

In Tab. 3 sind Derivate zur Charakterisierung dieser Aldehyde aufgeführt.

*Cannizzaro-Reaktion der Alkoxy-pyrenaldehyde:* Der jeweilige Aldehyd wurde mit einem großen Überschuß 60-proz. Kalilauge bis zu mehreren Stunden über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung fielen Carbinol und Carbonsäure an. Aus 3 g Ausgangssubstanz wurden etwa je 1 g dieser Verbindungen isoliert. Die Tab. 4 und 5 geben einen Überblick über die synthetisierten 3-Alkoxy-pyrenylcarbinole und 3-Alkoxy-pyren-carbonsäuren.

## DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und LEO KLASINC

Über die Photochemie des Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigos, II<sup>1)</sup>

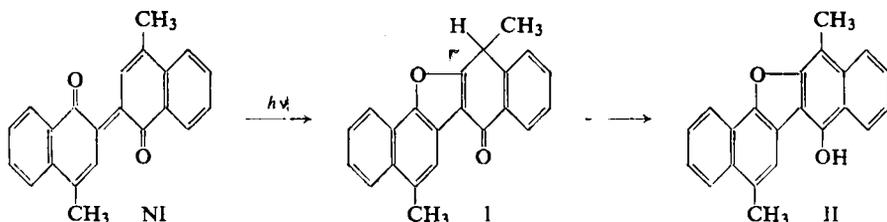
### Die Quantenausbeuten der Lichtumlagerung

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie

(Eingegangen am 23. Februar 1961)

Die Quantenausbeuten der photochemischen Umlagerung von Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo (NI) in die Ketoform (I) des 7-Hydroxy-5.12-dimethyldinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furans (II) sind in hydroxyfreien Lösungsmitteln von der Lichtintensität, der Konzentration des NI und vom Lösungsmittel unabhängig. Dies stützt die Annahme einer intramolekularen Lichtumlagerung. — In hydroxyhaltigen Lösungsmitteln wird durch eine Dunkelreaktion von II mit NI eine Erhöhung der Quantenausbeute im Laufe der Bestrahlung vorgetäuscht; das Produkt ist noch ungeklärt.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, daß Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo (NI) unter Lichteinwirkung in I übergeht, welches sich in einer anschließenden Dunkelreaktion zum 7-Hydroxy-5.12-dimethyldinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furan (II) enolisiert:



Eine nähere Untersuchung der Lichtreaktion interessierte aus zwei Gründen. Erstens sollte experimentelles Material über das chemische Verhalten elektronisch angeregter Zustände gesammelt werden, zweitens erschien diese Lichtreaktion bemerkenswert, weil der Übergang von NI zum Keton I aus zwei Schritten besteht, dem Ringschluß des Keto-Sauerstoffs zum Furan und der Wanderung des Wasserstoffs aus der 3-Stellung an das benachbarte C-Atom.

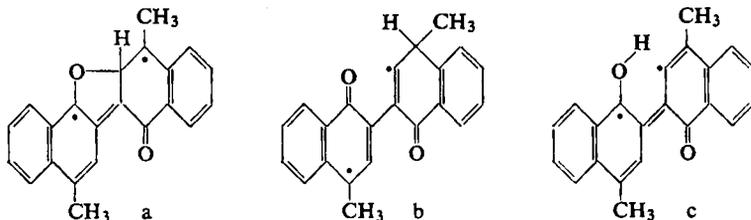
<sup>1)</sup> I. Mitteil.: D. SCHULTE-FROHLINDE und F. ERHARDT, Chem. Ber. 93, 2880 [1960].

Die Umwandlung NI  $\rightarrow$  I kann man bei intramolekularem Ablauf spekulativ in zwei rasche Folgereaktionen aufgliedern; es stehen hierbei 3 Möglichkeiten zur Diskussion:

1. Der Sauerstoff schließt im ersten Schritt den 5-gliedrigen Heterocyclus; das Biradikal a isomerisiert sich rasch zu I.

2. Dem Ringschluß geht eine H-Wanderung voraus, wobei b durchlaufen wird.

3. Der Sauerstoff übernimmt primär den räumlich nahestehenden Wasserstoff, c stabilisiert sich ausschließlich zu I. Wie bereits G. CIAMICIAN und P. SILBER fanden<sup>2)</sup>, besitzen C=O-Gruppen unter Lichteinwirkung reduzierende Eigenschaften.



