

Gustav Kortüm und Wilhelm Zoller

## Photochromie benzo-substituierter Xanthyliidenanthrone

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 9. Februar 1970)

Die Absorptionsspektren verdünnter Lösungen von Xanthyliidenanthron (**1c**) und einiger unsymmetrischer benzo-anellierter Derivate (**5–8**) in der Normalform A und der photochromen Form B wurden bei  $-180^{\circ}$  gemessen und mit denen des Dehydrodianthrone (**1a**) und des Bixanthyliidens (**1b**) verglichen. Die starke Rotverschiebung der längstwelligen B-Bande um etwa  $1500/\text{cm}$  wird auf die Beteiligung polarer Grenzstrukturen an der Mesomerie des Moleküls zurückgeführt, die sich über die zentrale Doppelbindung hinweg über beide Molekülhälften erstreckt. Dazu ist erforderlich, daß das Molekül wesentlich ebener ist als in der Form A, was durch Übergang aus der doppelten Wannenform in die doppelte Sesselform möglich ist. Letztere scheint nach allen bisher vorliegenden Messungen das wahrscheinlichste Konformere zur Deutung der Photochromie zu sein. Auch der Einfluß der in verschiedenen Stellen eingeführten Benzogruppe auf die Lage der längstwelligen Absorptionsbanden spricht für diese Auffassung. — Ein Verfahren zur Herstellung unsymmetrischer Substitutionsprodukte der „photochromen Äthylene“ wird angegeben.

### Photochromy of Benzo-fused Xanthyliidene-anthrone

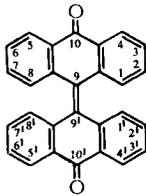
The absorption spectra of dilute solutions of xanthyliidene-anthrone (**1c**) and some asymmetric benzo-fused derivatives (**5–8**) in the normal conformation A and in the photochromic conformation B have been measured at  $-180^{\circ}\text{C}$  and have been compared with the spectra of dehydrobianthrone (**1a**) and bixanthyliidene (**1b**). The strong red-shift ( $1500/\text{cm}$ ) of the longest wave band of the B-form is ascribed to the participation of polar structures in the mesomerism of the molecule, which extends over the central double bond to both halves of the molecule. This requires that the molecule is substantially more nearly planar in form B than in the conformation A. This requirement can be fulfilled by transition from a double boat conformation in A to a double chair conformation in B, which at present seems to be the most plausible explanation of the photochromic behavior. The influence of fused benzo-groups in different positions on the shift of the longest wave band is in agreement with this assumption. — A method for asymmetric substitution of the „photochromic ethylenes“ is described.

### 1. Das Problem der Konformationsisomerie der photochromen bzw. thermochromen Äthylene

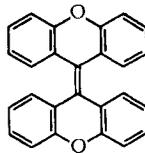
Die sog. „thermochromen Äthylene“, von denen bisher das Dehydrodianthron (**1a**) und das Bixanthyliiden (**1b**) sowie jetzt auch das Xanthyliidenanthron (**1c**) näher untersucht sind, gehen in Lösung bei thermischer Anregung bzw. bei Lichtanregung unter bestimmten Bedingungen von Temperatur und Lösungsmittel aus einer fast

<sup>1)</sup> Bei der Lichtanregung findet man zusätzlich in manchen Fällen eine weitere Form C, die sich ebenfalls durch ihr Spektrum von A unterscheidet. Auf diese C-Form soll später näher eingegangen werden.

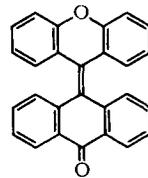
farblosen Normalform A in eine dunkelgrüne Form B über<sup>1)</sup>. Dieser Übergang ist reversibel. Die Form A liegt im Kristall nach Röntgenstrukturuntersuchungen<sup>2)</sup> in einer doppelten Wannenförmigen vor (Abbild. 8a), wobei die beiden Molekülhälften entgegengesetzt dachförmig abgewinkelt sind, und ist somit gesichert. Die Form B ließ sich bisher nicht in reiner Form als Einkristall gewinnen, so daß man über ihre Konfiguration auf indirekte Schlüsse angewiesen ist, die man aus Untersuchungen verschiedener Art ziehen kann. Diese laufen deshalb im wesentlichen darauf hinaus, durch sehr sorgfältige Messungen die verschiedenen prinzipiell möglichen Konfigurationen der Form B nacheinander auszuschließen, bis die wahrscheinlichste, d. h. keinem der gesicherten Meßergebnisse widersprechende Konfiguration übrig bleibt. Auf diese Weise konnte eine Reihe von Deutungen der thermo- bzw. photochromen Form B widerlegt werden<sup>3,4)</sup>: Die Form B kann weder ein um die zentrale Doppelbindung verdrehtes Molekül noch ein Molekül in einem tief liegenden Triplettzustand noch ein Biradikal aus zwei entkoppelten planaren Molekülhälften in einem Winkel von 90° zueinander noch ein planares Biradikal von der Struktur des Mesonaphthodianthrons sein. Auch eine Dimerisierung oder Desaggregation als Deutung für die Form B wurde schon früher ausgeschlossen<sup>5)</sup>.



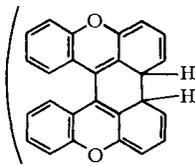
**1a**  
Dehydrodianthron



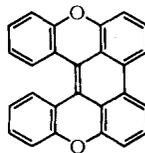
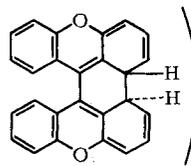
**1b**  
Bixanthyliden



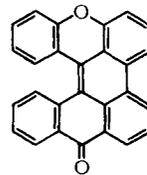
**1c**  
Xanthylidenanthron



2



3



4

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

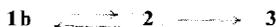
<sup>3)</sup> G. Kortüm und W. Zoller, Chem. Ber. **100**, 280 (1967).

<sup>4)</sup> G. Kortüm und K.-W. Koch, Chem. Ber. **100**, 1515 (1967).

<sup>5)</sup> W. Theilacker, G. Kortüm und G. Friedheim, Chem. Ber. **83**, 508 (1950).

