

Diplomarbeit  
Friedhelm Kluge  
Göttingen, 1. August 1948

Zur Kenntnis des Helianthrens  
und seiner Derivate

Diplomarbeit

von Friedhelm Kluge aus Aurich

angefertigt von 1. Februar 1948 bis zum 1. Aug. 1948

bei Herrn Prof. Dr. H. Brockmann im Organisch-

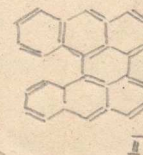
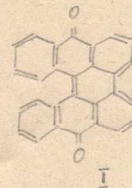
Chemischen Institut der Universität Göttingen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor  
Dr. Brockmann, möchte ich für seine Anregungen und  
für seine Hilfe bei der Anfertigung dieser Arbeit  
meinen ergebensten Dank sagen.

*Jungferm Kluge*

#### Einleitung und Fragestellung.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten von H. Brockmann<sup>1)</sup>  
zur Konstitutionsaufklärung des Hypericins, des  
photodynamischen Farbstoffes des Johanniskrautes,  
war der Stammkohlenwasserstoff des Helianthrons (I),  
das Helianthren (II), in sehr kleiner Menge dargestellt  
und als ausserordentlich lichtempfindlich befunden  
worden.



Dieser hochkondensierte aromatische Kohlenwasserstoff  
ist bisher nicht näher beschrieben worden und ver-  
dient insbesondere wegen seiner Lichtempfindlich-  
keit Interesse. Lediglich E. Clar<sup>2)</sup> hat das Helian-  
thren neben dem Dihydrohelianthren durch die von  
ihm entwickelte Zinkstaubechmelze<sup>3)</sup> aus Helianthron  
erhalten. Obwohl von ihm ein Verfahren zur Abtrennung  
von dem Dihydroprodukt angegeben wird, werden die  
Eigenschaften des Helianthrons nicht näher beschrieben,  
vor allem wird die Lichtempfindlichkeit dieses Koh-  
lenwasserstoffes gar nicht erwähnt. Deshalb wurde

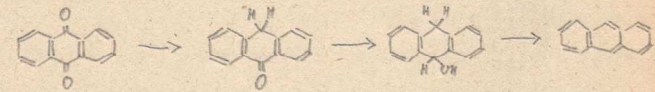
mir die Aufgabe gestellt, eine Methode auszuarbeiten, die es gestattet, diese Verbindung in besserer Ausbeute darzustellen.

Über die gebräuchlichen Verfahren zur Darstellung hochkondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe aus ihren hydroxyl- und karbonylhaltigen Derivaten.

Nachdem es Graebe und Liebermann 1868 gelungen war, durch Zinkstaubdestillation von Alizarin zum Anthracen zu gelangen, wurde dies Verfahren jahrzehntelang für derartige Reaktionen fast ausschliesslich angewandt. Die einschränkende Voraussetzung für diese Methode ist die Sublimierbarkeit der zu reduzierenden Substanz unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur. Eine wesentliche Erweiterung des Kreises der nach diesem Verfahren reduzierbaren Substanzen wurde durch die Ausführung der Zinkstaubdestillation im Hochvacuum bei 0,01 bis 0,001 mm Hg erreicht. Auch andere Abänderungen, wie z.B. die Verwendung von Bismut, auf dem der Zinkstaub niedergeschlagen ist, brachten gewisse Erfolge. Häufig treten aber bei der Zinkstaubdestillation neben der Reduktion noch andere, auf der katalytischen Wirkung des Zinks beruhende Reaktionen ein.

Unter milderer Reaktionsbedingungen arbeitete 1881 v. Perger<sup>4)</sup>. Er reduzierte Anthrachinon durch Kochen

mit Zinkstaub in Ammoniak zu Dihydroanthranol und Anthracen:



Die Übertragung der Methode auf Oxyanthrachinone zeigte, dass hier die Reduktion auf das Chinonssystem beschränkt bleibt und die OH-Gruppen intakt bleiben. Man erreicht also nicht das gleiche Ziel wie bei der Zinkstaubdestillation; doch hat die Methode Bedeutung gewonnen für die Darstellung von Anthrolen. Dass auf diese Weise nur die chinoiden CO-Gruppen reduziert werden, machte sich Lagodzinski<sup>5)</sup> zunutze, der Hystazarindimethyläther in fein verteilter Form mit Zinkstaub in Ammoniak zu 2,3-Dimethoxyanthracen reduzierte.

Anstatt das Medium zu verändern, versuchten Hall und Perkin<sup>6)</sup> durch Anwendung eines anderen Metalles Fortschritte zu erzielen. Sie arbeiteten mit Aluminiumpulver in Ammoniak und erhielten aus 2-Oxyanthrachinon in fast quantitativer Ausbeute 2-Anthrol. Da diese Arbeitsweise bei anderen Oxyanthrachinonen ohne Erfolg blieb, ersetzten sie das Aluminiumpulver durch amalgamiertes Aluminium. Hierdurch wurde erstens die hemmende Wirkung der Oxidschicht aufgehoben und

zweitens eine Erhöhung des Reduktionspotentials um den Betrag der Überspannung des  $H_2$  an Hg erreicht. Auf diese Weise konnten in mehreren Oxyanthrachinonen die CO-Gruppen reduziert und die Anthrole erhalten werden. Um die Löslichkeit der Oxyanthrachinone zu verbessern, wurde in alkoholisch-wässrigem Ammoniak gearbeitet.

Wie in der Einleitung erwähnt, versuchte E. Clar den Anwendungsbereich der Zinkstaubreduktion dadurch zu erweitern, dass er das zu reduzierende Chinon in einer Schmelze von Zinkchlorid, dessen Schmelzpunkt durch NaCl-Zusatz auf ungefähr  $200^\circ$  erniedrigt war, mit Zinkstaub zusammenschmolz. Auf diese Weise wird durch die saure Reaktion der Schmelze stets eine oxydfreie Zinkoberfläche gewährleistet. Allerdings trifft das von Clar hervorgehobene gute Lösungsvermögen der Schmelze für manche Verbindungen nicht zu. Eine Nacharbeitung der Helianthrendarstellung durch Zinkstaubschmelze ergab neben sehr wenig Helianthron ein höher hydriertes Produkt in bescheidener Ausbeute. Dieses liess sich mit Chloranil zu Helianthron dehydrieren.

Die drei Ziele, die bei einer Verbesserung des Verfahrens angestrebt werden müssen, sind: 1) möglichst hohe, aber nicht schädliche Temperatur, 2) völlige Auflösung der zu reduzierenden Substanz in dem alkalischen Lösungsmittel und 3) Erhaltung der aktiven Oberfläche

des reduzierenden Metalls während der Reaktion. Eine gleichzeitige Berücksichtigung aller dieser Gesichtspunkte in einem Verfahren ist bisher in keinem Falle erreicht worden.

#### Die Reduktion von Helianthron in hochsiedenden Aminen.

Ich habe zunächst versucht, durch Verwendung eines hochsiedenden organischen Lösungsmittels anstelle von Ammoniak das Aluminiumamalgam-Verfahren von Perkin wirkungsvoller zu machen. Als solches schien mir Colamin (Kp.  $171^\circ$ ) und Morpholin (Kp.  $129^\circ$ ) geeignet zu sein. Ausserdem stand mir ein bei der Firma Goldschmidt in grösseren Mengen anfallendes Polyaminmisch zur Verfügung, aus dem ich eine in der Hauptsache aus Diäthylentriamin  $NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$  bestehende Fraktion (Kp.  $200^\circ$ ) herausdestillierte.

Das als Ausgangsmaterial dienende Helianthron wurde nach Schöll<sup>7)</sup> dargestellt. Dabei wurde die verbesserte Reinigungsmethode durch chromatographische Adsorption nach R. Mühlmann (Dissertation, Göttingen 1947) berücksichtigt. Das Produkt kristallisiert aus Benzol in langen, orangefelben Nadeln.

Es wurde zunächst versucht, Helianthron in Morpholin mit Zinkstaub zu reduzieren. Der bald über die verschiedensten Farbtöne einsetzende Farbwechsel zeigte mir,

dass das Helianthron von Zink angegriffen wird, besonders, als in einer Probe die aus der Arbeit von Brockmann<sup>1)</sup> bekannten Adsorptionsbanden des Helianthrons gefunden wurden. Die Reduktion war sogar zum Teil über den aromatischen Kohlenwasserstoff hinausgegangen, worauf ein geringer Gehalt an mit Chloranil dehydrierbaren Produkten hinwies. Andererseits zeigten die erheblichen Mengen unveränderten Helianthrons, die selbst nach 6-stündigen Erhitzen noch vorhanden waren, dass die Reaktionsbedingungen zu milde waren.

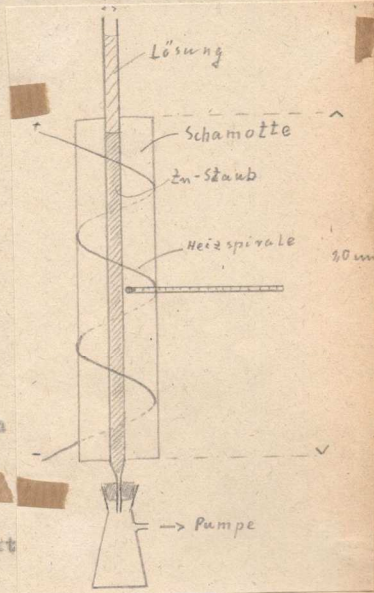
Die Verwendung von Aluminiumamalgam anstatt des Zinkstaubes brachte keine entscheidende Verbesserung. Es gelang zwar, durch Chromatographie eine violettrote Lösung zu erhalten und deren Adsorptionsbanden zu messen; auch wurde nach Dehydrierung des überreduzierten Anteils einige rote Helianthron-Kristalle erhalten; jedoch die grössere Menge des Helianthrons war unverändert geblieben.