Es galt zunächst, den intramolekularen Verlauf zu beweisen.

Dazu wurden die Quantenausbeuten ( $Q$ ) der Umlagerung bei der Wellenlänge 590  $\mu$  gemessen.

Tab. 1. Abhängigkeit der Quantenausbeute der Lichtumlagerung von Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo in verschiedenen Lösungsmitteln ( $\lambda$  590  $\mu$ )

Lösungsmittel	$Q$	Lösungsmittel	$Q$
Benzin	0.092	CS <sub>2</sub>	0.085
Benzol	0.079	CCl <sub>4</sub>	0.073
<i>o</i> -Xylol	0.092	Äthanol	0.014
Tetrahydrofuran	0.105		

Es zeigt sich, daß die  $Q$ -Werte in verschiedenen hydroxyelfreien Lösungsmitteln ähnliche Werte zeigen. Reaktionen mit dem Lösungsmittel treten nicht ein<sup>1)</sup>. Auch eine Reduktion des NI durch Wasserstoff aus dem Lösungsmittel scheidet damit aus. An- oder Abwesenheit von Sauerstoff beeinflussen die Lichtreaktion nicht.

Werden ein oder mehrere wirksame<sup>3)</sup> Quanten für die Umlagerung eines NI benötigt? Diese Frage kann mit Hilfe der Treffertheorie beantwortet werden<sup>3,4)</sup>. Hierzu muß die Meßzelle vom Umwandlungslicht gleichmäßig ausgeleuchtet werden, die Absorption des Umwandlungslichts darf nur gering sein. Werden diese Bedingungen eingehalten, so kann man die Lichtumlagerung als Reaktion erster Ordnung auffassen<sup>5)</sup>, wenn sie nur jeweils ein Lichtquant pro Molekül erfordert. Trägt man den Logarithmus der Konzentration gegen die Zeit auf, so erhält man eine Gerade.

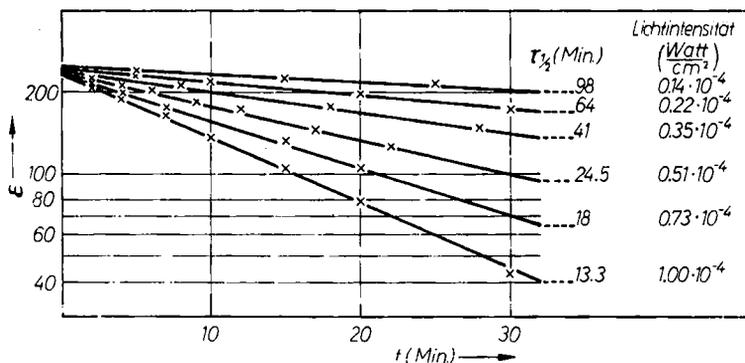
<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 2040 [1901].

<sup>3)</sup> Zur Unterscheidung zwischen wirksamen und absorbierten Quanten s. K. H. HAUSSER, Z. Naturforsch. 5a, 41 [1950].

<sup>4)</sup> K. H. HAUSSER und U. WEGNER, Z. Naturforsch. 7a, 493 [1952].

<sup>5)</sup> D. SCHULTE-FROHLINDE, Liebigs Ann. Chem. 615, 114 [1958].

Sind jedoch zwei oder mehr Quanten pro Molekül zur Umlagerung erforderlich, und ist das jeweilige Zwischenprodukt stabil, so erhält man nach unten gekrümmte Kurven.