Zwei weitere Möglichkeiten der Konfiguration von B sind die folgenden:

1. Form B ist ein instabiles Zwischenprodukt **2** der Dehydrierung, z. B. zum 1.1'-Dehydro-bixanthylen (**3**):



Diese von Schönberg und Junghans<sup>6)</sup> vertretene Auffassung steht in Analogie zu der bei der Photodehydrierung von *cis*-Stilben zu Phenanthren beobachteten orange-farbenen Zwischenstufe des sog. „unorthodoxen“ Dihydrophenanthrens<sup>7)</sup>.

2. Die Umwandlung A → B entspricht dem Übergang von einer doppelten Wannensform in eine doppelte Sesselform, wie er vor kurzem von uns vorgeschlagen wurde<sup>3)</sup> (Abbild. 8).

Um möglicherweise zwischen diesen beiden Vorschlägen entscheiden zu können, haben wir den Einfluß von Substituenten auf das Absorptionsspektrum dieser Verbindungen näher untersucht. Frühere Messungen dieser Art beschränkten sich im wesentlichen auf Methyl-<sup>8)</sup> und Dibenzo-Derivate<sup>9)</sup> des Dehydrodianthrone in symmetrischer *trans*-Stellung. Dabei ergab sich, daß das 1.3.6'.8'- und das 1.4.5'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron sowie das 1.2;7'.8'-Dibenzo-dehydrodianthron nicht thermochrom waren, was auf die stärkere sterische Hinderung der 1.1'- und 8.8'-Gruppen zurückgeführt wurde. 1.8'-Dimethoxy-, 1.8'-Dimethyl- und 1.8'-Dibrom-dehydrodianthron sind ebenfalls nicht thermochrom<sup>10)</sup>. Dagegen erwiesen sich alle diese Derivate als photochrom<sup>10, 11)</sup> und das 1.3.6'.8'-Tetramethyl-dehydrodianthron bei sehr hohen Drucken zusätzlich auch als piezochrom<sup>3)</sup>. Gerade aus diesen Beobachtungen wurde der Schluß gezogen, daß die Form B dieser Molekeln nicht durch eine Verdrillung um die zentrale Doppelbindung entstehen kann, da hierfür eine außerordentlich hohe Aktivierungsenergie erforderlich wäre. Schon beim unsubstituierten Dehydrodianthron wird diese Aktivierungsenergie auf wenigstens 20 kcal/Mol geschätzt.

Im folgenden werden spektroskopische Untersuchungen über die Photochromie benzosubstituierter Verbindungen mitgeteilt, und zwar speziell des Xanthylenanthrone (**1c**), das wegen der verschiedenen Elektronegativität der Brücken in 10- und 10'-Stellung besonders große Substituenteneinflüsse erwarten ließ. Mit Hilfe eines modifizierten Darstellungsverfahrens konnten auch unsymmetrische Verbindungen hergestellt werden, so daß eine größere Variabilität des Substituenteneinflusses untersucht werden konnte.

## 2. Meßergebnisse

### a) Xanthylenanthron (**1c**)

Bestrahlt man verdünnte Lösungen in Cyclohexylacetat bei  $-111^{\circ}$ , so färben sie sich tiefgrün. Der Vorgang ist reversibel. Im Absorptionsspektrum (Abbild. 1) treten

<sup>6)</sup> A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. **98**, 2539 (1965).

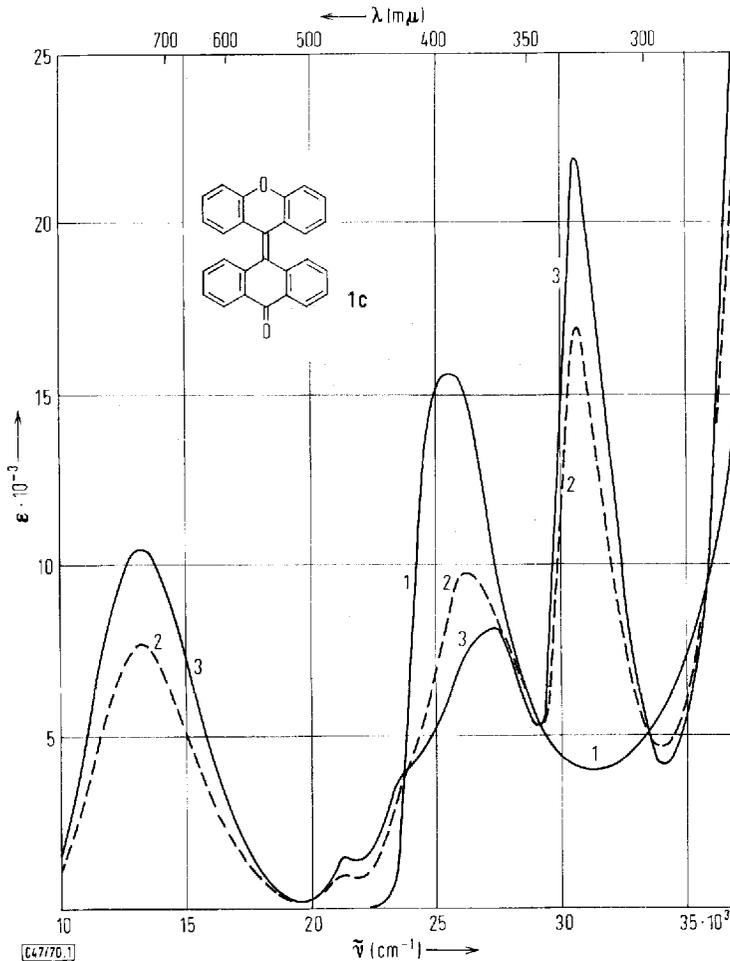
<sup>7)</sup> S. Malkin und E. Fischer, J. physic. Chem. **68**, 1153 (1964); E. Fischer, Fortschr. chem. Forsch. **7**, 605 (1967).

<sup>8)</sup> G. Kortüm, W. Theilacker, H. Zeininger und H. Elliehausen, Chem. Ber. **86**, 294 (1953).

<sup>9)</sup> W. Theilacker, G. Kortüm, H. Elliehausen und H. Wilski, Chem. Ber. **89**, 1578 (1956).

