

Gustav Kortüm und Wilhelm Zoller

Piezochromie und Thermochromie der Dehydrodianthrone

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 31. August 1966)

■ Eine kritische Diskussion der bisher vorliegenden Untersuchungen über die Thermochromie der Dehydrodianthrone und verwandter „thermochromer Äthylene“ führt zu der Auffassung, daß es sich um ein Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ zwischen zwei Konformeren handelt, die durch eine Energiebarriere voneinander getrennt sind. Die noch mögliche Deutung der Form **B** durch einen thermisch angeregten Triplettzustand halten wir auf Grund unserer Beobachtungen für sehr unwahrscheinlich.

Bei Versuchen, die Aktivierungsenergien aus Messungen der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 bei der Umwandlung $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ des an CaF_2 molekulardispers adsorbierten Dehydrodianthrone zu ermitteln, ergab sich zunächst, daß thermochrome und piezochrome Form des Moleküls identisch sind; ferner, daß bei genügend hohen Drucken auch das 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron piezochrom ist, obwohl es bei den zugänglichen Temperaturen in Lösung keine Thermochromie zeigt. Für die Aktivierungsenergien der Umwandlung des adsorbierten Dehydrodianthrone ergaben sich die Werte $E_1 = 12.5$ kcal/Mol, $E_2 = 1.8$ kcal/Mol, des adsorbierten 1.3.6'.8'-Tetramethyl-Derivates $E_2 = 3.0$ kcal/Mol.

Diese Ergebnisse lassen sich mit der früher gemachten Annahme, daß es sich bei der Form **B** um ein um die zentrale Doppelbindung verdrilltes Molekül handelt, kaum noch vereinbaren. Als andere Möglichkeit wird eine Konformationsisomerie für die Molekülform **B** vorgeschlagen und im einzelnen diskutiert. Die Umwandlung $A \rightarrow B$ könnte danach durch Übergang aus einer dem Cyclohexan analogen doppelten Wannenform in eine entsprechende doppelte Sesselform gedeutet werden. Diese Vorstellung ist bisher mit allen experimentellen Ergebnissen zwanglos vereinbar.

1. Ergebnisse bisheriger Untersuchungen und Problemstellung

Das Problem der Thermochromie des Dehydrodianthrone **1** und verwandter „thermochromer Äthylene“¹⁾ ist bisher nicht endgültig gelöst. Zum Teil mag dies auf die große Reaktionsfähigkeit bzw. Zersetzlichkeit dieser Verbindungen zurückzuführen sein; jedenfalls gehen die Angaben verschiedener Autoren häufig sehr auseinander. Gesichert ist auf Grund röntgenographischer Untersuchungen²⁾, daß das Dehydrodianthron in der schwach gelben Normalform **A** im Kristall als doppelt gefaltetes Molekül vorliegt (vgl. Abbild. 6, S. 291). Die beiden Anthronhälften sind entgegengesetzt dachförmig gewinkelt und gegeneinander versetzt. Die gezeichnete Projektion gibt die von Harnick und Schmidt²⁾ gefundenen Werte

1) Zusammenfassende Übersichten bei: 1a) G. Kortüm, *Angew. Chem.* **70**, 14 (1958); 1b) J. H. Day, *Chem. Reviews* **63**, 65 (1963).

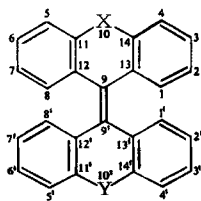
2) E. Harnick und G. M. J. Schmidt, *J. chem. Soc.* [London] **1954**, 3295.

wieder. Der Winkel, um den die beiden Anthronhälften gefaltet sind, beträgt etwa 40° . Eine doppelt gefaltete Form wurde bereits früher auch für das gelöste Molekül angenommen³⁾.

Die thermochrome grüne Form **B** des Dehydrodianthrone, mit einer Absorptionsbande bei ca. $15\,000\text{ cm}^{-1}$, kann man auf verschiedene Weisen erhalten:

a) Durch Schmelzen der kristallisierten Form **A**.

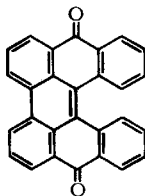
b) Durch Erwärmen einer verdünnten Lösung^{4,5)}. Der Vorgang ist reversibel, doch entsteht, besonders leicht aus dem unsubstituierten Dehydrodianthron, bei gleichzeitiger Einstrahlung von Licht Helianthron (**2**) und Mesonaphthodianthron (**3**)⁶⁾. Als Wasserstoff-Acceptor dient bei dieser Photoreaktion entweder gelöster Sauerstoff oder es findet — bei Luftaustausch — eine Disproportionierung statt, wobei Dehydrodianthranol (**4**) entsteht. In Pyridinlösung bildet sich als Nebenprodukt auch Anthrachinon. Keine Thermochromie in Lösung zeigen im Temperaturbereich bis etwa 300° dagegen Dehydrodianthrone, die in 1- bzw. 8'-Stellung substituiert sind, z. B. das 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron³⁾.



