

Gustav Kortüm und Klaus-Wilfried Koch

## Magnetische Untersuchungen zur Photochromie und Thermochromie der Dehydrodianthrone

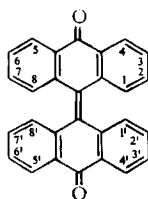
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 12. November 1966)

Bei Wiederholung magnetischer Messungen an reinsten Präparaten von Dehydrodianthron und seinen Derivaten in sauerstoff-freien Lösungsmitteln nach der Gouy- und ESR-Methode wurde in keinem Falle ein Paramagnetismus festgestellt. Die früher beobachtete Spin-Resonanz von Dehydrodianthron in Pyridin bei 25° (mit der Temp. ansteigend) tritt nur bei gleichzeitiger Bestrahlung auf und beruht offenbar auf einer irreversiblen Photoreaktion. Dasselbe gilt für das 3.4;5'.6'-Dibenzo-Derivat, dagegen konnte beim 1.3.6'.8'-Tetramethyl-Derivat unter gleichen Bedingungen kein Signal beobachtet werden.

Das 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron in der Normalform **A** zeigt bei Anregung mit einem Elektronen-Blitzgerät bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs in einem „rigid solvent“ eine schwache rote Phosphoreszenz, die auf einen Triplettzustand hinweist. Dessen Absorptionsspektrum wurde aufgenommen.

Kürzlich<sup>1)</sup> wurde das noch immer nicht gelöste Problem der Thermochromie und Piezochromie der Dehydrodianthrone (**1**) und anderer „thermochromer Äthylene“ wieder aufgegriffen. Eine kritische Diskussion der bisher vorliegenden Untersuchungen zeigte, daß es nur zwei Möglichkeiten gibt, die Thermochromie zu deuten: Entweder handelt es sich um ein temperaturabhängiges Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$  zwischen der schwachgelben Normalform **A** und der grünen thermochromen Form **B**, die wegen



1. Dehydrodianthron

der sterischen Unmöglichkeit einer koplanaren Struktur als konstellationsisomere Ausweichformen verschiedenen Energieinhalts zu interpretieren sind, oder die thermochrome Form **B** ist als thermisch angeregter Biradikal- oder Triplettzustand zu deuten. Zwischen beiden Möglichkeiten müßte man mit Hilfe magnetischer

<sup>1)</sup> G. Kortüm und W. Zoller, Chem. Ber. 100, 280 (1967).

Messungen entscheiden können. Solche liegen auch in größerer Zahl vor (vgl. Tab. 1 in l. c.<sup>1)</sup>), aber sie widersprechen sich gegenseitig. Wir haben deshalb zunächst auch derartige Messungen, teils mit der Gouyschen Wägemethode, teils mit der Elektronenspinresonanz-Methode wieder aufgenommen, um nach Möglichkeit zwischen den beiden Alternativen entscheiden zu können.

Nach den ersten Messungen von *Nielsen* und *Fraenkel*<sup>2)</sup> zeigt Dehydrodianthron in Decalin, Dimethylphthalat oder Acetophenon paramagnetische Resonanzabsorption, und zwar „bei den meisten Proben“ im Bereich von 140 bis 200°. Die Proben wurden bei 130 bis 250° gelöst. Der Paramagnetismus war „qualitativ reversibel“, doch schließen die Autoren eine teilweise Zersetzung nicht aus. Festes Dehydrodianthron zeigt unterhalb 190° kein ESR-Signal, erst beim Erhitzen auf 265° tritt ein solches auf, bleibt aber nebst der entstandenen dunkelgrünen Farbe auch beim Abkühlen auf Raumtemperatur bestehen und hält sich monatelang. Die Autoren schließen daraus, daß die grüne Form **B** einem Diradikal entspricht.

Im Gegensatz dazu wurde mit Hilfe der Gouy-Methode in 9- bis 45-proz. Lösungen des leicht löslichen Dehydrodianthron-carbonsäure-(3)-methylesters in Phthalsäure-dimethylester im Bereich von 21 bis 210° kein merklicher Paramagnetismus gefunden<sup>3)</sup>, obwohl diese Lösungen nach spektroskopischen Messungen 2 bis 10% der Form **B** enthielten. Daraus war zu schließen, daß die Molekülform **B** in Lösung diamagnetisch ist.