<sup>10)</sup> Y. Hirshberg und E. Fischer, J. chem. Soc. [London] **1953**, 629.

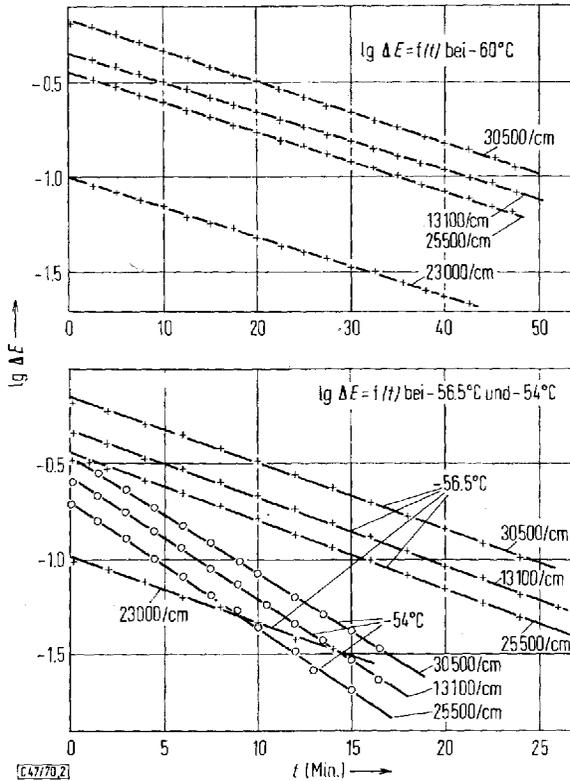
<sup>11)</sup> G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun, Z. physik. Chem. N. F. **2**, 179 (1954).



Abbild. 1. Spektrum des Xanthyliidenanthrons (**1c**) in Cyclohexylacetat bei  $-111^\circ$ .  
1: unbestrahlte Lösung; 2: 15 Minuten bestrahlt; 3: 90 Minuten bestrahlt

neue starke Absorptionsbanden bei 13200, 27500 und 30600/ $\text{cm}$  auf, daneben zwei schwächere Banden bei etwa 21150 und 23500/ $\text{cm}$ . Die beobachteten isosbestischen Punkte bei verschiedenen Bestrahlungszeiten sind ein Hinweis, daß eine einheitliche Reaktion vorliegt. Mißt man die Extinktion bei der Rückreaktion als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Wellenlängen, so erhält man jeweils parallele Geraden (Abbild. 2), was beweist, daß unter den gewählten Bedingungen praktisch nur die eine photochrome Form B des Moleküls gebildet wird.

Bestrahlt man die abgekühlte Lösung bei den Wellenlängen 25000, 27500 oder 30000/ $\text{cm}$  jeweils bis zur Gleichgewichtseinstellung, so erhält man stets das gleiche Spektrum wie in Abbild. 1. Das bedeutet, daß nur die Reaktion  $A \rightarrow B$  durch die Bestrahlung hervorgerufen, die Rückreaktion  $B \rightarrow A$  aber nicht durch Bestrahlung



Abbild. 2. Extinktions-Zeitverlauf der Rückreaktion  $B \rightarrow A$  des Xanthylidenanthrons (1c) in Cyclohexylacetat

beeinflusst wird. Wäre dies der Fall, so müßte die Lage des sich einstellenden Gleichgewichts von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes abhängen. Nimmt man von der Wellenlänge  $\lambda$  unabhängige Quantenausbeuten  $\varphi$  an, so gilt

$$K = \frac{\varphi_{A \rightarrow B} \varepsilon_A c_A}{\varphi_{B \rightarrow A} \varepsilon_B c_B} = \text{const} \frac{\varepsilon_A c_A}{\varepsilon_B c_B}$$

Da  $\varepsilon_A/\varepsilon_B$  von  $\lambda$  abhängt,  $K$  aber bei einem photochemischen Gleichgewicht konstant sein müßte, sollte sich bei Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen jeweils ein anderes Konzentrationsverhältnis  $c_A/c_B$  einstellen. Dies ist nicht der Fall, was bedeutet, daß  $c_A = 0$ , d. h. die photochrome Umwandlung  $A \rightarrow B$  geht praktisch vollständig vor sich und das Spektrum 3 in Abbild. 1 ist das der reinen Form B. Analoges beobachtet man in dem Kohlenwasserstoffgemisch Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 3) als Lösungsmittel bei  $-180^\circ$ .

Von Interesse ist eine Gegenüberstellung der Bandenlagen und der Extinktionskoeffizienten der Formen A und B der drei verwandten Äthylenderivate 1a–1c, wie sie in Tab. 1 für die jeweils längstwelligen Banden angegeben ist<sup>12)</sup>.

<sup>12)</sup> Die angegebenen Zahlen sind abgerundet, sie schwanken etwas mit Lösungsmittel, Temperatur und Substituenten, doch sind diese Schwankungen relativ klein.

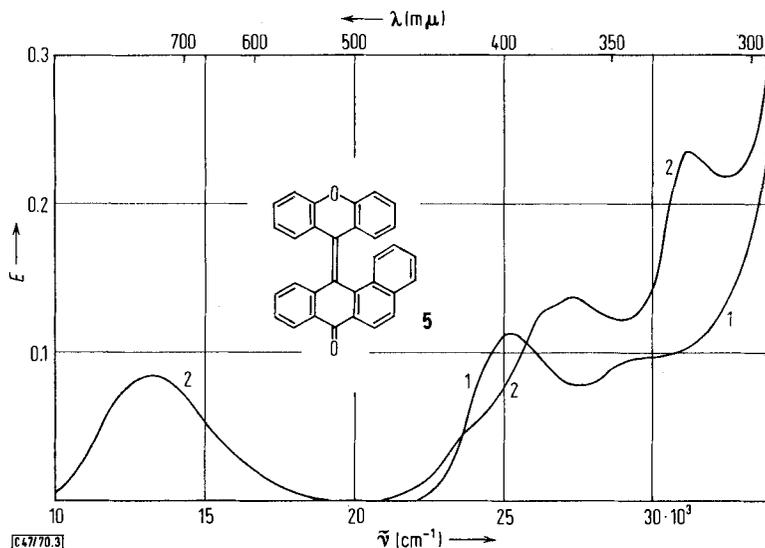
Tab. 1. Bandenlagen [ $\text{cm}^{-1}$ ] und Extinktionskoeffizienten [ $\lg \epsilon$ ] der Verbindungen **1a**–**1c**

