

327. Walter Theilacker, Gustav Kortüm und Heinrich Elliehausen¹⁾: Zur Frage der Thermo- chromie, V. Mitteil.²⁾: Optische Akti- vierung der Dehydrodianthron-carbonsäure-(3). Die Ursache der Thermo- chromie

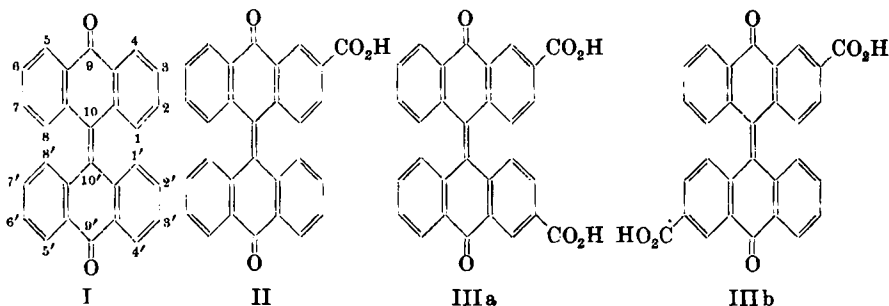
[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover und dem
Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 28. Juni 1956)

Durch die Mutarotation des Chininsalzes läßt sich die optische Aktivierung der Dehydrodianthron-carbonsäure-(3) nachweisen, während eine solche Aktivierung bei der Dehydrodianthron-dicarbonsäure-(3.6') nicht gelang. An Hand von Symmetriebetrachtungen folgt daraus für den Grundzustand des Dehydrodianthrons die wenig gefärbte Molekülform A, ein doppelt gefaltetes Molekül. Da der thermo-ochrome Zustand, die stark gefärbte Molekülform B, diamagnetisch ist, bleibt für ihn nur ein verdrehtes Molekül mit ebenen Molekülhälften, womit das Absorptionsspektrum von B übereinstimmt. A und B sind demnach nicht, wie früher angenommen, Valenztautomere, sondern Konstellationsisomere. Mit der Annahme einer derartigen Konstellationsisomerie läßt sich die Thermo-
chromie der Verbindungen vom Typ des Dehydrodianthrons ganz allgemein befriedigend deuten.

1. Der Grundzustand des Dehydrodianthrons (Molekülform A)

Wie wir bereits in der II. Mitteil.³⁾ eingehend diskutiert haben, kann das Molekül des Dehydrodianthrons (I) nicht oben sein. Für den Grundzustand



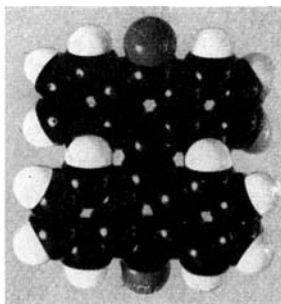
(Molekülform A) hatten wir damals ein in jeder Molekülhälfte um die 9.10-Verbindungsline gefaltetes Molekül (Abbild. 1 und 2) angenommen. Ein solches Molekül, das ein Symmetriezentrum enthält, ist in der Tat nach Untersuchungen von E. Harnik und G. M. J. Schmidt⁴⁾ im Dehydrodianthron-Kristall vorhanden, jedoch kann man derartige Resultate, die an der kristallisierten Verbindung gewonnen sind, nicht ohne weiteres auf den flüssigen Zustand

¹⁾ Dissertat. Hannover 1954.

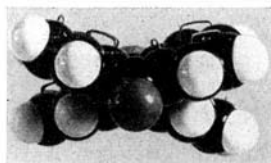
²⁾ IV. Mitteil.: W. Theilacker, G. Kortüm, H. Elliehausen u. H. Wilski, Chem. Ber. 89, 1578 [1956].

³⁾ G. Kortüm, W. Theilacker, H. Zeininger u. H. Elliehausen, Chem. Ber. 86, 294 [1953].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1954, 3295.



Abbild. 1.

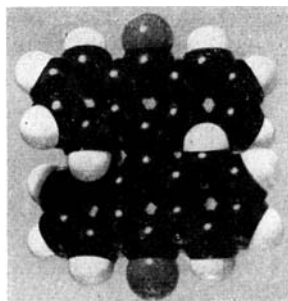


Abbild. 2.

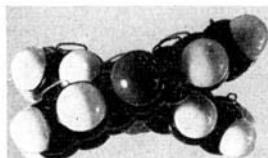
Kalottenmodell des Dehydrodianthrone (I) (doppelt gefaltetes Molekül). Ansicht von der Fläche (1) und der Schmalseite (2)

bzw. auf Lösungen übertragen. Man kann aber den Nachweis für ein solches doppelt gefaltetes Molekül auch auf stereochemischem Wege führen, wenn man die Symmetrieverhältnisse bei den möglichen Molekülmodellen vergleicht.

Außer dem doppelt gefalteten Molekül ist ein um die zentrale Doppelbindung verdrehtes Molekül mit ebenen Molekülhälften (Abbild. 3 und 4) möglich.



Abbild. 3.



Abbild. 4.

Kalottenmodell des Dehydrodianthrone (I) (verdrittes Molekül). Ansicht von der Fläche (3) und der Schmalseite (4)

Dann wäre noch eine Molekülform mit einer zentralen Einfachbindung und „freier“ Drehbarkeit um diese Bindung, wie sie in einem Biradikal oder einer „Betainstruktur“⁵⁾ vorhanden sein müßte, zu diskutieren, obwohl sie für den Grundzustand unwahrscheinlich ist.