Bessere Erfolge wurden bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Diäthylentriamin erzielt. Nach neunstündiger Reduktion bei 200° gelang es, ausgehend von 300 mg Helianthron, durch chromatographische Aufarbeitung der Reaktionsprodukte eine Menge von 230 mg einer rot gefärbten Mischung von Reduktionsprodukten zu erhalten. Aus dieser liessen sich durch Hochvacuumsublimation 3,5 mg Helianthron gewinnen (ca. 1 % d.Th.)

allerdings nicht in kristalliner Form. Diese Menge reichte aus, um zunächst das photochemische Verhalten des Kohlenwasserstoffes kennenzulernen. Seine Lösung in Benzol ist rotstichig-violett und fluoresziert blau. Im Tageslicht bleicht sie in einer halben Minute aus, und unmittelbar vor eine 60-Watt-Lampe gebracht, wie es bei der Messung der Adsorptionsbanden geschieht, ist die Farbe nach wenigen Sekunden verschwunden. Die photooxydierte Lösung ist gelb gefärbt. Beim Kochen wird durch Abspaltung des Sauerstoffes aus dem Photooxyd der rote Kohlenwasserstoff zurückgewonnen. Aber auch die feste Substanz ist photooxydabel; sie bleicht nach drei- bis viertägigen Belichten im Tageslicht aus, wenn auch eine reine Gelbfärbung der Substanz hierbei nicht erreicht wurde. Die ausgebleichte feste Substanz gewinnt ebenfalls beim Erhitzen auf 150° die rote Färbung zurück.

Die Hauptmasse der Reaktionsprodukte bestand jedoch aus einem Gemisch eines nicht identifizierten farblosen Produktes und Anthracen. Da gerade bei diesem Versuch für die Reinheit des Helianthrons nicht in dem Masse garantiert werden konnte wie bei den anderen Versuchen, ist es möglich, dass diese Nebenprodukte aus Verunreinigungen des Helianthrons, vermutlich aus 1,1'-Dianthrachinoxyd, entstehend sind, zumal bei anderen Versuchen derartige Produkte nie gefunden wurden.

Da sich eine Steigerung der Helianthrenaussteute bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam nicht erzielen ließe, versuchte ich jetzt die Reduktion mit Zinkstaub in Dimethyltriämin unter solchen Bedingungen durchzuführen, die das ständige Vorhandensein einer frischen Zinkoberfläche gewährleisten. Nebenstehende Figur gibt die Versuchsanordnung wieder. Die Lösung des Helianthrons in Dimethyltriämin wurde durch ein auf 180 bis 190° geheiztes Glasrohr gesaugt, das mit Zinkstaub beschickt war. Die Verweilzeit der Lösung, d. h. die Zeit, die von Beginn des Ansaugens bis zum Beginn des Austritts der Lösung aus der Säule verstreicht, betrug zwei bis drei Stunden. Es wurde so erreicht, dass die unten austropfende rote Lösung kein unverändertes Helianthron mehr enthielt. Das nach Adsorption an  $Al_2O_3$  II erhaltene rote Gemisch von Reduktionsprodukten zeigte sehr merkwürdige



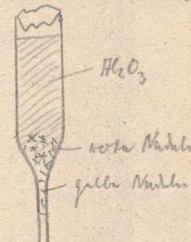
Eigenschaften: Es ging bei der Hochvacuumsublimation in eine gelbe Substanz über, die nach der Analyse einen höheren Wasserstoffgehalt besitzt als Helianthren, und die ausserdem rd. 2% Sauerstoff enthält (geschlossen aus dem Defizit an 100%). Dass diese Substanz sich beim Erhitzen auf 180 bis 200° in Helianthren verwandelte, deutete auf das Photoxyd hin. Dass sie andererseits aber mit Chloranil zu Helianthren dehydriert werden konnte, bewies ihren Gehalt an höher hydrierten Helianthren. Es handelte sich aber nicht um das von Slar erhaltene Dihydrohelianthren<sup>2)</sup>, das bei 269 bis 270° schmelzen soll, während dieses Produkt ja bereits bei 200° Helianthren ergibt.

Das Merkwürdigste an diesen Erscheinungen ist aber, dass das in roten Rohprodukt zweifellos vorhandene Helianthren bei der Hochvacuumsublimation bei 210° vollständig verschwindet, und ein rein gelbes Sublimat erhalten wird. Es muss also dabei entweder hydriert oder oxydiert worden sein, da das Sublimat aus dem Photoxyd und aus hydrierten Helianthren besteht. Die einheitliche Kristallform des gelben Produktes lässt sich durch Mikrokristallbildung erklären. Man könnte sich vorstellen, dass die Helianthrenmoleküle in der Dampfphase in ähnlicher Weise thermisch angeregt werden, wie es bei der

Photooxydation durch Licht geschieht, und dass diese angeregten Moleküle im Augenblick der Kondensation Sauerstoff aufnehmen; denn in der Dampfphase selbst ist ja das Photooxyd bestimmt nicht stabil. Aber diese Deutung ist unwahrscheinlich, da die Sauerstoffmenge im Hochvacuum dafür zu gering ist. Im Verlauf der weiteren Arbeit ergaben sich nun neue Beobachtungen zu diesem Problem.

Um die übermäßige Bildung von hydrierten Helianthren zu vermeiden, liess ich in einem weiteren Versuch die Reduktion unter etwas milderen Bedingungen verlaufen. Ich kochte Helianthron in Triamin mit Zinkstaub, beendete die Reaktion aber bereits nach 45 Minuten. So gelang es mir, greifbare Mengen schön kristallisierter, dunkelroter, langgestreckter Quader zu erhalten. Die Vermutung, ein reines Helianthren in den Händen zu haben, wurde jedoch durch die Analyse widerlegt. Ein zu hoher Wasserstoffgehalt zeigte das Vorhandensein von höher hydrierten Helianthren an, das augenscheinlich mit dem aromatischen Kohlenwasserstoff Mischkristalle bildet. Ich versuchte nun, die Trennung durch Adsorption an frisch aktiviertem  $Al_2O_3$  I zu erreichen. In einem Vorversuch stellte ich fest, dass sich dabei unterhalb der Helianthrenzone tatsächlich eine im UV-Licht blau fluoreszierende Zone recht scharf

ausbildet, die im Tageslicht nicht zu erkennen ist. Diese Zone schrieb ich dem hydrierten Helianthren zu, was mir durch einen Zufall zur Gewissheit wurde. Als ich nämlich zur Zurückgewinnung der Substanz das kleine Probechromatogramm mit Methanol eluierte, kristallisierten ganz unten in der Spitze des Chromatogrammröhrchens gelbe Nadeln, darüber und im unteren Teil der  $Al_2O_3$ -Sküle setzten sich dagegen schöne dunkelrote Nadeln ab.

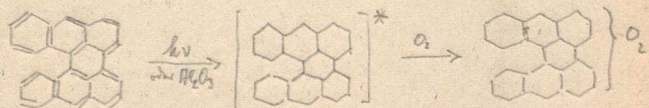


Dies ist durch die Schwerlöslichkeit der hochkondensierten Kohlenwasserstoffe in Methanol leicht erklärlich.

Die so begründeten Erwartungen für ein Gelingen der chromatographischen Trennung wurden jedoch im Hauptversuch nicht erfüllt: Ich erhielt als Filtrat ausschliesslich eine hellgelbe, blau fluoreszierende Lösung. Aus dieser kristallisierte dieselbe Substanz, die mir bereits bei der Hochvacuumsublimation begegnet war. Die Mutterlauge nahm beim Einengen in der Wärme zunehmend rote Färbung an, und beim Erkalten kristallisierten rotbraune Kristallnadeln mit violettem Oberflächenglanz aus. Nach ihrem photochemischen Verhalten sind dies helianthrenhaltige Mischkristalle; in der Lösung muss also Photooxyd vorgelegen haben,

das beim Einengen s.T. in Helianthren übergegangen ist. Während der Adsorption liess sich gut verfolgen, wie das rote Helianthren, je länger es mit dem  $Al_2O_3$  in Berührung war, umso mehr in die im Chromatogramm farblos erscheinende und im UV-Licht blau fluoreszierende Substanz überging. Dass dies an dem Probechromatogramm nicht beobachtet wurde, lag lediglich an der Kürze der Zeit, während der das Helianthren infolge der geringen Länge der Säule mit dem  $Al_2O_3$  in Berührung war.

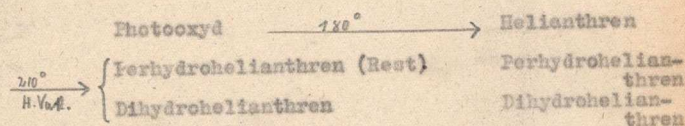
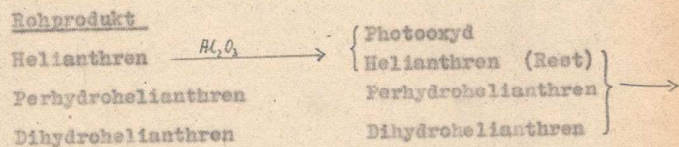
Es ergibt sich also, dass das Helianthren-Hydrohelianthren-Gemisch durch  $Al_2O_3$  auch ohne Belichtung in ein Gemisch des Photooxydes mit dem hydrierten Helianthren übergeht, d.h. Helianthren wird nicht nur im Licht, sondern auch durch die katalytische Wirkung des  $Al_2O_3$  zum "Photo"-oxyd oxydiert. Der Sauerstoff stammt in beiden Fällen aus der Lösung. Es scheint demnach so zu sein, dass Licht und die aktiven Zentren des  $Al_2O_3$  in gleicher Weise auf das Helianthren wirken, indem sie den Kohlenwasserstoff in einen für Sauerstoff aufnahmefähigen angeregten Zustand überführen:



Folgendes mag als Versuch zur Deutung der bei der Adsorption und bei der Hochvacuumsublimation beobachteten Erscheinungen gelten. Es sei angenommen, dass im Rohprodukt ausser Helianthren noch ein höher hydriertes Produkt vorliegt, das Perhydrohelianthren genannt sei. Das in diesem Gemisch vorliegende Helianthren geht bei der Adsorption an Aluminiumoxyd vollständig oder bei nicht zu langer Dauer der Einwirkung des  $Al_2O_3$  teilweise in das Photooxyd über. Unterwirft man das nunmehr aus Perhydrohelianthren, Dihydrohelianthren, Helianthren und dem Photooxyd bestehende Gemisch der Hochvacuumsublimation, so wird das Helianthren durch das Perhydrohelianthren zum Dihydrohelianthren hydriert, wobei eine äquivalente Menge Perhydrohelianthren verschwindet. Das Photooxyd dissoziiert bei dieser Operation, wird aber bei der Kondensation im kälteren Teil des Rohres zurückgebildet, soweit der freigewordene Sauerstoff nicht mit dem hydrierten Produkt Peroxyde bildet. Das jetzt vorliegende gelbe Sublimat besteht also aus dem Rest des Perhydrohelianthrens, aus Dihydrohelianthren und einem sauerstoffhaltigen Produkt. Letzteres liegt mindestens teilweise als Photooxyd vor, was die Helianthrenbildung beim Erhitzen auf  $180^\circ$  beweist.