Verbindung	Form A	Form B
<b>1a</b> Dehydrodianthron $\lg \epsilon$	25 500 4.2	15 200 4.2
<b>1b</b> Bixanthyliiden $\lg \epsilon$	27 300 4.3	15 700 4.0
<b>1c</b> Xanthyliidenanthron $\lg \epsilon$	25 600 4.2	13 200 4.0

Hier fällt die langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums der Form B des Xanthyliidenanthrons um 1500 bis 2000/ $\text{cm}$  (je nach Lösungsmittel) gegenüber den Maxima der beiden anderen Verbindungen besonders auf, worauf später noch eingegangen wird. Bestrahlt man eine Lösung des Xanthyliidenanthrons bei Raumtemperatur, so tritt analog wie beim Dehydrodianthron und beim Bixanthyliiden eine irreversible Photoreaktion auf: Man beobachtet eine neue Absorptionsbande bei 20700/ $\text{cm}$ . Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich das Oxapenenon (**4**) isolieren, das dem Helianthron bzw. dem 1.1'-Dehydro-bixanthyliiden (**3**) entspricht. Bei längerer Bestrahlung reagiert auch das Oxapenenon weiter, wie sich aus dem Spektrum ergibt.

#### b) Benzo-substituierte Xanthylienanthrone

Das 1'.2'-Benzo-xanthyliidenanthron (**5**) zeichnet sich durch seine relativ große Stabilität bei Bestrahlung aus. Eine dem Tageslicht ausgesetzte Lösung in Dekalin zeigt noch nach 6 Tagen keine Änderung des Spektrums, erst bei Bestrahlung mit dem Hg-Hochdruckbrenner tritt langsame Zersetzung ein. Die Spektren der Normalform



Abbild. 3. 1'.2'-Benzo-xanthyliidenanthron (**5**) in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 3) bei  $-180^\circ$ .  
1: unbestrahlt; 2: nach Bestrahlung

A und der photochromen Form B sind in Abbild. 3 wiedergegeben<sup>13)</sup>, die Lage der Banden ist gegenüber der des Xanthyliidenanthrons (**1c**) nur geringfügig verschoben.

Im Gegensatz dazu liegt das längstwellige Maximum der Form B des 3',4'-Benzo-xanthyliidenanthrons (**6**) nochmals um etwa 1100/cm längerwellig als beim unsubstituierten Xanthyliidenanthron (**1c**), während die längstwellige Bande der Form A sich kaum verschiebt (vgl. Abbild. 4); es ist die längstwellige Anregung, die in dieser Verbindungsklasse bisher beobachtet wurde. Das flache Stück im Spektrum zwischen 23000 und 28000/cm dürfte von unvollständiger Umwandlung herrühren, die Form A besitzt dort ein Absorptionsmaximum.

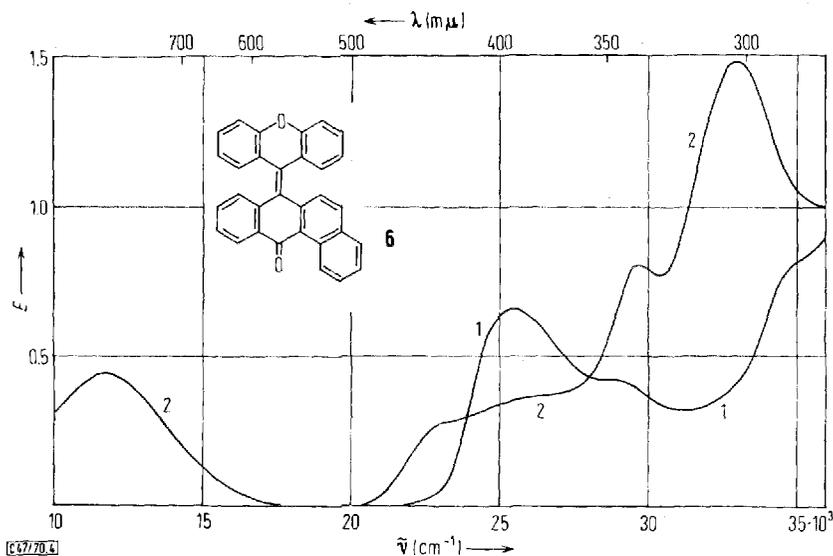


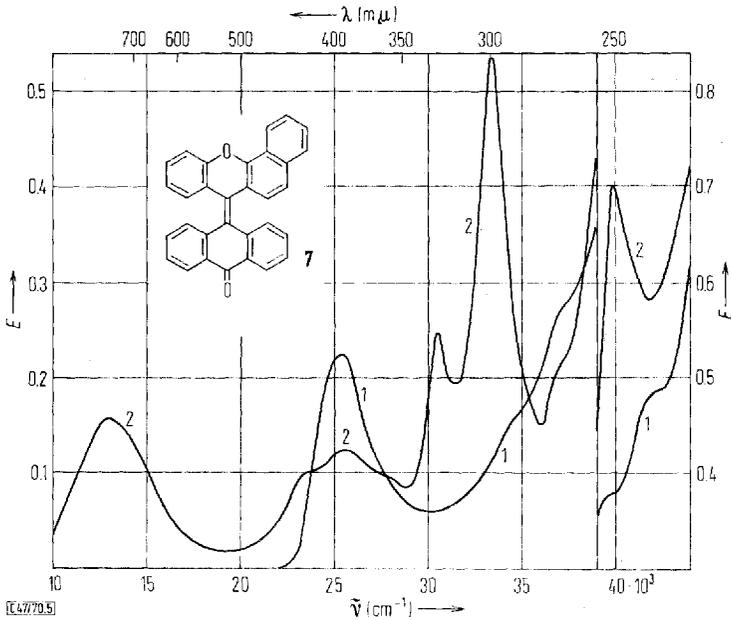
Abbildung 4. 3',4'-Benzo-xanthyliidenanthron (**6**) in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 3) bei  $-180^{\circ}$ .  
1: unbestrahlt; 2: nach 20 Min. Bestrahlung

Das 1,1'- bzw. 8,8'-Dehydro-3',4'-benzo-xanthyliidenanthron stellt rote Kristalle mit Schmp.  $297^{\circ}$  dar. Es war in allen benutzten Lösungsmitteln praktisch unlöslich und konnte deshalb nicht untersucht werden.