Bei der Dehydrodianthron-carbonsäure-(3) (II) und der Dehydrodianthron-dicarbonsäure-(3.3') (*cis*-Form IIIa) bzw. -(3.6') (*trans*-Form

⁵⁾ A. Schönberg, A. F. A. Ismail u. W. Asker, J. chem. Soc. [London] 1946, 442; A. Schönberg, A. Mustafa u. M. E. El-Din Sobhy, J. Amer. chem. Soc. 75, 3377 [1953].

IIIb) ergeben sich für die einzelnen Molekülformen folgende Symmetrieverhältnisse (SE = Symmetrieebene, SZ = Symmetriezentrum):

	gefaltetes Molekül	verdrilltes Molekül	„freie“ Drehbarkeit
II	asymm.	asymm.	SE
IIIa (<i>cis</i>) ...	asymm.	asymm.	} asymm.
IIIb (<i>trans</i>) .	SZ	asymm.	

Versuche zur optischen Aktivierung von II und III könnten danach entscheiden, welche Molekülform dem Grundzustand zukommt.

Die Monocarbonsäure II²⁾ gibt mit Chinin ein Salz, das nach zweimaligem Umkristallisieren $[\alpha]_D^{25}$: -152° in Chloroform zeigt, während das äquimolekulare Gemisch aus II und Chinin in Chloroform $[\alpha]_D^{25}$: -119° besitzt. Die aus der Chloroformlösung des Salzes durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure gefällte Monocarbonsäure war jedoch optisch inaktiv. Offenbar ist die freie Säure optisch instabil. Setzt man nämlich der Chloroformlösung des Chininsalzes etwas Chlorwasserstoff in Chloroform oder etwas Ameisensäure zu, so tritt schnell partielle Racemisierung ein, und man mißt für das Salz wie für das äquimolekulare Gemisch dieselbe optische Drehung ($[\alpha]_D^{25}$: -107° bzw. -106° mit Chlorwasserstoff, $[\alpha]_D^{25}$: -115° bzw. -114° mit Ameisensäure). Bei Zusatz ganz geringer Mengen von Chlorwasserstoff läßt sich bei dem Salz eine Mutarotation beobachten, die angenähert als Reaktion I. Ordnung verläuft (s. Abbild. 7 im Versuchsteil), sich aber nicht bis zum Endwert verfolgen läßt, weil die Chloroformlösung nach längerer Zeit trübe wird. Bei dem äquimolekularen Gemisch bleibt unter diesen Bedingungen die optische Drehung innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Bei tagelangem Erwärmen der Chloroformlösung des Chininsalzes auf 60° konnte keine Mutarotation beobachtet werden. Aus diesen Beobachtungen geht mit Sicherheit hervor, daß in dem Chininsalz mit $[\alpha]_D^{25}$: -152° die linksdrehende Monocarbonsäure II enthalten ist, daß die freie optisch aktive Säure sich aber sehr schnell racemisiert. Damit stimmt auch überein, daß es nicht gelingt, aus den Mutterlaugen der Kristallisation des Chininsalzes das Salz der rechtsdrehenden Säure zu erhalten. Aus den Mutterlaugen gefälltes Salz zeigte stets die Drehung des äquimolekularen Gemisches. Es tritt also, bedingt durch die optische Instabilität der freien Säure, bei der Kristallisation eine asymmetrische Umlagerung II. Art ein. Bemerkenswert ist, daß das Chininsalz erheblich schwächer thermochrom ist als die freie Säure, seine Lösungen sind viel weniger grün gefärbt. Das läßt auf einen Zusammenhang der Racemisierung mit der Bildung der thermochromen Form schließen, auf den wir später noch einmal zurückkommen wollen.

Das Di-Chininsalz der Dicarbonsäure III ist ebenso wie das Di-Chinchonidinsalz in den angewandten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, so daß diese beiden Salze für eine optische Aktivierung nicht brauchbar sind. Als leichter löslich in Chloroform erwiesen sich das Di-Chinidin- und das Di-

Cinchoninsalz. Sie zeigten jedoch nach mehrfacher fraktionierter Kristallisation in ihren spezif. Drehungen keine Unterschiede gegenüber den äquimolekularen Gemischen. Auch das Di-Brucinsalz verhielt sich analog, fraktionierte Kristallisation führte zu keiner Änderung in der optischen Drehung gegenüber dem äquimolekularen Gemisch. Eine optische Aktivierung läßt sich demnach bei der Dicarbonsäure III nicht erreichen. Wenn auch ein solches negatives Resultat keinen vollgültigen Beweis für die Nichtspaltbarkeit der Dicarbonsäure liefert, so ist er doch in diesem Falle als ziemlich sicher anzusehen, weil die Monocarbonsäure II und die Dicarbonsäure III sich in ihrem Verhalten wenig unterscheiden und die optische Aktivierung der letzteren über 3 Alkaloidsalze fehlgeschlagen ist.

Aus den Versuchen zur optischen Aktivierung folgt mit ziemlich großer Sicherheit, daß das Molekül der Monocarbonsäure II asymmetrisch ist, während das der Dicarbonsäure III eine Symmetrieebene oder ein Symmetriezentrum besitzen muß. Dieses Resultat läßt sich nur mit einem gefalteten Molekül vereinbaren, es beweist zugleich die *trans*-Konfiguration für die Dicarbonsäure III. Dem Grundzustand des Dehydrodianthrone (Molekülform A) kommt demnach ein doppelt gefaltetes Molekül zu, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse⁴).

2. Der thermochrome Zustand des Dehydrodianthrone (Molekülform B)

Die magnetische Untersuchung des Dehydrodianthron-carbonsäure-(3)-methylesters ergab eindeutig, daß der thermochrome Zustand diamagnetisch ist^{2, 6}), daß er also weder ein Biradikal noch ein Biradikalett ist.