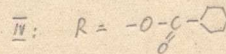
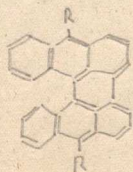


Schematisch lassen sich diese Vorgänge so darstellen:



Studium der Photooxydation an *ms*-Diacyloxy-helianthrenen.

Die überaus grosse Lichtempfindlichkeit liess eine ins Einzelne gehende Untersuchung der Photooxydation am Beispiel des Helianthrens als sehr schwierig erscheinen. Dazu kam noch, dass nach den Vorhergehenden die üblichen Reinigungsmethoden (Umkristallisieren, Sublimation, Adsorption) beim Helianthren versagen. Deshalb griff ich für das Studium der Photooxydation auf die aus den Dissertationen von R. Mühlmann und R. Cnyrim (Göttingen 1947 bzw. 1948) bekannten *ms*-Diacyloxy-helianthrenen (III und IV) zurück:



Im Verlauf ihrer Darstellung gelang mir bei der chromatographischen Reinigung des Rohproduktes eine kleine Verbesserung: Durch Anwendung von Gips als Adsorbens liess sich die an  $Al_2O_3$  leicht eintretende Verseifung vermeiden.

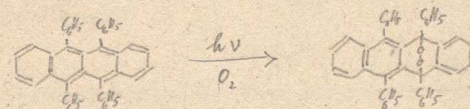
An Dibenzoyloxy-helianthren wurden einige Versuche zum Verhalten beim Erhitzen gemacht. Ein Schmelzpunkt ist nicht festzustellen, bei  $200^\circ$  beginnt bereits Zersetzung. Durch Hochvacuumsublimation bei  $260^\circ$  erhält man Benzoesäure und Naphthodianthron, also dieselben Produkte, wie sie von R. Cnyrim (l.c.) auch erhalten wurden. Das dort als Zwischenprodukt bei der Naphthodianthronbildung aus dem Photooxyd isolierte Helianthron konnte ich bei meinem Versuch nicht feststellen; dies erlaubt aber keine Rückschlüsse, da die Hochvacuumsublimation ein verhältnismässig rohes Verfahren ist, und sich im Rückstand reichlich verkohlte Rest befanden.

Weiter interessierte ein Vergleich der Photooxydationsgeschwindigkeiten des Dibenzoyloxyhelianthrens (IV) in verschiedenen Lösungsmitteln (s. Versuchsteil). Die Ausbleichgeschwindigkeiten der ungefähr 0,001 molaren Lösungen lagen in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln in der Grössenordnung von einigen Minuten.

Interessant ist, dass die Lichtempfindlichkeit in fluoreszenzlöschenden Lösungsmitteln, wie Anilin und Nitrobenzol, am geringsten ist. Ganz ähnliche Zusammenhänge sind in der Arbeit von Mühlmann (l.c.) beschrieben; auch dort wird festgestellt, dass in fluoreszenzlöschenden Lösungsmitteln die Photodehydrierung des Helianthrons zum Naphthodianthron sehr langsam erfolgt. Die Ursache muss dort wie hier in einer Desaktivierung der angeregten Moleküle durch das Lösungsmittel liegen, wie es Weber und Finckh<sup>8)</sup> durch kinetische Messungen belegt haben.

Durch Mühlmann (l.c.) ist festgestellt worden, dass die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion bei der Photooxydation des Dibenzoyloxy-helianthrons bis zur Aufnahme von einem Mol O<sub>2</sub> monomolekular verläuft, ebenso wie dies für die Photodehydrierung des Helianthrons gilt. Diese monomolekulare Reaktion besteht in der Anregung der Moleküle durch die Lichtquanten. Das Ausmass der Beteiligung der Lichtes an der Reaktion ist damit jedoch noch nicht erfasst. Zu ihrer Kenntnis ist die Messung der Quantenausbeute notwendig. Hierzu regte mich besonders der Umstand an, dass die Helianthronderivate anscheinend viel lichtempfindlicher sind als das von Koblitz und Schumacher<sup>9)</sup> eingehend untersuchte Rubren (V), für dessen Photooxydation

die Quantenausbeute 1 gefunden wurde.



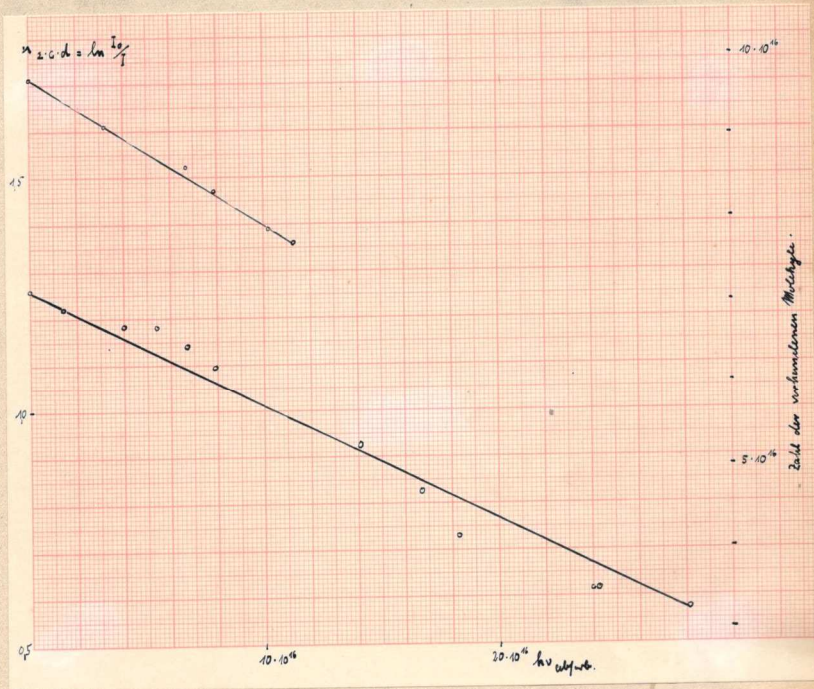
Die diesbezüglichen Messungen wurden von Herrn Dipl. Phys. H. Hummel in Göttinger I. Physikalischen Institut ausgeführt, wofür ihm auch an dieser Stelle ganz besonders gedankt sei. Als Versuchssubstanz diente das *ms*-Diacetoxy-helianthron (III) in einer  $3,84 \cdot 10^{-4}$  molaren Lösung in Benzol. Der absolute Gehalt der durchstrahlten Lösung war bekannt, Seine Abnahme bei der Belichtung wurde durch Messung der Absorptionskonstanten  $\Sigma \cdot c \cdot d = \ln(I_0/I)$  verfolgt. Hierbei bedeutet:

- $I_0$  = einfallende Strahlungsleistung in hv/min
- $I$  = Strahlungsleistung nach Durchlaufen der Lösung von der Konzentration  $c$  und der Schichtdicke  $d$
- $\Sigma$  = Absorptionskonstante in  $\text{cm}^{-1}$ .

Zur Messung wurde ein Doppelmonochromator und eine Photoselle benutzt. Die Absorptionskurven wurden z.T. aus mehreren unvollständigen Messungen kombiniert, da trotz Verwendung möglichst geringer Einstrahlungsintensitäten ein langsames Ausbleichen der Lösung während der Messungen nicht zu vermeiden war. Für jede Kurve wurde die Einstrahlungsintensität jeweils konstant gehalten.

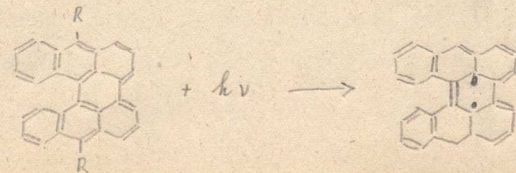


Konzentration des m-Diacetoxy-helianthrens mit zunehmender Menge absorbiertes Lichtquanten. Aus der



Neigung der Geraden erhält man das Verhältnis der Anzahl der verschwundenen Moleküle zur Anzahl der absorbierten Lichtquanten, d.h. die Quantenausbeute. Ihr Wert ist für die Gerade I  $q = 0,18$  und für II  $q = 0,14$   $\frac{\text{Moleküle}}{h\nu}$ . Dieses Ergebnis würde, so hingenommen, besagen, dass zur Aktivierung eines Moleküls

5 bis 7 Lichtquanten erforderlich sind. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass für den Wert der Quantenausbeute nur mit einer Messgenauigkeit von 20 % zu rechnen ist (Inkonstanz der Lichtquelle, Temperaturänderung und ihre Auswirkung auf die photochemische Reaktion usw.). Ausserdem ist, wie bei allen Reaktionen, mit der Möglichkeit zu rechnen, dass ein aktiviertes Molekül, bevor es Gelegenheit hat, mit dem Sauerstoff ein Peroxyd zu bilden, in den inaktiven Ausgangszustand zurückgeht; hierbei wird die Aktivierungsenergie in Form von Licht derselben Wellenlänge nach allen Richtungen hin wieder ausgestrahlt. Ein Teil der eingestrahlt Lichtenergie wird also im Endeffekt lediglich aus der Bahn gelenkt und so der Messung durch die Photoszelle entzogen. Jedenfalls verändern alle Fehlerquellen das Ergebnis in der Richtung, dass das absorbierte Licht nicht vollständig zur Lichtreaktion ausgenutzt wird. Als sicheres Ergebnis kann man feststellen, dass die Quantenausbeute  $q \leq 1$  ist, dass also keine Kettenreaktion ( $q \gg 1$ ) vorliegt, sondern derselbe Reaktionstyp wie bei der Photooxydation des Dufraisse'schen Rubrens. Vielleicht gibt folgendes Schema das Wesentliche der Aktivierungsreaktion wieder:

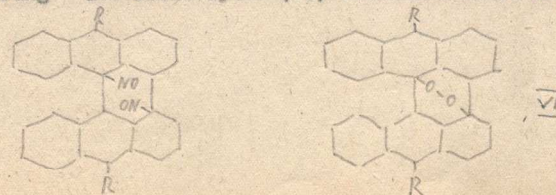


Die lineare Abnahme des *ms*-Diacetoxy-helianthrens zeigt den monomolekularen Verlauf der Geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion an, als welche zweifellos die Aktivierungsreaktion anzusprechen ist. Dass hier die monomolekulare Reaktion durch eine Gerade, und nicht wie andere monomolekulare Reaktionen (radioaktiver Zerfall) durch eine zur Zeitachse konkav durchgebogene Kurve dargestellt wird, liegt in ihrer Eigenart als Lichtreaktion begründet: Solange absorbierende Moleküle vorhanden sind, in verhältnismässig grosser Konzentration, wird die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von deren Konzentration, sondern von derjenigen der Lichtquanten bestimmt, und diese ist während einer Messreihe durch die in engen Grenzen konstant gehaltene Einstrahlungsintensität gegeben.