Das Spektrum des 3,4-Benzo-xanthyliidenanthrons (**7**) in Form A und B ist in Abbild. 5 wiedergegeben. Hier tritt (im Gegensatz zum Spektrum von **6**) keine wesentliche Verschiebung der längstwelligen B-Bande gegenüber der des Xanthyliidenanthrons (**1c**) auf. Auch alle übrigen Banden sind kaum verschoben, dagegen beobachtet man eine starke zusätzliche Bande bei 33500/cm.

In Abbild. 6 sind die Spektren der Normalform A und der photochromen Form B des 1,2-Benzo-xanthyliidenanthrons (**8**) dargestellt. Im Gegensatz zu der in der anderen Molekülhälfte benzo-substituierten Verbindung **5** ist dieses Molekül sehr instabil

<sup>13)</sup> Dieses wie alle folgenden Derivate des Xanthyliidenanthrons wurden unmittelbar vor der Messung dünnschichtchromatographisch gereinigt; die dabei gewonnenen Mengen waren so gering, daß nur eine grobe Einwaage (bei Rotlicht) möglich war. Deshalb sind hier Extinktionen statt Extinktionskoeffizienten angegeben.

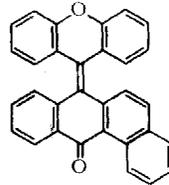


Abbild. 5. 3,4-Benzo-xanthylienantron (7) in Methylcyclohexan/Isopentan (1:3) bei  $-180^{\circ}$ .  
1: unbestrahlt; 2: nach 20 Min. Bestrahlung

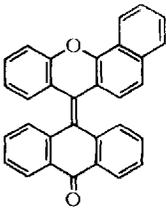
gegen Bestrahlung; selbst bei  $-160^{\circ}$  zersetzt es sich bereits merklich, wie die Kurve 3 zeigt. Hier ist bemerkenswert, daß die längstwellige B-Bande gegenüber der des Xanthylienanthrone (**1c**) um  $1200/\text{cm}$  nach *kurzen* Wellen verschoben ist. Auch in diesem Fall konnte (wegen der leichten Zersetzlichkeit) keine vollständige Umwandlung in die Form B erreicht werden.



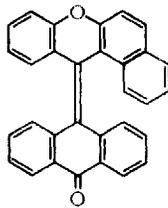
5



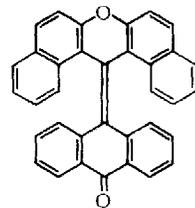
6



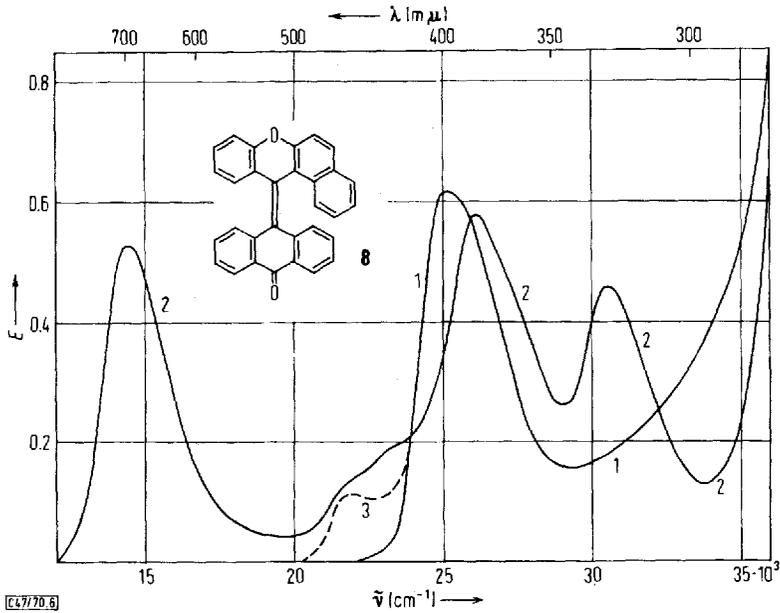
7



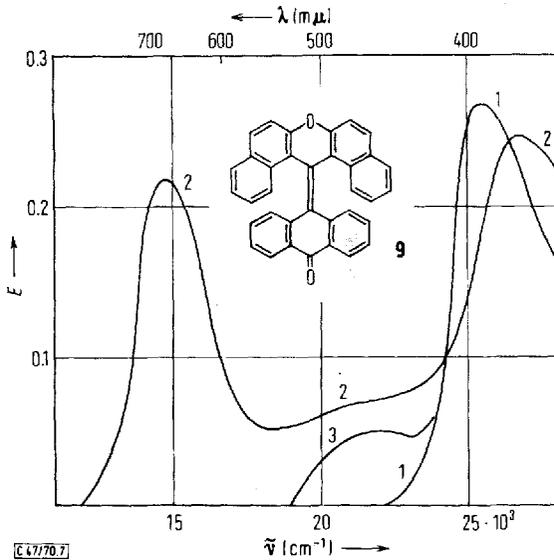
8



9



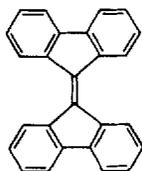
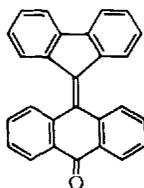
Abbild. 6. 1,2-Benzo-xanthydenanthron (**8**) in Methylcyclohexan/Isopentan (1:3).  
1: bei  $-180^\circ$ , unbestrahlt; 2: nach Bestrahlung bei  $-180^\circ$ ; 3: nach Erwärmen auf  $-160^\circ$   
und erneutem Abkühlen



Abbild. 7. 1,2;7,8-Dibenzo-xanthydenanthron (**9**) in Methylcyclohexan/Isopentan (1:3).  
1: bei  $-180^\circ$ , unbestrahlt; 2: nach 1 Min. Bestrahlung bei  $-180^\circ$ ; 3: nach Erwärmen  
und erneutem Einfrieren

Noch lichtempfindlicher ist das 1.2;7.8-Dibenzo-xanthylienantron (**9**). Eine  $10^{-4}$  molare Lösung in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 3) zersetzte sich im Tageslicht in einer Minute fast vollständig. Die Zersetzungsprodukte waren in den bei diesen Untersuchungen verwendeten Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Wegen der großen Zersetzlichkeit gelang eine vollständige Umwandlung in die Form B auch bei  $-180^{\circ}$  nicht, doch ließ sich die Photochromie mit Sicherheit nachweisen (Abbild. 7)<sup>14)</sup>.