Es war aber noch die Frage zu klären, ob die tiefrote Lösung des Dehydrodianthrone (I) in konz. Schwefelsäure ein Radikal bzw. Biradikal in nachweisbaren Mengen enthält. J. M. Hirshon, D. M. Gardner u. G. K. Fraenkel⁷) haben beobachtet, daß eine solche Lösung starke paramagnetische Resonanzabsorption zeigt, und schließen daraus, daß ungefähr 10% der gelösten Substanz bei Zimmertemperatur in einem Radikalzustand vorliegen. Ein derart hoher Radikalgehalt müßte sich auch mit den üblichen magnetischen Methoden, z. B. der Gouyschen Zylindermethode nachweisen lassen.

Die magnetischen Messungen⁸) gestalteten sich insofern schwierig, als zur Erzielung ausreichender Meßgenauigkeit ungefähr 10-proz. Lösungen von I in konz. Schwefelsäure hergestellt werden mußten, was nur durch längeres Schütteln zu erreichen war. Dabei tritt aber eine gewisse Zersetzung ein, die schon früher³) bei der Aufnahme der Absorptionsspektren beobachtet wurde und sich bei längeren Schüttelzeiten (Versuch 1-4) durch einen intensiven Geruch nach Schwefeldioxyd deutlich erkennen ließ. Bei dem Versuch 5 wurde deshalb ohne Rücksicht darauf, ob kleine Mengen I ungelöst blieben, nur 30 Min. geschüttelt (kein Geruch nach Schwefeldioxyd!) und die Lösung so schnell wie möglich (weitere 75 Min.) zur Messung gebracht. Alle Lösungen schieden jedoch beim Eingießen in Eiswasser schwarze Produkte ab, so daß die Substanz in keinem Fall völlig unverändert geblieben ist. Die Lösungen waren im auffallenden Licht undurchsichtig schwarz, im durchfallenden bei geringer Schichtdicke tief violettrot. Die gefundenen Molsuszeptibilitäten zeigt Tafel 1; die angegebenen Werte sind Mittelwerte über Messungen bei drei Feldstärken; die verschiedenen Werte bei einem Versuch beziehen sich auf

⁴) W. Theilacker, G. Kortüm u. H. Elliehausen, Z. Naturforsch. **9b**, 167 [1954].

⁷) J. Amer. chem. Soc. **75**, 4115 [1953].

⁸) Durchgeführt von cand. chem. Karl-Heinz Brüning.

verschiedene Meßröhrchen. Die diamagnetische Molsuszeptibilität von I wurde nach Pascal zu $-212 \cdot 10^{-6}$ [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$] berechnet, die Messung der festen Substanz ergab ebenfalls $-212 \cdot 10^{-6}$ [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$].

Tafel 1. Magnetische Messung von I in konz. Schwefelsäure

Ver- such	Konz. in %	Schüttel- zeit in Stdn.	Temp. [°C]	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ Subst. (ber. -212)	χ_{Mol} gef. - χ_{Mol} ber.	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ ber. für Monoradikal	% Mono- radikal
1	9.93	90	21	-209	+3	+1276	0.2
				-206	+6	+1276	0.5
2	9.50	90	21	-205	+7	+1276	0.5
				-212	0	+1276	0
				-221	-9	+1276	-
3	10.34	36	21	-212	0	+1276	0
				-209	+3	+1276	0.2
				-204	+8	+1276	0.6
4	10.15	36	21	-215	-3	+1276	-
				-211	+1	+1276	0.1
				-209	+3	+1276	0.2
5	11.10	0.5	21	-209	+3	+1276	0.2
				-207	+5	+1276	0.4
			53*)	-199	+13	+1151	1.1
				-204	+8	+1151	0.7

*) Beim Abkühlen auf 21° wurden wieder die ursprünglichen Werte (-209 bzw. -207) erhalten.

Die Abweichungen der Molsuszeptibilität der gelösten Substanz von dem berechneten Wert sind gering. Soweit sie positiv sind, ergeben sie bei Zimmertemperatur einen Radikalgehalt, der unter 1% — auf Monoradikal berechnet — und damit innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegt. Es sieht allerdings so aus, als würde der Radikalgehalt mit steigender Temperatur etwas zunehmen, doch fallen auch die bei 53° gemessenen Werte noch in den Bereich der Meßfehler, so daß keine sichere Entscheidung möglich ist. Die tiefe Farbe der Lösung von I in konz. Schwefelsäure ist damit sicher nicht auf einen Radikalzustand zurückzuführen. Worauf die starke paramagnetische Resonanzabsorption, die Hirshon, Gardner und Fraenkel beobachtet haben, zurückzuführen ist, können wir uns nicht erklären.

Auch mit Hilfe einer „Betainstruktur“⁹⁾ läßt sich, wie wir früher^{3,9)} gezeigt haben, das Auftreten einer thermochromen Form nicht deuten; sie wird auch von Schönberg¹⁰⁾ neuerdings nicht mehr diskutiert. Damit bleibt für die thermochrome Form nur ein um die zentrale Doppelbindung verdrilltes Molekül mit ebenen Molekülhälften übrig, und in der Tat läßt sich damit das Verhalten der thermochromen Form befriedigend deuten. Die Kalottenmodelle zeigen, daß das doppelt gefaltete Molekül (Abbild. 1 und 2) sperriger ist als das verdrillte mit ebenen Molekülhälften (Abbild. 3 und 4), womit sich auch die Erscheinung der Piezochromie deuten läßt. Eine Verdrillung um eine C=C-Doppelbindung erfordert zwar einen erheblichen Aufwand an Energie, der proportional dem \sin^2 des Verdrillungswinkels ist¹¹⁾, der aber

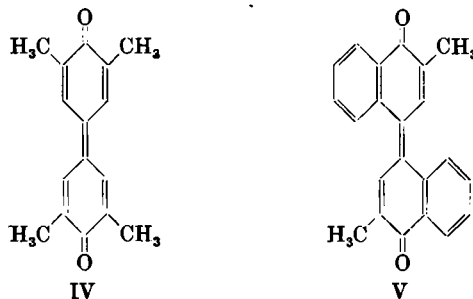
⁹⁾ W. Theilacker, G. Kortüm u. G. Friedheim, Chem. Ber. 83, 508 [1950].