1a: $X = Y = \text{>C=O}$. Dehydrodianthron

1b: $X = Y = \text{>O}$. Bixanthylden

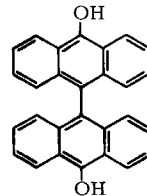
1c: $X = \text{>CO}$; $Y = \text{>O}$. Xanthyldenanthron



2. Helianthron



3. Mesonaphthodianthron



4. Dehydrodianthranol

c) Durch Sublimation der kristallisierten Normalform **A** bei etwa $250^\circ/10^{-3}$ Torr auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Glasfläche^{7,8)}.

d) Durch Hydrolyse eines Schwefelsäureadduktes in Eiswasser³⁾, wobei ein tiefgrüner Niederschlag entsteht, der sich abfiltrieren und trocknen läßt und dessen Reflexionsspektrum wieder die charakteristische Bande bei etwa $15\,000\text{ cm}^{-1}$ der Form **B** zeigt. Bemerkenswert ist erstens, daß sich der grüne Niederschlag über viele Stunden auch bei Raumtemperatur hält und sehr langsam ausbleicht, zweitens daß auch die in 1- bzw. 8'-Stellung substituierten Derivate des Dehydrodianthrone (mit Ausnahme des 1.4.5'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthrone), die beim Erwärmen der verdünnten Lösung keine Thermochromie zeigen, auf diese Weise in der grünen Form **B** gewonnen werden können. Hydrolysiert man nicht in Eiswasser, sondern

³⁾ G. Kortüm, W. Theilacker, H. Zeininger und H. Elliehausen, Chem. Ber. **86**, 294 (1953).

⁴⁾ W. Theilacker, G. Kortüm und G. Friedheim, Chem. Ber. **83**, 508 (1950).

⁵⁾ W. T. Grubb und G. B. Kistiakowsky, J. Amer. chem. Soc. **72**, 419 (1950).

⁶⁾ H. Brockmann und R. Mühlmann, Chem. Ber. **82**, 348 (1949).

⁷⁾ E. Wassermann, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5006 (1959).

⁸⁾ J. F. D. Mills und S. C. Nyburg, J. chem. Soc. [London] **1963**, 308, 927.

unter Lichtausschluß bei etwa -90° in 90-proz. wäbr. Äthanol, so bleibt die entstehende grüne Form in Lösung und kann so leicht spektroskopisch untersucht werden⁹⁾. Sie erweist sich beim 1.3.6'.8'-Tetramethyl-Derivat als praktisch reine Form **B**.

e) Durch Anwendung von mechanischem Druck auf die kristallisierte oder an einem Träger adsorbierte Normalform **A** (z. B. durch Verreiben im Mörser oder in einer Kugelmühle) geht **A** ebenfalls teilweise in die grüne Form **B** über¹⁰⁾ (Piezochromie), doch wurde dies auch nur bei den in 1- bzw. 8'-Stellung unsubstituierten Dehydrodianthronen beobachtet.

f) Durch Einstrahlung kurzwelliges Lichtes bei tiefer Temperatur in eine verdünnte Lösung erhält man neben der Form **B** eine dritte, sog. „photochrome“ Form **C** des Moleküls, die Absorptionsbanden bei etwa 21 000, 22 500 und 31 000 cm^{-1} besitzt¹¹⁾. Das Mengenverhältnis von **B** und **C** hängt vom Lösungsmittel ab⁹⁾. Dies gilt auch für die in 1- bzw. 8'-Stellung substituierten Dehydrodianthrone, im besonderen für das 1.3.6'.8'-Tetramethyl-Derivat.

Zur Deutung der Thermochromie bzw. der Molekülform **B** sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. Spektroskopisch ergab sich^{4,5)}, daß ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Molekülformen **A** und **B** vorliegen muß, das sich mit zunehmender Temperatur nach **B** hin verschiebt. Dagegen besteht keine Einigkeit darüber, wie diese Formen zu interpretieren sind. Da die Annahme, daß es sich um ein Assoziations-Dissoziationsgleichgewicht handeln könnte, wegen der beobachteten Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes⁴⁾ nicht haltbar ist und da die Unabhängigkeit der Umwandlungswärme ΔH vom Lösungsmittel gegen eine Äthylen \leftrightarrow Betain-Struktur spricht, blieben schließlich nur zwei Möglichkeiten übrig: Entweder ist die thermochrome Form **B** als thermisch angeregter Biradikal- oder Triplettzustand zu deuten oder es handelt sich um ein Gleichgewicht zwischen zwei Konformeren, die wegen der sterischen Unmöglichkeit einer komplanaren Struktur als Ausweichformen verschiedenen Energieinhalts zu interpretieren sind.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten müßte mit Hilfe magnetischer Messungen entschieden werden können. Die bisher vorliegenden Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der-

Tab. 1. Zusammenstellung magnetischer Untersuchungen der Literatur über Dehydrodianthron

Paramagnetismus in Lösung	Paramagnetismus im kristallinen Zustand	Literatur
100–150°; qualitativ reversibel ESR	oberhalb 190°; irreversibel ESR	12)
21–210°; kein Paramagnetismus Gouy-Methode		13)
	194–297°; irreversibel Gouy-Methode	14)
in Pyridin bei 25°, mit Temperatur ansteigend	Sublimiert und auf einer Glasfläche bei 197° auf- gefangen; verschwindet bei Raumtemperatur.	7)
ESR	ESR	

⁹⁾ G. Kortüm und G. Bayer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 24 (1963); Angew. Chem. **75**, 96 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 96 (1963).

¹⁰⁾ G. Kortüm, W. Theilacker und G. Schreyer, Z. physik. Chem. N. F. **11**, 182 (1957).

¹¹⁾ G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun, Z. physik. Chem. N. F. **2**, 179 (1954), und die dort angegebene Literatur. Über die Photochromie der Dehydrodianthrone soll demnächst berichtet werden.

¹²⁾ W. G. Nielsen und G. K. Fraenkel, J. chem. Physics **21**, 1619 (1953).

¹³⁾ G. Kortüm, W. Theilacker, H. Elliehausen und H. Wilski, Chem. Ber. **89**, 1578 (1956).

