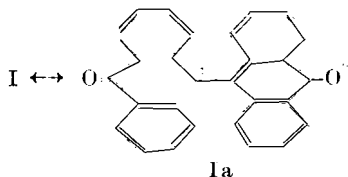
Abbild. 12. Zersetzlichkeit der Tetramethyldehydrodianthrone in Phthalsäuredimethylester. V bei 155° □-□-□ (frisch und nach 4 Stdn.), - - - (nach 5 Tagen), VI bei 182.5° ○-○-○ (frische Lösung), ×-×-× (nach 3 Tagen), VII bei 182.5° △-△-△ (frische Lösung), ●-●-● (nach 3 Stdn. und Erwärmen)

Bei dieser koplanaren Form handelte es sich jedoch aus den oben diskutierten Gründen nicht um einen Singulett-, sondern um einen Triplettzustand, d. h. um ein sogenanntes Biradikalett. Beim 2.4.5'.7'-Tetramethyldehydrodianthron (V) läßt sich die angenähert ebene Lage noch erzwingen, wenn auch die Umwandlungswärme schon doppelt so groß ist wie beim Dehydrodianthron selbst. Dies liegt, wie aus dem Molekülmodell hervorgeht, vermutlich daran, daß auch zwischen den Methylgruppen in 2 und 7' einerseits und den H-Atomen in 2' und 7 andererseits eine zusätzliche sterische Abstoßung auftritt, die den Übergang in die koplanare Lage ebenfalls erschwert.

Es blieb weiterhin noch die Frage zu klären, ob die von Schönberg<sup>19)</sup> zur Deutung der Thermochromie vorgeschlagene Mesomerie der Dehydrodianthrone mit einer Betain-Struktur Ia experimentell als ausreichend nachgewiesen werden kann. Gegen diese Deutung spricht allerdings von vorn-

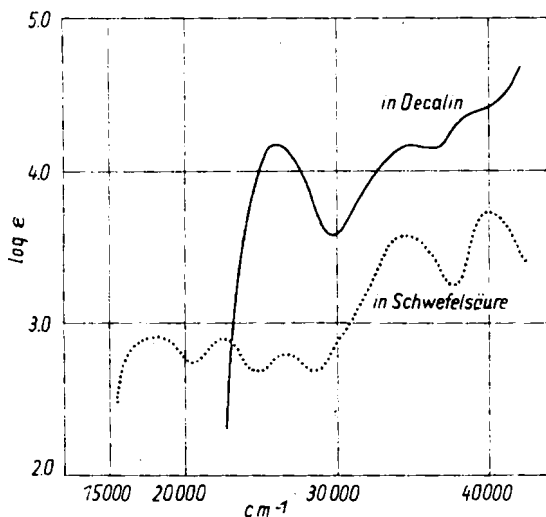
<sup>19)</sup> A. Schönberg, A. F. A. Ismail u. W. Asker, J. chem. Soc. [London] 1946, 442.

herein der Befund<sup>1,2)</sup>, daß die Umwandlungswärme von A in B vom Lösungsmittel sehr weitgehend unabhängig ist, ebenso die schon erwähnten<sup>7)</sup> geringen Dipolmomente der Dehydrodianthrone und ähnlicher symmetrischer



Äthylen-Derivate (z. B. Dixanthylen). Wir haben das Dehydrodianthron und seine Tetramethyl-Derivate in konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel spektrographisch bei Zimmertemperatur untersucht. Alle vier Verbindungen lösen sich mit tieferer Farbe in Schwefelsäure, jedoch verändern sich die Lösungen mit Ausnahme des 1.4.5'.8'-Derivates VII langsam unter Zersetzung und Verfärbung; auch das 1.3.6'.8'-Derivat VI ist wesentlich stabiler als das Dehydrodianthron selbst.