¹⁰⁾ A. Schönberg, A. Mustafa u. W. Asker, J. Amer. chem. Soc. 76, 4134 [1954].

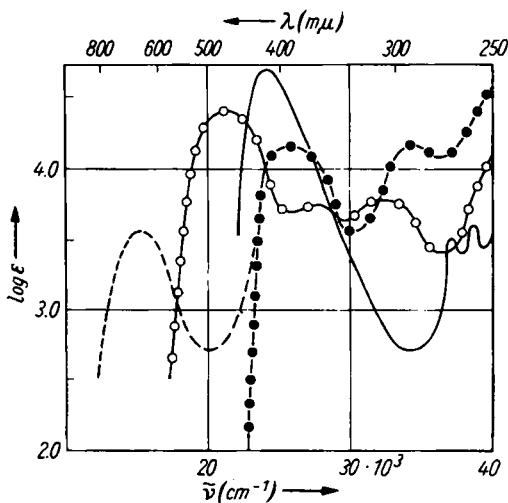
¹¹⁾ W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 144, 166 [1934].

teilweise dadurch kompensiert wird, daß bei dem Übergang der gefalteten in ebene Molekülhälften Resonanzenergie gewonnen wird.

Schon früher³⁾ ist darauf hingewiesen worden, daß in der Reihe der Zweikernchinone: 3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenochinon-(4.4') (IV) – 3.3'-Dimethyl-dinaphthochinon-(4.4') (V) – Dehydrodianthron (I) das Absorptionsspektrum des letzteren aus der Reihe fällt, weil beim Übergang vom Benzol- zum Naphthalinderivat eine Verschiebung der Absorption



nach langen Wellen, beim Übergang vom Naphthalin- zum Anthracenderivat dagegen eine Verschiebung nach kurzen Wellen eintritt. Vergleicht man aber das Absorptionsspektrum der thermochromen Form von I mit dem von IV und V (Abbild. 5), so verhält sich I normal. Während IV sicher eben gebaut



Abbild. 5. Absorptionsspektren von 3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenochinon-(4.4') (IV) (—), 3.3'-Dimethyl-dinaphthochinon-(4.4') (V) (o-o-o) und Dehydrodianthron (I) (●-●-●) (thermochrome Bande (---) auf $T = \infty$ extrapoliert) in Dekalin. $c = 1.642 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; $t = 20^\circ$

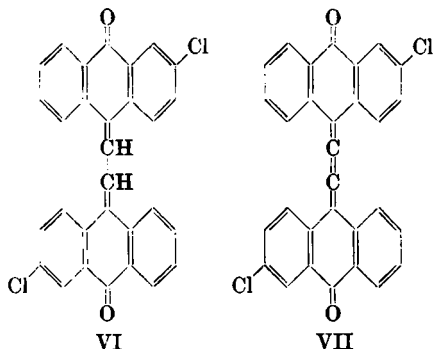
ist, tritt aus räumlichen Gründen bei V bereits eine Störung der ebenen Anordnung auf, die zu einer Verdrillung um die zentrale Doppelbindung führt, welche bei I aus denselben Gründen noch stärker wird. Durch die Verdrillung

wird das Molekül energiereicher und damit leichter anregbar (Verschiebung der Absorption nach langen Wellen), während gleichzeitig die Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülhälften des Zweikernchinons und damit die Übergangswahrscheinlichkeit abnimmt (Verringerung der Extinktion).

Lage und Intensität der langwelligen Absorptionsbande in der Reihe IV–V–I (thermochrome Bande) stimmen sehr gut damit überein, daß dem thermochromen Zustand (Molekülform B) ein verdrilltes Molekül mit ebenen Molekülhälften zukommt.

3. Die Umwandlung $A \rightleftharpoons B$ und ihre Deutung

Da dem Grundzustand A des Dehydrodianthrone mit großer Wahrscheinlichkeit ein doppelt gefaltetes Molekül, dem thermochromen Zustand B ein verdrilltes Molekül mit ebenen Molekülhälften zukommt, kann die frühere Deutung der Thermochromie als „Valenztautomerie“ nur noch bedingt aufrecht erhalten werden, sofern man das gefaltete Molekül als wenig aromatisch (dem 9.10-Dihydro-anthracen ähnlich), das verdrillte Molekül als hocharomatisch (dem Anthracen ähnlich) betrachtet. Man wird die Thermochromie besser als Konstellationsisomerie auffassen, da das gefaltete und das verdrillte Molekül verschiedene räumliche Formen ein und derselben Substanz darstellen. Die geringe Umwandlungswärme ist mit einer solchen Konstellationsisomerie im Einklang; der Nachweis gelingt im vorliegenden Falle nur deshalb, weil eine der beiden Formen tief gefärbt ist. Die Ursache für das



Auftreten einer solchen Konstellationsisomerie ist in der räumlichen Behinderung der Ausbildung einer koplanaren ebenen Struktur zu suchen; die Deformation kann in diesem Falle aber zu zwei räumlich verschiedenen Molekülen führen, die im Energieinhalt nicht sehr differieren. Ist diese Deutung richtig, dann muß die Thermochromie verschwinden, wenn die die räumliche Behinderung verursachenden Benzolkerne weiter voneinander entfernt sind.

