

ALEXANDER SCHÖNBERG und KLAUS JUNGHANS

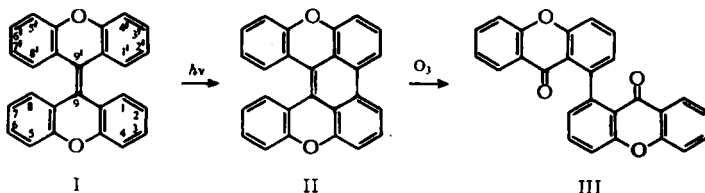
Photochemische Reaktionen, XXI¹⁾**Photosensibilisierte Dehydrierung des Bixanthylen
und die Konstitution seiner thermochromen Form**Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der
Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. Februar 1965)

Bixanthylen (I) liefert in Benzol bei UV-Bestrahlung das Dehydroprodukt II, Thio- und Dithiobixanthylen werden analog zu IV und V dehydriert. Es wird angenommen, daß die Dehydrierung von I über das Valenzisomere VII verläuft. VII wird auch als die thermochrome Form von I angesehen.

G. GURGENJANZ und ST. V. KOSTANECKI²⁾ beschrieben, daß Bixanthylen (I) sich in Benzol mit bläulich-grüner Fluoreszenz löst. Dagegen beobachteten wir, daß im Dunkeln bereitete verdünnte Lösungen von I in Benzol oder Chloroform auch nach wochenlangem Aufbewahren an der Luft bei Lichtausschluß farblose Lösungen lieferten, die für das bloße Auge keine Fluoreszenz zeigten. Setzte man solche Lösungen dem diffusen Tageslicht aus, so trat bereits nach wenigen Minuten eine grünliche Fluoreszenz auf. Dieses Verhalten deutete auf einen photochemischen Prozeß hin.

Wir fanden, daß I in benzol. Lösung sowohl ohne Luftabschluß als auch unter technischem Stickstoff³⁾ beim Bestrahlen mit UV-Licht bei Raumtemperatur in sehr guter Ausbeute zu *Benzo[1.2.3-kl,4.5.6-m'n']bixanthen* (II) (wir schlagen den Namen 1.1'-Dehydro-bixanthylen vor) dehydriert wird. Nach früheren Angaben bleibt I in Eisessig im Sonnenlicht unverändert⁴⁾.



Eine massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung ergab für II das berechnete Molekulargewicht. Die Konstitution von II wurde von uns durch Ozonabbau zu Bixanthonyl-(1.1') (III) bewiesen. III wurde auch durch eine zweite Synthese, nämlich durch Einwirkung von Kupferpulver auf 1-Chlor-xanthon bei 210° erhalten.

1) XX. Mittel.: A. SCHÖNBERG und M. M. SIDKY, J. org. Chemistry **22**, 1698 [1957].

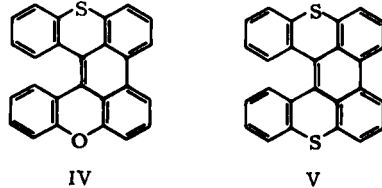
2) Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2310 [1895].

3) Ob eine Dehydrierung von I zu II auch bei vollkommenem Ausschluß von Sauerstoff erfolgt, wurde nicht untersucht. Eine Photodehydrierung von *cis*-Stilben zu Phenanthren scheint bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff nicht zu erfolgen^{10a,b)}.

4) A. ECKERT und G. ENDLER, J. prakt. Chem. [2] **104**, 91 [1922].

II ist bereits von A. ECKERT und G. ENDLER⁴⁾ durch Reduktion von 4,4'-Dichlor-bixanthonyl mit Zink/Alkali und Zinkstaubdestillation der dabei erhaltenen Verbindung bei 400° dargestellt worden. Ferner haben sie durch Chromsäureoxydation von II eine Verbindung erhalten, für die sie die Formel III annehmen, jedoch weder Schmp., Analyse oder andere Daten angeben.