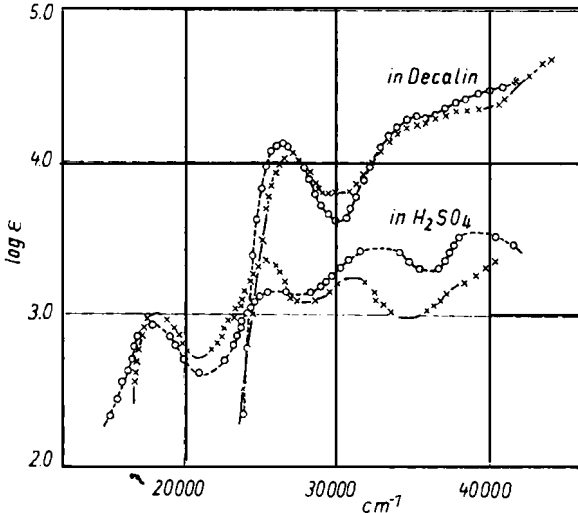
Die Absorptionsspektren (Abbild. 13 u. 14) zeigen, daß an Stelle der UV-Bande bei  $26000\text{ cm}^{-1}$  in Decalin als Lösungsmittel 3 bzw. 2 neue Banden auftreten, die sich bis ins Sichtbare erstrecken. Dies gilt übrigens auch für



Abbild. 13. Solvatochromie des Dehydrodianthrone in Schwefelsäure ·····, in Decalin ——— bei  $20^{\circ}$

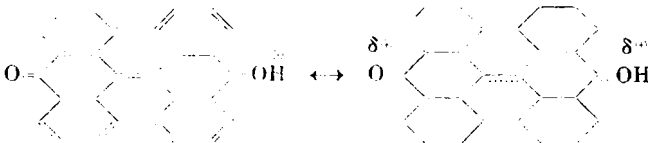
das 2.4.5'.7'-Derivat V, doch ist eine quantitative Aufnahme dieses Spektrums nicht möglich, weil sich der Stoff zu schnell zersetzt. Bei den übrigen Dehydrodianthronen macht sich die Zersetzlichkeit nach einigen Stunden in einer Verflachung und Intensitätsabnahme dieser Banden bemerkbar. Die längstwellige Bande liegt jeweils bei etwa  $18000\text{ cm}^{-1}$ , eine Beziehung zur thermochromen

Bande bei  $15000\text{ cm}^{-1}$  existiert nicht, woraus hervorgeht, daß die Annahme einer mit steigender Temperatur zunehmenden Beteiligung einer Betain-Struktur Ia am mesomeren System zur Deutung der Thermochromie nicht ausreicht.



Abbild. 14. Solvatochromie der Tetramethyl-dehydrodianthrone VI  $\circ-\circ-\circ$  und VII  $\times-\times-\times$  in Decalin und in Schwefelsäure bei  $20^\circ$

Es ist wahrscheinlich, daß die in Schwefelsäure neu auftretenden Banden eine Halochromie-Erscheinung darstellen, wie sie ja gerade auch bei Ketonen häufig beobachtet wird<sup>20,21,22</sup>). Diese beruht darauf, daß die Ladung der  $\pi$ -Elektronen nicht gleichmäßig über das Molekül verteilt ist, sondern daß infolge der Anwesenheit von Heteroatomen (Sauerstoff) auch polare Strukturen wie Ia zum Resonanzsystem beitragen. Wird ein solches Molekül mit starken Säuren behandelt, so kann sich die Säure über eine H-Brücke an das anionide Heteroatom anlagern, was in manchen Fällen zusätzliche elektromere Strukturen des entstehenden Kations und damit Verschiebung der Lichtabsorption nach längeren Wellen zur Folge hat<sup>23</sup>):



Es ist z. B. charakteristisch in diesem Zusammenhang, daß das Dixanthylen (II), bei dem ein solcher Ladungsausgleich über das ganze Molekül nicht möglich ist, sich in Schwefelsäure kaum löst und seine Farbe nicht ändert.

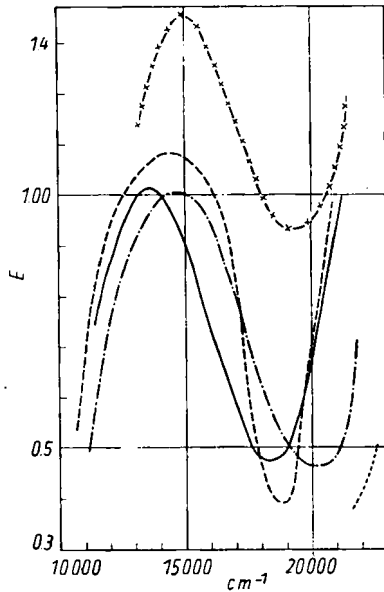
<sup>20</sup>) A. R. Poggi u. Mitarb., Gazz. chim. ital. **79**, 80, 119 [1949].