Zum Aufbau des Absorptionsspektrums im Kurzwelligen sei noch folgendes bemerkt: In der oben zitierten Arbeit von Mühlmann wurde festgestellt, dass der Sauerstoff von belichtetem *ms*-Dibenzoyloxy-helianthren und vom *ms*-Dimethoxy-helianthren bis zur Aufnahme eines Mols  $O_2$  in monomolekularer Reaktion absorbiert wird; das dann vorliegende Peroxyd nimmt dann weiteren Sauerstoff in einer Reaktion höherer Ordnung auf. Unter Zuhilfenahme dieser Ergebnisse lässt sich die Verschiebung des Maximums von 440 nach 425  $m\mu$  zwanglos so deuten: Das zuerst entstehende Maximum (440  $m\mu$ ) ist dem Peroxyd zuzuschreiben,

während das endgültig bei 425  $m\mu$  liegende Maximum dem höheren Oxydationsprodukt entspricht, dessen Natur nicht näher aufgeklärt ist.

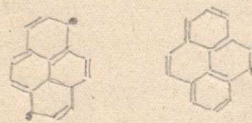
Zur näheren Charakterisierung des durch Lichteinwirkung entstandenen angeregten Zustandes wurde versucht, an das angeregte Molekül anstatt Sauerstoff, der wegen seines Paramagnetismus als echtes Biradikal aufzufassen ist, das Radikal Stickoxyd anzulagern. Das Stickoxyd als Reagens auf Radikale ist zuerst von Schlenk<sup>10)</sup> verwendet worden, später von Ziegler und Mitarb.<sup>11)</sup> zur reaktionskinetischen Messungen bei Radikalreaktionen. Es war überraschend, dass beim Schütteln einer benzolischen Lösung von *ms*-Dibenzoyloxy-helianthren (IV) mit Stickoxyd in der Warburg-Apparatur unter Belichtung praktisch keine  $HO$ -Aufnahme festgestellt werden konnte. Anstelle des bei der Photooxydation addierten Sauerstoffes lässt sich also kein Stickoxyd verwenden. Dies ist deshalb besonders auffallend, weil in den meisten Fällen  $HO$  von Radikalen besser aufgenommen wird als  $O_2$ . Die Ursache für das negative Ergebnis an unserem Fall könnte vielleicht in der grossen Raumbanspruchung der zwei  $H=O$ -Gruppen im Vergleich zu derjenigen einer  $O_2$ -Gruppe liegen. Dies müsste sich bei der Dufraisageschen Formulierung<sup>12)</sup> des Photooxydes (VI) besonders stark auswirken:



Allerdings kann nach H. Wieland<sup>13)</sup> die NO-Addition nicht als sicherer Beweis eines "Radikalzustandes" gelten, da auch einige Chinone NO addieren. Dies ist in Parallele zu setzen mit anderen Verbindungen, die C=C - Doppelbindungen enthalten, und nicht paramagnetisch sind, für die aber die Möglichkeit entkoppelter -Elektronen mit antiparallelen Spins einzuräumen ist. (Vergl. z.B. die Bemerkungen von E. Müller<sup>14)</sup> zum Tschitschibabin'schen KW.) Bei Berücksichtigung solcher Gesichtspunkte verliert auch der Disput zwischen Dufraisse und Schuberg<sup>15)</sup> über die Priorität in der Aufstellung einer Biradikalformel des angeregten Rubrens sehr an Bedeutung.

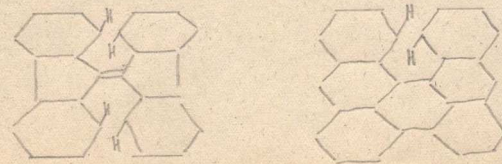
Eine Methode zum Nachweis von entkoppelten Elektronen, bei der ein Versagen aus sterischen Gründen nicht zu befürchten ist, beruht auf der Beschleunigung der Umwandlung von Parawasserstoff in Gleichgewichtswasserstoff durch ein inhomogenes Magnetfeld, wie es in der Umgebung eines entkoppelten Elektrons vorhanden ist (Schwab<sup>16)</sup>). Dabei ist es gleichgültig, ob dieses entkoppelte Elektron in einem echten Radikal oder Biradikal, worin sich deren zwei mit parallelen Spins befinden, oder ob es in einem Stoff vorhanden ist, in welchem durch Entkoppelung und Mesomerie eine Grenzform mit zwei nicht zu nahe liegenden entkoppelten Elektronen mit Antiparallelen

Spins möglich ist. Einem solchen Zustand begegnet man oft in hochkondensierten aromatischen Ringsystemen, wobei nur auf eine Arbeit von E. Clar<sup>17)</sup> hingewiesen sei, in der er z.B. beim Pyren von einem p- und einem o-Zustand spricht:



Das verhältnismässig kleine p-H<sub>2</sub>-Molekül tastet das betreffende Molekül nach freien Valenzen ab. Dabei ist zum Umklappen des Kernspins keine so grosse Annäherung notwendig, wie sie für das Zustandekommen einer Bindung der freien Valenz etwa mit Sauerstoff Voraussetzung wäre. Diese Methode würde voraussichtlich auch bei den angeregten Helianthrenen mit Erfolg anzuwenden sein.

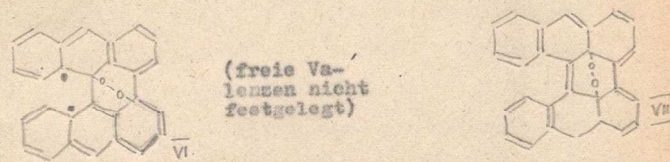
Das Suchen nach einer echten Biradikalform scheint mir auch aus folgenden theoretischen Gründen nicht sehr sinnvoll zu sein. G. Wittig<sup>18)</sup> zeigt in einer Arbeit "Über die Sonderstellung des die Autoxydation (des Benzaldehyds) inhibierenden Di-biphenylen-Äthylens"<sup>18)</sup>, dass die leichte Oxydierbarkeit der Äthylenbindung dieses Kohlenwasserstoffes auf sterische Gründe zurückzuführen ist.



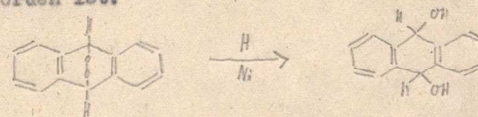
Die vier in der Zeichnung hervorgehobenen H-Atome behindern sich gegenseitig sterisch so sehr, dass die beiden durch die C-C-Bindung miteinander verbundenen Molekülhälften nicht in einer Ebene liegen können. Die Folge davon ist, dass das ganze Molekül nicht mehr ein einziges Resonanzsystem darstellt, sondern dass es aus zwei Fluoren-Systemen besteht, die durch eine sehr energiereiche Äthylenbindung miteinander verbunden sind. Diese Bindung wird daher leicht oxydiert.

Ganz ähnlich liegt nun der Fall beim Helianthren. Hier wird keine Äthylenbindung, sondern der meso-Ring dadurch stark beansprucht, dass infolge der Raumbeanspruchung der beiden einander gegenüberliegenden H-Atome die beiden Anthracen-Molekülhälften gegeneinander verdreht werden. Somit wird auch an dieser Stelle des Moleküls der Angriff des Sauerstoffes zu erwarten sein, nachdem der gespannte Zustand des Moleküls durch Lichteinwirkung in einen für O<sub>2</sub> aufnahmefähigen Zustand verwandelt ist. Auch die leichte Dehydrierbarkeit des Helianthrons zum Naphthodianthron kann man als Übergang des verdrehten Helianthronmoleküls in das völlig ebene Naphthodianthron interpretieren. Man könne so für das Photooxyd zu der Dufraissé'schen<sup>12)</sup> oder einer ähnlichen, die -O-O- Brücke auf jeden Fall im meso-Ring

enthaltenden Formulierung (VI bzw. VII):



Bei der Aufstellung der Dufraissé'schen Formel war vermutlich die Analogie zu den Photooxyden des Anthracens ausschlaggebend, deren Konstitution durch ihre katalytische Hydrierung von Dufraissé<sup>19)</sup> bewiesen worden ist:

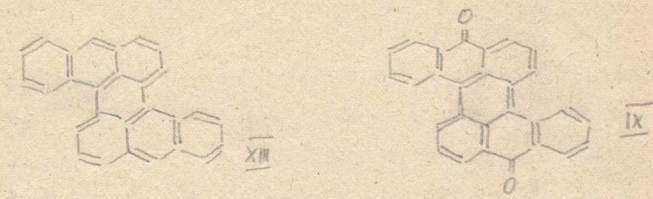


Für die Bildung eines dissozierbaren Photooxydes ist nach Dufraissé<sup>20)</sup> Voraussetzung, dass im Molekül zwei C-Atome mit "abgeschwächter vierter Valenz" vorhanden sind, d.h. solche, die, wie oben erwähnt, entkoppelte Elektronen mit antiparallelen Spins haben; Diese sollen als Brückenköpfe für die Peroxydbrücken dienen; ihre günstigste Lage ist daher die 1,4-Stellung, wie z.B. die meso-Stellung im Anthracen, damit das Peroxyd einen 6-Ring bilden kann. Die zwei freien Valenzen in der Dufraissé'schen Helianthren-Photooxyd-Formel sind mit seiner verhältnismässig geringen Reaktionsfreudigkeit nur schwer in Einklang zu bringen. Sie liessen