Thio- und Dithiobixanthylen werden im Licht analog I zu IV und V dehydriert. II, IV und V liefern in Benzol gelb-grüne, stark fluoreszierende Lösungen.

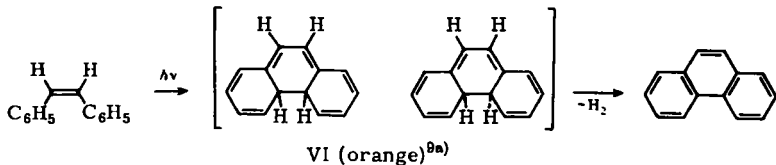


DIE KONSTITUTION DER THERMOCHROMEN (BLAUGRÜNEN) FORM DES BIXANTHYLENS
VALENZISOMERIE DES BIXANTHYLENS

Die Thermochromie des Bixanthylen (I) ist seit etwa 40 Jahren bekannt⁵⁾: bei Raumtemperatur ist die Substanz schwach gelb, etwas grünstichig, durch Abkühlen mit flüssiger Luft werden die Kristalle völlig farblos. Bei +280° sind sie etwas gelbstichig grün, bei Raumtemperatur werden sie wieder schwach gelb. Die Schmelze von I ist dunkel blaugrün, die Lösung in Phthalsäure-dimethylester bei 282° tief blaugrün. Die spektralen Eigenschaften dieser Lösung sind eingehend untersucht worden⁶⁾: I besitzt eine temperaturabhängige Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet, deren Intensität mit steigender Temperatur zunimmt.

Zusammenfassungen des reichen experimentellen Materials über die Thermochromie von I verdanken wir J. H. DAY⁷⁾, J. F. D. MILLS und S. C. NYBURG⁸⁾ sowie H. A. STAAB⁹⁾. Aus ihnen geht hervor, daß die Versuchsergebnisse der einzelnen Schulen und deren Interpretation im Hinblick auf die Konstitution der thermochromen Form von I sich stark widersprechen.

Die von uns gefundene Photodehydrierung des Bixanthylen (I → II) läßt sich im Resultat mit der Photodehydrierung des *cis*-Stilbens zu Phenanthren vergleichen:



⁵⁾ A. SCHÖNBERG und O. SCHÜTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 478 [1928]. Dort findet sich auch ein Hinweis auf die Lichtempfindlichkeit von Bixanthylenlösungen.

⁶⁾ W. THEILACKER, G. KORTÜM und G. FRIEDHEIM, Chem. Ber. **83**, 508 [1950].

⁷⁾ Chem. Reviews **63**, 65 [1963].

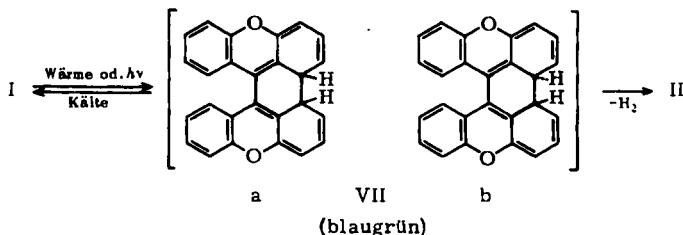
⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **1963**, 308, 927.

⁹⁾ H. A. STAAB, Einführung in die Organische Chemie, 4. Aufl., S. 393, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

^{9a)} G. S. HAMMOND, J. SALTIEL, A. A. LAMOLA, N. J. TURRO, J. S. BRADSHAW, D. O. COWAN, R. C. COUNSELL, V. VOGT und C. DALTON, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3197 [1964].

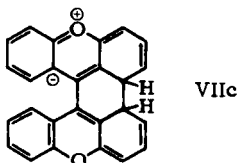
Es wird jetzt allgemein angenommen^{10a-d)}, daß diese Reaktion über die valenzisomere Zwischenstufe VI verläuft, die als „unorthodoxes“ Dihydrophenanthren bezeichnet wird^{10d)}.

