

226. Walter Theilacker, Gustav Kortüm, Heinrich Elliehausen¹⁾
und Hans Wilski: Zur Frage der Thermochromie, IV. Mitteil.²⁾:
Dibenzo-dehydrodianthrone und Dehydrodiantron-carbonsäure-(3)

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover
und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 14. Februar 1958)

Es wurden das 2.3; 6'.7', das 3.4; 5'.6' und das 1.2; 7'.8'-Dibenzo-dehydrodianthrone dargestellt, von denen das zweite thermochrom ist, während das erste diese Erscheinung nur schwach und das dritte sie gar nicht zeigt. Durch Oxydation eines Gemisches von Anthron und Anthron-carbonsäure-(2) ließ sich die Dianthrone-carbonsäure-(3) und daraus die leicht lösliche Dehydrodiantron-carbonsäure-(3) herstellen. Der Methylester dieser Monocarbonsäure hat in Dimethylphthalat eine Umwandlungswärme von 2.4 kcal/Mol; magnetische Messungen bei Zimmertemperatur und 210° zeigten, daß der thermochrome Molekülzustand diamagnetisch ist.

Dehydrodianthrone, die in 1- bzw. 8-Stellung substituiert sind, zeigen in dem der Beobachtung zugänglichen Temperaturbereich (bis $\sim 300^\circ$) keine Thermochromie mehr. Das wurde von Y. Hirshberg, E. Löwenthal, E. D. Bergmann und B. Pullman³⁾ am 1.8'-Dimethoxy-, 1.8'-Dimethyl- und 1.8'-Dibrom-dehydrodianthrone und von uns⁴⁾ am 1.3.6'.8'- und 1.4.5'.8'-Tetramethylderivat nachgewiesen. Doch scheinen auch Substituenten in 2- bzw. 7-Stellung einen – wenn auch geringeren – Einfluß auf die Thermochromie zu haben, da z. B. die Umwandlungswärme im Falle des 2.4.5'.7'-Tetramethyl-dehydrodianthrone rund doppelt so groß ist wie beim Dehydrodianthrone selbst⁴⁾.

Um unsere Kenntnisse über die Thermochromie des Dehydrodianthrone zu erweitern, haben wir nun den Einfluß eines ankondensierten Benzolkerns untersucht und zu diesem Zweck das 2.3; 6'.7'-Dibenzo-(I), das 3.4; 5'.6'-Dibenzo-(II) und das 1.2; 7'.8'-Dibenzo-dehydrodianthrone (III)⁵⁾ nach der bereits früher⁴⁾ mit Erfolg angewandten Methode von A. Eckert und R. Tomaschek⁶⁾ dargestellt.

Tetracenchinon (IV, R') läßt sich mit Zinn und Eisessig leicht zum 2.3-Benzoanthron (V, R') reduzieren⁷⁾ und dieses mit Eisen(III)-chlorid in siedendem Eisessig glatt zum 2.3; 2'.3'-Dibenzo-diantron (VI, R') oxydieren. VI, R' existiert in einer labilen farblosen und in einer stabilen orangefarbenen Modifikation, die Lösungen sind farblos. Es läßt sich mit einer sieden-

¹⁾ Dissertation. Hannover 1954.

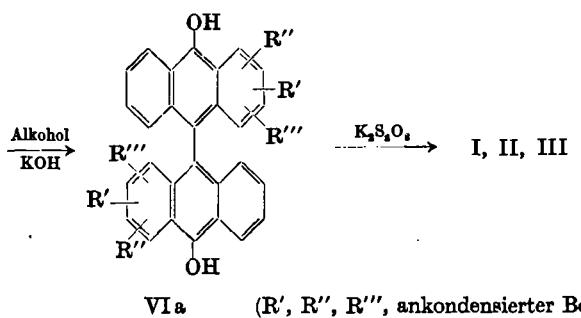
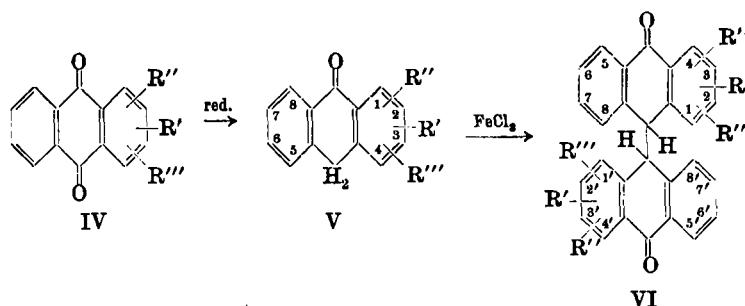
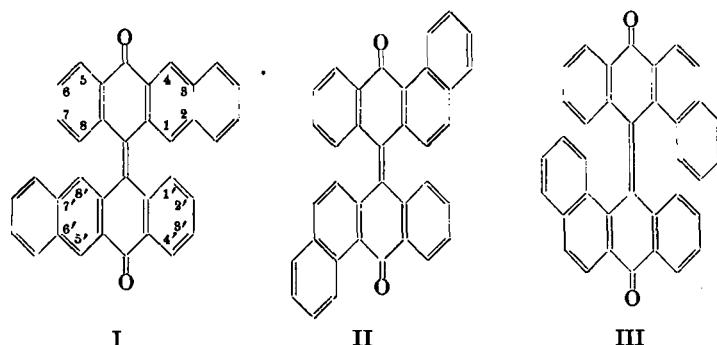
²⁾ III. Mitteil.: W. Theilacker, G. Kortüm u. H. Elliehausen, Z. Naturforsch. **9b**, 167 [1954]. ³⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 18, 88 [1951].