Das ist in der Tat der Fall, weder das 2.2'-Dichlor-10.10'-dianthronyliden-äthan (VI), noch das 2.2'-Dichlor-10.10'-dianthronyliden-äthylen (VII)¹²⁾ sind thermochrom¹³⁾, wie aus Tafel 2 hervorgeht.

¹²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 453768 [1925] (C. 1928 I, 1334), I. G. Farbenindustrie A. G. Frankfurt/M., R. Berliner, B. Stein u. W. Trautner, und 470501 [1926] (C. 1929 I, 1622), I. G. Farbenindustrie A. G. Frankfurt/M., H. Scheyer. Für die Überlassung der beiden Substanzen sind wir Herrn Prof. Dr. Zerweck sehr zu Dank verbunden.

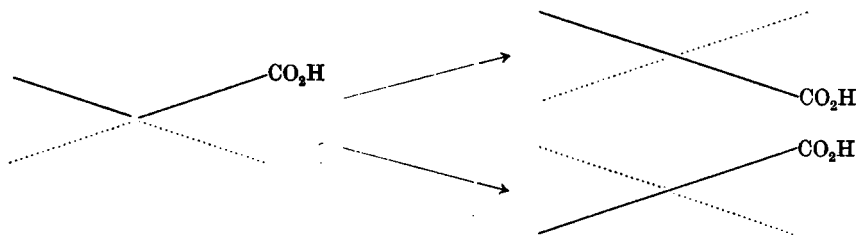
¹³⁾ Das 10.10'-Dianthronyliden-äthan selbst soll nach A. Schönberg (l. c.¹⁰⁾) bei 240° eine Farbänderung von Orange in Tiefviolett erleiden. Diese Umwandlung ist wohl auf einen Übergang in das Äthylenderivat zurückzuführen.

Tafel 2. Verhalten des 2.2'-Dichlor-10.10'-dianthronyliden-äthans (VI) und -äthylens (VII)

	VI	VII
Lösung in kaltem Phthalsäureester	orange gelb	violettrot
Lösung in siedendem Phthalsäureester	orange gelb	violettrot
Lösung in konz. Schwefelsäure	grün	grün
Fällung daraus mit Eiswasser	orange gelb	violettrot

VI besitzt „freie“ Drehbarkeit um die zentrale Äthanbindung, VII muß dagegen zwangsläufig eben gebaut sein, da für die Ausbildung der koplanaren Struktur keine räumliche Behinderung besteht. Die tiefe Farbe von VII stimmt damit überein.

Für den Übergang des gefalteten in das verdrillte Molekül ist es nur notwendig, daß die äußeren Benzolringe auf einer Seite des Moleküls aneinander vorbeigleiten. Da dieses „Umklappen“ aber sowohl auf der einen wie auf der anderen Seite möglich ist, ergeben sich bei einem unsymmetrisch substituierten Molekül, z. B. im Falle der Dehydrodianthron-carbonsäure-(3) (II), spiegelbildlich verdrillte Moleküle, wie Abbild. 6 veranschaulicht, die die Abbild. 2 und 4 in schematisierter Form enthält.



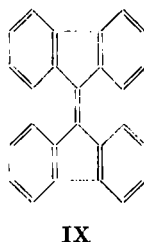
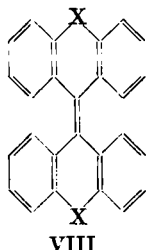
Abbild. 6. Schema der thermochromen Umwandlung und der Racemisierung der Dehydrodianthron-carbonsäure-(3) (II) (— dem Beschauer zugewandte, abgewandte Hälfte des Moleküls nach Abbild. 2 bzw. 4)

Die Racemisierung der optisch aktiven Säure II kann so außerordentlich leicht über die thermochrome Form erfolgen, ohne daß eine Verdrehung um die zentrale Doppelbindung wie bei der *cis,trans*-Isomerisierung notwendig ist. Die Aktivierungsenergie der Racemisierung entspricht dann der Aktivierungsenergie der Umwandlung $A \rightleftharpoons B$. Da die freie optisch aktive Monocarbonsäure II nicht darstellbar ist, kann man aus den Erfahrungen bei der Diphenylisomerie nur schließen, daß die Aktivierungsenergie kleiner als 15 kcal/Mol sein muß. W. T. Grubb und G. B. Kistiakowsky¹⁴⁾ schlossen aus Abschreckversuchen auf eine Aktivierungsenergie von weniger als 20 kcal/Mol. Da das „Umklappen“ durch 1- bzw. 8-ständige Substituenten räumlich behindert wird, liegt bei 1.8'-substituierten Dehydrodianthronen die Aktivierungsenergie so hoch, daß die Umwandlung $A \rightleftharpoons B$ in dem zugänglichen Temperaturbereich nicht mehr zu erreichen ist.

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 423/24 [1950].