¹⁴⁾ Y. Matsunaga, Bull. chem. Soc. Japan **29**, 308, 582 (1956), C. A. **50**, 12572h (1956), **51**, 19h (1957).

artige Messungen an Lösungen sind wegen der Schwerlöslichkeit der Dehydrodianthrone in den in Frage kommenden Lösungsmitteln und wegen der geringen Umwandlungsgrade in die Form **B**, auch bei den höchsten zugänglichen Temperaturen, recht schwierig. Deshalb wurde auch das kristallisierte Dehydrodianthron bei höheren Temperaturen mehrfach auf Paramagnetismus hin untersucht.

Die Meßergebnisse widersprechen sich. Wir selbst konnten an trockenem kristallisiertem, vorher chromatographisch gereinigtem Dehydrodianthron bis nahe an den Schmelzpunkt keine Andeutung von Thermochromie beobachten. Widersprechende Angaben anderer Autoren könnten darauf zurückgeführt werden, daß die Kristalle noch Lösungsmittel enthielten oder daß bereits vor dem Schmelzpunkt teilweise Zersetzung auftrat. Eine etwa beobachtete Farbe ging in der Regel beim Abkühlen nicht wieder zurück. Eigene ESR-Messungen*) ergaben zweifelsfrei, daß die grüne Form **B** der Dehydrodianthrone jedenfalls kein Biradikal sein kann.

Es besteht weiterhin die in neuerer Zeit besonders von *Mills* und *Nyburg*¹⁵⁾ vertretene Möglichkeit, daß es sich bei der Form **B** um einen thermisch angeregten Triplettzustand handeln könnte, der wegen der Breite der Resonanzlinien mit der ESR-Methode nicht sicher erfaßt werden kann. Dagegen spricht jedoch die Beobachtung, daß dieser Triplettzustand sehr langlebig sein müßte; denn die grüne Farbe ist bei tiefer Temperatur beliebig lange beständig, und die nach der oben beschriebenen Hydrolysen-Methode³⁾ in nahezu reinen Kristallen gewonnene **B**-Form wandelt sich selbst bei Raumtemperatur erst im Verlauf von Stunden langsam wieder in die Normalform **A** um. Wir halten ferner die Beobachtung, daß das reine kristallisierte Dehydrodianthron keine Andeutung von Thermochromie bis nahe an den Schmelzpunkt zeigt, für einen beweiskräftigen Hinweis darauf, daß die Form **B** nicht durch einen thermisch angeregten Triplettzustand gedeutet werden kann.

Die Mehrzahl der bisherigen Untersuchungen führt danach zu der Auffassung, daß die Thermochromie der Dehydrodianthrone auf einem Gleichgewicht zwischen zwei Konformeren beruht, die durch eine Energiebarriere voneinander getrennt sind. Die Umwandlungswärme ΔH beträgt für das unsubstituierte Dehydrodianthron etwa 3.4 kcal/Mol, für das 2.4.5'.7'-Tetramethyl-Derivat 6.7 kcal/Mol^{4,5,13)}. Aus Symmetriebetrachtungen und Versuchen zur optischen Aktivierung der Dehydrodianthron-carbonsäure-(3)¹⁶⁾ kann man schließen, daß die Molekülform **A** auch in Lösung (wie im Kristall) doppelt gefaltet ist. Da die Molekülform **B** nach magnetischen Messungen mit der Wägemethode¹³⁾ sich in Lösung als diamagnetisch erwiesen hatte, wurde für sie ein um die zentrale Doppelbindung verdrilltes Molekül mit ebenen Molekülhälften angenommen. Diese Annahme stimmte auch mit der Beobachtung überein, daß die in 1- und 8'-Stellung durch Methylgruppen substituierten Dehydrodianthrone weder thermochrom noch piezochrom zu sein schienen, weil hier das Vorbeigleiten eines Paares H und CH₃ bei der Verdrillung aus sterischen Gründen nicht mehr möglich sein sollte. Gegen diese Annahme wurden von *Mills* und *Nyburg*⁸⁾ Bedenken erhoben auf Grund von Röntgenstrukturuntersuchungen am analogen Bixanthyliden, die ergaben, daß die beiden Molekülformen **A** und **B** im Kristall identisch sind und dem doppelt gefalteten Molekül entsprechen. Da jedoch die grünen Kristalle durch Sublimation der A-Form bei 250° gewonnen wurden, enthielten sie auf Grund der früheren spektroskopischen Untersuchungen⁴⁾ weniger als 1% der Form **B**, was zwar genügt, sie grün zu färben, aber kaum ausreichend sein dürfte, durch Röntgenstrahlstreuung erfaßt zu werden. Durch diese Messungen kann deshalb die gleiche Kristallstruktur der Formen **A** und **B** unseres Erachtens nicht als bewiesen gelten.

*) Auf diese Messungen soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

¹⁵⁾ J. F. D. *Mills* und S. C. *Nyburg*, J. chem. Soc. [London] 1963, 927.

¹⁶⁾ W. *Theilacker*, G. *Kortüm* und H. *Elliehausen*, Chem. Ber. 89, 2306 (1956).

Ein wesentlich ernsterer Einwand gegen die Deutung der Form **B** als ein um die zentrale Doppelbindung verdrilltes Molekül ist die von *Mills* und *Nyburg* hervorgehobene Tatsache, daß die Energieschwelle zwischen den beiden Formen **A** und **B** infolge der großen sterischen Hinderung schon beim unsubstituierten Dehydrodianthron sehr hoch liegen müßte. Sie wird von *Harnick*¹⁷⁾ auf 28 kcal/Mol, von *Matlow*¹⁸⁾ auf etwa 20 kcal/Mol geschätzt und müßte natürlich bei den in 1- und 8'-substituierten Dehydrodianthronen noch wesentlich höher liegen. Wir haben deshalb unsere Untersuchungen über die Thermo- und Piezochromie des Dehydrodianthrons wieder aufgenommen, um diese Energieschwelle aus kinetischen Messungen der Umwandlung $A \rightleftharpoons B$ experimentell zu bestimmen.