⁴⁾ II. Mitteil.: G. Kortüm, W. Theilacker, H. Zeininger u. H. Elliehausen, Chem. Ber. **86**, 294 [1953].

⁵⁾ Wir fassen diese Dibenzo-dehydrodianthrone als *trans*-Verbindungen auf, s. dazu H. Mitteil., I. c.⁴⁾. ⁶⁾ Mh. Chem. **39**, 839 [1918].

⁷⁾ L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2336 [1931].

den Lösung von Kaliumhydroxyd in Glykolmonoäthyläther leicht in das tief-rote, beständige Dianthranol VIa, R' überführen, dessen Alkalosalze wie die des 2,3-Benzanthranols tiefblau gefärbte Lösungen geben. Während VI, R' in vielen Lösungsmitteln (z. B. Eisessig, Glykolmonoäthyläther, Methanol) sehr schwer löslich ist, löst sich VIa, R' darin leicht mit gelbroter Farbe und lässt sich z. B. in Eisessiglösung mit Eisen(III)-chlorid zum Dehydroadianthon I oxydieren, was bei VI, R' bekanntlich nicht gelingt.



Aus dem Tetraphenchinon (IV, R'' oder R''') entsteht bei der Reduktion mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure das 1,2-Benzanthron⁸⁾ (V, R''), bei der Reduktion mit Natriumsulfit und Alkali in Glykol⁴⁾ bei 170°

⁸) J. W. Cook, J. chem. Soc. [London] 1930, 1094.

ausschließlich das 3,4-Benzanthron⁹⁾ (V, R''). Die letztere Verbindung ist schon von E. de Barry-Barnett und M. A. Matthews¹⁰⁾ durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Eisessig im Gemisch mit seinem Isomeren erhalten worden; L. F. Fieser und E. B. Hershberg¹¹⁾ stellten sie aus *o*-[α -Naphthylmethyl]-benzoësäure dar. Auch diese Anthrone lassen sich mit Eisen(III)-chlorid in Eisessig glatt zum 3,4;3',4'-Dibenzo-dianthron (VI, R'') bzw. 1,2;1',2'-Dibenzo-dianthron (VI, R''') oxydieren, womit die Behauptung von Barnett und Matthews, V, R'' liefere kein Dianthron, sondern das Tetraphenchinon zurück, widerlegt werden konnte, wie auch schon E. D. Bergmann und E. Löwenthal^{11a)} gefunden haben. VI, R'' und VI, R''' sind farblose Substanzen, deren Schmelzpunkte unscharf und nicht sehr verschieden voneinander sind, die Mischprobe ergibt jedoch eine starke Schmelzpunktsdepression. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich auch in der Löslichkeit beträchtlich, sowie in ihrer Neigung, in die Enolform überzugehen. Während VI, R'' sich mit einer 10-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in siedendem Glykolmonoäthyläther leicht in VIa, R'' überführen läßt, ist zur Umwandlung von VI, R''' in VIa, R''' eine 50-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in siedendem Glykol erforderlich. Die freien Dianthranole VIa, R'' und R''' sind in beiden Fällen instabil und lagern sich spontan in die Dianthrone um, bei 0° läßt sich jedoch VIa, R''' erhalten^{11a)}.

Die Dibenzo-dianthrone VI enthalten an der zentralen Bindung 2 gleiche asymmetrische Kohlenstoffatome und sollten deshalb in einer Racem- und in einer Mesoform auftreten können. Auffallend ist, daß die Dibenzo-dianthrone im Gegensatz zu den entsprechenden Benzanthronen und Dibenzo-dehydrodianthronen (I, II und III) weniger scharf schmelzen, was mit einem Gemisch von Racem- und Mesoform zu vereinbaren wäre. A. Stoll, B. Becker und A. Helfenstein¹²⁾ ist es auch gelungen, ein analog asymmetrisch substituiertes Dianthron, die 4,5,4',5'-Tetrahydroxy-dianthron-dicarbonsäure-(2,2'), aus Sennesblättern als optisch aktives Sennidin A und inaktives, unspaltbares Sennidin B zu isolieren.