Abbild. 1. Lichtumlagerung von NI bei verschiedenen Lichtintensitäten. Ordinate: Logarithmus der Konz. des NI, Abszisse: Bestrahlungszeit in Min.  $\tau_{1/2}$  = Halbwertszeit der Entfärbung

Die beim NI experimentell erhaltenen Geraden (s. Abbild. 1) lassen erkennen, daß nur ein wirksames Quant pro Molekül zur Lichtumlagerung erforderlich ist. Allerdings können Geraden auch durch mehrquantige Prozesse vorgetäuscht werden, wenn das Zwischenprodukt, welches bereits ein wirksames Quant absorbiert hat, nicht völlig stabil ist. Ein solcher Fall wurde von HAUSER bei der *syn-anti*-Umlagerung von Triphenylformazan beobachtet<sup>4)</sup>. Der endgültige Beweis für einen einquantigen Verlauf ergibt sich aus der gefundenen Unabhängigkeit der  $Q$ -Werte von der Lichtintensität. Sodann wurde die Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration des NI gemessen. Die  $Q$ -Werte sind über einen Bereich von  $> 3$  Zehnerpotenzen von der Konzentration unabhängig (Meßbereich  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l).

Dieser Befund spricht für einen intramolekularen Mechanismus. Bei wachsender Verdünnung wird die Zahl der Stöße zwischen dem angeregten Molekül und einem zweiten nicht angeregten NI immer seltener, so daß der strahlungslose innermolekulare Übergang der elektronischen Anregungsenergie in Wärme an Bedeutung gewinnt. Mit zunehmender Verdünnung sollte daher im Falle einer intermolekularen Umlagerung die Quantenausbeute abnehmen, was nicht gefunden wurde.

Als strenger Nachweis für einen intramolekularen Verlauf der Reaktion kann das jedoch nicht gewertet werden, da weder die Stoßzahl noch die Lebensdauer des angeregten Zustands des NI bekannt ist. Letztere kann experimentell nicht bestimmt werden, da NI nicht fluoresziert. Eine Abschätzung ist jedoch in folgender Weise möglich. Geht man von einer Stoßzahl aus, wie sie für Moleküle von der Größe des NI angenommen werden kann ( $10^9$ – $10^{11}$  Sek.<sup>-1</sup>)<sup>6)</sup> und nimmt man für die Lebensdauer des angeregten Singulettzustandes  $10^{-8}$  Sek. an, so ergibt sich, daß bei einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{-6}$  Mol/l eine intermolekulare Reaktion des Singulettzustandes nicht möglich ist. Es kommt für eine solche Reaktion also nur der Triplett-

<sup>6)</sup> K. J. LAIDLER, Chemical Kinetics, S. 115, McGraw Hill Book Co., New York 1950.

zustand in Betracht. Triplettzustände haben, wenn sie auf Grund ihrer Phosphoreszenz gemessen werden, bei verschiedenen Verbindungen eine Lebensdauer von  $10^1 - 10^{-5}$  Sek. Bei Substanzen, die eine Äthylendoppelbindung enthalten, wie etwa Stilben oder Äthylen, hat man bisher keine Phosphoreszenz nachweisen können<sup>7)</sup>.

Die Lebensdauer des Triplettzustandes sollte hier  $< 10^{-5}$  Sek. sein. Nach blitzspektroskopischen Untersuchungen beträgt sie bei Durochinon  $1.8 \cdot 10^{-5}$  Sek. Wenn das für die hier betrachtete Substanz, die ja sowohl ein Chinon ist, als auch eine Äthylendoppelbindung enthält, gültig ist, sollte es keinen längerlebigen Triplettzustand als  $10^{-5}$  Sek. geben. Damit wäre eine intermolekulare Reaktion des Triplettzustandes ebenfalls unwahrscheinlich. Eine Reaktion des Triplettzustandes ist außerdem auch deshalb nicht zu erwarten, weil beim Durochinon gefunden wurde, daß der Singulettzustand und nicht der Triplettzustand photochemisch aktiv ist<sup>8)</sup>.

Auch der folgende Versuch ist für den intramolekularen Reaktionsverlauf bezeichnend. Eine  $5 \cdot 10^{-6}$  molare Lösung von NI in Benzol erstarrt unterhalb von  $+6^\circ$ , läßt sich jedoch fast ebenso rasch entfärben, wie bei  $+20^\circ$ . Da Assoziationen nicht beobachtet wurden (sie wären bei diesen Konzentrationen auch nicht sehr wahrscheinlich), ist damit eine intermolekulare Reaktion nicht möglich, da Diffusion ausgeschlossen ist. Selbst in Benzol bei  $-40^\circ$  ist die Entfärbung noch gut durchführbar, bei  $-170^\circ$  findet sie nur noch sehr langsam statt.