2. Piezochromie und Thermochromie des an CaF_2 adsorbierten Dehydrodianthrons

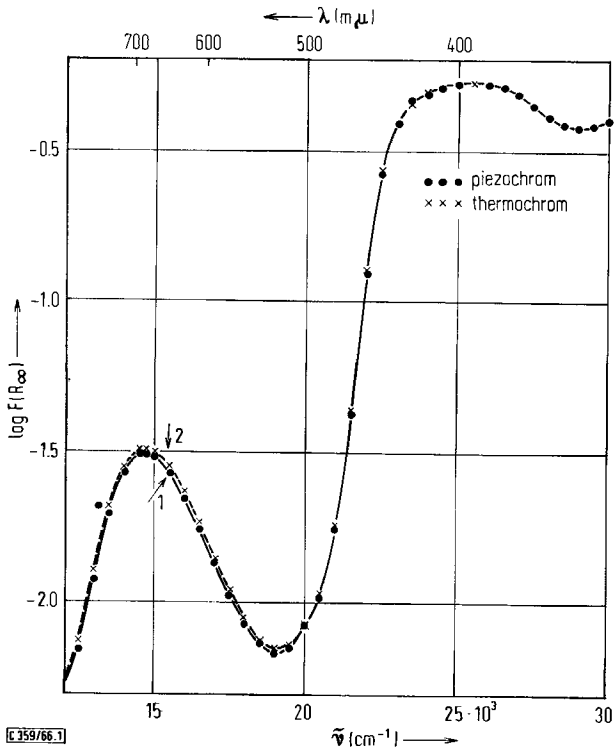
Wie früher¹⁰⁾ bereits mitgeteilt wurde, ist das an festen Oberflächen molekulardispers adsorbierte Dehydrodianthron sowohl thermochrom als auch piezochrom. Wir haben die Messungen der diffusen Reflexion an CaF_2 als Adsorbens wiederholt, weil dieses sich gegenüber organischen Stoffen im allgemeinen neutral verhält, d. h. geringe Wechselwirkungen mit dem Adsorpt zeigt. Das absolute Reflexionsvermögen des benutzten Präparats, gemessen gegen frisch aufgerauchtes MgO , betrug 92–93% im Spektralbereich von 13000 bis 18000 cm^{-1} . Um hohe Umwandlungsgrade $A \rightarrow B$ zu erhalten, muß man möglichst hohe Drucke verwenden. Statt, wie früher, das Dehydrodianthron lediglich mit einem Überschuß von CaF_2 in der Kugelmühle zu vermahlen, wurde die Probe in einer Presse, die zur Herstellung von KBr -Preßlingen zur IR-Spektroskopie dient, einem Druck von 25000 at ausgesetzt. Da sich dabei Korngröße und Packungsdichte des Pulvers ändern, wurde auch der Vergleichsstandard aus reinem CaF_2 in gleicher Weise behandelt. Danach wurden Probe und Standard in einer Achatschale 10 Min. lang zerrieben und das diffuse Reflexionsspektrum aufgenommen¹⁹⁾ (Kurve 1 in Abbild. 1). Nach dem Abklingen der Piezochromie wurde die gleiche Probe aufgeheizt. Nach 24 Stdn. bei 120° ergab sich das Reflexionsspektrum der thermochromen Form (Kurve 2), das mit dem der piezochromen Form innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode völlig übereinstimmt. Das Maximum liegt in beiden Fällen bei 14700 cm^{-1} . Piezochrome und thermochrome Formen sind somit hier identisch.

Zur kinetischen Auswertung der Umwandlung $B \rightarrow A$ wurde der Ausbleichvorgang bei $t = 22^\circ$ als Funktion der Zeit gemessen, indem die Abnahme des Reflexionsvermögens der Probe $F(R_\infty)$ im Maximum der Bande über mehrere Stunden verfolgt wurde. Die Meßergebnisse zeigt Abbild. 2. Für die Geschwindigkeitskonstanten ergab sich bei der piezochromen Form $k_2 = 0.00147 \text{ min}^{-1}$, bei der thermochromen Form $k_2 = 0.00136 \text{ min}^{-1}$, was innerhalb der Fehlergrenzen der Methode gleich ist. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die kinetischen Messungen statt an der piezochromen Form am thermisch angeregten Dehydrodianthron zu machen.

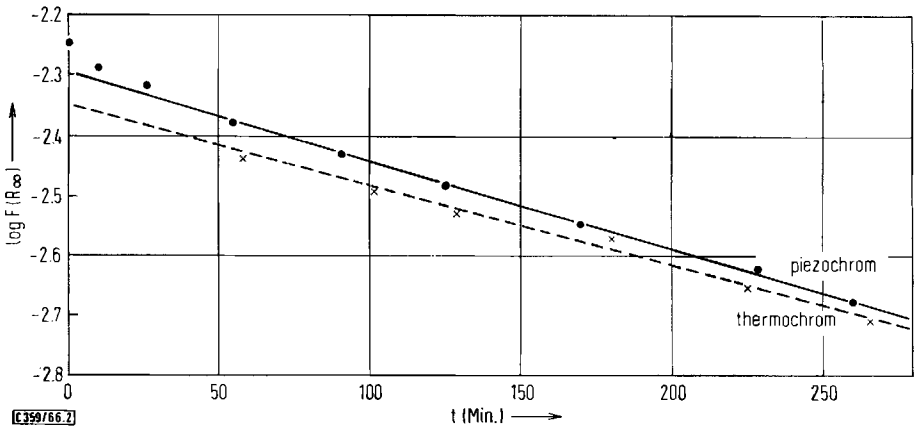
¹⁷⁾ E. Harnick, J. chem. Physics 24, 297 (1956).