Einige Messungen an Bifluorenyliden (**10**) unter Bestrahlung bei  $-180^{\circ}$  in Methylcyclohexan und bei  $+180^{\circ}$  in Glycerinacetat als Lösungsmittel ergaben weder photochrome noch thermochrome Eigenschaften. Auch das sehr zersetzliche Fluorenylienantron (**11**) ist weder photochrom noch thermochrom, wie gelegentlich vermutet wurde.

**10****11**

In Tab. 2 sind die Bandenlagen der Benzoderivate des Xanthylienanthrone in Form A bzw. B zusammengestellt.

Tab. 2. Bandenlagen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der benzo-substituierten Xanthylienanthrone in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 3) bei  $-180^{\circ}$

Verbindung	Form A	Form B
<b>1c</b> Xanthylienantron	25 500	13 200 27 300 30 500
<b>5</b> 1'.2'-Benzo-xanthylienantron	25 100	13 300 27 400 31 200
<b>6</b> 3'.4'-Benzo-xanthylienantron	25 500	11 800 27 000 29 800
<b>7</b> 3.4-Benzo-xanthylienantron	25 400	13 000 30 500
<b>8</b> 1.2-Benzo-xanthylienantron	25 200	14 400 26 100 31 000
<b>9</b> 1.2;7.8-Dibenzo-xanthylienantron	25 300	14 800

Während die Form A bei den verschiedenen benzo-substituierten Derivaten nur geringfügige Verschiebungen der längstwelligen Bande erkennen läßt, hat die Einführung der Benzogruppe in Form B nur zum Teil kleine, zum Teil aber sehr große und entgegengesetzte Verschiebungen der Bande zur Folge, verglichen mit der des unsubstituierten Xanthylienanthrone.

### 3. Diskussion der Meßergebnisse

Unsere Ergebnisse lassen sich mit der von Schönberg und Junghans<sup>6)</sup> vorgeschlagenen Deutung der Form B als Zwischenstufe **2** bei der Dehydrierung des Bixanthyliens bzw. Xanthylienanthrone zu 1.1'-Dehydro-bixanthyliens bzw. Oxapenenone wohl kaum vereinbaren. Gegen diese Deutung sprechen folgende Tatsachen:

<sup>14)</sup> Noch zersetzlicher ist das 1.2;7.8-Dibenzo-bixanthyliens. Es gelang nicht, es genügend rein darzustellen.

a) Die Beobachtung, daß sowohl das 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliidenanthron (**9**) wie auch das schon früher untersuchte<sup>10)</sup> 1.2;7'.8'-Dibenzo-dehydrodianthron photochrom sind, macht die Bildung der zu **2** analogen Zwischenstufe sehr unwahrscheinlich, da durch die Benzogruppe eine genügende Annäherung der C-Atome in 1.1'- oder 8.8'-Stellung verhindert werden dürfte.

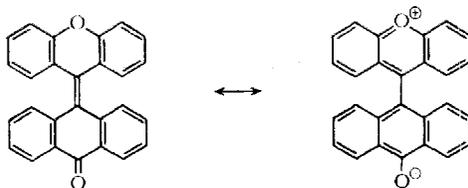
b) Der Ringschluß zwischen den C-Atomen 1 und 1' sollte von der Art der Brücken in 10- bzw. 10'-Stellung weitgehend unabhängig sein. Tatsächlich beobachtet man aber Photochromie nur bei  $\text{>C=O}$ - und bei  $\text{>O}$ -Brücken, nicht aber bei  $\text{>N-CH}_3$ - oder bei  $\text{>S}$ -Brücken<sup>10)</sup>. Dagegen verhält sich das Dithiobixanthyliiden analog wie das Bixanthyliiden, d. h. es wird ebenfalls, wenn auch langsamer, unter Ringschließung zwischen den C-Atomen 1 und 1' dehydriert.

c) Die Zwischenstufe **2** hat eine Doppelbindung weniger als das Endprodukt der Dehydrierung, das Dehydrobixanthyliiden bzw. das Oxapenenon mit analoger Konfiguration. Diese Verbindungen absorbieren aber ganz wesentlich kürzerwellig als die photochrome Form B von **1b** und **1c**, so daß diese nicht mit der Zwischenstufe identisch sein kann.

d) Die Zwischenstufe **2** ist jedenfalls beim analogen „unorthodoxen“ Dihydrophenanthren sehr sauerstoffempfindlich, während die photochrome Form B aller untersuchten Verbindungen sich als sehr stabil gegenüber Sauerstoff erweist<sup>15)</sup>.

e) Im Gegensatz zu den Spektren der Form A sind die Spektren der Form B stark von der Art der Brücke in 10- und 10'-Stellung sowie von der Stellung der Benzosubstituenten abhängig, was ebenfalls gegen die Identifizierung des Zwischenproduktes **2** mit der photochromen Form B spricht.

