

Chemische Lichtwirkungen

(Ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der Zweikern-
chinone)

Von

Hans Meyer und Alfred Eckert

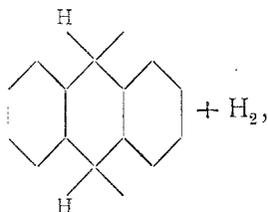
Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1918)

Wie von Hans Meyer und Alice Hofmann gezeigt worden ist,¹ zerfällt Dihydroanthracen in der Hitze außerordentlich leicht in Wasserstoff und Anthracen.

Nach den von den genannten Autoren entwickelten Ansichten² war zu erwarten, daß die gleiche Dissoziation auch durch das Licht bewirkt werden müsse.

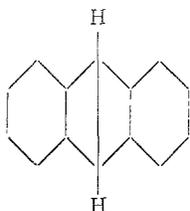
Wenn nun aber dieser Zerfall eintritt, so muß primär ein Produkt mit zwei freien Valenzen entstehen:



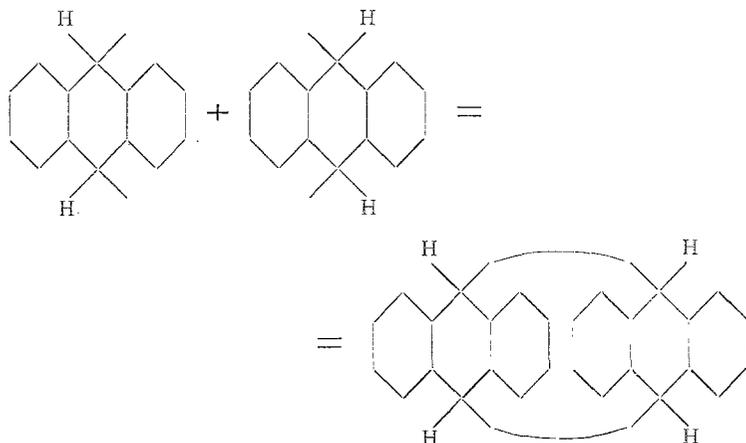
das nun entweder — bei höherer Temperatur, also bei den Glühversuchen — zu dem dann ausschließlich beständigen Anthracen

¹ M., 37, 696 (1916).

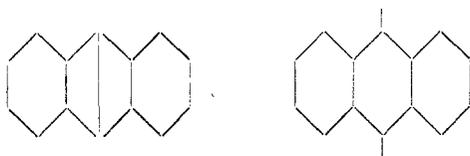
² M., 39, 107 (1918).



wird, indem intramolekulare Absättigung der Valenzen eintritt, oder bei Temperaturen unter dem Zersetzungspunkt des Paraanthracens — also beim Belichten — durch intermolekulare Bindung in letzteres übergeht:



Da nun bekanntlich das Anthracen selbst im Lichte vollständig in Paraanthracen übergeht, wobei der Vorgang nur so sein kann, daß das Licht zunächst die Mesobindung löst:



so daß eine unbeständige »nascierende« Form entsteht, die sich sofort polymerisiert, so muß auch, falls überhaupt das Licht auf Dihydroanthracen einwirkt, das erste stabile Reaktionsprodukt Paraanthracen und nicht, wie man zunächst glauben könnte, das »gewöhnliche« Anthracen sein. Das labile Zwischen-

produkt, das »nascierende« Anthracen, ist natürlich nicht als solches zu fassen, aber, wie wir weiter unten zeigen werden, durch seine Reaktionsfähigkeit charakterisierbar.

In der Literatur ist nun freilich mit großer Bestimmtheit die Behauptung aufgestellt worden, daß das Dihydroanthracen gegen das Licht beständig sei. Nach Orndorff und Cameron¹ ist selbst mehrwöchige Einwirkung von Sonnenlicht ohne jeden Einfluß auf die Substanz.

Wir haben trotzdem den Versuch gemacht, sowohl mit Sonnenlicht als auch mit der Bogenlampe, und waren nicht erstaunt, zu finden, daß das Dihydroanthracen entgegen den Angaben der amerikanischen Forscher sehr leicht, vielleicht sogar noch leichter als das Anthracen selbst, angegriffen und unter Wasserstoffabspaltung in Paraanthracen verwandelt wird. Dabei wird keine Spur von Anthracen als Zwischenprodukt erhalten.