<sup>21</sup>) K. Dimroth, Angew. Chem. **52**, 545 [1938].

<sup>22</sup>) R. Suhrmann u. H. H. Perkampus, Naturwissenschaften **38**, 382 [1951].

<sup>23</sup>) Vergl. z. B. K. F. Herzfeld u. Sklar, Rev. mod. Physics **14**, 294 [1942].

Läßt man die roten Lösungen des Dehydrodianthrone bzw. seiner Tetramethyl-Derivate in Schwefelsäure unter Rühren in Eiswasser einfließen, so fallen die Stoffe mit Ausnahme des 1.4.5'.8'-Derivates in Form tiefgrüner Flocken aus. Dies schien darauf hinzuweisen, daß doch ein Zusammenhang mit dem Zustand B des thermochromen Gleichgewichtes existieren könnte. Die Niederschläge wurden deshalb nach der früher beschriebenen Reflexions-Methode zur Messung der Absorption fester Stoffe<sup>24)</sup> untersucht. Sie wurden auf einer Glasfritte scharf abgesaugt, im Vakuum-Exsiccator über Diphosphorpentoxyd weitgehend von Wasser befreit und gegen frisch gefälltes Bariumsulfat als Vergleich spektrographisch aufgenommen. Bei den Messungen zeigte sich, daß der Feuchtigkeitsgehalt des Pulvers die Lage der Absorptionsbande nicht merklich beeinflußt, dagegen ihre Intensität so stark veränderlich macht, daß die gemessenen Extinktionen nicht genauer als auf etwa 60% reproduzierbar waren. Außerdem bleichte die grüne Farbe außer bei VI während der Belichtung merklich aus, so daß Form und Höhe der Banden in Abbild. 15 nur rohe



Abbild. 15. Absorptionsspektren (in Reflexion) von aus Schwefelsäure-Lösung mit Wasser ausgefälltem Dehydrodianthron ———, Dehydrodianthron in Phthalester x-x-x und Tetramethyl-dehydrodianthronen (V ———, VI — · — · —, VII ······)

Mittelwerte aus mehreren Messungen darstellen, während die Lage der Maxima auf  $\pm 300$   $\text{cm}^{-1}$  genau reproduzierbar war. Beim Stehen an der Luft bleichen die Niederschläge von I rasch, von V langsamer, von VI nicht aus, die Stabilität dieser Form nimmt in dieser Reihenfolge stark zu; das gleiche gilt für ihre Stabilität gegenüber dem photochemischen Ausbleichen.

Die Lage der so gemessenen Absorptionsbanden der grünen Ausfällungen fällt zwar, wie die Abbild. 15 zeigt, mit der Lage der thermochromen Banden der Dehydrodianthrone in Lösung angenähert zusammen, trotzdem ist aber zu vermuten, daß diese Analogie nur eine scheinbare ist. Daß zwischen dem Zustand der aus Schwefelsäure-Lösung ausgefällten festen Stoffe und dem Zustand B des thermochromen Gleichgewichtes sehr wahrscheinlich kein Zusammenhang besteht, geht aus den Beobachtungen hervor, daß die grüne Farbe der Ausfällungen sich in allen Fällen durch Auswaschen mit Wasser, Äther oder Alkohol

<sup>24)</sup> G. Kortüm u. M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforsch. 2a, 652 [1947].

vollständig entfernen läßt, ferner daß auch das 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron (VI), nicht aber das 1.4.5'.8'-Derivat (VII) grün ausfällt, während VI und VII beide keine Thermochromie mehr zeigen, schließlich, daß die grüne Farbe der Fällungen von I und V im Gegensatz zu derjenigen der Lösungen photochemisch empfindlich ist. Daraus muß man wohl schließen, daß es sich auch hier um eine Solvatochromie der ausgefallenen Kristalle durch anhaftende Schwefelsäure handelt, wobei die Verschiebung und Verschmelzung der entsprechenden Banden in Schwefelsäure-Lösung durch die Gitterkräfte bedingt sein dürfte.