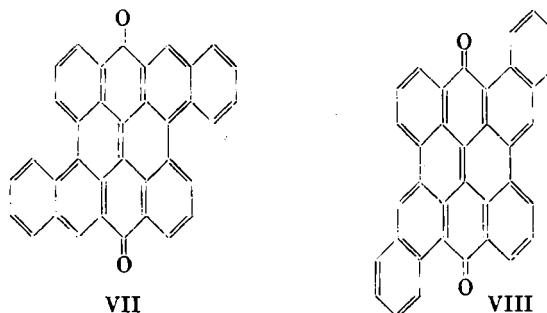
Bei der Oxydation der alkalischen Lösungen der Dibenzo-dianthrone VIa, R', R'' und R''' mit Kaliumperoxydisulfat entstehen die Dibenzo-dehydro-dianthrone I, II und III. II fällt dabei als tiefgrüner Niederschlag an, der sich in Berührung mit organischen Lösungsmitteln gelb färbt. Bei I ist der Niederschlag schwächer (olivgrün) gefärbt, während III diese Erscheinung nicht zeigt. I, II und III sind gelbe kristallisierte Verbindungen, die noch schwerer löslich sind als das Dehydrodianthron selbst. Im thermochromen Verhalten kann man folgende Abstufung beobachten: Die Lösungen in Phthalsäureester sind bei Zimmertemperatur gelb gefärbt, über 200° ist die Lösung von II intensiv grün, jedoch nicht so stark wie die des Dehydro-

⁹⁾ W. Bradley und R. F. Maisey (J. chem. Soc. [London] 1954, 274) erhielten durch Reduktion von in 1- bzw. in 3-Stellung substituierten Anthrachinonen mit Dithionit in alkalischer Lösung bei schwach erhöhter Temperatur eine selektive Reduktion der 10-ständigen Carbonylgruppe. Das entspricht den Ergebnissen der Reduktion mit Aluminiumpulver in konz. Schwefelsäure. Da mit Sulfit und Alkali in Glykol bei 170° gerade die andere Carbonylgruppe selektiv reduziert wird, ist für die Selektivität offenbar die Temperatur ausschlaggebend und nicht das saure bzw. alkalische Reaktionsmedium.

¹⁰⁾ Chem. News 180, 339 [1925]. ¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 59, 1028 [1937].

^{11a)} Bull. Soc. chim. France [5] 19, 66 [1952]. ¹²⁾ Helv. chim. Acta 33, 313 [1950].

dianthrone. Die heiße Lösung von I ist schwach olivgrün, die von III unverändert gelb. Beim Belichten in Pyridinlösung liefern erwartungsgemäß nur I und II die entsprechenden Dibenzo-mesonaphthodianthrone VII (gelbe Nadelchen) und VIII (ziegelrote Kristalle), die bei 400° noch nicht geschmolzen sind. Die Eigenschaften der Verbindungen I, II, III, VII und VIII sind im Vergleich mit Dehydrodianthon und Mesonaphthodianthon in der Tafel 1 zusammengestellt.



**Tafel 1. Eigenschaften der Dibenzo-dehydrodianthrone und
-mesonaphthodianthrone**

	Dehydro-dianthron	II	I	III ¹³⁾
Schmelzpunkt	~ 300°	313° (Zers.)	336° (Zers.)	352–353° (Zers.)
Farbe der festen Substanz	grünlichgelb	gelb	gelb	gelb
Kalte Lösung } in Phthalsäure- Heiße Lösung } ester	grünlichgelb tiefgrün	gelb grün	gelb schwach olivgrün	gelb gelb
Primärprodukt bei der Darstellung	tiefgrün	tiefgrün	olivgrün	gelb
Lösung in 10-proz. Oleum	bordeauxrot	blauviolett	blaugrün	bordeauxrot
Fällung daraus mit Eiswasser	tiefgrün	tiefgrün	olivgrün	gelb
Bildung von Mesonaphthodianthron	+	+	++	--
	Mesonaphthodianthron	VIII	VII	--
Farbe der festen Substanz	gelb	ziegelrot	gelb	--
Lösung in 10-proz. Oleum	karminrot, ziegelrote	blau, keine	olivgrün, keine	--
	Fluoreszenz	Fluorescenz	Fluorescenz	

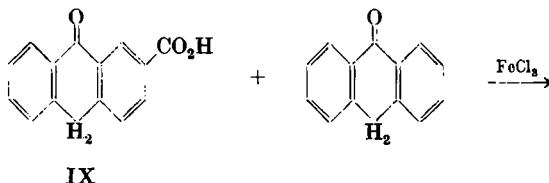
¹³) III ist bereits von Bergmann und Löwenthal^{11a)} durch Dehydrierung von VIa, R''' in Aceton mit Chinon dargestellt und in Form von braunorangen Kristallen vom Schmp. 346–348° erhalten worden, deren Lösungen keine Thermochromie zeigen.