Gibt man nun dem »nascierenden« Anthracen die Möglichkeit, mit anderen reaktionsfähigen Substanzen zusammenzutreten, so erhält man neben Paraanthracen die durch Mitbeteiligung dieser zweiten Substanz entstehenden ternären Produkte.

Schon Linebarger hat² beim Bestrahlen von Anthracen eine Schwarzfärbung der Lösung in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Äthylbromid beobachten zu können geglaubt.

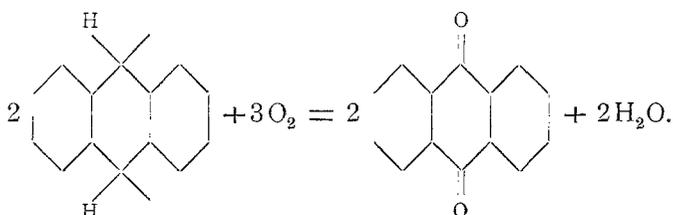
Luther und Weigert³ geben an, daß der Sauerstoff der Luft das Anthracen im Licht unter Gelbfärbung der Lösungen verharze.

In Wirklichkeit tritt aber durchaus keine Verharzung ein, es wird vielmehr in ganz glatter Reaktion aus dem nascierenden Anthracen Anthrachinon und daneben Dihydrobianthron gebildet. Wie letztere Reaktion zustande kommt, wird weiter unten erklärt. Für die Bildung des Anthrachinons gilt die Gleichung:

¹ Am., 17, 673 und 680 (1895).

² Am., 14, 597 (1892).

³ Z. phys., 51, 299 (1905).

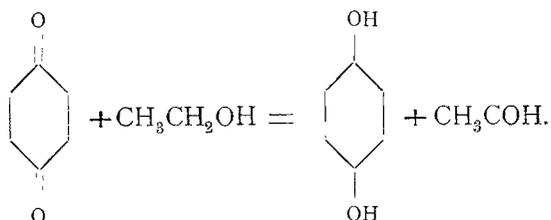


Dihydrobianthron ist, wie schon früher gezeigt wurde,¹ gegen Oxydationsmittel recht beständig und wird daher nicht weiter verändert, ebensowenig wie Anthrachinon², wenn die Reaktion in einem indifferenten Lösungsmittel durchgeführt wird.

Ebensowenig wird Paraanthracen im Lichte vom Luftsauerstoff angegriffen.

Wenn aber ein Lösungsmittel gewählt wird, das selbst lichtempfindlich ist, komplizieren sich die Verhältnisse.

Wir führen zunächst unsere Versuche mit Äthylalkohol an. Schon Ciamician und Silber³ haben gefunden, daß Benzochinon im Licht mit Äthylalkohol so reagiert, daß Acetaldehyd und Hydrochinon entstehen:



Analog reagiert Thymochinon.

Die entstandenen Hydrochinone sind ziemlich stabil und werden vom Luftsauerstoff nicht wesentlich angegriffen. 1 Molekül dehydriert also im Maximum 1 Molekül Alkohol.

Anders liegen die Verhältnisse beim Anthrachinon. Auch hier findet, wie wir gefunden haben, die entsprechende Umsetzung statt. Aber das Anthrahydrochinon ist äußerst unbeständig; schon in Berührung mit Luft tritt Rückbildung von

¹ H. Meyer, M., 30, 173 (1909).

² H. Meyer, Bondy und Eckert, M., 33, 1461 (1912).

³ Atti Linc. (5), 11, II, 145 (1902); siehe auch: Atti Linc. (5), 10, I, 92 (1901).

Anthrachinon ein. Man kann daher Anthrachinon als Katalysator benützen, um ein Vielfaches an Äthylalkohol im Licht zu Acetaldehyd zu oxydieren. Reiner Äthylalkohol selbst wird auch bei wochenlangem Bestrahlen nicht verändert.

Neben der geschilderten Hauptreaktion spielt sich eine andere ab, durch die, offenbar unter Mitwirkung des Acetaldehyds, kleine Anteile des Anthrachinons in eine in Kali mit brauner Farbe lösliche Substanz verwandelt werden, von der sich nur feststellen ließ, daß sie weder mit Anthron noch mit Dihydrobianthron identisch ist.

