

auf 80° (Badtemperatur) erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung siedet das Ätherhydroperoxyd unter 0.17 Torr bei 41–42°. Ausb. 10 g (37% d. Th.). n_D^{20} 1.4185.

$C_6H_{14}O_3$ (134.2) Ber. C 53.71 H 10.52 Gef. C 53.40 H 10.07 akt. O 89% d. Th.

[α -Hydroperoxy-butyl]-methyl-äther (Ie): 12.2 g Butyraldehyd-dimethylacetal (0.104 Mol) werden mit einer Lösung von 4.0 g 100-proz. Wasserstoffperoxyd (0.12 Mol) in 70 ccm Äther 14 Stdn. auf 80° (Badtemperatur) erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 5.2 g (42% d. Th.) einer unter 0.015 Torr bei 40° siedenden Flüssigkeit. n_D^{20} 1.4198.

$C_5H_{12}O_3$ (120.1) Ber. C 49.98 H 10.07 Gef. C 49.86 H 10.39 akt. O 96.2% d. Th.

Die Umsetzung von Ie mit 1-Methyl-6,8-dinitro-2-äthoxy-1,2-dihydro-chinolin nach RIECHE, SCHMITZ und DIETRICH⁸⁾ ergibt in 78-proz. Ausbeute das Peroxyd-Derivat III. Gelbe Kristalle vom Zers.-P. 86–87°.

$C_{15}H_{19}N_3O_7$ (353.3) Ber. C 50.99 H 5.42 Gef. C 51.12 H 5.51

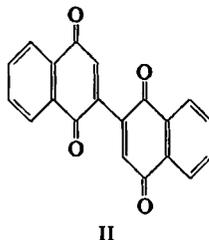
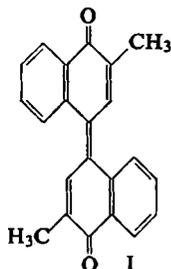
DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE UND VICTOR WERNER

Über die Photochemie von Binaphthyl-(2,2')-dichinon-(1,4; 1',4')

Aus der Strahlenchemischen Laborgruppe des Instituts für Radiochemie,
Kernforschungszentrum Karlsruhe
(Eingegangen am 17. März 1961)

Binaphthyl-(2,2')-dichinon-(1,4; 1',4') (II) lagert sich beim Bestrahlen mit 365-m μ -Licht in 5-Hydroxy-dinaphtho[1,2-b:2',3'-d']furanichinon-(7.12) (III) um. Die Umlagerung findet nur in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln statt, in hydroxylfreien ist die Substanz photostabil. Es werden die Quantenausbeuten der Umlagerung und der Reaktionsmechanismus diskutiert.

Die Photoreaktion der 4-substituierten Bis-[naphthalin-(2)]-indigoide führt über ein Zwischenprodukt zu substituierten Dinaphtho[1,2-b:2',3'-d']furanen¹⁾. Durch Messen der Quantenausbeute wurde ein intramolekularer Ablauf der Umlagerung nachgewiesen²⁾. Eine weitere Klärung des Mechanismus gelang bisher nicht. Es erschien deshalb angebracht, bei analog gebauten Verbindungen nach Zusammenhängen zwischen chemischer Struktur und photochemischer Reaktionsfähigkeit zu suchen.



¹⁾ D. SCHULTE-FROHLINDE und F. ERHARDT, Chem. Ber. **93**, 2880 [1960].

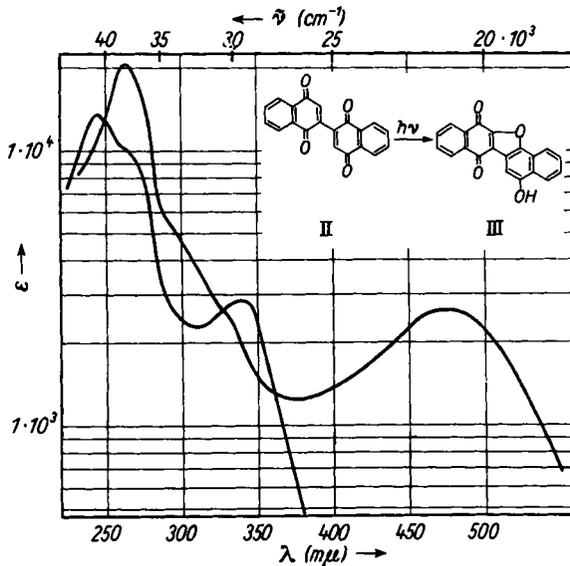
²⁾ D. SCHULTE-FROHLINDE und L. KLASINC, Chem. Ber. **94**, 2382 [1961].