Wir haben diese Messungen nun auch mit der ESR-Methode wiederholt, und zwar sowohl am unsubstituierten wie am 3.4;5'.6'-Dibenzo-Derivat und am 1.3.6'.8'-Tetramethyl-Derivat, das nicht thermochrom ist. Um Verunreinigungen der leicht zersetzlichen Stoffe nach Möglichkeit von vornherein auszuschließen, wurden die Dehydrodianthrone vor jeder Messung in Essigsäure-äthylester-Lösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aktiv, neutral, Merck) säulenchromatographisch gereinigt. Das Lösungsmittel wurde unter Lichtausschluß<sup>4)</sup> und vermindertem Druck abgesaugt. Die Probenlösungen wurden mit frisch unter N<sub>2</sub> destillierten Lösungsmitteln und ebenfalls möglichst unter Vermeidung von Lichteinstrahlung hergestellt und sofort gemessen. Wir erhielten folgende Resultate:

Lösungen des unsubstituierten Dehydrodianthrons in Cyclohexylacetat gaben im Bereich von 20 bis 160° kein ESR-Signal, obwohl sie sich mit zunehmender Temperatur stark grün färbten.

Das gleiche fanden wir bei Lösungen in Phthalsäure-dimethylester<sup>\*)</sup>. Erst bei 170° beobachteten wir ein sehr schwaches Signal, das beim Erwärmen auf 200° noch etwas anstieg, das aber so schwach war, daß es nicht von der entstandenen grünen Form **B** herrühren konnte. Wir glauben, daß es durch teilweise Zersetzung des Dehydrodianthrons bedingt war.

\*) Die Untersuchungen in Phthalsäure-dimethylester und Cyclohexylacetat wurden von Herrn Dr. *H. Bach* ausgeführt.

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

3) *W. Theilacker*, *G. Kortüm* und *H. Elliehausen*, *Z. Naturforsch.* **9b**, 167 (1954); *Chem. Ber.* **89**, 1578 (1956).

4) Im Licht disproportioniert sich Dehydrodianthron zu Mesonaphthodianthron und Dehydrodianthranol<sup>5)</sup>.

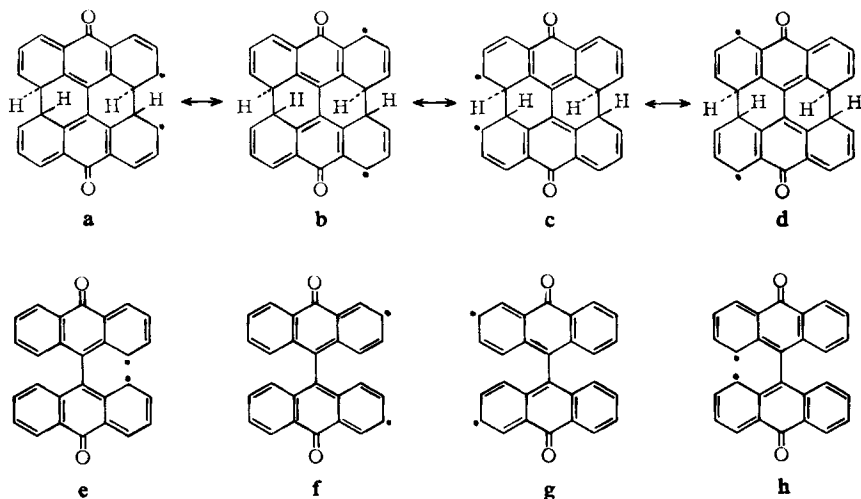
5) *H. Brockmann* und *R. Mühlmann*, *Chem. Ber.* **82**, 348 (1949).