¹⁸⁾ S. L. Matlow, J. chem. Physics 23, 152 (1955).

¹⁹⁾ Vgl. dazu G. Kortüm, W. Braun und G. Herzog, Angew. Chem. 75, 653 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 333 (1963).



Abbild. 1. Reflexionsspektren der piezochromen und thermochromen Form des an CaF₂ adsorbierten unsubstituierten Dehydrodianthrone. Molenbruch $x = 0.00107$



Abbild. 2. Ausbleichvorgang B \rightarrow A der piezochromen und der thermochromen Form des an CaF₂ adsorbierten Dehydrodianthrone bei 22°

3. Die thermochrome Umwandlung des adsorbierten Dehydrodianthrons

a) Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Während sich in Lösung das Gleichgewicht



sehr rasch einstellt, verläuft die Umwandlung beim adsorbierten Dehydrodianthron so langsam, daß man ihre Geschwindigkeit bequem reflexionsspektroskopisch messen kann. Für die reversible Umwandlung 1. Ordnung gilt

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \quad (1)$$

für das Gleichgewicht $d[B]/dt = 0$ und damit

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[B]_{Gl.}}{[A]_{Gl.}}. \quad (2)$$

Bezeichnet man die Ausgangskonzentration von A mit A_0 , die Konzentration an B bei vollständiger Umwandlung mit B_0 , so wird mit

$$[A] = A_0 - [B] = B_0 - [B] \quad (3)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]_{Gl.}}{B_0 - [B]_{Gl.}}. \quad (4)$$

Da die Konzentration an B der jeweils gemessenen *Kubelka-Munk-Funktion* $F(R_\infty)$ bei 14700 cm^{-1} proportional ist, erhält man

$$K = \frac{F(R_\infty)_{Gl.}}{F_0(R_\infty) - F(R_\infty)_{Gl.}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (5)$$

wobei $F_0(R_\infty)$ dem Wert der *Kubelka-Munk-Funktion* bei vollständiger Umwandlung in die Form B entsprechen würde. Die Gleichgewichtskonstante sowohl wie die Umwandlungswärme ergibt sich nun, analog wie früher beschrieben^{4,13}, mit Hilfe der *Gibbs-van't Hoff'schen Gleichung*

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2} \quad (6)$$

aus der Temperaturabhängigkeit der gemessenen *Kubelka-Munk-Funktion* $F(R_\infty)$. Die Integration von (6) liefert unter Benutzung von (5)

$$\log K = - \frac{\Delta H}{2.303 R T} = \log F(R_\infty) - \log F_0(R_\infty) - \log \left(1 - \frac{F(R_\infty)}{F_0(R_\infty)} \right). \quad (7)$$

Wegen des geringen Umwandlungsgrades α bei den zulässigen Temperaturen kann man das letzte Glied vernachlässigen. Trägt man $\log F(R_\infty)$ gegen $1/T$ auf, so erhält man eine Gerade mit $\log F_0(R_\infty)$ als Ordinatenabschnitt für $1/T = 0$ und $-\Delta H/2.303 RT$ als Neigung. Eine Meßreihe an CaF_2 als Adsorbens ($x_A = 0.000627$) ergab folgende Werte:

Tab. 2. Gleichgewichtskonstanten K der Umwandlung $A \rightleftharpoons B$ von Dehydrodianthron, adsorbiert an CaF_2 , aus Reflexionsmessungen

T °K	$1/T$	$F(R_\infty)$	$\log F(R_\infty)$	K
295	0.0034	0.0020	-3.70	$8.1 \cdot 10^{-9}$
336	0.0030	0.0030	-2.65	$8.1 \cdot 10^{-8}$
358	0.0028	0.0044	-2.36	$2.1 \cdot 10^{-7}$
370	0.0027	0.0100	-2.00	$3.5 \cdot 10^{-7}$

Das zugehörige ΔH ergab sich zu 10.9 kcal/Mol. Diese Zahlen können wegen der kleinen $F(R_\infty)$ -Werte und der Extrapolation auf $1/T = 0$ nicht sehr genau sein, der mittlere Fehler kann auf etwa $\pm 25\%$ geschätzt werden. Bemerkenswert ist jedoch das Ergebnis, daß die Umwandlungswärme von A in B beim adsorbierten Dehydrodianthron um etwa den Faktor 3 größer ist als in Lösung.

b) Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien

Aus den Gleichungen (1) und (3) ergibt sich für die Bildungsgeschwindigkeit von B die Differentialgleichung

$$\frac{d[\text{B}]}{k_1 B_0 - (k_1 + k_2)[\text{B}]} = dt. \quad (8)$$

Die Integration zwischen den Grenzen $t = 0$ und t bzw. $[\text{B}] = 0$ und $[\text{B}]$ liefert

$$\begin{aligned} \ln \frac{k_1 B_0 - (k_1 + k_2)[\text{B}]}{k_1 B_0} &= \ln \left(1 - \frac{(k_1 + k_2)[\text{B}]}{k_1 B_0} \right) \\ &= -(k_1 + k_2)t. \end{aligned} \quad (9)$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung (4) in der Form

$$\frac{k_1 + k_2}{k_1} = \frac{B_0}{[\text{B}]_{\text{Gl.}}} \quad (10)$$

erhält man aus (9)

$$\ln \frac{[\text{B}]_{\text{Gl.}}}{[\text{B}]_{\text{Gl.}} - [\text{B}]} = (k_1 + k_2)t \quad (11)$$

und unter Einführung der den Konzentrationen proportionalen Kubelka-Munk-Funktion