Entsprechend der Dehydrierung des Äthylalkohols zu Acetaldehyd wird Isopropylalkohol durch Anthrachinon im Lichte in Aceton¹ verwandelt. Dagegen ist Methylalkohol vollkommen stabil; weder tritt Formaldehyd auf noch wird das Anthrachinon angegriffen.

Ebensowenig reagieren Benzochinon oder Phenanthrenchinon im Lichte mit Methylalkohol, der natürlich auch allein selbst bei wochenlangem Bestrahlung unangegriffen bleibt.

Dieser Befund erscheint uns außerordentlich wichtig und bedeutungsvoll und stimmt vollkommen mit den Erfahrungen von Hans Meyer und Alice Hofmann² über das Verhalten der Methyl-derivate einerseits und der Substanzen mit längeren Ketten andererseits bei der Überhitzung. Es wird dadurch ein Licht darauf geworfen, warum sich in der Natur nur Methyl-, nicht aber Äthyl-derivate finden. Vielleicht wird sich später noch Gelegenheit finden, hierauf näher einzugehen.

Mesodichlor- und Mesodibromanthracen reagieren im Sonnenlicht nicht, wohl aber, wenn auch recht langsam, das Mesomonobromanthracen.

Daß die beiden erstgenannten Substanzen nicht zerlegt werden, ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß Halogen die Stabilität aromatischer Substanzen erhöht.³ Auch die Lichtechtheit von Farbstoffen wird bekanntlich durch den Eintritt von Chlor oder Brom vergrößert.

¹ Als Semicarbazon bestimmt.

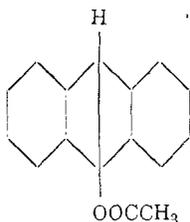
² M., 37, 694 (1916), und 39, 122 (1918).

³ H. Meyer und A. Hofmann, M., 38, 142 (1917).

Das Mesomonobromanthracen liefert bei der Belichtung in Alkohol zunächst eine ganz geringe Menge farbloser Krystalle, die dann wieder verschwinden. Es tritt nun Anthrachinon auf und in der Lösung sind Bromionen nachweisbar.

Während hier die Menge der ersten Fällung zu gering war, um eine sichere Entscheidung darüber zuzulassen, ob wirklich, wie vermutet wurde, Paraanthracen vorliegt, konnte dies mit Sicherheit beim Belichten von Dihydroanthracen in Essigsäureanhydrid konstatiert werden, wo auch der zunächst auftretende farblose krystalline Niederschlag im Verlauf von einigen Wochen völlig verschwindet, um einer reichlichen Menge von Anthrachinon Platz zu machen. Unter Umständen wird also doch auch das Paraanthracen im Licht durch Sauerstoff angegriffen, vielleicht wird der Sauerstoff durch das Essigsäureanhydrid aktiviert (Superoxydbildung?).

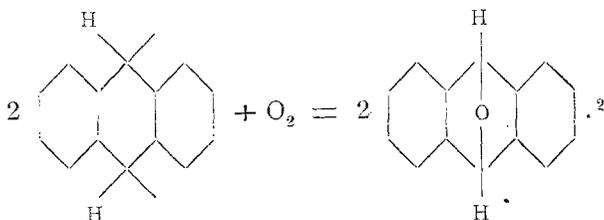
Bei dem eben erwähnten Versuch der Belichtung von Dihydroanthracen in Essigsäureanhydrid wird als Nebenprodukt Anthranolacetat



erhalten. Sichere Schlüsse über den näheren Mechanismus der Anthrachinonbildung kann man hieraus nicht ziehen, wohl aber über den Vorgang bei der Dihydrobianthronbildung. Bemerkenswert ist nämlich, daß bei diesem Versuch kein Dihydrobianthron entsteht.