Das mit dem Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo isomere 3.3'-Dimethyl-1.1'-dinaphthon-(4.4') (I) zeigte in Anwesenheit von Sauerstoff keine Lichtreaktion.

Um zu prüfen, ob der ebene Bau eine Bedingung für die Reaktionsfähigkeit ist, untersuchten wir das Binaphthyl-(2.2')-dichinon-(1.4; 1'.4') (II); es ist strukturell den Indigoiden ähnlich, besitzt aber keine zentrale Doppelbindung. Dadurch ist II im Gegensatz zu den Indigoiden nicht in eine ebene Lage gezwungen.

RESULTATE

II ist, mit Licht der Wellenlänge 365 m μ in hydroxylfreien Lösungsmitteln bestrahlt, photochemisch stabil. Setzt man den Lösungen aber Wasser zu, oder führt die Belichtung in Alkohol aus, so findet eine Lichtreaktion statt, die hellgelben Lösungen färben sich rasch rot. Die Spektren des unbelichteten II und seines Belichtungsproduktes (III) gibt Abbild. 1 wieder.

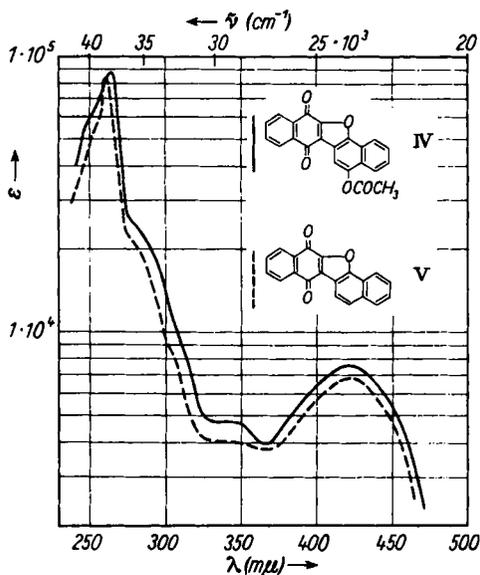


Abbild. 1. Absorptionsspektren (in Methanol) von Binaphthyl-(2.2')-dichinon-(1.4; 1'.4') (II) und seinem Belichtungsprodukt (III)

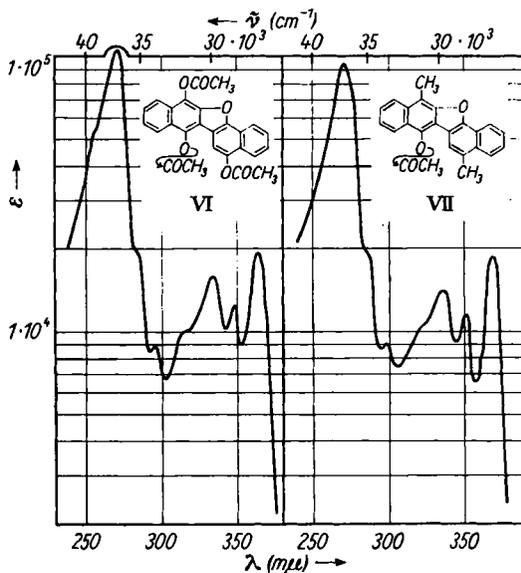
Die Werte der Elementaranalyse des isolierten Bestrahlungsproduktes III weisen auf eine intramolekulare Umlagerung. III läßt sich zum Monoacetylprodukt IV acetylieren, dessen Spektrum in Abbild. 2 dem des synthetischen Dinaphtho[1.2-b: 2'.3'-d]furan-chinons-(7.12) (V) gegenübergestellt ist.

Durch reduzierende Acetylierung können drei Acetylgruppen in das Photoprodukt eingeführt werden. Das Spektrum dieser Substanz (VI) gibt Abbild. 3, zum Vergleich daneben das Spektrum des aus Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo durch Belichten und Acetylieren gewonnenen Produktes (VII)¹⁾. Die Ähnlichkeit der Spektren legt für das Belichtungsprodukt von II die Struktur eines Dinaphthofuran-Derivats nahe.