Wir nehmen an, daß der Primärschritt der Reaktion entweder aus dem Ringschluß durch den Sauerstoff besteht (Formel a) oder aus der Wanderung des Wasserstoffs an den Sauerstoff (Formel c). Zwischen diesen beiden Möglichkeiten können wir noch nicht entscheiden. So weisen die Ergebnisse der Bestrahlung der festen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form des *p*-Nitrophenols daraufhin, daß der Sauerstoff photochemisch den Kohlenstoff angreift und nicht den Wasserstoff<sup>9)</sup>. Andererseits wurde der Verlauf des photochemischen Zerfalls von Hexanon-(2) im Gaszustand in Aceton und Propylen über eine intramolekulare Dehydrierung durch die Ketogruppe nachgewiesen<sup>10)</sup>. Analog könnte man sich auch die Lichtreaktion des NI von einer intramolekularen Dehydrierung eingeleitet denken. Es ist dann allerdings schwierig, sich den zweiten Schritt, die Wanderung des Wasserstoffs an das C-Atom und den Ringschluß vorzustellen. Bei einer primären Bildung der Sauerstoffbrücke fällt diese Schwierigkeit weg. Als zweiter Reaktionsschritt ist dann lediglich die Wanderung des Wasserstoffs erforderlich:

#### LICHTUMLAGERUNG IN HYDROXYLHALTIGEN LÖSUNGSMITTELN

In hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln verläuft die Lichtumlagerung komplizierter. Die Quantenausbeute ist im wesentlichen von der bereits zugeführten Strahlendosis und von der Konzentration des NI abhängig. In Abbild. 2a) und b) ist die Bestrahlungszeit gegen den Logarithmus der Konz. des NI aufgetragen. Anstelle von Geraden ergeben sich nach unten gekrümmte Kurven.

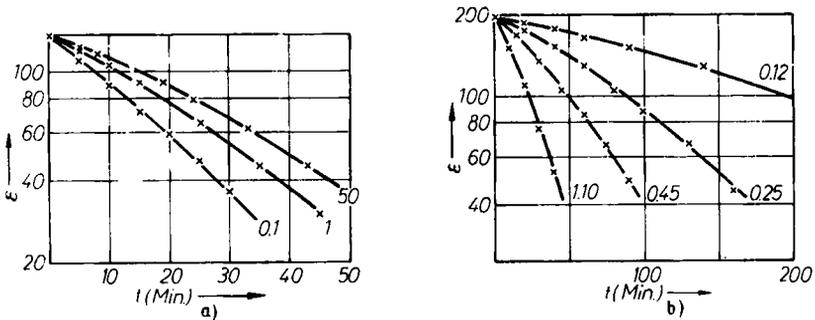
7) M. KASHA und S. P. MCGYNN, Ann. Rev. Phys. Chem. 7, 409 [1956].

8) N. K. BRIDGE und G. PORTER, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 244, 259 [1958].

9) Prof. G. SCHMIDT, persönliche Mitteil.

10) R. SRINIVASAN, J. Amer. chem. Soc. 81, 5061 [1959].

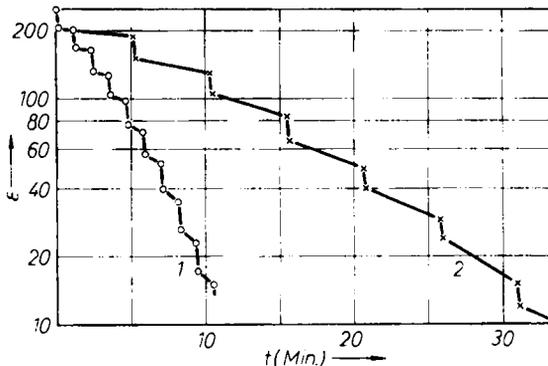
Die Lichtreaktion scheint im Laufe der Bestrahlung immer schneller zu verlaufen. Die Tangenten werden während der Bestrahlung steiler. Man muß annehmen, daß entweder 2 wirksame Quanten pro Molekül zur Lichtumlagerung notwendig sind,



Abbild. 2. Lichtumlagerung von NI in Äthanol.