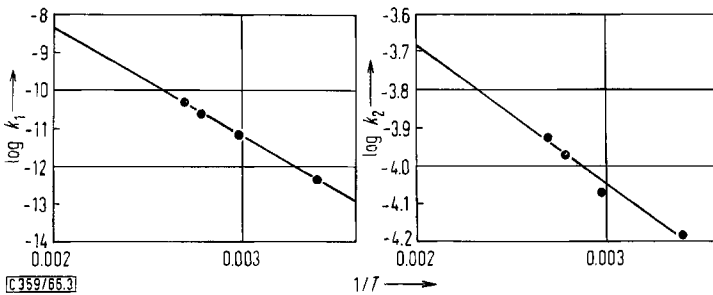
$$\log [F(R_\infty)_{\text{Gl.}} - F(R_\infty)] = \log F(R_\infty)_{\text{Gl.}} - \frac{k_1 + k_2}{2.303} t. \quad (12)$$

Das ist die Gleichung einer Geraden mit der Neigung $-(k_1 + k_2)/2.303$. Unsere Messungen bei vier verschiedenen Temperaturen ergaben mit guter Näherung Geraden, aus denen sich $(k_1 + k_2)$ ermitteln ließ. Unter Benutzung der Gleichgewichtskonstanten k_1/k_2 von Tab. 2 lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten einzeln berechnen. Wir erhielten folgende Werte:

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten der Umwandlung $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ von Dehydrodianthron, adsorbiert an CaF_2 , aus Reflexionsmessungen

T °K	k_2	k_1
295	$6.4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$	$5.2 \cdot 10^{-13} \text{ sec}^{-1}$
336	$8.5 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$	$6.9 \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$
358	$11 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$	$2.3 \cdot 10^{-11} \text{ sec}^{-1}$
370	$12 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$	$4.2 \cdot 10^{-11} \text{ sec}^{-1}$

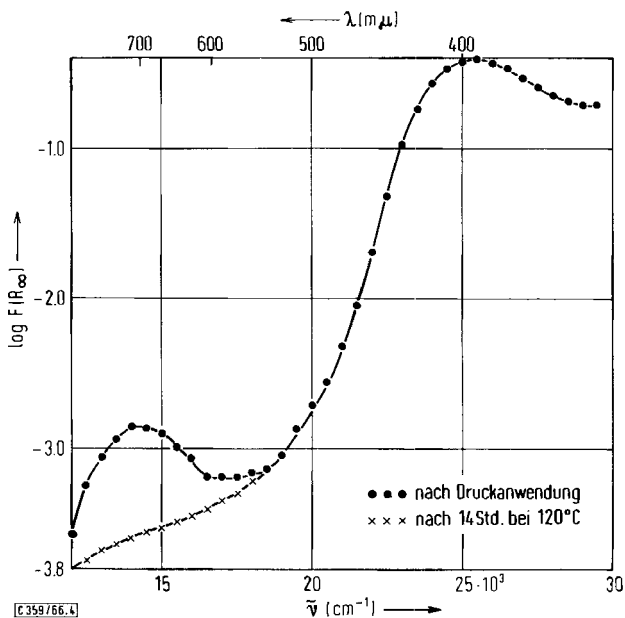
Trägt man $\log k_1$ bzw. $\log k_2$ gegen $1/T$ auf, so erhält man mit guter Näherung die Geraden der Abbild. 3, aus deren Neigungen sich die Aktivierungsenergien $E_1 = 12.5 \text{ kcal/Mol}$ und $E_2 = 1.8 \text{ kcal/Mol}$ ergeben.



Abbild. 3. Ermittlung der Aktivierungsenergien der Umwandlung $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ von Dehydrodianthron, adsorbiert an CaF_2

4. Piezochromie des 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthrons

Wie schon erwähnt wurde, erwies sich das in 1- und 8'-methylsubstituierte Dehydrodianthron weder als thermochrom noch als piezochrom¹⁰⁾. Unerwarteterweise fanden wir jedoch bei dem verwendeten hohen Druck von 25000 at doch eine deutliche Piezochromie des an CaF_2 adsorbierten 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthrons, wie aus Abbild. 4 hervorgeht. Der Umwandlungsgrad α in die Form **B** ist aber um rund eine Zehnerpotenz geringer als beim unsubstituierten Molekül unter sonst gleichen Bedingungen. Die Bandenintensität im Maximum bei 14250 cm^{-1} reichte aber aus, die Aktivierungsenergie für die Reaktion $B \rightarrow A$ zu bestimmen, wenn auch nur mit einer Unsicherheit von etwa $\pm 50\%$. Eine Thermochromie wurde nicht beobachtet. Durch Messung der diffusen Reflexion bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit, analog wie beim unsubstituierten Molekül, ergaben sich die Zahlenwerte der Tab. 4.

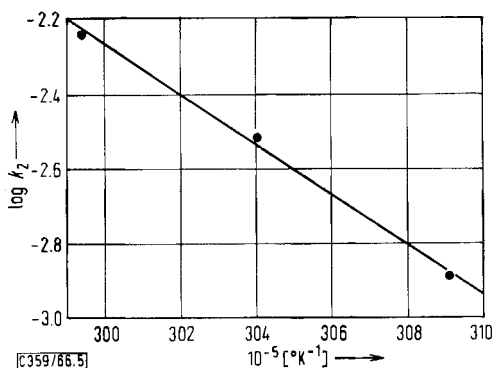


Abbild. 4. Reflexionsspektren des piezochromen 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthrone, adsorbiert an CaF_2

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Umwandlung $\text{B} \rightarrow \text{A}$ von piezochromem 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron, adsorbiert an CaF_2 , aus Reflexionsmessungen

$T^\circ\text{K}$	$1/T$	Steigung der Geraden	k_2	$\log k_2$
323.5	0.00309	-0.0013	0.0030	-2.52
329	0.00304	-0.0030	0.0070	-2.15
334	0.00299	-0.0057	0.013	-1.88

$\log k_2$ gegen $1/T$ aufgetragen ergab die Gerade der Abbild. 5, aus deren Neigung die Aktivierungsenergie für die Reaktion $\text{B} \rightarrow \text{A}$ zu 3.0 kcal/Mol berechnet wurde. Sie ist danach von derselben Größenordnung wie die des unsubstituierten Dehydrodianthrone.