Durch Abbau konnte diese spektroskopische Schlussfolgerung bewiesen werden. III gibt nach Zinkstaubschmelze und chromatographischer Reinigung ein Produkt, welches nach Schmp., Misch-Schmp. und Spektrum mit Dinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furan identisch ist.



Abbild. 2. Absorptionsspektren des monoacetylierten Photoprodukts (IV) und des Dinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furan-chinons-(7.12) (V). Lösungsmittel Methanol



Abbild. 3. Absorptionsspektren des triacetylierten Photoprodukts (VI) und des 7-Acetoxy-5.12-dimethyl-dinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furans (VII). Lösungsmittel Methanol

DISKUSSION

Interessant ist ein Vergleich zwischen den äußeren Merkmalen der Lichtreaktionen von II und von Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo (Tabelle).

Vergleich der Lichtreaktion des Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo und des Binaphthyl-(2.2')-dichinons-(1.4; 1'.4') (II)

Bestrahlte Substanz	Farbe vor und nach der Lichtreaktion	Lösungsmittel	Zwischenprodukte	Quantenausbeuten	
Bis-[4-methyl-naphthalin(2)]-indigo	violett $\xrightarrow{h\nu}$ farblos	In allen Lösungsmitteln ^{*)}	ja	in Benzol in Äthanol (λ 590 m μ)	0.08 ²⁾ 0.014 ²⁾
Binaphthyl-(2.2')-dichinon-(1.4; 1'.4')	hellgelb $\xrightarrow{h\nu}$ rot	nur in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln	nein	in Benzol Tetrachlorkohlenstoff Eisessig Wasser/Tetrahydrofuran (λ 365 m μ)	0 0 0.4 0.53

^{*)} Die Reaktion wird in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln durch eine Sekundärreaktion maskiert²⁾.

Beiden durch Licht hervorgerufenen Isomerisierungen ist der Transport eines Wasserstoffatoms gemeinsam. Während dieses beim Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo primär nur in die *o*-Position verschoben und das Zwischenprodukt sekundär durch Säuren oder Basen zum stabilen Endprodukt isomerisiert wird, läßt sich bei II \rightarrow III eine Zwischenstufe nicht nachweisen; der Wasserstoff wandert dabei formal 5 Positionen weiter. Rein spekulativ kann man annehmen, daß in diesem Fall das hydroxylhaltige Lösungsmittel den Wasserstofftransport, wahrscheinlich als Proton, übernimmt. Wahrscheinlich läuft auch in hydroxylfreien Lösungsmitteln eine Lichtreaktion ab, deren labiles Primärprodukt jedoch wegen der Unmöglichkeit der H-Verschiebung rückläufig wieder in die Ausgangsverbindung II übergeht.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Binaphthyl-(2.2')-dichinon-(1.4; 1'.4') (II)*: Darstellung nach Angaben von O. N. WITT und J. DEDICHEN³⁾ durch Kuppeln von *diazotiertem Anilin* mit α -Naphthol und Oxydieren des Kaliumsalzes des Kupplungsproduktes mit FeCl₃ zum Dimeren. Die Reinigung der Dimeren ist unständig. Anschließend wird mit SnCl₂ reduziert und mit Salpetersäure (*d* 1.4) zu II oxydiert. Umkristallisiert wird aus Benzol oder Eisessig. Die kristallisierte Substanz ist gelb.

Oxydation von *Bis-[4-methoxy-naphthalin-(2)]-indigo* mit Salpetersäure liefert, allerdings in geringer Ausbeute, ein identisches Produkt. Zers.-P. (Braunfärbung) 270° (Lit. 270°).

C₂₀H₁₀O₄ (314.3) Ber. C 76.43 H 3.21 Gef. C 76.29 H 3.2

2. *5-Hydroxy-dinaphtho[1.2-b:2'.3'-d]furan-chinon-(7.12) (III)*, *Bestrahlungsprodukt von II*: 250 mg II werden in 2.5 l Methanol gelöst und mit einer Tauchlampe der Firma Häreus, Quarzschmelze GmbH, Hanau, oder mit einer 500-Watt-Glühlampe mehrere Stunden bestrahlt.