Wir haben schließlich noch einige vorläufige orientierende Versuche gemacht über die von Bergmann und Mitarbb.<sup>7)</sup> beobachtete „Thermochromie“ des Dehydrodianthrons bei tiefen Temperaturen ( $-78^{\circ}$ ). Dabei ergab sich, daß die grüne Farbe vermutlich nur als Folge einer photochemischen Reaktion auftritt. Daraus geht offenbar hervor, daß es sich hier nicht um ein thermisches, sondern um ein photochemisches Gleichgewicht handelt, dessen Aufklärung weiterer Messungen bedarf. Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch beim 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron. Ebenfalls vorläufige Untersuchungen zeigten, daß die Tetramethyl-Derivate in Äther-Lösung bei Zimmertemperatur keinen, dagegen bei  $-78^{\circ}$  merkliche Mengen Sauerstoff aufnehmen, was darauf hindeutet, daß bei der tiefen Temperatur unter Lichteinstrahlung ein echtes Diradikal entstehen dürfte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung der Spektrographen zu großem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

Die spektrographischen Aufnahmen wurden nach der früher angegebenen Methode<sup>1,24)</sup> gemacht. Alle Lösungen wurden in luftfreier Kohlendioxyd-Atmosphäre hergestellt<sup>25)</sup>. Die Lösungsmittel wurden vorher unter Erwärmen entlüftet, auch das heizbare Balyrohr<sup>1)</sup> wurde vorher mit luftfreiem Kohlendioxyd gefüllt; dann wurde die Lösung mit Kohlendioxyd in das Balyrohr übergedrückt. Die Konzentrationen wurden unter Berücksichtigung der Dichteänderung des Lösungsmittels mit der Temperatur berechnet.

**2.4-Dimethyl-anthron:** Eine Mischung von 500 g Glykol, 140 g Natriumsulfit, 80 g Natriumhydroxyd und 60 g 1.3-Dimethyl-anthrachinon wird unter starkem Rühren 3 Stdn. auf  $165-170^{\circ}$  erhitzt. Die Lösung, die zu Beginn schmutzigbraun und gegen Ende der Reaktion hellrot ist, wird dann in viel Wasser, dem die zur Neutralisation des Natriumhydroxyds erforderliche Menge Schwefelsäure zugefügt worden ist, eingegossen. Man saugt den hellgelben, flockigen Niederschlag ab, wäscht mit heißem Wasser und kristallisiert zweimal aus Eisessig um. Farblose Nadeln vom Schmp.  $157^{\circ}$  in Übereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>18)</sup>; Ausb. bis 90% d. Theorie.

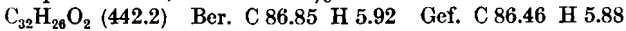
**1.4-Dimethyl-anthron:** Die Darstellung erfolgte analog der des 2.4-Dimethyl-anthrons, wobei die Reaktionsmischung anfangs tiefrot war. Aus Eisessig farblose, feine Nadeln vom Schmp.  $113^{\circ}$ , in Übereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>26)</sup>; Ausb. bis 90% d. Theorie.

**2.4.2'.4'-Tetramethyl-dianthron (VIII):** Zu einer siedenden Lösung von 30 g 1.3-Dimethyl-anthron in 150 ccm Eisessig gibt man tropfenweise eine konz. wäBr. Lösung von 50 g wasserhaltigem Eisen(III)-chlorid und hält dann noch eine Stunde im

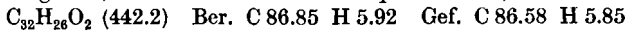
<sup>25)</sup> Apparat zur Entwicklung luftfreier  $\text{CO}_2$  nach H. Reihlen, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 112 [1939].

<sup>26)</sup> J. v. Braun, O. Bayer u. L. F. Fieser, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 919 [1926]; Liebigs Ann. Chem. 459, 293 [1927].

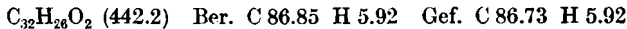
Sieden. Nach dem Abkühlen auf 40° kann man durch Zusatz von etwa 150 ccm Methanol die Hauptmenge von VIII in feinen Kristallen zur Abscheidung bringen. Die Bildung erheblicher Mengen von Ester stört hierbei nicht. Der Kristallbrei wird abgesaugt, wiederholt mit Methanol gewaschen und zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Würfel vom Schmp. 186–187°; Ausb. 45–50% d.Theorie.



