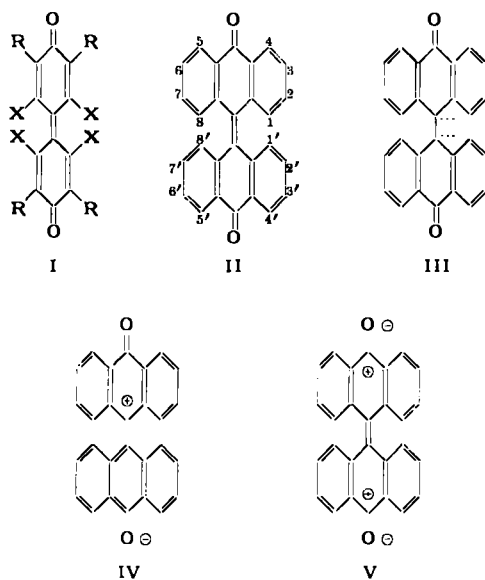


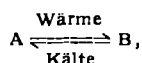
am 19. Februar 1958

W. THEILACKER, Hannover: Die Dehydrodianthrone und ihr thermisches und optisches Verhalten.

Der Instabilität besonders der o-substituierten Diphenochinone (I) steht die Beständigkeit und verhältnismäßig leichte Darstellbarkeit des Dehydrodianthrone und seiner Derivate gegenüber (II). Die ungeklärte Sonderstellung von II wird beim Vergleich der Spektren mit den Diphenochinonen (I) und den Anthrachinonen besonders deutlich. Auch die Thermo- und Piezochromie einiger Dehydrodianthrone bedarf einer befriedigenden Deutung, die mit den Formulierungen von Schönberg und Bergmann (Diradikal III, Betain IV) oder Wizinger (polare Grenzformeln V) nicht möglich ist.



Votr. untersuchte in Gemeinschaft mit Prof. Kortüm, Tübingen, zunächst die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren von II und VI–IX und fand bei II und VI eine thermochrome Bande, deren Intensität sich mit der Temperatur ändert; die Lösungen gehorchen dem Beerschen Gesetz (keine Aggregationen!). Es liegt ein Umwandlungsgleichgewicht vor



für dessen Gleichgewichtskonstanten gilt:

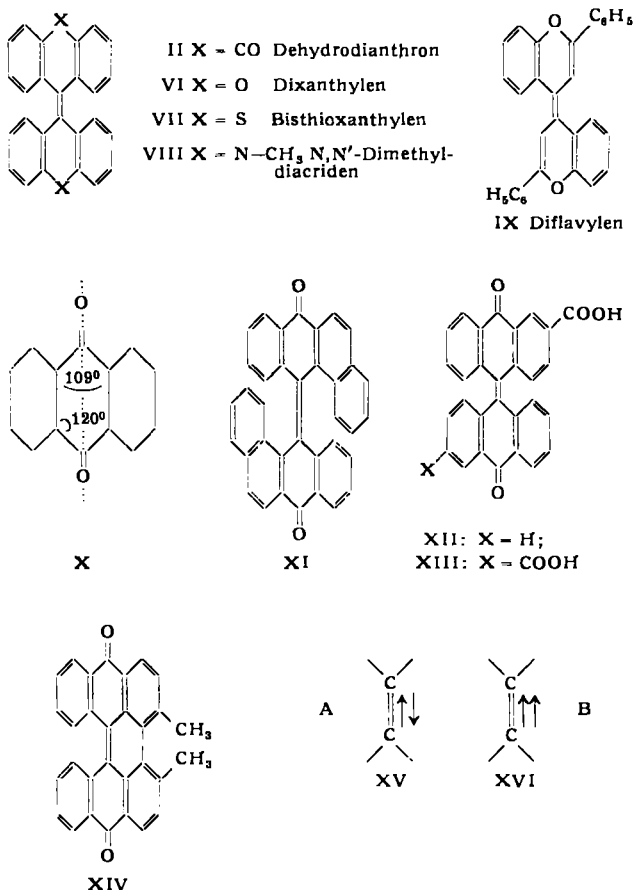
$$K_c = \frac{[B]}{[A]} = \frac{\alpha}{1-\alpha}, \text{ wenn } \alpha \text{ als Umwandlungsgrad definiert wird.}$$

α ist dann $\frac{\epsilon_{T_1}}{\epsilon_{T_\infty}}$ wobei ϵ_{T_∞} den maximalen Extinktionskoeffizienten (100% B) für das Bandenmaximum bedeutet.