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2655 [1897].

Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand aus Tetrahydrofuran/Wasser umkristallisiert.

Als Lösungsmittel für die Lichtumlagerung eignen sich auch Äthanol, Tetrahydrofuran/Wasser-Mischungen und Eisessig. In Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Tetralin und wasserfreiem Tetrahydrofuran findet praktisch keine Lichtumlagerung statt. Bei geringer Konz. 90–100% Ausbeute. Die kristallisierte Substanz ist rot. Schmp. 360°.

$C_{20}H_{10}O_4$ (314.3) Ber. C 76.43 H 3.21 Gef. C 76.15 H 3.84

3. *5-Acetoxy-dinaphtho[1.2-b:2'.3'-d]furan-chinon-(7.12) (IV)*: Ein Gemisch von 50 mg Bestrahlungsprodukt III, 20 ccm Pyridin, 15 ccm *Acetanhydrid* und 5 ccm Eisessig wird 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das acetylierte Produkt wird an einer sauren, mit 8% Wasser desaktivierten Al_2O_3 -Kolonnen chromatographisch gereinigt und aus Aceton/Eisessig umkristallisiert. Die kristallisierte Substanz ist gelb. Schmp. 280–281° (bei 236° Verfärbung).

$C_{22}H_{12}O_5$ (356.3) Ber. C 74.25 H 3.39 Gef. C 74.49 H 4.78

4. *5.7.12-Triacetoxy-dinaphtho[1.2-b:2'.3'-d]furan (VI)*: 540 mg Bestrahlungsprodukt III, 36 ccm Pyridin, 11 ccm *Acetanhydrid* und 1.8 ccm Eisessig werden unter Rückfluß gekocht und 2.2 g getrocknetes Zinkpulver in kleinen Portionen eingetragen. Nach 1½ Stdn. verdünnt man mit Eisessig, filtriert heiß und läßt in Eiswasser einlaufen. Das Produkt fällt gelblichweiß aus. Rohausb. 71% d. Th. Umkristallisieren aus Äthanol oder Aceton/Eisessig. Die kristallisierte Substanz ist weiß. Schmp. 295°.

$C_{26}H_{17}O_7$ (442.4) Ber. C 70.58 H 4.1 Gef. C 70.33 H 4.52

5. *Dinaphtho[1.2-b:2'.3'-d]furan-chinon(7.12) (V)* wurde nach einem von NG. PH. BUU HOI⁴⁾ bereits für *Dinaphtho[2.1-b:2'.3'-d]furan* angegebenen Verfahren dargestellt. 2.3 g *2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)* werden mit 1.5 g *a-Naphthol* und 10 ccm Pyridin 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 2.8 g. Schmp. 227°.

$C_{20}H_{10}O_3$ (298.3) Ber. C 80.53 H 3.37 Gef. C 80.14 H 3.88

6. *Dinaphtho[1.2-b:2'.3'-d]furan*: Durch Zinkstaubschmelze von III und V, d. h. 3 Min. langes Erhitzen auf 300–400°, und anschließende Chromatographie an einer 200 cm langen Al_2O_3 -Kolonnen. Nachweis auf der Kolonne durch Fluoreszenz. Schmp. 225°. Schmp. und Misch-Schmp. sowie Absorptionsspektrum identisch mit der nach l. c.¹⁾ hergestellten Substanz.

7. *3.3'-Dimethyl-1.1'-dinaphthon-(4.4') (I)* wurde nach R. LESSER⁵⁾ dargestellt. Rote, grünlich schimmernde Kristalle. Zers.-P. 250°.

8. Die *Spektren* wurden mit Hilfe eines Cary-Gerätes, Modell 14, gemessen. Die Extinktionswerte sind wegen der Schwerlöslichkeit der Substanzen mit größerer Unsicherheit behaftet. Für die Messung der Quantenausbeuten danken wir Herrn L. KLASINC. Als Meßanordnung diente die schon früher benutzte²⁾. Als Umwandlungslicht wurden die mit Interferenzfilter isolierten Hg-Linien bei 365 m μ verwendet.

4) J. chem. Soc. [London] 1952, 489.

5) Liebigs Ann. Chem. 402, 1 [1914].