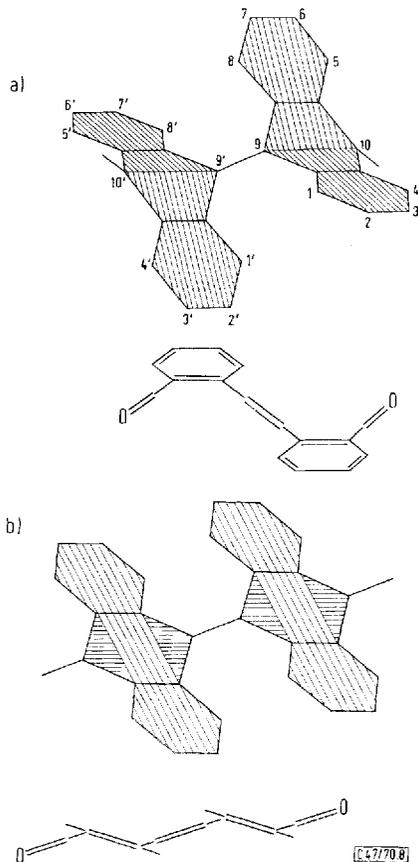
Besonders auffallend ist die starke langwellige Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums der Form B des Xanthyliidenanthrons (**1c**) gegenüber den Maxima von **1a** und **1b** (Tab. 1). Sie ist vermutlich auf die Beteiligung der polaren Grenzstruktur an der Mesomerie des Moleküls zurückzuführen, die bei den beiden anderen



Verbindungen nicht möglich ist. Dafür spricht auch, daß die Orientierungspolarisation und damit das Dipolmoment der Form B in verdünnter Lösung in Toluol bei  $-78^\circ$  beträchtlich größer ist als das der Form A<sup>10)</sup>. Ein solcher Bindungsausgleich über die zentrale Doppelbindung hinweg auf beide Molekülhälften ist aber nur dann begünstigt, wenn das Molekül einigermaßen eben ist. Dies ist bei der von uns vorgeschlagenen<sup>3)</sup> doppelten Sesselform des Konformeren B gegenüber der doppelten Wannenförmigen des Konformeren A tatsächlich der Fall, wie dies für das Dehydrodianthron (**1a**) in Abbild. 8 dargestellt ist. Insbesondere die Projektion der beiden Molekülformen auf die Ebene, in der die beiden Sauerstoffatome und die Kohlenstoff-

<sup>15)</sup> J. R. Huber, U. Wild und Hs. H. Günthard, Helv. chim. Acta **50**, 589 (1967).

atome 9.10.9'.10' liegen, läßt dies deutlich erkennen. Ferner ist das Molekül in der Form B flacher als in der Form A und mit dem Übergang A  $\rightarrow$  B ist eine Volumenverringerung verknüpft, was die beobachtete Piezochromie in dieser Verbindungskategorie erklärt.

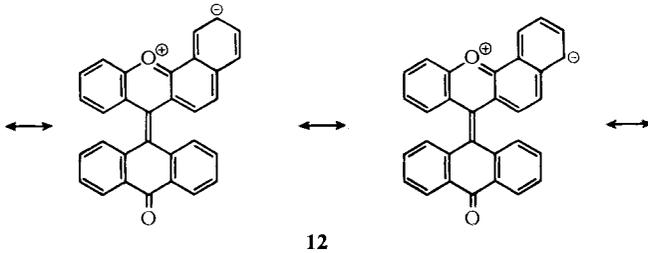


Abbild. 8.a) Dehydrodianthron (1a), Form A nach Röntgenstrukturuntersuchungen von Harnick und Schmidt<sup>2)</sup>. Doppelte Wannenförmigkeit; b) Dehydrodianthron, mögliche Form B. Doppelte Sesselförmigkeit

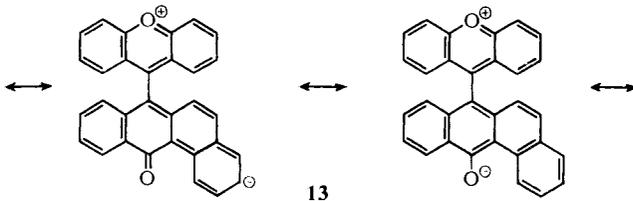
Ankondensierte Benzolringe können sowohl als Elektronendonatoren wie als Elektronenakzeptoren wirken, so daß ihr Einfluß auf die Lage der längstwelligen Absorptionsbande sehr von ihrer Stellung abhängen sollte. Dies wird auch beobachtet (Tab. 2). Während sich die Bandenlage der Form A durch die an verschiedenen Stellen eingeführte Benzogruppe kaum ändert, findet man bei der Form B zum Teil starke Bandenverschiebungen, die je nach Stellung der Benzogruppe in verschiedener Richtung stattfinden.

Beim 1'.2'-Benzo-xanthyliденanthron (5) ist die Verschiebung gering, der ankondensierte Benzolring kann wegen der großen sterischen Hinderung nicht in der Ebene der Anthronhälfte des Moleküls liegen, sondern muß ähnlich abgewinkelt werden wie in

der Form A, d. h. er wird zur Mesomerie nicht wesentlich beitragen. Beim 3,4-Benzo-xanthyliденanthron (7) können Grenzstrukturen wie **12** am Zustand des Moleküls



beteiligt sein, doch dürfte ihr Beitrag wegen des geringen Ladungsabstandes nicht sehr groß sein; auch hier ist die Bandenverschiebung gering. Beim 1,2-Benzo-xanthyliденanthron (8) und in verstärktem Maße bei 1,2;7,8-Dibenzo-xanthyliденanthron (9) liegt ebenfalls große sterische Hinderung vor, die ankondensierten Ringe sind aus der Ebene der Xanthyliденhälften des Moleküls herausgedreht. Hier beobachtet man sogar eine starke kurzwellige Verschiebung der ersten B-Bande um über 1000/cm gegenüber der des unsubstituierten Moleküls, was auf einen geringeren Beitrag der polaren Molekülform zur Mesomerie schließen läßt. Beim 3',4'-Benzo-xanthyliденanthron (6) ergeben sich dagegen besonders gute Konjugationsmöglichkeiten über die beiden Molekülhälften hinweg, etwa durch Beteiligung der Grenzstrukturen **13**, was eine starke langwellige Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums der Form B zur Folge hat, wie es auch beobachtet wird.



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch der Substituenteneinfluß auf die Lage der längstwelligen B-Bande mit der von uns vorgeschlagenen Umwandlung der doppelten Wannennform A in die ebenere doppelte Sesselform B des Moleküls vereinbar ist, der wir die beobachtete Photochromie zugeschrieben haben.