Um die grüne Form **B** stärker anzureichern, als es durch Erwärmen der Lösungen möglich ist, haben wir sie auch durch Bestrahlung mit der Hg-Linie 366 m $\mu$  bei tiefen Temperaturen hergestellt. Wie früher gezeigt wurde<sup>6)</sup>, eignet sich dafür besonders gut das Glycerintriacetat (Triacetin) als Lösungsmittel, erstens weil es bei gutem Lösungsvermögen für die Dehydrodianthrone bei relativ hohen Temperaturen ( $-68$  bis  $-70^\circ$ ) ein Glas mit sehr geringer Kristallisationstendenz bildet, zweitens weil bei der kurzwelligen Bestrahlung im Bereich zwischen  $-25$  und  $-50^\circ$  fast ausschließlich die grüne Form **B** (neben sicherlich sehr wenig **C**) entsteht, und zwar in etwa 90-proz. Ausbeute. Die so hergestellten Lösungen (Konz.  $10^{-4}$  Mol/l) waren tief dunkelgrün. Wir erhielten folgende Ergebnisse:

Weder das unsubstituierte noch das 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron gaben im Bereich von  $-40$  bis  $-80^\circ$  ein ESR-Signal. Das gleiche gilt für Cyclohexylacetat als Lösungsmittel bei  $-130^\circ$  und für Äther/Isopentan/Äthanol (5:5:2) bei  $-180^\circ$ .

Auch nach der Gouy-Methode zeigte das Tetramethylderivat in Triacetinlösung bei  $-25$  und  $-50^\circ$  unter gleichzeitiger Bestrahlung mit der Hg-Linie 366 m $\mu$  trotz tiefgrüner Farbe keinen Paramagnetismus<sup>7)</sup>.

Nach Messungen von *Wasserman*<sup>8)</sup> zeigt das unsubstituierte Dehydrodianthron in Pyridinlösung bei  $25^\circ$  eine Spin-Resonanz-Absorption, die mit steigender Temperatur zunimmt. Die beobachteten Linien sind 5-fach aufgespalten (Linienbreite 3 Gauß, Intensitätsverhältnis 1:4:6:4:1) und werden als Wechselwirkung je eines entkoppelten Elektrons aus der Äthylenbindung mit den Protonen an den C-Atomen 2, 4, 7, 5



6) G. Kortüm und G. Bayer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 24 (1963).

7) Dies widerspricht früheren Meßergebnissen (G. Kortüm, G. Littmann und W. Theilacker, Z. Naturforsch. **12a**, 401 (1957)), nach denen in gesättigten Lösungen des Tetramethylderivats in Essigester nach Bestrahlung mit einer Hg-Höchstdrucklampe bei  $-60^\circ$  ein geringer Radikalgehalt gefunden wurde. Da damals die Lösungen zwecks Sättigung bei höherer Temperatur und im Tageslicht mit dem Bodenkörper längere Zeit geschüttelt wurden (was jetzt stets vermieden wurde), hatte sich die Verbindung vermutlich bereits vor der magnetischen Messung teilweise zersetzt.

8) E. Wasserman, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5006 (1959).

bzw. 2', 4', 7', 5' in je einer Hälfte des Moleküls gedeutet<sup>9)</sup>. Es handelt sich danach um ein Biradikal mit den Resonanzstrukturen **a**–**d**. Eine weiter beobachtete Hyperfeinaufspaltung in jeweils 3 oder möglicherweise 5 Linien wird durch eine Wechselwirkung mit den Protonen an den C-Atomen 1, 3, 6, 8 bzw. 1', 3', 6', 8' erklärt (**e**–**h**). Daraus wird geschlossen, daß die grüne Form **B** des Dehydrodianthrone ein Biradikal ist.