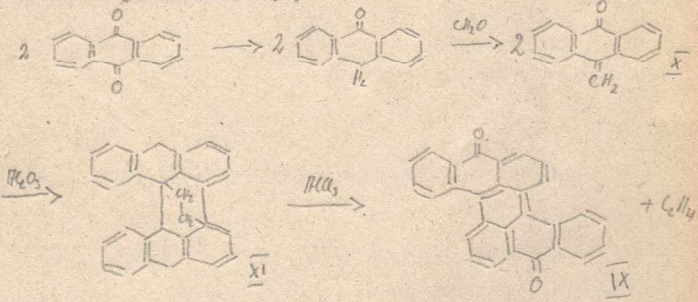
im Gegenteil bei der Photoreaktion evtl. Kettenreaktionen oder sonstige Komplikationen erwarten. Dass Letzteres nicht der Fall sein kann, geht aus meinen Befunden über den Verlauf der Photooxydation hervor. Die Formel (VII) stellt dagegen ein abgesättigtes Molekül dar und kann den Tatsachen vielleicht eher gerecht werden. Sie wird auch durch die gelbe Farbe des Photooxydes nicht ausgeschlossen, da in ihr ein Däphenyldodekahexaen-System enthalten ist, dessen Phenylkerne durch eine Äthylenbrücke in o-Stellung miteinander verbunden sind. Im Modell wird in beiden Formeln VI und VII der meso-Ring durch die Peroxybrücke in gleicher Masse, aber nicht allzu stark gespannt.

Darstellung und Eigenschaften des 1.2.7.8-Dibenzperylens (VIII).

Um zu prüfen, ob die oben entwickelten sterischen Ursachen wirklich für die leichte Photooxydation der Helianthrene ausschlaggebend sind, zog ich das 1.2.7.8-Dibenzperylens (VIII) heran. Dieser Kohlenwasserstoff wurde von E. Clar<sup>2)</sup> ebenfalls spurenweise erhalten. Über seine Eigenschaften ist ausser sein rotviolettene Farbe nichts bekannt. Bei dieser Verbindung können derartige sterische Gründe nicht infrage kommen, wie unmittelbar aus der Formel hervorgeht:



Analog wie Helianthren aus Helianthron, so sollte dieser Kohlenwasserstoff aus dem 1.2.7.8-Dibenzperylen-5.9-quinon (IX) erhalten werden. Zunächst galt es, das Chinon (IX) darzustellen, wofür in der Literatur<sup>2)</sup> mehrere Verfahren angegeben sind; das patentierte Verfahren über Methylenanthron (X):

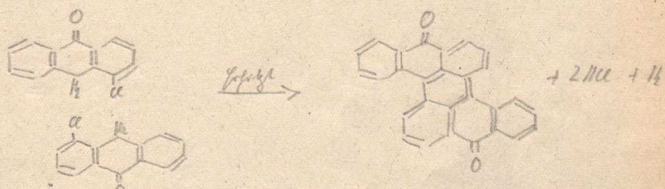


für welches mir nur ein Zentralblatt-Referat<sup>21)</sup> zur Verfügung stand, wollte nicht gelingen. Anstelle der in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hellgelb löslichen Substanz, der die Formel (XI) zugeschrieben wird, wurden stets andere Produkte erhalten; Diese lösten sich bereits in organischen Lösungsmitteln tiefgelb oder orangerot, sind also offenbar solche Stoffe, wie sie nach dem Zentralblatt-Referat bei zu milden



Bedingungen erhalten werden. Auch das gewünschte Endprodukt, das sich bei der  $AlCl_3$ -Schmelze des Methylenanthrons (X) evtl. in einem Zuge hätte bilden können, wurde nicht aufgefunden.

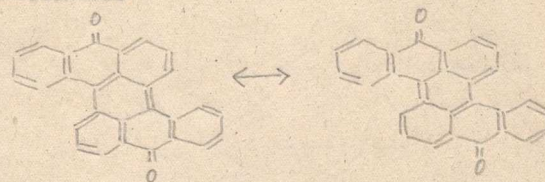
Deshalb griff ich zu dem von Perkin<sup>22)</sup> (als Privatmitteilung Heilbrons) erwähnten Verfahren, das mir besonders einfach zu sein schien. Es beruht auf einer Kondensation von zwei Molekülen 4-Chloranthron-(9) durch Erhitzen:



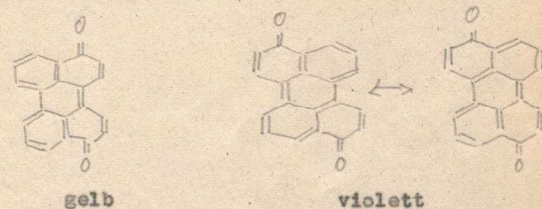
Dieses Verfahren erlaubte, das Chinon (IX) in guter Ausbeute darzustellen. Seine chemischen Eigenschaften sind von R. Scholl<sup>23)</sup> beschrieben. Scholls Synthese stellt die Konstitution dieses Chinons sicher. Die Eigenschaften meines Produktes sind in jeder Hinsicht dieselben, jedoch vielmehr eine besonders geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie sie Scholl erwähnt, nicht auf.

Merkwürdig ist die im Vergleich zum Helianthron sehr tiefe Farbe dieses rotvioletten Chinons. Dies kann durch

die Mesomerie

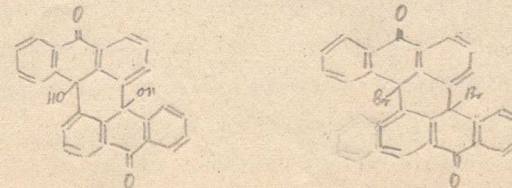


gedeutet werden, die so tiefgreifend beim Helianthron nicht möglich ist. Analog lässt sich die violette Farbe des Perylen-3.9-chinons im Vergleich zum gelben Perylen-3.10-chinon deuten:

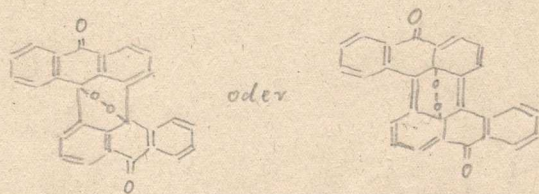


Wegen dieser Analogie ist es auch berechtigt, das Helianthron und das 1.2,7.8-Dibenzperylen beide als Abkömmlinge des Perylens zu betrachten.

Während das Helianthron durch Photodehydrierung in Naphthodianthron übergeht, entsteht aus dem 1.2,7.8-Dibenzperylen-3.9-chinon durch Photooxydation oder durch Oxydation mit Permanganat oder Chromsäure nach Scholl<sup>24)</sup> das Dioxy-chinon bzw. mit Brom das Dibromchinon:



Die Scholl'sche Formel für das Oxydationsprodukt wäre denkbar, wenn man die chemische Oxydation mit  $KMnO_4$  bzw.  $CrO_3$  im Endeffekt als HO-OH-Anlagerung auffasst. Das Photooxyd ist aber leicht dissoziierbar, und dies auf verhältnismässig locker gebundenen Sauerstoff hin, vermutlich peroxyartig wie bei den Helianthrenen, etwas so:



Der dem Chinon entsprechende aromatische Kohlenwasserstoff (VIII) wurde durch Reduktion mit Zink in Diäthylentriamin erhalten, nachdem Versuche mit der Zinkstaub-Destillation und Zinkstaub-Schmelze nur Spuren des Kohlenwasserstoffes ergeben hatten. Der dunkelrote Farbstoff hat in Benzol gelöst scharfe Absorptionsbanden bei 560 und 520  $\mu$ , also gar nicht so verschieden von denjenigen seines 3.9-Chinons bei 575 und 530  $\mu$

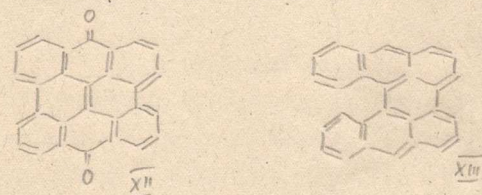
Wenn nun die in Erwägung gezogene Erklärung der ausserordentlich grossen Lichtempfindlichkeit des Helianthrens als Folge der sterischen Beanspruchung des meso-Ringes richtig ist, dann ist beim 1.2,7.8-Dibenzperylen eine erheblich geringere Lichtempfindlichkeit zu erwarten. Dies ist nun nicht der Fall. Die Lösung dieses Kohlenwasserstoffes bleicht augenscheinlich fast

ebenso schnell aus wie die Helianthrenlösungen. Auch hier entsteht ein gelbes Photooxyd.

Die oben entwickelten sterischen Ansichten sind also für die grosse Lichtempfindlichkeit des Helianthrens nicht ausschlaggebend.

Die Reduktion von Naphthodianthron.

Als weiteres Beispiel für Reduktionen mit Zinkstaub in hochsiedenden Aminen wurde Naphthodianthron (XII) reduziert. Der entsprechende Grundkohlenwasserstoff Naphthodianthren (XIII) ist zum ersten Mal von R. Scholl



und K. Meyer<sup>25) 2)</sup> dargestellt worden. Auch in diesem Fall entstehen leicht überhydrierte Produkte, die aber in dem angewandten Lösungsmittel durch Luftsauerstoff dehydriert werden. Interessant ist, dass Naphthodianthren an  $Al_2O_3$  im Dunkeln noch schneller verändert wird als dies beim Helianthren der Fall war. Andererseits ist seine Lichtempfindlichkeit, die von Scholl gar nicht

erwähnt wird, viel weniger ausgeprägt als beim Helianthren. Am  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist deutlich die Aufhellung der grünen Farbe des absorbierten Farbstoffes zu verfolgen, bis zuletzt die ganze Säule gelb gefärbt ist. Dass zu diesem Effekt Sauerstoff erforderlich ist, zeigt sich sehr schön, wenn über der Säule keine Flüssigkeit mehr steht. Dann setzt die Aufhellung von oben und unten her ein und schreitet zur Mitte fort. Da mit dieser Veränderung auch dann zu rechnen ist, wenn sie nicht so deutlich in Erscheinung tritt, ist die Adsorption an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Reinigungsmethode ungeeignet.