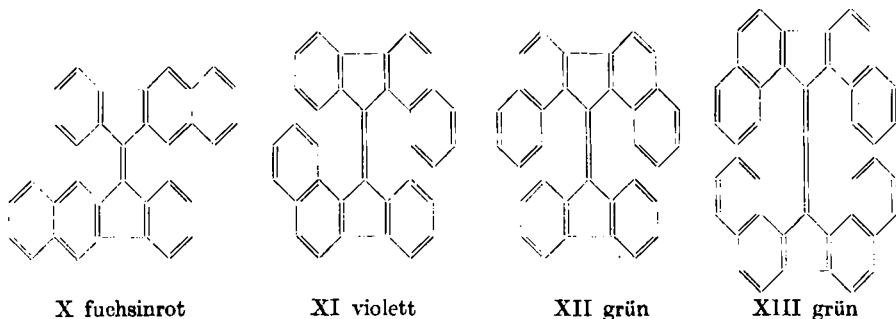
4. Allgemeine Betrachtungen zur Thermochromie

Bei allen Verbindungen des allgemeinen Typs VIII ist aus räumlichen Gründen eine koplanare Struktur nicht möglich. Ob eine Konstellationsisomerie im Sinne der Thermochromie, ein Auftreten von zwei verschieden gefärbten Formen A und B möglich ist, wird davon abhängen, ob die Umwandlungswärme nicht zu hoch ist. Die Existenz von A ist daran gebunden, daß eine Faltung der beiden Molekülhälften leicht eintreten kann. Eine solche



ist z. B. nicht möglich bei dem Di-biphenylen-äthen (IX), da das Fluorensystem infolge des mittleren Fünfringes zwangsläufig eben sein muß. IX kann also nur in der thermochromen Form B als verdrilltes Molekül mit ebenen Molekülhälften auftreten, womit die intensiv rote Farbe dieses Kohlenwasserstoffs übereinstimmt. Aus der Kristallstrukturanalyse von IX¹⁵⁾ folgt, daß die Verdrillung gering ist¹⁶⁾. Sie ist jedoch vorhanden, wie aus der tiefen Farbe, der leichten Isomerisierung *cis,trans*-isomerer Derivate von IX¹⁷⁾ (Aktivierungsenergie 24 kcal/Mol) und der Spaltung durch Sauerstoff in Fluorenon¹⁸⁾ hervorgeht. Die letztere stimmt damit überein, daß die thermochrome Form des Dehydrodianthrone (VIII, X = CO) ebenfalls durch Sauerstoff (~300°) in Anthrachinon⁹⁾ gespalten wird.

Durch Substitution in 1- bzw. 8-Stellung wird die räumliche Behinderung und damit auch die Verdrillung der beiden Molekülhälften bei IX stärker, was erwartungsgemäß einen bathochromen Effekt zur Folge hat. Während IX intensiv rot ist, geht die Farbe



¹⁵⁾ C. P. Fenimore, Acta crystallogr. [London] 1, 295 [1948].

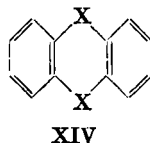
¹⁶⁾ Das haben auch schon G. Wittig u. G. Pieper, Liebigs Ann. Chem. 558, 222 [1947], aus Abstandsbetrachtungen geschlossen.

¹⁷⁾ R. Kuhn, H. Zahn u. K. L. Scholler, Liebigs Ann. Chem. 582, 196 [1953].

¹⁸⁾ A. Hantzsch u. W. H. Glover, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 4156 [1906].

in der Reihe X–XIII von Fuchsinrot über Violett in Grün über¹⁹⁾. Bei XIII ist das Maximum der Absorptionsbande weit nach langen Wellen verschoben und die Bande flach.

Für die Existenz der thermochromen Form B mit ebenen Molekülhälften ist es entscheidend, daß bei VIII der Valenzwinkel an dem Atom X genügend „weich“ ist, um den für eine ebene Molekülhälfte erforderlichen Wert von 120° annehmen zu können. Aus Dipolmomentmessungen²⁰⁾ und Versuchen zur Bildung von Ätherbrücken bei aromatischen *p,p'*-Dihydroxyverbindungen²¹⁾ folgt, daß dies bei >C=O (Benzophenon) und >O (Diphenyläther) möglich ist, nicht dagegen bei >S (Diphenylsulfid). In Übereinstimmung damit sind in der Reihe der „häuftigen“ Verbindungen XIV Anthrachinon (XIV, X = CO)²²⁾ und Diphenylendioxyd (XIV, X = O)²³⁾ eben gebaut (Dipolmoment 0); während Thianthren (XIV, X = S)^{24, 25)} ein gefaltetes Molekül besitzt (Dipolmoment 1.5 D). Das Dipolmoment des *N,N'*-Dimethyl-dihydrophenazins (XIV, X = N–CH₃) ist mit ~ 0.4 D²⁵⁾ zu klein, um eine sichere Zuordnung zu ermöglichen. Überträgt man diese Erkenntnisse auf die Verbindungen VIII bzw. IX, so ergibt sich für die Thermochromie folgendes:



	Molekülform A (gefaltet)	Molekülform B (verdrillt)
Di-biphenylen-äthen (IX)	–	+
Dehydrodianthron (VIII, X = CO)	+	+
Dixanthylen (VIII, X = O)	+	+
Bis-thioxanthylen (VIII, X = S)	+	–
<i>N,N'</i> -Dimethyl-diacriden (VIII, X = N–CH ₃) .	?	?

Beobachtet sind in dem ohne Zersetzungserscheinungen möglichen Temperaturbereich (bis ~ 300°): Bei IX nur eine farbige Form B, bei VIII, X = CO und VIII, X = O eine wenig gefärbte Form A und eine intensiv farbige Form B, bei VIII, X = S dagegen nur eine farblose Form A. Das relativ schwach (gelb) gefärbte VIII, X = N–CH₃ entspricht wahrscheinlich der Form A, eine zweite Molekülform wird hier nicht beobachtet.

¹⁹⁾ Einer Zusammenstellung von E. D. Bergmann u. Mitarbb., Bull. Soc. chim. France [5] 20, 798 [1953], entnommen.

²⁰⁾ S. dazu L. E. Sutton in E. A. Braude u. F. C. Nachod, Determination of organic structures by physical methods, Academic Press Inc. New York, S. 401–403 [1955].