Nimmt man nun an, daß der durch Licht bewirkte Übergang I → II nicht nur in Bezug auf das Endprodukt der Photoreaktion *cis*-Stilben → Phenanthren ähnelt, sondern auch über eine analoge Zwischenstufe verläuft, so muß diese als VII formuliert werden:



Wir möchten die Formulierung VII nicht nur als Zwischenstufe bei der Photodehydrierung von I, sondern auch für die thermochrome Form von I vorschlagen¹¹⁾.

Diese Hypothese stützt sich auf die Versuche von Y. HIRSHBERG und E. FISCHER¹²⁾: bei Bestrahlung einer Lösung von I bei tiefen Temperaturen (-70 bis -150°) entsteht eine Farbe, die mit der Thermochromiefarbe identisch ist. Die blaugrüne Farbe wird von uns durch VII bzw. VIIc und ähnliche polare Resonanzformeln erklärt.



Eine Bestätigung der „unorthodoxen“ Bixanthylenformel VII durch kernmagnetische Messungen stößt wegen der geringen Löslichkeit von I in Lösungsmitteln, die derartige Messungen erlauben, auf Schwierigkeiten. Weiterhin ist es zweifelhaft, ob die sehr geringe Konzentration der farbigen Form VII selbst bei 182° ¹³⁾ einen Nachweis durch das kernmagnetische Resonanzspektrum ermöglichen würde.

Bei der reversiblen Bildung der thermochromen, blaugrünen Form VII aus I durch Wärme oder Licht handelt es sich nach der oben entwickelten Auffassung um eine reversible Valenzisomerisierung. In den meisten Fällen wird bei solchen Isomerisierungen kein Farbeffekt beobachtet, da beide Isomere farblos sind. Eine

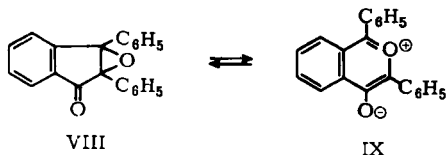
¹⁰⁾ a) F. B. MALLORY, C. S. WOOD, J. T. GORDON, L. C. LINDEQUIST und M. L. SAVITZ, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4361 [1962]; b) W. M. MOORE, D. D. MORGAN und F. R. STERNITZ, ebenda **85**, 829 [1963]; c) M. V. SARGENT und C. J. TIMMONS, ebenda **85**, 2186 [1963]; d) F. B. MALLORY, C. S. WOOD und J. T. GORDON, ebenda **86**, 3094 [1964].

¹¹⁾ Möglicherweise bildet sich beim Photoprozeß bevorzugt die *cis*-Form VIIa und beim thermischen Vorgang die *trans*-Form VIIb oder umgekehrt.

¹²⁾ *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 629.

¹³⁾ vgl. l. c.⁶⁾: Der Umwandlungsgrad beträgt bei 99° 0.001, bei 182° 0.004.

Ausnahme bildet z. B. die durch Wärme oder UV-Licht reversibel durchführbare Umlagerung der farblosen Verbindung VIII in die valenzisomere rote Form IX¹⁴⁾:



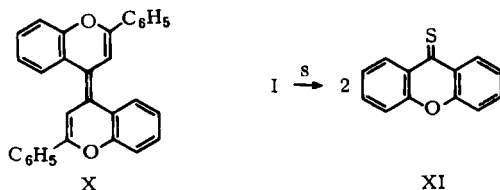
Die Theorie vom Zusammenhang zwischen Valenzisomerie und Thermochromie bei I erlaubt folgendes leicht zu erklären:

1) Die thermochromen Effekte bei 1.8'-Stellung substituierten Bixanthylen sind sehr viel geringer als die von I^{15,16)}. Durch die Substituenten wird eine Annäherung der C-Atome in 1.1'-Stellung erschwert. Diese Annäherung ist jedoch Voraussetzung für einen Übergang in die thermochrome Form analog VII.