Eine nähere Untersuchung des an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entstehenden Produktes wurde nicht durchgeführt. Lediglich die Reversibilität der Photooxydation wurde auch hier festgestellt.

#### Zusammenfassung.

1) Es wird ein Verfahren ausgearbeitet, welches erlaubt hochkondensierte aromatische Chinone zu ihrem Grundkohlenwasserstoff zu reduzieren. Dieses Verfahren wird besonders an der Reduktion des Helianthrons studiert, wobei es gelingt, Helianthren in etwas grösserer Menge, allerdings nicht in reinem Zustande, darzustellen und es näher kennen zu lernen.

2) Es wird versucht, durch Quantenausbeute-Messungen sowie durch Anlagerungsversuche von NO-Radikalen einen tieferen Einblick in die Photooxydationsreaktion der

Helianthrene zu gewinnen.

3) Zur Erklärung ihrer überaus grossen Lichtempfindlichkeit wird eine im wesentlichen auf sterischen Erwägungen beruhende Theorie aufgestellt; diese Theorie wird an einem anderen Kohlenwasserstoff, bei dem solche sterischen Gründe nicht möglich sind, geprüft und als unzutreffend befunden.

### Beschreibung der Versuche.

Helianthren durch Zinkstaubdestillation von Helianthron.

200 mg Helianthron wurden in 5 Anteilen von je 2,5 g Zinkstaub im 9,01 mm-Hochvakuum vorsichtig mit leuchtender Flamme sublimiert. Das Sublimat bestand im wesentlichen aus drei verschieden gefärbten Anteilen von roter, blauer und gelber Färbung. Der rote Teil erweist sich in allen Eigenschaften (Lage der Banden, Lichtempfindlichkeit) als Helianthren; das blaue Sublimat hatte in benzolischer Lösung Banden bei  $\mu\mu$  664 und 603  $\mu\mu$ , bestand also aus Naphthodianthren. Der gelbe Anteil war unverändertes Helianthron. Die Ausbeute an Helianthren war sehr gering.

Helianthren durch Zinkstaubschmelze von Helianthron.

200 mg Helianthron, 200 mg Zinkstaub und 1 g Zinkchlorid wurden unter Rühren mit einem Thermometer in einem Tiegel 3 Minuten lang auf  $210^{\circ}$  erhitzt; zuletzt wurde die Temperatur kurz auf  $260^{\circ}$  gesteigert. Nach dem Erkalten wurde die zerkleinerte Schmelze mit Xylol ausgezogen und die Lösung an  $Al_2O_3$  II adsorbiert. Hierbei ist Lichtzutritt sorgfältig zu vermeiden. Beim Nachwaschen mit Benzol erhielt man zunächst ein farbloses, blau fluoreszierendes Filtrat, und dann eine geringe Menge einer roten Helianthrenlösung. In der Säule befand sich eine breite hellgelbe und darüber eine orange-

gelbe Zone. Die erstere wurde mit 10 % Essigester enthaltenden Benzol eluiert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Der gelbe Rückstand wurde in Anisol aufgenommen und durch Kochen mit Chloranil zu rotem Helianthren dehydriert. Dieses wurde nach Aufarbeitung durch Adsorption an  $Al_2O_3$  II in sehr geringer Menge in Form dunkelroter Nadelchen erhalten. - Die im ersten Chromatogramm noch verbliebene orangegelbe Zone erwies sich als Helianthron. Seine Menge machte ungefähr die Hälfte des angesetzten Helianthrons aus.

Reduktion von Helianthren mit Zinkstaub in Morpholin.

100 mg Helianthron wurden mit der dreifachen Menge Zinkstaub in 15 ccm Morpholin unter Rückfluss gekocht. Bald nahm die Mischung die grüne Farbe des Dioxyhelianthrens an und beim weiteren Kochen in buntem Wechsel braune, rötliche und gelbe Farbtöne, deren Aufeinanderfolge nicht zu reproduzieren ist. Zeitweise war an der von den oberen Kolbenwänden abfließenden Lösung eine schöne, violettstichig-rote Färbung zu beobachten, offenbar vom Helianthren herrührend. Diese Lösung hatte eine starke und eine schwache Absorptionsbande, deren Lagen mit denjenigen des Helianthrens übereinstimmten. Die Farbe blich im Licht schnell aus. Beim weiteren Kochen war die Lösung nach 6 Stunden schliesslich gelb gefärbt, veränderte ihre Farbe nicht mehr, erfuhr je - doch beim Kochen mit Chloranil Farbvertiefung nach braun

was auf einen geringen Gehalt an höher hydrierten Produkten hindeutete. Beim Eingliessen in Wasser fiel ein bräunlich-gelber, schwer filtrierbarer Niederschlag aus, der sich durch Grünfärbung beim Kochen mit Natriumhyposulfit als stark helianthronhaltig erwies.

#### Reduktion von Helianthron mit Aluminiumamalgam in Morpholin.

1 g Aluminiumfolie wurde in Streifen geschnitten und durch Eintauchen in eine 5 %-ige  $\text{HgCl}_2$ -Lösung amalgamiert. Dieses frisch amalgamierte Aluminium wurde mit 100 mg Helianthron in 15 ccm Morpholin gekocht. Es traten ähnliche Farberscheinungen wie beim vorigen Versuch auf. Nach 2 Stunden wurde die braunrote Lösung in Wasser gegossen und die orangegelbe Fällung durch Zentrifugieren abgetrennt. Nach Auswaschen und Trocknen wurde der  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -haltige Niederschlag mit heissem Benzol im roten Licht ausgezogen und die Lösung durch eine Säule von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert. Als Filtrat wurde zuerst eine geringe Menge einer violettstichig-roten Lösung erhalten, die äusserst lichtempfindlich war. Ihre Banden bei 565 und 523  $\mu$  zeigten die Anwesenheit von Helianthron an. Es gelang nicht, Kristalle aus dieser Lösung zu isolieren. Die ausgebleichene Lösung wurde beim Kochen wieder rot und blich beim Erkalten im Licht erneut aus. Dieser Vorgang liess sich mit immer schwächer werdendem Effekt mehrere Male wiederholen. Die nunmehr endgültig gelb gewordene Lösung gewann jedoch beim Kochen mit

Chloranil die rote Helianthronfärbung wieder; hierdurch wurde das Vorhandensein eines höher hydrierten Produktes bewiesen. Die auf diese Weise erhaltene rote Lösung, deren Helianthrongehalt also ausschliesslich auf die Dehydrierung des höherhydrierten Produktes zurückzuführen war, wurde an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  II adsorbiert. Aus der durchlaufenden roten Lösung wurden nach Eindampfen i. Vak. einige dunkelrote Kristallnadeln mit violetter Metallglanz erhalten. Diese Kristalle waren nach 4-tägigem Belichten dunkelgelb geworden. - Soweit es sich um Operationen mit Lösungen handelte, wurde bei rotem Licht gearbeitet. Durch Eluieren der in der Säule befindlichen gelben Zone mit Aceton wurde eine grün fluoreszierende, gelbe Helianthronlösung erhalten.

#### Reduktion von Helianthron mit Aluminiumamalgam in Diäthylentriamin (Kp. 196 bis 206°).

500 mg Helianthron wurden mit Aluminiumamalgam (aus 2,5 g Aluminiumfolie) in 20 g Diäthylentriamin im Wasserstoffstrom gekocht. Die Reduktion setzte sofort unter Gasentwicklung ein, und nach einigen Minuten war die Lösung rotbraun gefärbt. In den folgenden Stunden war keine weitere Farbänderung zu beobachten, auch nicht bei Zufügung von frischem Aluminiumamalgam. Die Reaktion wurde nach 9 Stunden abgebrochen. Im Kühler hatte sich eine farblose, im UV-Licht violett fluoreszierende Substanz in Kristallblättchen abgeschieden.

Diese wurde zur späteren Behandlung zurückgelegt.

Die Lösung wurde nach dem Erkalten in Wasser abgossen und der in wesentlichen aus  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bestehende Rückstand mit Methanol ausgewaschen, um evtl. adsorbierte Produkte zu gewinnen. Von jetzt ab wurde in rotem Licht gearbeitet. Der in Wasser ausgefallene Niederschlag wurde getrocknet und seine benzolische an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adsorbiert. Das rote Filtrat wurde zunächst i. Vak. eingedampft, sein roter Rückstand in Xylol aufgenommen und mit Chloranil gekocht, um evtl. gebildete höher hydrierte Produkte zu dehydrieren. Nach chromatographischer Reinigung an Aluminiumoxyd erhielt man eine rote Lösung, aus der durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum 230 mg eines Gemisches einer roten und weissen Substanz erhalten wurden. Die Farbe dieses Gemisches hellte sich im Licht zusehend auf, wurde aber beim Erhitzen auf  $120^\circ$  schnell wieder vertieft. Hierbei sublimierte gleichzeitig eine farblose Substanz ab; ein Teil der beigemengten farblosen Substanz blieb jedoch zurück.

185 mg des Gemisches wurden im Hochvakuum sublimiert. Man erhielt als Sublimat zunächst bei  $190^\circ$  farblose Kristallblättchen, und bei  $230^\circ$  und 0,01 mm sublimierte das Helianthron ab. Es setzte sich als nichtkristalline rote Masse ab. Ausbeute: 3,5 mg. Im Sublimationsrohr blieben verkohlte Reste zurück.

Die weisse Substanz, die sich im Kühler bei der Reduktion abgesetzt hatte, wurde zusammen mit dem er-

sten farblosen Sublimat untersucht. Sie zeigte folgende Eigenschaften: Ihr Schmelzpunkt lag bei  $292-296^\circ$ . Durch Sublimation im  $\text{H}_2$ -Strom über Kupfer wurden nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation zwei Sublimata erhalten. Das eine schmolz bei  $120-135^\circ$  und konnte wegen seiner geringen Menge nicht näher identifiziert werden. Das andere erwies sich durch Mischschmelzpunkt als Anthracen.

Reduktion von Helianthron in Diäthylentriamin mit einer geheizten Zinkstaubsäule.