Da es nun einerseits bekannt ist, daß Dihydrobianthron bei der Belichtung von Anthranol entsteht,¹ andererseits, wie wir gefunden haben, Anthranolacetat lichtbeständig ist, muß man wohl das Anthranol als Vorstufe des Dihydrobianthrons bei der Belichtung von Anthracen oder Dihydroanthracen annehmen:

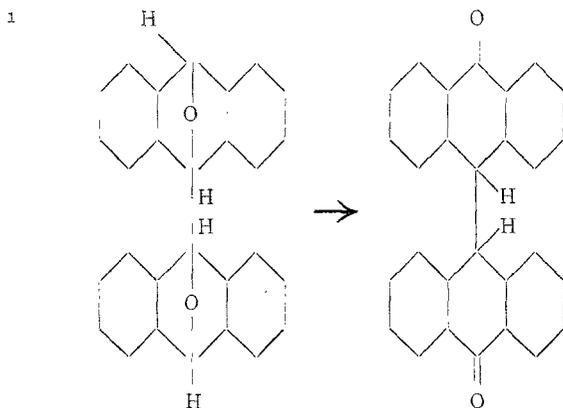
¹ Fußnote siehe nächste Seite.



Die Menge des entstehenden Anthranolacetats ist übrigens recht klein, während die Hauptmenge des Dihydroanthracens in Anthrachinon übergeht. In anderen Lösungsmitteln ist das relative Verhältnis von Anthrachinon und Dihydrobianthron ein anderes: so wird in Äthylalkohol wesentlich mehr Dihydrobianthron als Anthrachinon gebildet.

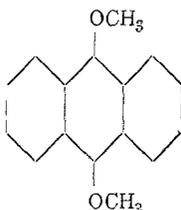
In Eisessig, Chloroform, Dimethylsulfat verläuft die Reaktion (Paraanthracenbildung neben Anthrachinon und Dihydrobianthron) in gleichem Sinne; es sei nur erwähnt, daß wir im Gegensatz zu Linebarger mit reinem Chloroform keine Dunkelfärbung beobachteten.

Der Versuch in Dimethylsulfatlösung wurde unternommen, um womöglich das Anthrahydrochinon zu fixieren.



² Auf diese Formel für das Anthranol kommen wir noch an anderer Stelle zurück.

Wir haben aber dann konstatiert, daß Anthrahydrochinon-dimethyläther



in Eisessig belichtet äußerst rasch zersetzt und in Anthrachinon verwandelt wird.

Experimenteller Teil.¹

Die Versuche wurden teils mit direktem Sonnenlicht, teils mit einer tausendkerzigen Bogenlampe durchgeführt. Die Lösungen wurden auf einen Spiegel gestellt und mit Spiegelreflektoren umgeben. Man arbeitete in Erlenmeyerkölbchen und mit kaltgesättigten Lösungen. Die Kölbchen wurden mit einem lockeren Wattebausch verschlossen. In einzelnen Fällen wurde in zugeschmolzenen Röhren belichtet. Bei Anwendung der Bogenlampe befanden sich die Kölbchen in einer Entfernung von 15 bis 20 *cm* von der Lichtquelle.

Die Resultate waren bei Sonnenlicht und Bogenlicht qualitativ gleich; die Wirkung bei Anwendung von weißen Effektkerzen war ungefähr ein Vierzehntel der Stärke der vollen Septembersonne. Die Versuchsdauer wechselte von einigen Stunden bis zu 6 Wochen.

1. Versuche mit Benzochinon.

In Äthylalkohol lieferte das Benzochinon an der Bogenlampe innerhalb dreier Wochen Acetaldehyd und Hydrochinon in nahezu quantitativer Ausbeute. Nebenprodukte wurden nicht erhalten.

In Methylalkohol belichtet, wurde die Benzochinonlösung schon nach kurzer Zeit rot, ohne daß Formaldehyd nachweisbar gewesen wäre. Nach längerer Belichtung war

¹ Es ist nur das Wichtigste von den Versuchen hervorgehoben.

das Benzochinon in eine rote amorphe Substanz umgewandelt, Formaldehyd wurde während der ganzen Belichtungsdauer nicht beobachtet.

2. Reiner Äthylalkohol und ebenso reiner Methylalkohol

blieben bei vierwöchiger Behandlung mit Sonnenlicht vollständig unverändert.

3. Phenanthrenchinon in Äthylalkohol

lieferte an der Bogenlampe schon nach 4 bis 5 Stunden Acetaldehyd.

In Methylalkohol wurde auch bei andauerndem Belichten keine Reaktion beobachtet.

4. Anthrachinon in Methylalkohol

blieb vollkommen unverändert.