²¹⁾ A. Lüttringhaus u. Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 887, 897, 907 [1939]; 73, 134 [1940].

²²⁾ E. Fischer u. F. Rogowski, Physik. Z. 40, 331 [1939], und eigene genaue Messungen, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 53 [1956]. Das bezieht sich nur auf Lösungen, im festen Zustand ist es möglich, daß das Anthrachinon nicht ganz eben ist (B. C. Guha, Philos. Mag. J. Sci. [7] 26, 213 [1938]).

²³⁾ G. M. Bennett, D. P. Earp u. S. Glasstone, J. chem. Soc. [London] 1934, 1179.

²⁴⁾ E. Bergmann u. M. Tschudnowsky, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 458 [1932]; G. M. Bennett u. S. Glasstone, J. chem. Soc. [London] 1934, 128; W. S. Walls u. C. P. Smyth, J. chem. Physics 1, 337 [1933].

²⁵⁾ I. G. M. Campbell, C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre u. E. E. Turner, J. chem. Soc. [London] 1938, 404.

Wie man sieht, lassen sich mit der Annahme einer Konstellationsisomerie zwischen einer doppelt gefalteten Molekülform und einer verdrillten Form mit ebenen Molekülhälften die Thermochromieerscheinungen bei Verbindungen des Typs VIII ganz allgemein befriedigend deuten, so daß diese Deutung richtig sein dürfte.

Dem Verband der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-fabrik, den Herren Prof. Dr. Wurster und Prof. Dr. Reppe, sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten sehr zu Dank verbunden.

Beschreibung der Versuche

Optische Aktivierung der Dehydrodianthron-carbonsäure-(3) (II)

In reinem Chloroform suspendierte Säure II wird mit der äquivalenten Menge Chinin versetzt, wobei sich in kurzer Zeit eine klare grünstichige Lösung bildet, aus der man das Salz mit Äther fällt. Das gelbe amorphe Produkt färbt sich beim Trocknen im Vakuum-exsiccator gelbgrün. Man löst in möglichst wenig reinem Chloroform, fügt etwa das dreifache Volumen an reinem Methanol zu und stellt in den Eisschrank. Beim Anreiben beginnt nach kurzer Zeit die Kristallisation. Die feinen gelben Kristalle werden im Vakuum-exsiccator getrocknet, sie verfärben sich dabei nicht grün.



Verlauf der optischen Drehung bei der Kristallisation ($c = 1.00$, $t = 21^\circ$, Lösungsmittel Chloroform):

Mit Äther gefälltes Chininsalz: $[\alpha]_{\text{D}}$: -123° 1. Kristallisation: $[\alpha]_{\text{D}}$: -148°
2. Kristallisation: $[\alpha]_{\text{D}}$: -152°

Äquimolekulares Gemisch von II und Chinin: $[\alpha]_{\text{D}}$: -119°

Die aus der Chloroformlösung des Salzes mit $[\alpha]_{\text{D}}$: -152° durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure abgeschiedene Säure war optisch inaktiv.

Partielle Racemisierung des II-Chininsalzes mit Chlorwasserstoff bzw. Ameisensäure

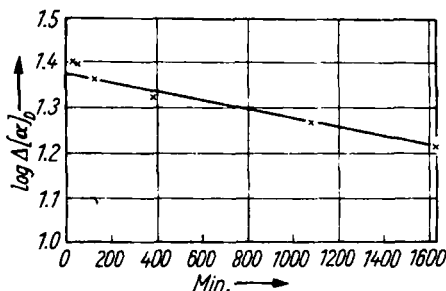
a) Zusatz einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Chloroform zu der Chloroformlösung des Chininsalzes (1:150), $c = 1.00$, $t = 21^\circ$:

$[\alpha]_{\text{D}}$	vor	nach
	Zusatz von HCl	
Krist. Chininsalz	-144°	-107°
Äquimol. Gemisch	-119°	-106°

b) Zusatz einer ganz geringen definierten Menge der Chlorwasserstoff-Chloroformlösung mit Hilfe einer Kapillare zu der Chloroformlösung des Chininsalzes, $c = 1.00$:

Zeit in Min.	0 ohne HCl	22	45	131	385	1084	1626
Krist. Chininsalz, $[\alpha]_{\text{D}} 22.5^\circ$	-144.5°	-140.0°	-139.5°	-137.5°	-135.5°	-133.0°	-131.0°
Äquimol. Gemisch, $[\alpha]_{\text{D}} 25.5^\circ$	-115.0°	-114.0°	—	—	—	-114.0°	-114.5°

Die Mutarotation des Chininsalzes ließ sich nicht bis zum Ende verfolgen, da die Lösungen im Laufe der Zeit trübe werden und so eine Messung unmöglich machen. Die Messungen sind ohne Temperiervorrichtung durchgeführt, so daß Temperaturschwankungen unvermeidlich waren.



Abbild. 7. Mutarotation des II-Chininsalzes in Chloroform mit HCl. ($\Delta[\alpha]_D = [\alpha]_D - [\alpha']_D$, wobei für den Endwert der Mutarotation $[\alpha']_D$: -114.5° eingesetzt ist.)

c) Zusatz von konz. Ameisensäure zu der Chloroformlösung des Chininsalzes (1:150), $c = 1.00$, $t = 21^\circ$:

$[\alpha]_D$	vor	nach
	Zusatz von HCO_2H	
Krist. Chininsalz	-150°	-115°
Äquimol. Gemisch	-119°	-114°