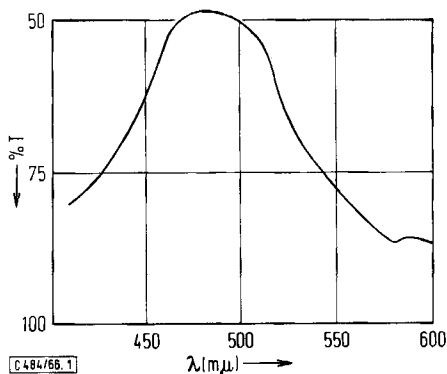
Wir haben auch diese Messungen wiederholt, wobei zusätzlich auch das Pyridin noch besonders sorgfältig gereinigt wurde. Die Lösungen wurden unter weitgehendem Lichtausschluß hergestellt und mit der ESR-Methode untersucht bei 20, 50 und 80°. Es wurde keine Spin-Resonanz-Absorption beobachtet. Erst bei zusätzlicher Einstrahlung der Hg-Linie 366 m $\mu$  erhielten wir bei 20° ein schwaches, bei 80° ein stärkeres Signal, das aus 5 Komponenten mit einer Aufspaltung von ca. 3.3 Gauß bestand, von denen die beiden äußeren nur schwach erkennbar waren. Eine Hyperfeinaufspaltung konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Der Radikalgehalt war ferner eine Funktion der Bestrahlungsdauer. Er stieg zunächst an, durchlief nach etwa 8 Minuten Bestrahlungsdauer ein Maximum und verschwand dann wieder. In keiner Phase des Versuchs wurde eine grüne Farbe beobachtet. Wie früher gezeigt wurde<sup>6)</sup>, ist die thermochrome Umwandlung des Dehydrodianthrone in Form **B** in Pyridin wesentlich geringer als in anderen Lösungsmitteln. Nach Unterbrechung der Einstrahlung blieb der Radikalgehalt über ca. 30 Minuten konstant. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung war gelb und zeigte keine Fluoreszenz im Sichtbaren. Wiederholt man den Versuch mit der gleichen Lösung, so tritt kein Signal mehr auf. Auch das 3.4; 5'.6'-Dibenzo-dehydrodianthron zeigte, unter gleichen Bedingungen in Pyridin gelöst, ein allerdings schwaches Signal, doch war keine Aufspaltung in Komponenten zu beobachten. Beim 1.3.6'.8'-Tetramethyl-Derivat dagegen wurde unter gleichen Bedingungen in keiner Phase des Versuchs ein Radikalgehalt gefunden. Eine auch hier stattfindende Reaktion verlief nach optischen Messungen auf einem anderen Wege zu einem vermutlich anderen Endprodukt. Ferner konnten wir auch in der Triacetinlösung des unsubstituierten Dehydrodianthrone unter den gleichen Bedingungen wie in Pyridin keinen Radikalgehalt finden. In Triacetin läßt sich sogar bei Raumtemperatur die grüne Form **B** erzeugen, nach dem Abbrechen der Bestrahlung verschwindet sie nach kurzer Zeit wieder.

Man muß aus diesen mit größter Sorgfalt ausgeführten Messungen schließen, daß die grüne Form **B** und auch die Form **C** des Dehydrodianthrone sicher keine Biradikale sind. Alles spricht vielmehr dafür, daß die Spin-Resonanz-Absorption unter den gewählten Bedingungen auf einer irreversibel verlaufenden Photoreaktion beruht. Möglicherweise handelt es sich um die von *Brockmann* und *Mühlmann*<sup>5)</sup> beobachtete Disproportionierung des Dehydrodianthrone zu Helianthron, Mesonaphthodianthron und Dehydrodianthranol, bei der als Zwischenprodukte leicht Radikale auftreten könnten.

Die weitere Möglichkeit, daß es sich bei der Form **B** um einen thermisch angeregten Triplettzustand handeln könnte, der infolge der Breite des Absorptionsgebietes mit Hilfe der ESR-Methode nicht erfaßt werden kann, wurde schon in der vorangehenden Arbeit<sup>1)</sup> diskutiert und ausgeschlossen.

<sup>9)</sup> R. B. Woodward und E. Wasserman, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5007 (1959).

Schließlich konnte beim 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron in EPA-Glas (Äther/Isopentan/Äthanol = 5:5:2) bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs nach Anregung mit einem Blitzgerät eine rote, relativ schwache, mit dem Auge jedoch deutlich wahrnehmbare Phosphoreszenz beobachtet werden. Die Halbwertszeit betrug ca. 50 msec. Das Absorptionsspektrum dieses metastabilen Zustandes ist in *Abbild. 1* wiedergegeben<sup>10)</sup>.