Für die spektroskopische Untersuchung der Thermochromie diente in allen Fällen Phthalsäure-dimethylester als Lösungsmittel. Die Methode war die in der I. Mitteil.¹⁴⁾ beschriebene, das Ergebnis der Messungen entsprach den bei den entsprechenden Methylderivaten⁴⁾ gemachten Erfahrungen: III, bei dem die 1- bzw. 8'-Stellung substituiert ist, zeigte weder bei 155° noch bei 211° die Andeutung einer Thermochromie. I wird bei 211° leicht grünstichig, d. h. es ist eine sehr schwache Thermochromie vorhanden, die zugehörige Bande läßt sich aber nicht quantitativ messen, zum Teil auch wegen der äußerst geringen Löslichkeit von I in allen zugänglichen Lösungsmitteln. Die erreichbaren Extinktionen sind so gering, daß sie sich photographisch nicht erfassen lassen. Da bei I die 2- bzw. 7'-Stellung substituiert ist, ist eine höhere Umwandlungswärme und damit ein geringerer Thermochromieeffekt zu erwarten. Aber auch bei II liegen die Verhältnisse für quantitative Messungen nicht günstig. Zwar zeigt es schon bei 155° eine deutlich bemerkbare Grünfärbung, aber die zugehörige Bande verläuft so außerordentlich flach, daß eine Bestimmung der Stellen gleicher Schwärzung auf der photographischen Platte sich nicht mit ausreichender Sicherheit durchführen ließ. Wie die mit einem Spektrallinienphotometer registrierte Photometerkurve zeigt, ist jedoch eine thermochrome Bande zweifellos vorhanden, sie liegt bei etwa $14700 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$. Piezochromie konnte bei keinem der drei Stoffe beobachtet werden.

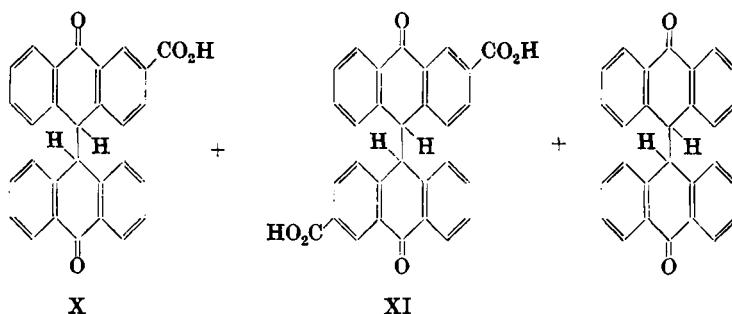
Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß durch Substituenten in 1- bzw. 8-Stellung die Umwandlung in die bei hohen Temperaturen beständige Molekülform aus räumlichen Gründen verhindert, aber auch schon durch Substituenten in 2- bzw. 7-Stellung erschwert wird. Außerdem werden solche Substituenten auch einen geringeren konstitutionellen Einfluß auf die Umwandlungswärme haben.

Aus Gründen, die in der folgenden Abhandlung erörtert sind, wurde die Synthese der Dehydrodianthon-carbonsäure-(3) durchgeführt und dabei ein außerordentlich leicht lösliches Dehydrodianthon-derivat gewonnen, das für quantitative Messungen viel geeigneter war als das Dehydrodianthon selbst.

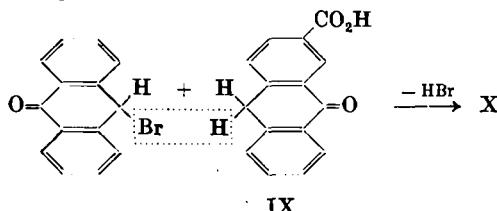
Monosubstituierte Dehydrodianthrone sind bis jetzt in der Literatur nicht beschrieben, für ihre Synthese schienen uns zwei Wege brauchbar. Man kann ein Gemisch von Anthron und substituiertem Anthron mit Eisen(III)-chlorid in Eisessig oxydieren, hat aber dann drei verschiedene Dianthrone zu erwarten:



¹⁴⁾ W. Theilacker, G. Kortüm u. G. Friedheim, Chem. Ber. 83, 508 [1950].



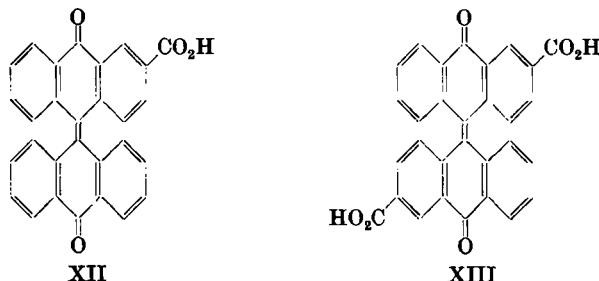
Außerdem ist die Kondensation von 9-Brom-anthron mit einem substituierten Anthron möglich:



Die Bromwasserstoffabspaltung zwischen 9-Brom-anthron und Anthron-carbonsäure-(2) erfolgte sehr leicht mit Alkali, Alkalialkoholat oder Chinolin, ja sogar schon beim Erhitzen mit höher siedenden Lösungsmitteln wie Tetrachloräthan, doch entstand unerwarteterweise nicht die Dianthrone-carbonsäure-(2) (X), sondern in der Hauptsache ein Gemisch der Dianthrone-dicarbonsäure-(3.3') (XI) mit Dianthrone. Ein besseres Resultat ergibt der erste Weg, da sich die Bildung von XI durch einen Überschuß von Anthron weitgehend unterdrücken lässt und andererseits X und XI von dem Dianthrone leicht durch heiße verd. Alkalilauge abgetrennt werden können, in der X und XI als Dianthrane in Lösung gehen. Läßt man diese Lösung in Kaliumperoxydisulfatlösung einlaufen, so fällt das schwer lösliche Kaliumsalz der Dehydrodianthrone-carbonsäure-(3) (XII) aus, während das Dikaliumsalz der Dehydrodianthrone-dicarbonsäure-(3.6') (XIII) in Lösung bleibt. Im thermochromen und piezochromen Verhalten, in der Farbe der Schwefelsäurelösung und in Bezug auf die Mesonaphthodianthrone-Bildung gleichen XII und XIII weitgehend dem Dehydrodianthrone selbst. XIII ist schon eingehend von W. T. Grubb und G. B. Kistiakowsky¹⁵⁾ untersucht worden. Die Monocarbonsäure XII unterscheidet sich nur insofern von der Dicarbonsäure XIII und dem Dehydrodianthrone, als sie viel leichter löslich ist. So lässt sich schon bei Zimmertemperatur leicht eine über 20-proz. Lösung von XII in Tetrahydrofuran darstellen, die bereits intensiv grün ge-

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 420 [1950]. Die Abhandlung enthält keine Angaben über die Synthese von XIII; diese wird deshalb im Versuchsteil beschrieben.

färbt ist. Eine konz. Lösung von XII in siedendem Phthalsäure-dimethylester ist so intensiv schwarzgrün gefärbt, daß sie auch in kleinen Schichtdicken (~ 5 mm) praktisch undurchsichtig ist.



Da bei XII in heißem Phthalsäure-dimethylester Umesterung zu befürchten war, wurde für quantitative Messungen der Dehydrodianthron-carbonsäure-(3)-methylester (XII-Methylester) verwendet, der sich am vorteilhaftesten aus XII in Äther-Chloroform-Suspension mit Diazomethan darstellen läßt und in seinen Eigenschaften der Säure selbst ganz ähnlich ist.

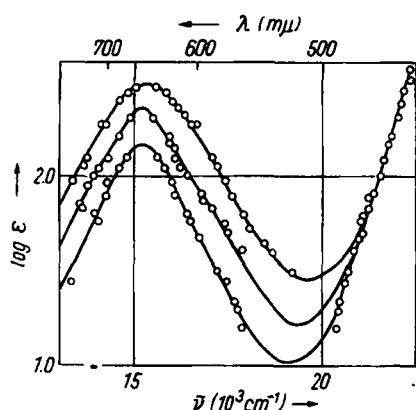


Abbildung 1. Absorptionsspektren des Dehydrodianthron-carbonsäure-(3)-methylesters bei drei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 50 und 210°C. Lösungsmittel: Phthalsäure-dimethylester

etwa doppelt so groß ist wie beim Dehydrodianthron. Die Umwandlungswärme W ergibt sich zu 2.4 ± 0.2 kcal/Mol.

Die Berechnungsweise beruht auf der Annahme, daß der Umwandlungsgrad durch die Beziehung

$$\alpha = \frac{\epsilon}{\epsilon_\infty}^{16)} \quad (1)$$

und die Umlagerungskonstante durch

$$K_c = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (2)$$

¹⁶⁾ Der Kürze halber wird einfach ϵ bzw. ϵ_∞ geschrieben, gemeint ist stets der scheinbare Extinktionskoeffizient $\epsilon_{\max, T}$ bzw. $\epsilon_{\max, T_\infty}$ im Bandenmaximum.

gegeben ist. Mit Hilfe der Gibbs-van't Hoff'schen Gleichung erhält man hieraus

$$\log \epsilon = \log \epsilon_{\infty} + \log \left(1 - \frac{\epsilon}{\epsilon_{\infty}}\right) - \frac{W}{2.30 RT} + \frac{C}{2.30} \quad (3)$$

Für $\alpha < 1$, d. h. $\epsilon < \epsilon_{\infty}$ ist $\log \left(1 - \frac{\epsilon}{\epsilon_{\infty}}\right) \cong 0$. Man erhält also für $\log \epsilon = f(1/T)$ die Gleichung einer Geraden. Vernachlässigt man außerdem das Glied $C/2.30$ unter der Annahme, daß die Verlängerung der auch tatsächlich im Experiment gefundenen Geraden die Ordinate im Punkt $\log \epsilon_{\infty}$ schneidet, so erhält man die Beziehung

$$\log \epsilon = \log \epsilon_{\infty} - \frac{W}{2.30 RT} \quad (4)$$

Die Integration der Gibbs-van't Hoff'schen Gleichung zwischen den Grenzen T_1 und T_2 liefert

$$W = 2.30 \log \frac{K_2}{K_1} \cdot R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \quad (5)$$

oder unter der Einführung des ϵ_{∞}

$$W = 2.30 \log \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_1}{\epsilon_{\infty} - \epsilon_2} R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \quad (6)$$

Nach dieser Gleichung wurde sowohl in der I. Mitteil. als auch in dieser Arbeit die Wärmetonung berechnet.