In neuester Zeit sind auch der Grundzustand und die Singulett-Singulett- bzw. Triplett-Triplett-Absorptionsspektren des 1,3,6',8'-Tetramethyl-dehydrodianthrone in Form B mit Hilfe der halbempirischen *Pariser-Parr-Pople* SCF-LCAO-Methode berechnet worden<sup>16)</sup>, wobei allerdings alle  $\pi$ -Systeme als planar angenommen wurden. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die valenzisomere Zwischenform analog zu **2** die wahrscheinlichste Konfiguration der photochromen Form B ist, im Gegensatz zu unserem aus den vorliegenden Experimenten gezogenen Schluß. Die doppelte Sesselform wird als am unwahrscheinlichsten abgelehnt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>16)</sup> R. Lorenz, U. Wild und J. R. Huber, *Photochem. and Photobiol.* **10**, 233 (1969).

## Beschreibung der Versuche

### Herstellung der untersuchten Verbindungen

a) *Xanthyliденanthron (1c)*: Nach Schönberg<sup>17)</sup> wurden 10 g *Xanthon* mit 50 ccm *Thionylchlorid* 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Thionylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in 40 ccm trockenem Xylol gelöst. Unter ständigem Sieden wurde eine Lösung von 10 g *Anthron* in 30 ccm Xylol zugetropft. Die sofort einsetzende HCl-Entwicklung war nach 12 Stdn. beendet. Beim Erkalten fiel das gelbgrüne *Xanthyliденanthron* aus. Es wurde chromatographisch an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-St. II–III) gereinigt. Laufmittel Benzol; Schmp. 302°.

b) *Benzo-substituierte Xanthyliденanthrone*: Das angegebene Verfahren ergab bei den substituierten Xanthonen und Anthronen meist keine Reaktion. Es konnte aber durch Zugabe basischer Kondensationsmittel so weit verbessert werden, daß die Darstellung auch sterisch stark gehinderter Xanthyliденanthrone, wie die des 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliденanthrons, möglich war. Auf diese Weise gelang es außerdem, unsymmetrisch substituierte Verbindungen herzustellen, während die bisher benutzten Darstellungsweisen mit Hilfe der Dimerisierung der entsprechenden Xanthou- bzw. Anthronderivate nur symmetrisch substituierte Verbindungen lieferte. Verwendete man ein Gemisch verschieden substituierter Xanthone und Anthrone, so mußte man nachträglich die verschiedenen entstehenden Isomeren voneinander trennen, was großen Aufwand erfordert. In allen Fällen wurde nach folgender Vorschrift gearbeitet:

Zu der Lösung des entsprechenden *Anthrons* in möglichst wenig Xylol gibt man auf 10 ccm Lösung 1 ccm *Piperidin*. Unter ständigem Sieden gibt man eine Lösung des entsprechenden *Xanthondichlorids* in Xylol tropfenweise zu. Sofort nach Beendigung der Zugabe wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, und die Reaktionsprodukte werden chromatographisch getrennt. Säule: Aluminiumoxid basisch, Aktivitätsstufe II–III, Laufmittel: Benzol oder Benzol mit 1% Äthanol.

Einen Überblick über die so hergestellten Verbindungen gibt die nachstehende Tabelle:

Verbindung	Literatur zu den Vorprodukten	Ausb. in der letzten Stufe	Bemerkungen zur Stabilität
3.4-Benzo-xanthyliденanthron (7)	18)	10%	äußerst lichtempfindlich
1.2-Benzo-xanthyliденanthron (8)	18)	40%	mäßig stabil
1'.2'-Benzo-xanthyliденanthron (5)	19)	80%	relativ stabil
3'.4'-Benzo-xanthyliденanthron (6)	19)	55%	mäßig stabil
1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliденanthron (9)	20)	70%	sehr lichtempfindlich

*Aufnahme der Spektren*: Die Tieftemperaturspektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit einem Prismenmonochromator M4Q3 aufgenommen. Der Empfänger wurde vom Küvettenkasten entfernt und auf einem getrennten Sockel aufgebaut. Als Tief-

<sup>17)</sup> A. Schönberg, A. F. A. Ismail und W. Asker, J. chem. Soc. [London] 1946, 442.

<sup>18)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VI/4, S. 244, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1966.

<sup>19)</sup> W. Theilacker, G. Kortüm, H. Elliehäusen und H. Wilski, Chem. Ber. 89, 1578 (1956).

<sup>20)</sup> Buu-Hoi, J. org. Chemistry 16, 1633 (1951).

temperaturküvette wurde die früher<sup>21)</sup> angegebene Apparatur verwendet, die sich für Messungen bis herunter zu  $-196^{\circ}$  sehr gut bewährte. Allerdings konnte damit nicht unter vollständigem Sauerstoffausschluß gearbeitet werden.

*Bestrahlungsquellen:* In der Regel wurde ein Quecksilberhochdruckbrenner St 40 mit einem UG-2 Filter von Schott verwendet. Zur Einstrahlung bei verschiedenen Wellenlängen diente eine 450 W Xenonhochdrucklampe von Osram mit Zeiss-Monochromator M4Q II (Spaltweite 0.1 mm).

*Reinigung der Substanzen:* Die untersuchten Verbindungen sind meist sehr empfindlich gegen Tageslicht. Sie wurden daher kurz vor den spektroskopischen Messungen zweimal chromatographisch gereinigt. Da die Dünnschichtchromatographie bei Substanzmengen von 2–3 mg, die zu einer Messung benötigt wurden, keine gute Trennung mehr ermöglicht, wurden die Platten ( $20 \times 20$  cm) mit einer 2 mm dicken Schicht Kieselgel H versehen. Als Laufmittel wurden Benzol und verschiedene Benzol/Cyclohexan-Gemische verwendet. Alle hergestellten Substanzen wurden massenspektroskopisch identifiziert<sup>22)</sup> (Massenspektrometer MS 9 der Firma AEI, Manchester, Anregungsenergie 70 eV, Beschleunigungsspannung 8 kV, Temperatur  $170 - 210^{\circ}$ ).

<sup>21)</sup> G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1962.

<sup>22)</sup> Für die Aufnahme der Massenspektren sind wir Herrn Dr. J. Heiss und Fräulein U. Kraemer zu Dank verpflichtet.