*Abbild. 1.* Absorptionsspektrum des Triplets von 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron nach dem Oszillogramm

Diese Phosphoreszenz ließ sich nur bei der Grundform **A** beobachten. Die angeregten Formen **B** und **C** sowie Helianthron und Mesonaphthodianthron zeigen sie nicht. Die photochrome Form wurde hierbei durch Einstrahlung während des Abkühlens hergestellt, die thermochrome Form über das Schwefelsäureaddukt, das in Eiswasser hydrolysiert, abgesaugt, getrocknet und im vorgekühlten Lösungsmittel aufgelöst wurde. In beiden Fällen hatte die Phosphoreszenz gegenüber den Lösungen der Grundform **A** beträchtlich abgenommen. Die verbleibende Phosphoreszenz dürfte zu der noch vorhandenen Grundform **A** gehören.

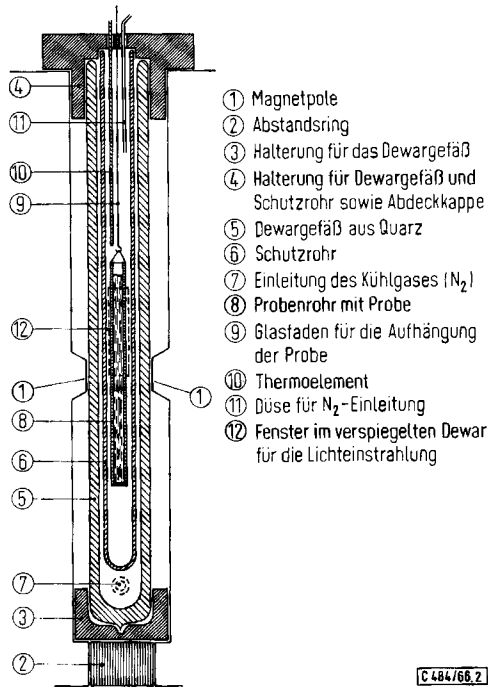
Da es sich vermutlich um einen Triplettzustand handelt, der zu der Phosphoreszenz Anlaß gibt, und da verschiedentlich Triplettssignale als breite Absorptionsbanden der Elektronenspinresonanz gefunden wurden, haben wir auch die Lösung des 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthrons in EPA-Glas mit Hilfe der ESR-Methode untersucht. Es konnte jedoch kein Signal beobachtet werden. Wahrscheinlich ist die ESR-Absorptionsbande so breit, daß sie im Untergrund verschwindet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie schulden wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen aufrichtigen Dank.

<sup>10)</sup> Die Halbwertszeit und das Absorptionsspektrum wurden von Herrn Dr. G. Bayer im Institut für Strahlenchemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe gemessen. Das Emissionsspektrum konnte bisher nicht aufgenommen werden.

## Beschreibung der Versuche

Zur Messung des Paramagnetismus nach der Gouy-Methode bei beliebigen Temperaturen wurde die früher beschriebene Methode<sup>7)</sup> benutzt, doch wurde der Probenhalter neu konstruiert, um die Störanfälligkeit der Methode nach Möglichkeit zu verringern (Abbild. 2). Ein Quarz-Dewar-Rohr wird im Magnetfeld durch PVC-Halterungen fixiert. Die obere



Abbild. 2. Versuchsanordnung für die magnetischen Messungen nach der Gouy-Methode

Halterung enthält zwei Bohrungen für das Thermoelement und ein Messingröhrchen zur Einleitung von trockenem Stickstoff. Der Dewar besitzt unten ebenfalls einen Einleitungsstutzen für Stickstoff, der mittels einer Kühlschleife in flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit lassen sich beliebige Temperaturen einstellen ( $\pm 1^\circ$ ). Das Probenröhrchen ist frei aufgehängt in einem unten geschlossenen Schutzrohr aus Glas, in das von oben her durch ein dünnes Metallrohr trockener Stickstoff eingeleitet wird, um jede Kondensation von Wasserdampf zu vermeiden. Zur Bestrahlung der Probe ist in der Versilberung des Dewars ein Fenster ausgespart, durch das der Bogen einer Hg-Lampe (St 40) auf die Probe abgebildet wird (Filter UG 2). Das Fenster wird von außen mit trockener erwärmter Luft bespült.

[484/66]