Diese Berechnungsweise erscheint zunächst noch unbefriedigend, da zur Bestimmung des ϵ_{∞} -Wertes eine Extrapolation auf $1/T = 0$ ausgeführt werden mußte, die wegen der vorher hineingesteckten Annahme $\alpha < 1$ eigentlich nicht erlaubt ist. Die Umlagerungswärme läßt sich jedoch auch ohne diese Extrapolation und ohne Vernachlässigung in einer thermodynamisch und mathematisch einwandfreien Weise berechnen, wenn man Meßpunkte bei drei verschiedenen Temperaturen zur Verfügung hat. Man muß hierbei lediglich folgende Voraussetzungen machen:

1. Es liegt ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht vor.
2. Die gemessene Extinktion ist proportional dem Umlagerungsgrad α , also $\epsilon = f \cdot \alpha$. Der Proportionalitätsfaktor f ist hierbei identisch mit dem wahren molaren Extinktionskoeffizienten der Molekülf orm B; er wurde bisher mit „ ϵ_{∞} “ bezeichnet, da bei unendlich hoher Temperatur nur diese vorliegen würde. Die Bezeichnungsweise soll beibehalten werden, doch wird – im Gegensatz zu früher – nur verlangt, daß ϵ_{∞} im untersuchten Temperaturintervall (etwa 50–200°) konstant und unabhängig von der Temperatur ist.
3. Die Umlagerungswärme W soll im gleichen Temperaturbereich konstant sein.

Man setzt für 3 Meßpunkte folgende Gleichungen an:

$$\epsilon_1 = \alpha_1 \cdot \epsilon_{\infty} \quad \epsilon_2 = \alpha_2 \cdot \epsilon_{\infty} \quad \epsilon_3 = \alpha_3 \cdot \epsilon_{\infty} \quad (7)$$

$$K_1 = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} \quad K_2 = \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2} \quad K_3 = \frac{\alpha_3}{1 - \alpha_3} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \ln K_1 - \ln K_2 &= - \frac{W}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \ln K_1 - \ln K_3 &= - \frac{W}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Faßt man die Gleichungen zusammen, eliminiert W und setzt zur Abkürzung

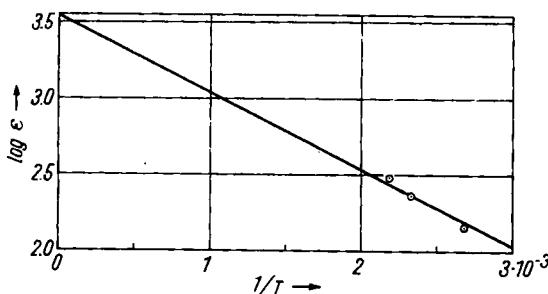
$$\frac{(T_2 - T_1) T_3}{(T_3 - T_1) T_2} = \alpha$$

so erhält man

$$\log \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_\infty - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 \varepsilon_\infty - \varepsilon_2} = \alpha \log \frac{\varepsilon_3 \varepsilon_\infty - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 \varepsilon_\infty - \varepsilon_3} \quad (10)$$

Hieraus läßt sich mit einem geeigneten Näherungsverfahren ε_∞ mit beliebiger Genauigkeit berechnen. Setzt man probeweise den durch lineare (graphische) Extrapolation nach Gl. (4) erhaltenen Wert für ε_∞ ein, so sieht man, daß die Beziehung (10) für diesen Wert innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit erfüllt ist. Weiterhin kann man sich leicht davon überzeugen, daß eine Abweichung von ± 1000 in ε_∞ nur eine Differenz von $\pm 2.5\%$ in der Wärmetonung ausmacht, praktisch also kaum einen Einfluß hat. Die in der I. Mitteil. verwendete Berechnungsmethode ist also trotz ihrer Vereinfachungen berechtigt.