Versuche zur optischen Aktivierung der Dehydrodianthron-dicarbonsäure- (3.6') (III)

a) Cinchoninsalz: Die in Chloroform suspendierte Säure III wird mit Cinchonin im Mol.-Verhältnis 1:2 versetzt, wobei schnell eine grüngelbe Lösung entsteht. Man fällt das Salz mit dem 2–3fachen Volumen Äther und trocknet es im Vakuumexsiccator, wobei es sich von Gelb nach Grün verfärbt. Durch Lösen in schwach erwärmtem Methanol und Kühlen auf -10° erhält man beim Anreiben gelbe Kristalle, die sich beim Trocknen im Vakuumexsiccator nicht verfärben. Verlauf der optischen Drehung bei der Kristallisation ($c = 1.00$, $t = 21^\circ$, Lösungsmittel Chloroform):

Mit Äther gefälltes Salz: $[\alpha]_D$: $+143^\circ$ 1. Kristallisation: $[\alpha]_D$: $+144^\circ$
Äquimolekulares Gemisch (1:2): $[\alpha]_D$: $+143^\circ$

b) Chinidinsalz: Darstellung und Eigenschaften analog dem Cinchoninsalz, das kristallisierte Salz wird beim Trocknen grün.

Verlauf der optischen Drehung bei der Kristallisation ($c = 1.00$, $t = 21^\circ$, Lösungsmittel Chloroform):

Mit Äther gefälltes Salz: $[\alpha]_D$: $+183^\circ$ 2. Kristallisation: $[\alpha]_D$: $+194^\circ$
1. Kristallisation: $[\alpha]_D$: $+194^\circ$ 3. Kristallisation: $[\alpha]_D$: $+192^\circ$
Äquimolekulares Gemisch (1:2): $[\alpha]_D$: $+193^\circ$

c) Brucinsalz: Man suspendiert III in Chloroform und setzt Brucin im Mol.-Verhältnis 1:2 zu, wobei schnell eine grüngelbe Lösung entsteht. Das Salz wird durch Zusatz des 2–3fachen Volumens Äther gefällt, abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet (Verfärbung von Gelb nach Tiefgrün). Man löst in möglichst wenig Dioxan und gibt das 3–4fache Volumen Methanol zu; beim Anreiben scheidet sich dann das Salz in feinen gelben Kristallen ab, die im Vakuumexsiccator getrocknet werden.

Verlauf der optischen Drehung bei der Kristallisation ($c = 1.00$, $t = 21.5^\circ$, Lösungsmittel reines, trockenes Dioxan):

Mit Äther gefälltes Salz: $[\alpha]_D$: -7° 2. Kristallisation: $[\alpha]_D$: -14°
1. Kristallisation: $[\alpha]_D$: -14° 3. Kristallisation: $[\alpha]_D$: -14°
Äquimolekulares Gemisch (1:2): $[\alpha]_D$: -14°

Magnetische Messungen an Dehydrodianthron in konz. Schwefelsäure

Für die Durchführung der Messungen gilt das schon früher²⁾ Gesagte. Alle Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt, Lösungsmittel und Lösungen mit trockenem Stickstoff gesättigt. Als Lösungsmittel diente die ko z. Schwefelsäure p. a. des Handels. Da ein unterschiedlicher Wassergehalt der Schwefelsäure schon einen erheblichen Fehler bei der magnetischen Messung hervorrufen kann, wurde das Lösungsmittel genau denselben Bedingungen unterworfen, wie sie bei der Herstellung der Lösungen durch längeres Schütteln notwendig waren, vor allem wurde die Verweilzeit an der Luft beim Umfüllen gleich gehalten. Da alle Abweichungen von dem nach Pascal berechneten und dem an der festen Substanz gemessenen Wert für die Molsuszeptibilität ($212 \cdot 10^{-8} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$) innerhalb der Meßgenauigkeit lagen, wird von einer Wiedergabe der einzelnen Meßwerte abgesehen und auf die Zusammenfassung in Tafel I verwiesen.

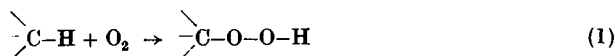
328. Wilhelm Pritzkow und Karl Adolf Müller: Über die energetische Stellung der organischen Hydroperoxyde und die O—O-Bindungsenergie

[Aus dem Institut für Katalyseforschung, Rostock, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin]

(Eingegangen am 28. Juni 1956)

Von zehn sehr gut gereinigten organischen Hydroperoxyden wurden die Verbrennungswärmen bestimmt. Vergleich mit den Verbrennungswärmen der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe ergab befriedigend übereinstimmende Reaktionsenthalpien für die autoxydative Hydroperoxydbildung. Aus dem Mittelwert dieser Reaktionsenthalpien ließ sich für organische Hydroperoxyde eine atomare O—O-Bindungsenergie von 53 kcal berechnen, ein Wert, der um 19 kcal größer ist als die O—O-Bindungsenergie im Wasserstoffperoxyd.

Es ist möglich, die Wärmetönungen organisch-chemischer Reaktionen aus den atomaren Bindungsenergien der beteiligten Bindungen abzuschätzen. Benutzt man die von K. S. Pitzer¹⁾ errechneten, z. Z. besten Werte der atomaren Bindungsenergien, um die Wärmetönung der Reaktion



abzuschätzen, so erhält man für den Gaszustand bei 0° K eine Reaktionsenthalpie von -7.0 kcal.

Tafel 1. Atomare Bindungsenergien in kcal für den Gaszustand bei 0°K nach Pitzer¹⁾

Bindung	C-H	C-O	O-O	O-H	O=O
Bindungsenergie	98.2	79	34	109.4	117.2

Der Tabelle von Pitzer liegt die aus der Bildungswärme des Wasserstoffperoxyds berechnete O—O-Bindungsenergie zugrunde. Die Anwendung dieses Wertes zur Berechnung der Wärmetönung von Autoxydationen ist nur be-

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 70, 2140 [1948].