- Ordinate: Logarithmus der Konzentration von NI, Abszisse: Bestrahlungszeit in Min.  
 a) Bei verschiedenen Konz. des NI. Bei diesen Kurven sind die verschiedenen Schichtdicken der Küvetten in mm bei gleicher Extinktion vermerkt. Die Quantenausbeuten wachsen mit steigender Konzentration  
 b) Bei verschiedenen Lichtintensitäten. Die an die Kurven angeschriebenen Zahlenwerte geben die Lichtintensität  $\times 10^4$  in Watt/cm<sup>2</sup> an. Die auf die Bestrahlungszeit 0 extrapolierten  $Q$  sind von der Lichtintensität unabhängig

oder daß ein während der Bestrahlung entstandenes Produkt auf die Ausgangssubstanz einwirkt. Zur Klärung wurden Versuche mit intermittierender Bestrahlung durchgeführt (Abbild. 3).

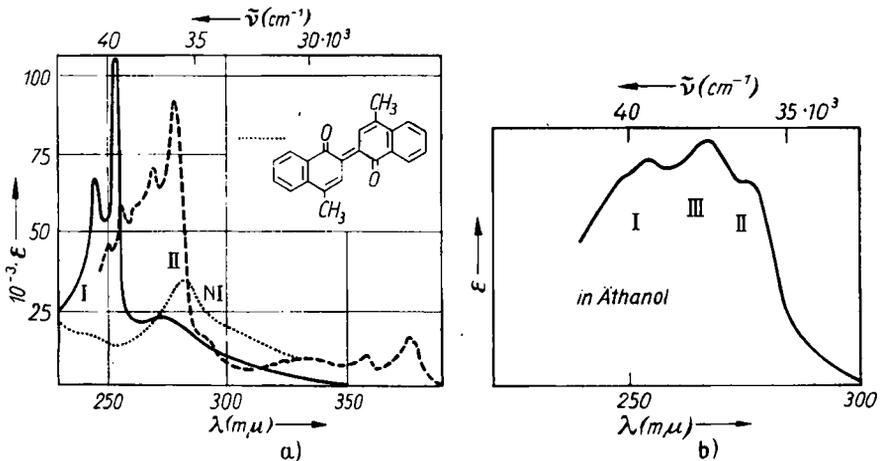


Abbild. 3. Lichtumlagerung von NI in Äthanol bei intermittierender Bestrahlung. Ordinate: Logarithmus der Konz. von NI. Kurve 1: Belichtungsperiode 10 Sek., Dunkelperiode 1 Min.; Kurve 2: Belichtungsperiode 10 Sek., Dunkelperiode 5 Min.

Während die Lösung des NI in Äthanol im Dunkeln wochenlang stabil ist, erkennt man nach dem Beginn der Bestrahlung das Einsetzen einer Dunkelreaktion, die um so schneller abläuft, je länger NI bereits bestrahlt worden ist. Besonders deutlich ist das bei Kurve 2 der Abbild. 3 zu beobachten. Die Dunkelreaktion zeigt eine Halbwertszeit von etwa 6 Min.

Welcher Art ist die Dunkelreaktion? Aus den Belichtungsversuchen in hydroxyl-freien Lösungsmitteln ist bekannt, daß das Primärprodukt I nicht mit NI reagiert. In hydroxylgruppenfreien Lösungsmitteln ist im allgemeinen die Lichtreaktion wesentlich rascher als die Umlagerung von I  $\rightarrow$  II. In hydroxylhaltigen Lösungsmitteln dagegen lagert sich I sehr rasch in II um, und zwar in Äthanol mit einer Halbwertszeit von 3.8 Min. Die Vermutung, daß Form II mit NI reagiert, wurde bewiesen. Gibt man zu einer unbelichteten Lösung des Indigo eine Lösung der Form II, so setzt augenblicklich eine Reaktion ein, die zum gleichen Spektrum führt wie die durch direktes Belichten der hydroxylgruppenhaltigen NI-Lösung ausgelöste Dunkelreaktion. Mit dieser Deutung stimmt die in Äthanol gefundene Abhängigkeit der Quantenausbeuten von der Konz. des NI überein. Das scheinbare Anwachsen der  $Q$ -Werte wird durch die von der Konzentration abhängige Dunkelreaktion vorgetäuscht. Daß es sich bei dieser Dunkelreaktion tatsächlich nur um die Reaktion von II mit NI handelt, konnte durch folgenden Versuch belegt werden:

Bestrahlt man NI in Äthanol mit großer Lichtintensität, so gelingt es, die Lichtreaktion in wenigen Sekunden durchzuführen, bevor die von II ausgelöste Dunkelreaktion zu einem nennenswerten Prozentsatz abgelaufen ist. Man erhält so die reine Form II mit Absorptionsmaximum bei  $284 \text{ m}\mu$ . (s. Abbild. 4).