Abbild. 5. Ermittlung der Aktivierungsenergie der Umwandlung $\text{B} \rightarrow \text{A}$ von 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron, adsorbiert an CaF_2

5. Diskussion der Meßergebnisse

Die Ergebnisse dieser Messungen sind tatsächlich mit der früheren Annahme, daß es sich bei der Form **B** der Dehydrodianthrone um ein um die zentrale Doppelbindung verdrilltes Molekül handeln könnte, offenbar aus folgenden Gründen kaum mehr vereinbar:

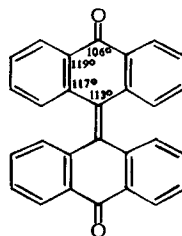
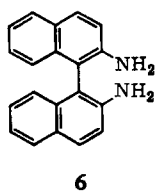
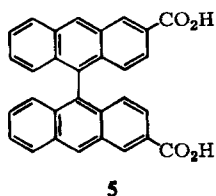
a) Die gemessenen Aktivierungsenergien sind offenbar wesentlich zu klein, um die Energieschwelle zwischen **A** und **B** infolge der großen sterischen Hinderung bei der Verdrillung überwinden zu können.

b) Die Verdrillung sollte durch Substituenten in der 1- und 8'-Stellung unmöglich gemacht werden. Trotzdem erwies sich das 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron als piezochrom.

c) Die Aktivierungsenergien für Hin- und Rückreaktion sollten bei der Verdrillung annähernd gleich sein, was keineswegs der Fall ist.

d) Die Aktivierungsenergien für die Rückreaktion **B** → **A** sind für das unsubstituierte und das in 1- und 8'-Stellung methylsubstituierte Molekül praktisch gleich.

Außer diesen Beobachtungen gibt es eine Reihe von Angaben anderer Autoren, die eine Verdrillung der beiden Hälften des Dehydrodianthrone gegeneinander unwahrscheinlich machen. So wurde z. B. festgestellt²⁰⁾, daß sich die Bianthryl-(9.9')-dicarbonsäure-(3.3') (**5**) in optische Antipoden spalten läßt. Das gleiche gilt für das 2.2'-Diamino-binaphthyl-(1.1') (**6**)²¹⁾. Das optisch aktive **5** läßt sich sogar durch zweistündiges Sieden in Xylol (144°) nicht merklich racemisieren. Offenbar ist schon bei diesen Verbindungen ohne zentrale Doppelbindung die sterische Hinderung durch die Wasserstoffatome in 1.1'.8.8'-Stellung so groß, daß die Racemisierung durch Drehung um die C—C-Einfachbindung nicht mehr möglich ist.



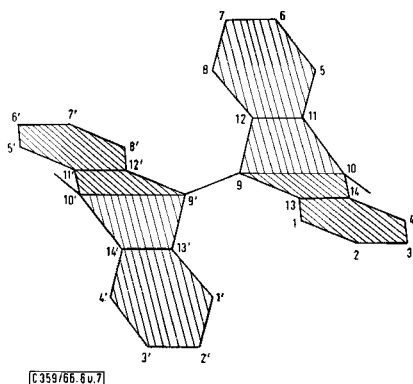
7. Dehydrodianthron, Form A

Es gibt nun noch eine andere Möglichkeit: die einer Konformationsisomerie für die Molekülform **B**, die wir hier zur Diskussion stellen möchten. In **7** sind die von *Harnick* und *Schmidt*²⁾ aus der Röntgenstrukturanalyse berechneten Winkel eingetragen. Es fällt auf, daß die Winkel an den C-Atomen 9,10,9',10' erheblich kleiner sind als 120°. Diese Winkeldeformation ist für die entgegengesetzt dachförmige Faltung der beiden Hälften der Moleküle in Form **A** verantwortlich (Abbild. 6). Die C-Atome 9, 12, 13, 9', 12', 13' liegen dabei in einer Ebene. Dadurch erhalten die beiden chinoiden Ringe

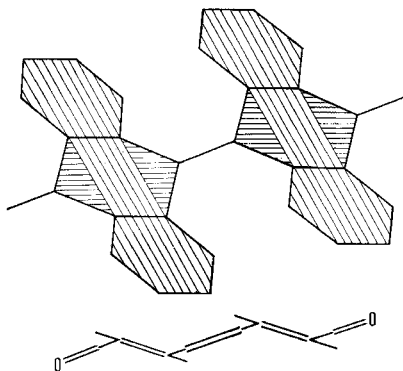
²⁰⁾ *F. Bell* und *D. H. Waring*, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 2689.