Ein Glasrohr von 1 cm Durchmesser und einer Länge von 35 cm wurde zu einer Spitze ausgezogen und in einer Länge von 30 cm mit Zinkstaub gefüllt. Die Säule wurde in eine vertikal befestigte dickwandige Schamotteöhre eingeführt, die elektrisch zu heizen war. (Fig. 1, S. 8). Eine 300 mg enthaltende Helianthronlösung wurde durch die auf  $180-190^\circ$  geheizte Säule gegeben, wobei die Durchlaufgeschwindigkeit durch Ansaugen von unten oder durch Druck von oben gesteigert werden konnte. Die als Auffanggefäß dienende Saugflasche wurde unter Lichtabschluss gehalten. Die Farbe der durchlaufenden Lösung war rotviolett. Es wurde mit Diäthylentriamin nachgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit hellgelb gefärbt war. Die Aufarbeitung erfolgte in derselben Weise wie in den vorigen Versuchen. Es wurden 120 mg eines roten Gemisches von Reaktionsprodukten erhalten.

Die Färbung, Stärke der Absorptionen und Lichtempfindlichkeit deuteten auf hohen Helianthengehalt hin.

Die Hochvakuumsublimation ergab bei 210° in der Hauptsache ein orangegelbes Sublimat, das durch Umkristallisieren aus Benzol-Methanol-Gemisch in schönen gelben Nadelchen erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 75 mg. Dieser Stoff hatte folgende Eigenschaften: Beim Erhitzen färbte sich die Substanz bei 180-200° rot und gab zwischen 226 und 230° eine rote Schmelze. Diese rote Substanz erwies sich durch ihre optische Eigenschaften als Helianthren. Beim Erhitzen des gelben Produktes mit Chloranil in Anisol entstand ebenfalls Helianthren, ebenso wie durch Dehydrierung mit Phenanthrenchinon. Die auf diese Weise erhaltenen Helianthrenlösungen blihen infolge der Inhibitor-Wirkung des Tetrachlorhydrochinons bzw. des 8.10-Phenanthrenhydrochinons erst nach mehreren Minuten aus.

Aus 29 mg der gelben Substanz wurden durch trockenes Erhitzen auf 180° und chromatographische Reinigung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II 22 mg roter stark helianthrenhaltiger Substanz gewonnen. Diese gab bei der Hochvakuumdestillation in gleicher Weise wie vorher wieder die gelbe Substanz.

Analyse der gelben Substanz:

C	92,5 %
H	5,46 "
	<u>97,96</u>

∴ 0 2,04 %

### Reduktion von Helianthren mit Zinkstaub in Diäthylentriamin.

700 mg Helianthren wurden mit 3 g Zinkstaub in 30 g Diäthylentriamin gekocht. Innerhalb ½ Stunde schlug die Farbe über grün nach gelb um. Nach Zugabe von weiteren 2 g Zink wurde die Reaktion noch 15 Minuten fortgesetzt. Beim Abkühlen unter der Wasserleitung färbte sich die Substanz tief rotviolett. Nach Eingiessen in 300 ccm Wasser, Ansäuern mit konz. Salzsäure, Abfiltrieren und Trocknen wird der graue Niederschlag, der noch Zink enthielt, im roten Licht mit Benzol ausgezogen. Diese Lösung wurde an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II adsorbiert. Aus dem roten Filtrat wurden durch Abdampfen im Vakuum 280 mg des roten Rohproduktes erhalten. Bei der Wiederholung der chromatographischen Reinigung an Aluminiumoxyd derselben Aktivitätsstufe erschienen über der roten wiederum einige gelbe Zonen, obwohl beim ersten Mal nur die einheitlich rote Helianthrenzone weiterverarbeitet worden war. Beim Einengen des roten Filtrates im Vakuum bis auf ungefähr 1 ccm schieden sich einheitliche dunkelrote Kristalle von der Gestalt langgestreckter Quader ab. Ausbeute : 54 mg.

Analyse :

Helianthren C <sub>28</sub> H <sub>16</sub>	ber. C	95,45	gef. 94,26	94,33
	H	4,55	5,34	5,14
		100,00	99,60	99,47

Die Probe war bei 150° i. Vak. getrocknet.

Versuch zur chromatographischen Reinigung  
des Helianthrens an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  I.

Einige Kubikzentimeter der benzolischen Lösung des im vorhergehenden Versuch erhaltenen Helianthrens wurden an einer Säule (3 cm lang, 0,3 cm Durchmesser) von frisch aktiviertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adsorbiert. (Fig. 2 S. 11) Im UV-Licht war unter der Helianthrenzzone eine intensiv blau fluoreszierende Zone zu erkennen. Beim Eluieren des in der oberen Hälfte roten, in der unteren Hälfte im UV-Licht blau fluoreszierenden Chromatogramms mit Methanol schieden sich ganz unten an der Spitze des Rohres gelbe und darüber dunkelrote, zu Rosetten zusammengefasste Nadeln von Helianthren ab.

Im Hauptversuch wurden ungefähr 80 mg des noch unreinen Helianthrens in Benzol gelöst und an einer 13 cm langen und 1 cm weiten Säule von frisch aktiviertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  I adsorbiert. Die im UV-Licht blau fluoreszierende Zone wanderte vor der roten her und nahm im Verlauf 1 Stunde auf Kosten der Helianthrenzzone immer mehr zu, so dass ausschliesslich ein hellgelbes, blau fluoreszierendes Filtrat erhalten wurde. Nach Eindampfen im Vakuum erhielt man 70 mg einer in gelben Nadeln kristallisierenden Substanz, die sich in allen Eigenschaften als identisch mit der aus Helianthren durch Hochvakuumsublimation erhaltenen erwies. Die Substanz wurde aus Benzol-Methanol umkristallisiert und verlor beim Trocknen im Vakuum bei  $130^\circ$  0,5 % ihres Gewichtes.

Analyse :	C	92,21 %
	H	5,15 %
		<hr/> 97,36
∴	O	2,64 %

ms-Dibenzoyloxy-helianthren.

Die Darstellung erfolgte nach den Angaben der Dissertation von R. Mühlmann (Göttingen 1947). Das Rohprodukt wurde durch Adsorption an Gips der Korngrösse 0,075 bis 0,1 mm, der 2 Stunden auf  $100^\circ$ , dann kurz auf  $200^\circ$  erhitzt worden war, gereinigt. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet. Licht wurde ferngehalten. Beim Nachwaschen mit Benzol wurde eine gute Trennung der Zonen erzielt, von denen die unterste violettstichig-rot gefärbt war und das Dibenzoyloxy-helianthren enthielt. Diese Zone wurde ins Filtrat gebracht, und durch Einengen im Vakuum wurden ungefähr 400 mg des kristallisierten Produktes bei einem Ansatz von 500 mg Helianthren erhalten.

Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde die Substanz in den auf  $250^\circ$  vorgeheizten Kupferblock gebracht. Bei dieser Temperatur begann sie zu fließen. Bei Temperatursteigerung trat Zersetzung ein, die bei langsamem Erhitzen bereits bei  $200^\circ$  begann. Es war also kein eindeutiger Schmelzpunkt festzustellen.

Durch Hochvakuum-Sublimation wurde bei  $0,01$  mm und  $260^\circ$  als Sublimat Benzoesäure erhalten. In dem zum Teil verkohlten Rückstand liess sich durch Auflösen in Schwefelsäure und Messung der Absorptionsbanden ( $574$ ,  $512$  m $\mu$ ) Naphthodianthren nachweisen, was auch schon an der sofort auftretenden roten Färbung der



schwefelsauren Lösung und ihrer charakteristischen orangefarbenen Fluoreszenz zu erkennen war.

Absorptionsbanden des Dibenzoyloxy-helianthrens:

- in Benzol: 531 538 mμ
- in Anisol: 579 537 "
- in Schwefelkohlenstoff: 591 548 "
- in Schwefelsäure: 614 mμ, im Licht schnelle Veränderung zu Naphthodianthron mit 574 und 512 mμ.

Messung der Quantenausbeute bei der Photooxydation des ms-Diacetoxy-helianthrens.

(Ausgeführt von Herrn Dipl. Phys. H. Hummel.)

Eine  $3,84 \cdot 10^{-4}$  molare Lösung von Diacetoxy-helianthron (hergestellt nach den Angaben der Dissertation von R. Mühlmann, Göttingen 1947) wurde in eine Quarzküvette von 0,525 cm Inhalt eingefüllt. Die vollständig gefüllte Küvette enthielt also  $1,22 \cdot 10^{17}$  absorbierende Moleküle. Die Schichtdicke betrug 1 mm. Zur Extinktionsmessung wurde ein Doppelmonochromator und eine Photozelle benutzt. Das Hauptabsorptionsmaximum der unbelichteten Substanz lag bei 574 mμ und hatte eine Höhe von  $\ln I_0/I = 2,15$ . (Fig. 3, S. 18)

Die Absorptionskurve (a) der unbelichteten Substanz wurde aus mehreren unvollständigen Messungen kombiniert, um den Fehler, der infolge der während der Messung einsetzenden Photooxydation entstand, auszuschalten. Die anderen Kurven (b-e) wurden mit sehr geringer Einstrahlungsintensität aufgenommen. Zur Er-

mittlung der Quantenausbeute wurde in bestimmten Zeitabständen die Spannung des lichtelektrischen Stromes vor ( $u_0$ ) und hinter ( $u$ ) der Küvette gemessen. In jeder der beiden Messreihen wurde die Einstrahlungsintensität in einem engen Intervall möglichst konstant gehalten. Die Summe der Differenzen ( $u_0 - u$ ) über die Zeitdauer  $t$  der Bestrahlung ist ein Maß für die Zahl der während dieser Zeit absorbierten Lichtquanten. Aus dem natürlichen Logarithmus des Quotienten  $u_0/u = I_0/I$  ergibt sich die Anzahl der noch vorhandenen absorbierenden Moleküle. (Fig. 4, S. 20)

0		2,51	0,45	2,06	0	0	0	1,71	0,97
29		2,55	0,51	2,04	60,8	60,8	3,19	1,61	0,91
63	2,55	2,31	0,51	1,8	65	125,8	6,65	1,52	0,86
75		2,64	0,6	2,04	23	146,8	7,85	1,47	0,83
97		2,6	0,65	1,95	44	192,8	10,2	1,39	0,79
108		2,52	0,65	1,95	21,1	213,9	11,3	1,36	0,77
0		7,6	2,15	5,45	0	0	0	1,26	0,715
5		8,62	2,55	6,07	28,8	28,8	1,4	1,218	0,69
15		7,8	2,4	5,4	57,3	86,1	4,1	1,183	0,67
20		7,5	2,31	5,19	26,7	112,8	5,4	1,179	0,665
25		7,51	2,41	5,1	25,7	138,5	6,7	1,139	0,645
30	6,7	7,75	2,6	5,15	25,6	164,1	7,9	1,092	0,615
60		5,8	2,31	3,49	130	294,1	14,1	0,925	0,525
75		6,38	2,8	3,58	53	347,1	16,7	0,828	0,465
90		6,91	3,34	5,57	54,3	401,4	19,3	0,728	0,415
120		6,3	3,08	2,22	102	505,4	24,2	0,713	0,405
150		5,0	2,8	2,2	81,3	584,7	28,1	0,575	0,332

Ausbleichzeitendes Dibenzoyloxy-helianthrens in verschiedenen Lösungsmitteln.