2) Das in Lösung nicht thermochrome Dithiobixanthylen¹⁷⁾ wird sehr viel schwerer als I photodehydriert.

3) Biflavylen (X) ist in Lösung nicht thermochrom⁶⁾; es liegt zweifellos in der *trans*-Form vor, aus welcher ein Übergang in eine valenzisomere Form analog VII nicht möglich ist.

4) Die thermische Spaltung von I mit Schwefel unter Bildung von Xanthion (XI)¹⁸⁾ ist eine Reaktion der zentralen Doppelbindung in I und nicht auf die Form VII zurückzuführen. Dies ergibt sich u. a. aus der Tatsache, daß Analoga von I, welche in Lösung keine Thermochromie zeigen, mit Schwefel spaltbar sind, z. B. Dithiobixanthylen (I, S statt O)¹⁹⁾, *N,N'*-Dimethyl-biacriden (I, N-CH₃ statt O)²⁰⁾ und 1.8'-substituierte Verbindungen I¹⁶⁾.



5) Schon bei der Entdeckung der Thermochromie von I wurde auf die ähnliche Thermochromiefarbe des Bianthrone (XII) hingewiesen⁵⁾. Nach der hier vertretenen Ansicht wäre diese Thermochromiefarbe auf die Form XIII zurückzuführen. XIII unterscheidet sich von VI durch die Isomerisierungsmöglichkeit zu XIV, so daß Versuchsergebnisse hinsichtlich der Thermochromie von XII nicht ohne weiteres auf I übertragen werden dürfen.

¹⁴⁾ E. F. ULLMANN und J. E. MILKS, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3814, 5050 [1964], dort weitere Quellenangaben. Vgl. auch Ann. Rep. Progr. Chemistry [London] **60**, 73 [1964].

¹⁵⁾ A. SCHÖNBERG, A. MUSTAFA und M. E. SOBHY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3377 [1953].

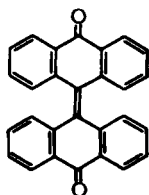
¹⁶⁾ A. MUSTAFA, W. ASKER und M. E. SOBHY, J. org. Chemistry **25**, 1519 [1960].

¹⁷⁾ A. SCHÖNBERG und M. M. SIDKY, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2259 [1959].

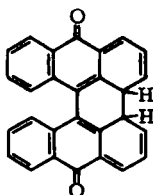
¹⁸⁾ A. SCHÖNBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1793 [1925].

¹⁹⁾ Keine Thermochromie: vgl. I. c.¹⁷⁾, Schwefelspaltung: A. SCHÖNBERG und W. ASKER, J. chem. Soc. [London] **1942**, 372.

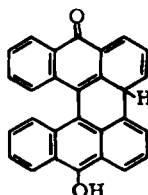
²⁰⁾ Keine Thermochromie: G. KORTÜM, Angew. Chem. **70**, 17 [1958]; Schwefelspaltung: K. GLEU und R. SCHAARSCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1246 [1939].



XII



XIII



XIV

Da, wie wir oben gezeigt haben, I in Lösung schon im diffusen Tageslicht verändert wird, ist dies bei der Interpretation der Ergebnisse von Versuchen über die Thermochromie von I, die nicht unter Lichtausschluß durchgeführt wurden, zu berücksichtigen.

Dem Herrn SENATOR FÜR WIRTSCHAFT (Berlin) danken wir bestens für die finanzielle Unterstützung und Frau Dr. U. FAASS für die Ausführung der Analysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt.