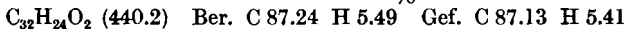
1.3.1'.3'-Tetramethyl-dianthron (IX): Aus 2.4-Dimethyl-anthron analog VIII. Aus Eisessig feine, farblose Nadeln vom Schmp. 223–224°; Ausb. bis 55% d.Theorie.



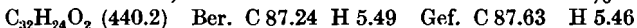
1.4.1'.4'-Tetramethyl-dianthron (X): Aus 1.4-Dimethyl-anthron analog VIII. Das Dianthron scheidet sich dabei bereits in der Hitze ab, so daß sich die Zugabe von Methanol erübrigt. Kristallisiert aus Eisessig, in dem es beträchtlich schwerer löslich ist als die Isomeren, in farblosen Kristallen vom Schmp. 209°; Ausb. bis 75% d.Theorie.



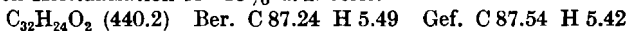
2.4.5'.7'-Tetramethyl-dehydrodianthron (V): Zu einer heißen Lösung von 20 g VIII in 300 ccm Glykolmonoäthyläther gibt man vorsichtig in kleinen Anteilen eine Lösung von 40 g Kaliumhydroxyd in 50–60 ccm Glykol, erhält die tiefrote Mischung noch 10 Min. im Sieden und rührt sie dann in dünnem Strahl in eine Lösung von 60 g Kaliumpersulfat in 2 l Wasser ein. V scheidet sich dabei in einer amorphen, tiefgrünen Modifikation ab, die sich in der Kälte langsam, in der Hitze schnell in die gelbe umwandelt. Man saugt ab, wäscht mit heißem Wasser und dann mit heißem Alkohol und kristallisiert dreimal aus Glykolmonoäthyläther um. Kleine tiefgelbe Würfel vom Schmp. 280° (Zers.); Ausb. nach der ersten Kristallisation 70–75% d.Theorie.



1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron (VI): Zu einer heißen Lösung von 30 g IX in möglichst wenig Glykolmonoäthyläther gibt man in kleinen Anteilen eine Lösung von 300 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Glykol, hält das Gemisch noch 1/2 Stde. im Sieden und rührt die nun tief gelbstichig rot gefärbte Lösung in dünnem Strahl in eine Lösung von 90 g Kaliumpersulfat in 4 l Wasser ein. VI scheidet sich ebenfalls zunächst als unbeständige, grüne Modifikation ab, die sich in der Kälte langsam, in der Hitze schnell in die gelbe Form umlagert. Man saugt rasch ab, wäscht wiederholt mit lauwarmem Wasser und dann mit wenig heißem Methanol. Das so erhaltene Produkt war nach einmaliger Kristallisation aus Eisessig noch schmutziggelblich, nach weiterem zweimaligem Umlösen aus n-Butanol jedoch hellgelb gefärbt; hellgelbe Nadeln vom Schmp. 286° (Zers.). Die Mischung mit V schmolz bei 260°; Ausb. nach der ersten Kristallisation 20% d.Theorie.



1.4.5'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron (VII): Die Darstellung erfolgt aus X analog zu VI; eine grüne Modifikation wird dabei nicht beobachtet. Das Rohprodukt wird mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, dann mit Eisessig ausgekocht und zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Blaßgelbe, feine Kristalle vom Schmp. 348° (Zers.); Ausb. nach der ersten Kristallisation 15–18% d.Theorie.



2.4.5'.7'-Tetramethyl-meso-naphthodianthron: Eine siedende 2-proz. Lösung von V in Pyridin wird in einem Quarzkolben 20 Stdn. mit einer Quecksilber-Quarzlampe bestrahlt. Beim Abkühlen scheidet sich das Tetramethyl-meso-naphthodianthron in gut ausgebildeten, verfilzten Nadeln ab; Ausb. nahezu quantitativ. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin Schmp. > 400° (Zers.).