Es wurden jeweils 2 mg der Substanz in 10 ccm Lösungsmittel in Dunkeln gelöst. Die Lösungen wurden mit einer 60-Watt-Lampe bestrahlt, wobei der Abstand von der Lichtquelle in allen Fällen der gleiche war. Bis zum völligen Verschwinden der roten Lösungsfarbe wurden folgende Zeiten gemessen:

<u>Lösungsmittel</u>	<u>Fluoreszenz</u>	<u>Ausbleichzeit</u>
Benzol	sehr stark	2 ½ Min.
Schwefelkohlenstoff	stark	2 ½ "
Anisol	"	2 ½ "
Pyridin	"	2 ¾ "
Chloroform	sehr stark	3 ½ "
Anilin	schwach	30 "
Nitrobenzol	keine	3 ½ Std.
Piperidin	-	sofort Aufhellung nach gelb infolge Verseifung und Helianthronbildung.

Versuch zur Anlagerung von Stickoxyd an Dibenzoyloxy-helianthron.

Stickoxyd wurde aus Kupfer und verdünnter Salpetersäure hergestellt und in einem Gasometer über Natronlauge aufbewahrt. Die Warburg-Apparatur wurde mit CO<sub>2</sub> luftleer gespült und dann durch längeres Durchleiten mit Stickoxyd gefüllt. In dem Reaktionsgefäß befanden sich 10 ccm Benzol und in dem hohlen Stöpsel

desselben 12,8 mg ( $2,16 \cdot 10^{-5}$  Mol) Dibenzoyloxy-helianthron. Es wurde zunächst so lange geschüttelt, bis das Benzol mit NO gesättigt war, der Manometerstand sich also nicht mehr änderte. Dann wurde durch Drehen des Stöpsels die Substanz in das Benzol gebracht und unter Belichtung weiter geschüttelt. Insgesamt wurden im Verlauf von 24 Stunden nur wenige Kubikmillimeter NO absorbiert, d.h. praktisch nichts. Bei Anlagerung von 3 Molekülen NO an ein Molekül Dibenzoyloxy-helianthron hätte dagegen fast 1 ccm des Gases verbraucht werden müssen.

1.2,7.8-Dibenzperylen-3.9-quinon aus Methylenanthron.  
(Chem.Ztrblt.1933 II, 620)

Methylenanthron wurde nach der Vorschrift von K.H. Meyer<sup>26)</sup> aus Anthron und Formalin dargestellt.

Ein Gemisch von 40 g AlCl<sub>3</sub> und 8,5 g NaCl wurde unter Einleiten von Sauerstoff mit 5 g Methylenanthron bei 140° zusammenschmolzen. Dabei wurde kräftig gerührt. Nach 1 ½ Stunden wurde die bisher leicht bewegliche Schmelze plötzlich fest. Der Schmelzkuchen wurde auf Eis gegeben und bildete einen grünbraunen Niederschlag. Dieser wurde mit methylethanolischer Natronlauge gekocht, um ihn von unverändertem Methylenanthron zu befreien. Der Rückstand wurde gewaschen, getrocknet und mit Chloroform ausgezogen. Die Lösung war leuchtend orangerot gefärbt. Sie wurde an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II adsorbiert und gab eine rote Zone, der ein gelbes Filtrat

vorauslief. Letzteres gab mit Schwefelsäure ausgeschüttelt eine rote Schwefelsäureschicht, während das gewünschte Produkt (XIII) sich in  $H_2SO_4$  gelb lösen sollte<sup>21)</sup>. Die in der roten Zone enthaltene Substanz löste sich in  $H_2SO_4$  ebenfalls rot, war also nicht das 1.2,7.8-Dibenzperylene-3.9-chinon, das sich in Schwefelsäure grün hätte lösen müssen.

#### 1.2,7.8-Dibenzperylene-3.9-chinon aus 4-Chloranthron.

2 g des nach Barnett und Matthews<sup>27)</sup> dargestellten 4-Chloranthrons wurden in einem Reagenzglas auf dem Oelbad 1 Stunde lang auf  $260^\circ$  erhitzt. Es bildete sich unter HCl-Entwicklung eine dunkelviolette Schmelze, die nach dem Erkalten in Toluol mit violetter Färbung gelöst wurde. Die Lösung fluoreszierte rot. Bei der Adsorption an  $Al_2O_3$  II erhielt man ein violett-rotes Filtrat mit Absorptionsbanden bei 574 und 532 m $\mu$ . Dieses wurde in Vakuum eingedampft, und der fast schwarze Rückstand aus Essigsäureanhydrid unkristallisiert. Es wurden sehr feinkristalline, violettrote, bronceglänzende Nadeln gewonnen. Die Ausbeute betrug 600 mg.

#### Photooxydation des 1.2,7.8-Dibenzperylene-3.9-chinons.

Die violettrote Lösung des Chinons in Xylol ging beim Belichten in wenigen Minuten zunächst in eine bräunliche, dann in eine gelbe Lösung über. Beim Erhitzen der belichteten Lösung war die violette Färbung nicht zurück zu erhalten.

1.2,7.8-Dibenzperylene durch Reduktion von 1.2,7.8-Dibenzperylene-3.9-chinon mit Zinkstaub in Diäthylentriamin

150 mg Chinon wurden mit 1,5 g Zinkstaub in 20 g Diäthylentriamin 1 Stunde lang gekocht. Die dunkelbraune Lösung wurde nach dem Abkühlen in 10 cm Wasser gegossen und der beim Ansäuern mit HCl ausfallende Niederschlag abfiltriert. Die dunkle Masse wurde bei  $100^\circ$  getrocknet und in Benzol aufgenommen. Nach der Adsorption an  $Al_2O_3$  II erhielt ich ein violettstichig-rotes Filtrat, aus dem nach Einengen im Vakuum 14 mg dunkelroter Kristallnadelchen erhalten wurden. Ausserdem setzten sich in den oberen Teilen des Kolbens einige 1 mm grosse rhombische Kristallblättchen ab; sie waren farlos und fluoreszierten im UV-Licht blau.

Der rote Kohlenwasserstoff hatte in Benzol Banden bei 560 und 530 m $\mu$ . Seine Lösung blich im Licht fast ebenso schnell aus wie die des Helianthrons. Die ausgebleichene Lösung war gelb gefärbt.

Naphthodianthron durch Reduktion von Naphthodianthron mit Zinkstaub in Diäthylentriamin.

400 mg Naphthodianthron wurden zusammen mit 3 g Zinkstaub in 30 g Diäthylentriamin gekocht. Nach 10 Minuten war die Lösung gelbbraun geworden. Wurde jetzt das Kochen unterbrochen und das Steigrohr abgenommen, so dass Luft Zutreten konnte, so färbte sich die Lösung intensiv grün. Die Mischung wurde wie üblich aufgearbeitet und das rinhaltige Rohprodukt in ko-

Literaturverzeichnis.

- 1) H. Brockmann, A. 553,1 (1942).
- 2) E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin, 1941.
- 3) E. Clar, Ber. 72,1645 (1939).
- 4) H. R. v. Berger, Journ. pr. Chem. 131,3 (1981).
- 5) K. Lagodzinski, A. 342,104 (1905).
- 6) J. Hall u. A. G. Perkin, J. chem. Soc. London 123, II 2029 (1923).
- 7) R. Scholl, Ber. 43,1741 (1910).
- 8) K. Weber u. Mitarb. Z. physikal. Ch. (B) 52,266 (1942).
- 9) W. Koblitz, u. H. - J. Schumacher, Z. physikal. Ch. (B) 35,11 (1937).
- 10) W. Schlenk, Ber. 44,1170 (1911).
- 11) K. Zigler u. Mitarb. A. 504,131 (1933).
- 12) Ch. Dufraisse, Compt. rend. 225,162 (1947).
- 13) H. Wieland, u. A. Wecker, Ber. 55,1806 (1922).
- 14) E. Müller, Z. Elektrochem. 45,593 (1939).
- 15) Ch. Dufraisse; A. Schönberg, Ber. 67,1021; 1404; 2018 (1934).
- 16) G. M. Schwab u. Mitarb. Z. physikal. Ch. (B) 41,59 (1933); Ber. 73,95; 279 (1940).
- 17) E. Clar, Ber. 69,1671 (1936).
- 18) G. Wittig u. G. Pieper, A. 536,216 (1947).
- 19) Ch. Dufraisse u. J. Houpillart, Chem. Ztrblt. 1938, I, 1777.
- 20) Ch. Dufraisse u. A. Etienne, Chem. Ztrblt. 1935, II 3237.
- 21) H. Scheyer, Chem. Ztrblt. 1933, II 620.
- 22) A. G. Perkin u. N. H. Haddock, J. chem. Soc. London 1933, II 1515.
- 23) R. Scholl u. Mitarb. A. 494,215 (1932).
- 24) R. Scholl u. Mitarb. A. 494,203 (1932).
- 25) R. Scholl u. K. H. Meyer, Ber. 67,1236 (1934).
- 26) K. H. Meyer, A. 420,134 (1920).
- 27) E. de Barry Barnett u. M. A. Matthews, J. chem. Soc. London 123, II, 2553, (1925).