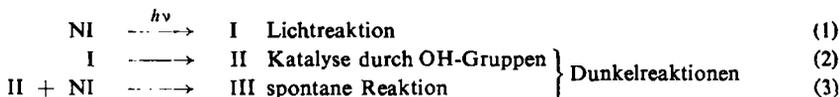


Abbild. 4. a) Spektren von NI, vor dem Belichten (NI), sofort nach dem Belichten (I), und nach einigen Stdn. Lösungsmittel Benzin  
b) Spektrum von belichtetem NI in Äthanol. Mit Licht geringer Intensität entfärbt

Wie Abbild. 4a) zeigt, entsteht beim Belichten zunächst das Spektrum der Ketonform I; dieses verschwindet im Laufe einiger Zeit und man erhält schließlich das stabile Spektrum der Form II.

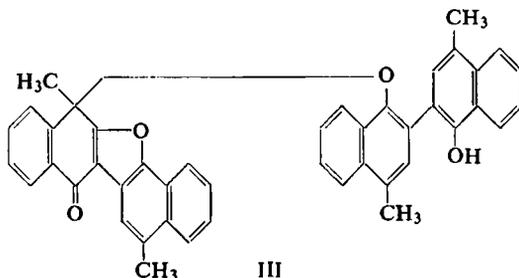
Dagegen erhält man bei weniger intensiver Bestrahlung in Äthanol (Abbild. 4b), bei der die Dunkelreaktion gleichzeitig mit der Lichtreaktion ablaufen kann, neben der Form II, der das Bandenmaximum II bei  $284 \text{ m}\mu$  entspricht, noch zwei Maxima (I und III) bei  $253 \text{ m}\mu$  und  $265 \text{ m}\mu$ . Beide Maxima gehören dem Produkt der Dunkelreaktion an. Das Maximum bei  $265 \text{ m}\mu$  liegt an der gleichen Stelle, wie für das Di-

naphthol gefunden, ein Reduktionsprodukt des NI, welches in Substanz aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden konnte. Für den gesamten Reaktionsverlauf ergibt sich damit das folgende Schema:



Als mögliches Reaktionsprodukt aus II und NI im Verhältnis 1:1 wäre III mit den Spektraldaten vereinbar.

II reagiert mit NI im Mol-Verhältnis 1:1, wie nachgewiesen wurde.



Angesichts der besonderen Stabilität des chinoiden Systems in den Dinaphthofuran-chinonen-(7. 12) und den hohen Redox-Potentialen der Bis-[naphthalin]-indigoide<sup>11)</sup> erscheint eine solche Reaktion durchaus möglich. Ein chemischer Beweis für Konstitution III konnte noch nicht erbracht werden, weil die Substanz bisher nicht kristallisierte.

Herrn Prof. W. SEELMANN-EGGEBERT danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Substanzen

Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo (NI) wurde dargestellt, wie in l. c.<sup>1)</sup> beschrieben, und durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub> gereinigt. Zers.-P. 170°.

7-Hydroxy-5.12-dimethyl-dinaphtho[1.2-b:2'.3'-d]furan wurde ebenfalls nach l. c.<sup>1)</sup> gewonnen und durch Umkristallisieren gereinigt. Schmp. nach Vorheizen der Schmelzpunktsapp. 238° (Zers.).

Die Lösungsmittel waren, soweit erhältlich, p. a. Präparate von Merck, Darmstadt, andernfalls wurden sie durch Destillation über eine Drahtwendelkolonne mit etwa 30 theoretischen Böden i. Vak. gereinigt.