Benzo[1.2.3-kl, 4.5.6-m'n']bixanthen (1.1'-Dehydro-bixanthylen) (II): 0.5 g *Bixanthylen* (I) wurden in 330 ccm absol. Benzol unter Stickstoff²¹⁾ in einer Umlaufapparatur bestrahlt. Als Lichtquelle diente eine Hg-Hochdrucklampe²²⁾ mit wassergekühltem QuarzglasmanTEL, die von der Reaktionslösung umspült wurde. Nach 64 Stdn. wurde die braune, grünlich fluoreszierende Lösung eingengt und über Aluminiumoxid²³⁾ filtriert. Aus dem Filtrat erhielt man durch Einengen nach dem Erkalten 0.4 g (80%) II, gelbe, grünlich fluoreszierende Kristalle vom Schmp. 245° (Lit.⁴⁾: 236–237°). II gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Lösung und löst sich in Benzol und Chloroform mit gelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz. Weniger leicht löslich ist II in Methanol, Äther oder Eisessig.

$C_{26}H_{14}O_2$ (358.4) Ber. C 87.13 H 3.94 Gef. C 86.81 H 3.94

Mol.-Gew. 358 (massenspektrometr.²⁴⁾)

Bixanthylyl-(1.1') (III)

a) 0.5 g II wurden in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei 0° ozonisiert. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wäbr. Natriumhydrogensulfatlösung behandelt und in viel Chloroform aufgenommen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand (0.5 g, 90%) in viel heißem Benzol aufgenommen. Nach dem Erkalten erhielt man III in fast farblosen Kristallen vom Schmp. 348°.

$C_{26}H_{14}O_4$ (390.4) Ber. C 79.99 H 3.62 Gef. C 79.60 H 3.79

b) 2.0 g *1-Chlor-xanthon* wurden mit 2 g *Kupferpulver*²⁵⁾ 90 Min. im Metallbad auf 200 bis 210° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit siedendem Toluol extrahiert. Nach Einengen und Erkalten erhielt man 0.4 g farblose Kristalle vom Schmp. 345°, Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Substanz 346°.

21) Produkt der Fa. Osram.

22) Labortauchlampe Hanau 313 mit Hochdruckbrenner Q 81.

23) Aluminiumoxid Akt. II, neutral, Giulini.

24) Atlas Massenspektrometer CH 4.

25) Produkt der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München.

Benzo[1.2.3-kl, 4.5.6-m'n']thiobixanthen (1.1'-Dehydro-thiobixanthylen) (IV): 0.5 g *Thiobixanthylen*¹⁷⁾ wurden wie oben 66 Stdn. bestrahlt und aufgearbeitet: 0.4 g *IV*, orangegelbe Kristalle vom Schmp. 243°. *IV* löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

$C_{26}H_{14}OS$ (374.5) Ber. C 83.38 H 3.76 S 8.56 Gef. C 83.06 H 3.85 S 8.59

Benzo[1.2.3-kl, 4.5.6-m'n']dithiobixanthen (1.1'-Dehydro-dithiobixanthylen) (V): 0.5 g *Dithiobixanthylen*¹⁷⁾ wurden wie oben 207 Stdn. bestrahlt. Die fluoreszierende braune Lösung wurde filtriert und ergab 0.1 g unumgesetztes *Dithiobixanthylen*. Das Filtrat wurde eingengt und über Aluminiumoxid²³⁾ filtriert. Aus dem eingengten Filtrat erhielt man nach Zusatz von Petroläther (40–60°) 0.3 g eines scheinbaren Kristallgemisches, derbe orange Kristalle und gelbe Nadeln, die sich nach ihrem Misch-Schmp. als dieselbe Verbindung erwiesen: Schmp. 279°. *V* löst sich in Benzol mit gelber Farbe und intensiver gelbgrüner Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

$C_{26}H_{14}S_2$ (390.5) Ber. C 79.96 H 3.61 S 16.42 Gef. C 80.49 H 3.66 S 16.52

Mol.-Gew. 390 (massenspektrometr.²⁴⁾)

[62/65]