²¹⁾ *R. Kuhn* und *P. Goldfinger*, *Liebigs Ann. Chem.* **470**, 183 (1929).

mit den C-Atomen 9, 10, 11, 12, 13, 14 bzw. 9', 10', 11', 12', 13', 14' eine der Wannenförmigkeit des Cyclohexans ähnliche Konformation, wie aus Abbild. 6 unmittelbar zu erkennen ist; das ganze Molekül hat ein Symmetriezentrum und damit das Dipol-



Abbild. 6
Dehydrodiantron, Form A nach
Röntgenstrukturuntersuchungen von
Harnick und Schmidt.
Doppelte Wannenförmigkeit



Abbild. 7
Dehydrodiantron, mögliche Form B,
doppelte Sesselförmigkeit

moment Null²²⁾. Nimmt man nun an, daß die beiden chinoiden Ringe in eine der Sesselförmigkeit des Cyclohexans analoge Konformation übergehen können, so erhält man das Modell der Abbild. 7. Beide Modelle sind mit gleichen Bindungswinkeln gezeichnet. Die Abstände der C-Atome 1 und 1' bzw. 8 und 8' betragen bei Form A 2.8 Å, bei Form B 2.5 Å, d. h. ein Substituenten-Einfluß in den Stellungen 1 und 8' ist zwar zu erwarten, doch ist er nicht so groß, daß die Form B nicht mehr erreicht werden könnte. Beim Übergang A → B müssen lediglich die beiden Carbonylgruppen zwischen den benachbarten Benzolringen durchschwingen, was eine Aufweitung des Bindungswinkels an den C-Atomen 10 und 10' auf 120° und damit eine Einebnung der Molekülhälfte bedingt, wie in Abbild. 7 angedeutet*). Die dazu notwendige Aktivierungsenergie ist auch in diesem Fall durch die sterische Hinderung an den C-Atomen 1 und 1' bzw. 8 und 8' bedingt, doch ist sie zweifellos wesentlich kleiner, als bei einer Verdrehung um die zentrale Doppelbindung. In Form B hat das Molekül eine treppenförmige Gestalt und wird dadurch flacher, was eine Volumenverringeringung zur Folge haben muß; das ist wegen der beobachteten Piezochromie zu fordern: $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$.

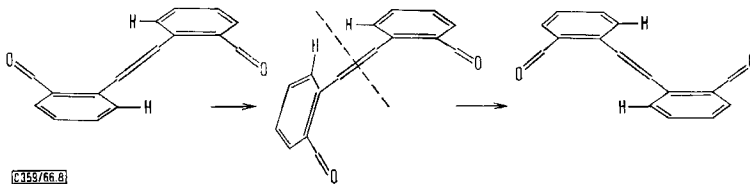
Die vorgeschlagene Konformationsisomerie könnte auch erklären, warum die Absorption der Form B so außerordentlich langwellig liegt. Während das Ringsystem 9, 10, 11, 12, 13, 14 und 9', 10', 11', 12', 13', 14' in der Normalform A stark gewinkelt ist,

*) Möglicherweise wird das Durchschwingen der Carbonylgruppen durch Substituenten in 4- und 4'-Stellung ebenfalls behindert. Das würde erklären, warum das 1.4.5'.8'-Tetramethyl-Derivat im Gegensatz zum 1.3.6'.8'-Tetramethyl-Derivat durch Hydrolyse des Schwefelsäureadduktes nicht in der Form B ausfällt.

²²⁾ G. Kortüm und M. Buck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 53 (1956).

wird es bei der Umformung in **B** weitgehend eingeebnet. Dadurch erhält man eine sehr viel bessere Konjugation über das ganze System, was den langwelligen Übergang verständlich machen würde.

Dagegen scheint diese Konformationsisomerie in Widerspruch zu stehen mit den früheren Untersuchungen¹⁶⁾ über die leichte Racemisierbarkeit des in 3-Stellung substituierten Dehydrodianthrone, die analog wie die entsprechender Derivate des Bixanthyliens und des Dithioxanthyliens nach den bisherigen Vorstellungen über die verdrehte Form gehen sollte. Allerdings ergaben sich auch hierbei Widersprüche: So ist z. B. das Dithioxanthylen nicht thermochrom und racemisiert sich trotzdem. Die schon erwähnte Bixanthryl-(9.9')-dicarbonsäure-(3.3') (**5**) und das 2.2'-Diaminobinaphthyl-(1.1') (**6**) lassen sich leicht in optische Antipoden trennen und sind schwer racemisierbar. Beide Molekeln besitzen planare Hälften und können sich offenbar nur über eine Rotation um die zentrale Einfachbindung racemisieren, was aber durch sterische Hinderung selbst hier schon unmöglich gemacht wird. Bei der optisch aktiven Dehydrodianthron-carbonsäure-(3) wäre aber eine Racemisierung auch ohne Verdrillung der zentralen Doppelbindung möglich: Nimmt man an, daß nur einer der in Wannenform vorliegenden chinoiden Ringe in die entgegengesetzte Wannenform umklappen kann, so erhält man eine zu der gestrichelt eingezeichneten Ebene spiegelsymmetrische Molekülform (Abbild. 8). Klappt dann der zweite chinoiden Ring ebenfalls in seine entgegengesetzte Wannenform um, so erhält man das optische Isomere der Ausgangsform.



Abbild. 8. Möglichkeit der Racemisierung der optisch-aktiven Dehydrodianthron-carbonsäure-(3) durch Umklappen in die entgegengesetzte Wannenform. (Es handelt sich um eine Projektion auf die Ebene, die durch die zentrale Doppelbindung und die beiden Carbonylbindungen geht. Die beiden Benzolringe erscheinen dann übereinanderliegend.)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Herrn Professor Theilacker danken wir für die Überlassung der Präparate und wertvolle Diskussionen.

Beschreibung der Versuche

Zur Messung der Reflexionsspektren bei verschiedenen Temperaturen der Probe wurde ein heizbarer Probenwechsler konstruiert, ähnlich dem früher angegebenen¹⁰⁾. Deckt man Probe und Standard mit Quarzplatten ab, so kann man die Temperatur zwischen 30 und 130° beliebig einstellen und auf $\pm 0.5^\circ$ konstant halten. Als Spannungsquelle für die Heizung diente ein Potentiometer, das über einen Spannungskonstanthalter an das Netz angeschlossen war. Zur Messung von R_∞ wurde das Zeiss'sche Spektralphotometer PMQ II benutzt.

[359/66]