5. Anthrachinon in Äthylalkohol.

Schon nach kurzer Belichtung (3 bis 4 Stunden Sonnenlicht) tritt starke grüne Fluoreszenz auf, die beim Schütteln wieder verschwindet. Läßt man zur fluoreszierenden Lösung aus einer Pipette Kalilauge fließen, so erhält man eine intensive Rotfärbung.

Die Fluoreszenz der alkoholischen Lösung und die Rotfärbung mit Ätzkali beweisen die Bildung von Anthrahydrochinon. Läßt man den Prozeß lange Zeit vor sich gehen, so verschwindet die Fluoreszenz nach und nach. Dampft man dann die alkoholische Flüssigkeit zur Trockene und zieht den Rückstand mit wenig Alkohol aus, so löst derselbe eine amorphe Substanz, die sich mit Kali intensiv braun färbt, aber weder mit Anthon noch mit Dihydrobianthon identisch ist.

Die Bildung von Acetaldehyd ist schon nach kurze Zeit andauernder Belichtung eine sehr merkbare.

6. Anthracen in Äthylalkohol

gibt, wie schon bekannt, Paranthracen, das sich als farbloses Krystallpulver am Boden und teilweise an den Wänden des Kölbchens ansetzt. Die zunächst farblose Lösung läßt nach

einiger Zeit gelbe Schlieren auftreten. Schüttelt man um, so färbt sich zunächst die ganze Flüssigkeit gelb. Bei weiterem Schütteln wird diese Färbung schwächer. Stellt man nun das Gefäß wieder ins Licht, so entfärbt sich die Lösung in wenigen Augenblicken vollständig. Nach einiger Zeit tritt dann wieder in Licht die Gelbfärbung ein, die man durch Umschütteln etc. wieder zum Verschwinden bringen kann. Man kann den gleichen Versuch beliebig oft wiederholen. Wenn man nach ein- bis zweitägigem Belichten den zum Sieden erhitzten Kölbcheninhalt filtriert, so scheidet sich aus dem Filtrat Dihydrobianthron aus, das durch Schmelzpunkt, Enolisierbarkeit, durch heiße Lauge und Überführung in Mesonaphtobianthron identifiziert wurde. Bei der Enolisierung blieb ein Teil ungelöst, der als Anthrachinon erkannt wurde.

7. Dihydroanthracen.

Es wurde besondere Sorgfalt auf die Darstellung eines von Anthracen vollkommen freien Produktes verwendet. Das Dihydroanthracen wurde durch Reduktion mit Natriumamalgam und Methylalkohol erhalten und nach dem Umkrystallisieren bis zum konstanten Schmelzpunkt mit Wasserdampf fraktioniert destilliert. Das so sicher ganz anthracenfrei erhaltene Präparat wurde in Äthylalkohol gelöst und in ein Glasrohr eingeschmolzen, aus dem man zuvor durch Erhitzen der Lösung bis zum Siedepunkt des Alkohols die Luft vollständig vertrieben hatte. Beim Belichten wurde das Dihydroanthracen rasch in Paraanthracen verwandelt, das sich in schönen, kleinen Kryställchen aus der Lösung abschied. Im Sonnenlichte war schon nach 10 bis 12 Stunden eine reichliche Menge Paraanthracen gebildet. Bei der Aufarbeitung des Röhreninhaltes konnte keine Spur Anthracen aufgefunden werden.

Wurde der gleiche Versuch im offenen Erlenmeyerkolben ausgeführt, dann waren die Erscheinungen die gleichen, wie sie weiter oben für das Anthracen beschrieben wurden. Es bildete sich also neben Paraanthracen Anthrachinon und Dihydrobianthron.

8. Dihydroanthracen in Methylalkohol

gab ausschließlich Paraanthracen. Die Lösung blieb andauernd farblos.

9. Dihydroanthracen in Essigsäureanhydrid

ergab zunächst eine Abscheidung von Paraanthracen, die sich später wieder löste. Nach 6 Wochen Sonnenbeleuchtung wurde eine gelbe Substanz abgetrennt, die bei 250 bis 254° schmolz. Nach dem Umkrystallisieren erwies sie sich als Anthrachinon. Aus der dunklen Mutterlauge wurde durch Eindampfen und Extrahieren des Rückstandes mit Petroläther Anthranolacetat vom Schmelzpunkt 130 bis 134° erhalten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.