### 2. Messung der Quantenausbeuten

Aus dem Licht einer 200-Watt-Osram-Glühlampe, durch ein 7 cm dickes Wasserfilter weitgehend von Wärmestrahlung befreit, wurde mit Hilfe eines Interferenzfilters IL (Jenaer Glaswerke, Schott & Genossen) Licht der Wellenlänge 590 m $\mu$  ausgefiltert. Das Licht fiel durch die Meßzelle und dann auf ein geeichtes Vakuum-Thermoelement von Prof. Hase. Die Spannung des Thermoelements wurde mit Hilfe eines Zernicke-Galvanometers der Type Zc gegen ein geeichtes Normalelement im Kompensationsverfahren gemessen. Der Lichtstrom betrug 0.12 bis 1.1 · 10<sup>-4</sup> Watt/cm<sup>2</sup>. Als Meßzelle dienten Quarzküvetten mit eingeschlifften Stopfen der Firma Hellma.

<sup>11)</sup> W. BRACKMAN und E. HAVINGA, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 1021 [1955].

Die Küvetten wurden vom Bestrahlungslicht vollständig und gleichmäßig ausgeleuchtet. Die Konzentration der Substanz wurde stets so gewählt, daß auch bei Verwendung verschiedener Schichtdicken vom Lichtstrom nur ein kleiner Teil absorbiert wurde, und der übrige Teil ständig auf das Thermoelement gelangte. Dadurch brauchte nicht gerührt zu werden, und die Lichtreaktion konnte, wie schon früher ausführlich diskutiert<sup>5)</sup>, angenähert als eine Reaktion erster Ordnung angesehen werden. Die Berechnung der Quantenausbeuten erfolgt ebenfalls nach den bereits angewendeten Methoden<sup>5)</sup>, wobei noch Korrekturen für die Differenz zwischen der Extinktion und dem Bruchteil des absorbierten Lichts und ihrer zeitlichen Änderung angebracht wurden.

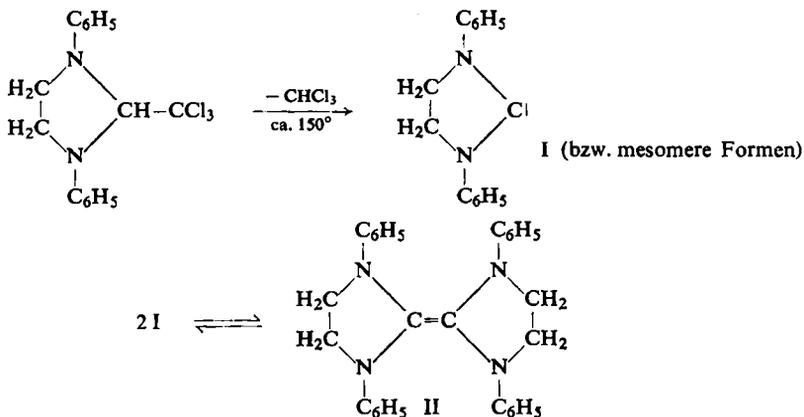
## HANS-WERNER WANZLICK und EBERHARD SCHIKORA

### Ein nucleophiles Carben

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin  
(Eingegangen am 25. Februar 1961)

Durch Chloroform-Abspaltung aus dem 1.3-Diphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin entsteht das „Dimere II“. Dieses verhält sich chemisch wie das Monomere I, das die Reaktionen eines überwiegend nucleophilen Carbens zeigt.

Wie bereits kurz mitgeteilt<sup>1)</sup>, läßt sich aus dem 1.3-Diphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin, dem Kondensationsprodukt aus *N,N'*-Diphenyl-äthylendiamin (Dianilinoäthan) und Chloral, Chloroform abspalten. Dem Reaktionsprodukt kommt nach Analyse und Raman-Spektrum (kräftige Doppelbindungsbande bei 1640/cm, die im IR-Spektrum völlig fehlt) die Konstitution II zu. Die Verbindung entsteht zweifellos durch Dimerisierung des zunächst sich bildenden Carbens I:



Die Verbindung II hat überraschende Eigenschaften. Mol.-Gewichtsbestimmungen, die wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz bisher nur in Campher (Methode nach

1) H.-W. WANZLICK und E. SCHIKORA, *Angew. Chem.* **72**, 494 [1960].