Man findet nun überraschenderweise für die Verbindungen II und VI denselben Wert für $\log \epsilon_{T_\infty}$ von 3,55, unabhängig vom Lösungsmittel. Damit läßt sich K_c bestimmen. Trägt man $\log K_c$ gegen $1/T$ auf, so ergeben sich Geraden, aus deren Neigung nach der Gleichung von Gibbs-van 't Hoff die Umwandlungswärme berechnet werden kann. Die Existenz einer definierten Umwandlungswärme beim Übergang in den thermochromen Zustand (3,4 kcal für II, 4,9 kcal für VI) beweist, daß zwei verschiedene Molekelzustände, d. h. Valenztautomerie, vorliegt. Diese Fälle von Thermochromie müssen scharf von anderen (z. B. IX) unterschieden werden, bei denen die wesentlich geringeren Farbunterschiede lediglich auf der Verbreiterung einer in das sichtbare Gebiet hineinragenden UV-Bande oder nur auf Konzentrationsunterschieden beruhen.

Votr. kommt durch systematische Untersuchung der Thermochromie einiger substituierter Dehydrodianthrone, von denen eine Reihe hierzu erstmalig dargestellt wurde, zu einer neuen Vorstellung über den Zustand der thermochromen Form B. Thermochromie wird nur bei solchen Dehydrodianthronen gefunden, die nicht in 1,1',8,8'-Stellung substituiert sind. Wäre B ein Diradikal (Bergmann) mit „freier“ Drehbarkeit um die Ringverknüpfungsbindung, so müßten gerade die sterisch besonders gehinderten 1,8-Derivate des Dehydrodianthrone ausgeprägte Thermochromie

zeigen. Für solche Verbindungen ist aber eine ebene Anordnung unmöglich und eine Verdrillung der Doppelbindung widerspricht den Erfahrungen. Nimmt man jedoch an, daß der Bindungswinkel des Kohlenstoffs in 9,10-Stellung im Anthrachinon unter dem Einfluß der C=O-Gruppierung nur ungefähr 110° beträgt, so ergibt sich eine gefaltete Molekel (X), von denen man zwei in 9-Stellung verknüpfen kann, ohne daß sich die Substituenten in 1,8-Stellung sterisch behindern; die beiden Molekelhälften überlappen sich und nur so sind 1,8-Derivate wie z. B. auch das neu dargestellte 1,2,7'-8'-Dibenz-dehydro-dianthron (XI) überhaupt möglich.



Die Vorstellung wurde wie folgt geprüft: Vergleicht man XII und XIII, so müßte bei einer gefalteten Molekel XII asymmetrisch sein, XIII aber ein Symmetriezentrum besitzen. Wären die beiden Molekelhälften eben und nur gegeneinander verdrillt, müßten beide asymmetrisch sein. Wären die Molekelhälften eben und unter Aufspaltung der Doppelbindung um 90° gegeneinander verdreht, so müßte XIII asymmetrisch sein, während XII eine Symmetrieebene besitzen würde. Versuche ergaben, daß nur aus XII ein optisch aktives Chininsalz erhalten werden konnte, das Mutarotation zeigt, wenn auch die Reindarstellung der optisch aktiven Säure infolge der sehr großen Racemisierungsgeschwindigkeit nicht gelang. Auch XIV konnte in optische Antipoden gespalten werden, was nur bei einer gefalteten Molekel möglich ist.

Demnach wird die normale Form A des Dehydrodianthrone als gefaltete Molekel mit der Ringverknüpfungsdoppelbindung im Singulettzustand (XV) angesehen, die thermochrome Form B aber als ebene Molekel mit der Ringverknüpfungsdoppelbindung im Triplettzustand (XVI) (Biradikale, π -Elektronenspin parallel). Der Übergang von A in B ist in Übereinstimmung mit den Experimenten optisch verboten und nur thermisch möglich. Für diesen Triplettzustand ist am Beispiel der 3-Carbonsäure der erwartete Paramagnetismus sehr wahrscheinlich gemacht.

Die von Bergmann gefundene Farbänderung der Dehydrodianthrone bei tiefen Temperaturen wird nur durch Einstrahlung von Licht hervorgerufen und ist von der oben besprochenen Thermochromie wesentlich verschieden. Sie wird mit der Ausbildung von echten (phototrop-isomeren) Diradikalen gedeutet.

K. [VB 456]