Aus Abbild. 1 und 2 ergibt sich in Übereinstimmung mit den Messungen am Dehydronanthron und Dixanthylen der Wert $\log \varepsilon_\infty = 3.55 \pm 0.15$ bzw. $\varepsilon_\infty = 3550$. Für die Wärmetonung W erhält man hiermit und mit graphisch interpolierten Werten der Abbild. 2 nach Gleichung (6) $W = 2.4 \pm 0.2$ kcal. Der Umwandlungsgrad in die Form B berechnet sich für 210° zu $\alpha = 9.8\%$, wenn man der Rechnung $\varepsilon_\infty = 3550$ zugrunde legt. Aus der Fehlergrenze für $\log \varepsilon_\infty$ ergibt sich



Abbild. 2. Zur Berechnung der Umwandlungswärmen aus der van't Hoffschen Gleichung

als untere bzw. obere Grenze für α : $7 < \alpha < 14\%$. Der Umwandlungsgrad läßt sich (im Vergleich zu W) also nur relativ ungenau festlegen.

Die bis jetzt gemessenen Umwandlungswärmen thermochromer Stoffe sind in Tafel 2 zusammengestellt, man ersieht daraus, daß Substituenten einen erheblichen Einfluß auf die Umwandlungswärme haben, in 1-Stellung so stark, daß Thermochromie überhaupt nicht mehr zu beobachten ist, in 2-Stellung bewirken sie noch eine erhebliche Vergrößerung der Umwandlungswärme, während der Einfluß am Substituenten in 3-Stellung viel geringer, aber doch noch vorhanden ist.

Mit dem leicht löslichen XII-Methylester konnte auch, wie in der III. Mitteil.²⁾ gezeigt wurde, einwandfrei nachgewiesen werden, daß die thermochrome Form nicht paramagnetisch ist, also kein Biradikal- und auch kein Tripletzustand sein kann. Wie aus der Tafel 3 hervorgeht, zeigen die gemessenen Werte für die Molsusceptibilität bei den verdünnteren Lösungen von XII-Methylester in Phthalsäure-dimethylester noch Abweichungen von dem mit Hilfe

Tafel 2. Umwandlungswärmen thermochromer Stoffe in kcal/Mol

Dehydrodianthron ^{14, 15, 17)}	3.4; 3.2; 3.5
3,6'-Dimethoxyderivat ¹⁷⁾	1.7
3,6'-Dimethylderivat ¹⁷⁾	2.9
3,6'-Dibromderivat ¹⁷⁾	4.1
2,7'-Dibromderivat ¹⁷⁾	4.0
2,4,5',7'-Tetramethylderivat ⁴⁾ .	6.7
3-Carbonsäuremethylester	2.4
3,6'-Dicarbonsäure ¹⁵⁾	3.1
 Dixanthylen ^{14, 17)}	 4.9; 5.6
4,5'-Dimethoxyderivat ¹⁷⁾	7.2
Xanthylidenanthron ¹⁷⁾	3.5

der Pascalschen Inkremente berechneten Werte ($-251 \cdot 10^{-6}$). Infolge der außerordentlich guten Löslichkeit des Esters in der Hitze und seiner geringen Neigung, beim Erkalten auszukristallisieren, konnte eine 45-proz. Lösung hergestellt werden. Sorgfältige Messungen an dieser hochkonzentrierten Lösung zeigten bei der Molsusceptibilität Abweichungen von dem berechneten Wert,

Tafel 3. Magnetische Messung des XII-Methylesters in Phthalsäure-dimethylester

$H^2 \cdot 1.019 \cdot 10^{-6}$	Temp. (°C)	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ Lösungsmittel (ber. -110)	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ XII-Methylester (ber. -251)				$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ ber. für Biradikal
			9.47- proz. Lsg.	17.27- proz. Lsg.	23.66- proz. Lsg.	43.42- proz. Lsg.	
28.9	21°	-111	-209	-247	-258	-251	+2560
	165°	-110	-250	-256	-237	-251	+1713
	210°	-110	-243	-219	-245	-251	+1553
21.2	21°	-110	-210	-247	-254	-250	+2560
	165°	-110	-254	-253	-240	-254	+1713
	210°	-110	-231	-240	-234	-250	+1553
12.9	21°	-111	-202	-245	-252	-244	+2560
	165°	-110	-270	-231	-245	-252	+1713
	210°	-111	-232	-213	-230	-244	+1553

die selbst im ungünstigsten Falle (-244 gegen $-251 \cdot 10^{-6}$) einen Biradikalgehalt von höchstens 0.5 % ergaben. Aus den spektroskopischen Messungen ergibt sich bei 21° ein Gehalt von rund 2 %, bei 210° ein solcher von rund 10 % an dem thermochromen Molekülzustand B, also bei 210° eine Zunahme um rund 8 % gegenüber Zimmertemperatur. Die Differenz $\chi_{\text{Mol}}^{210} - \chi_{\text{Mol}}^{21}$ bzw. $\chi_{\text{Mol}}^{165} - \chi_{\text{Mol}}^{21}$ ist jedoch bei der 43-proz. Lösung gleich Null, aber auch bei den weniger genauen Messungen an den verdünnteren Lösungen so klein, daß sie — falls sie positiv ist — einen Gehalt von höchstens 1.6 % Biradikal ergeben würde. Daraus folgt mit Sicherheit, daß der Molekülzustand B dia-

¹⁷⁾ Y. Hirshberg u. E. Fischer, J. chem. Soc. [London] 1953, 629.

magnetisch ist. Wenn W. G. Nielsen und G. K. Fraenkel¹⁸⁾ an Dehydrodianthronen bei höheren Temperaturen mit Hilfe der paramagnetischen Resonanzabsorption Paramagnetismus nachgewiesen haben, so kann dies nur so gedeutet werden, daß diese offenbar viel empfindlichere Methode den Nachweis eines Biradikal- oder Tripletzustandes erlaubt, der im thermischen Gleichgewicht (als Molekülzustand C) in weit geringerer Menge enthalten ist¹⁹⁾.

Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung, der Badischen Anilin- & Soda-fabrik, Herrn Prof. Dr. Reppe, den Chemischen Werken Hüls A. G. und den Elektrochemischen Werken München A. G. für die Überlassung von Chemikalien. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung der Spektrographen zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

1.2-Benzanthron (V, R'): 12 g Aluminiumpulver werden langsam unter gelegentlichem Kühlen einer Lösung von 50 g Tetraphenchinon in 500 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt. Nach 5–6 Std. gießt man die orangefarbene Lösung auf Eis, sammelt den braunen Niederschlag und trocknet ihn im Vakuumexsiccator. J. W. Cook⁸⁾ erhielt aus Chloroform ein braunes Produkt, das nicht analysenrein zu erhalten war. Durch Lösen kleiner Mengen in Essigester, Filtrieren und rasche Kristallisation durch Abkühlen in Kältemischung gelingt es, die Verbindung in farblosen Nadelchen vom Schmp. 131–132° zu erhalten.

$C_{18}H_{12}O$ (244.3) Ber. C 88.49 H 4.96 Gef. C 87.69 H 5.06

3.4-Benzanthron (V, R''): In eine Mischung von 250 ccm Glykol, 70 g wasserfreiem Natriumsulfit und 40 g Natriumhydroxyd, das unter starkem Röhren auf freier Flamme zu kräftigem Sieden erhitzt wird, trägt man 30 g Tetraphenchinon ein. Die Lösung färbt sich alsbald violettrot und ist nach 6stdg. Reaktionsdauer gelbstichig rot. Sie wird in viel Wasser gegossen, dem etwas mehr als die zur Neutralisation des angewandten Natriumhydroxyds notwendige Menge Schwefelsäure zugefügt ist. Man saugt den gelbbraunen Niederschlag ab, löst ihn aus Eisessig um und erhält so das 3.4-Benzanthron zunächst in blauschwarz schimmernden Nadeln vom Schmp. 153–155° (22.5 g = 79% d. Th.), die nach mehrfacher rascher Kristallisation in der oben beschriebenen Weise farblos sind und bei 169–170° schmelzen.

$C_{18}H_{12}O$ (244.3) Ber. C 88.49 H 4.96 Gef. C 88.20 H 5.06

Bei der schwarz gefärbten Verunreinigung handelt es sich vielleicht um das Benzoanthrahydrochinon, da bei kurzer Reaktionsdauer ein tiefschwarzes Produkt entsteht.

Fieser und Hershberg¹¹⁾ erhielten die Verbindung aus der *o*-[α -Naphthylmethyl]-benzoësäure durch Cyclisierung und beschrieben sie als goldgelbes, in Lösung blau fluoreszierendes Anthranol vom Schmp. 154.5–155.5°, aus dem durch Kristallisation aus wässrigem Aceton das schwach gelb gefärbte, nicht fluoreszierende Anthron vom Schmp. 180–181° gewonnen werden konnte.

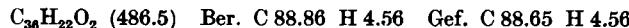
2.3-Benzanthron (V, R'): Durch Reduktion von Tetracenchinon mit Zinn und Eisessig nach Fieser⁷⁾ in 93-proz. Ausbeute mit einem Schmp. von 196° erhalten.

3.4;3'.4'-Dibenzo-dianthron (VI, R''): Das aus 50 g Tetraphenchinon dargestellte rohe 1.2-Benzanthron löst man in siedendem Eisessig, läßt eine konz. wässrige Lösung von 50 g wasserhaltigem Eisen(III)-chlorid zutropfen, hält noch $1\frac{1}{2}$ Stde. im Sieden und versetzt dann handwarm mit etwa dem gleichen Volumen Methanol, wobei die Abscheidung des Dianthrons sofort einsetzt. Die so erhaltenen feinen Kristalle sind dunkelbraun gefärbt und schmelzen bei etwa 225°. Durch mehrfache Kristallisation aus Chlorbenzol, dem man nach dem Abkühlen zur Einleitung der Kristallisation etwas Methanol

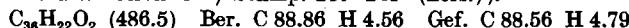
¹⁸⁾ J. chem. Physics **21**, 1619 [1953] und Privatmitteilung.

¹⁹⁾ S. dazu G. Kortüm, W. Theilacker u. V. Braun, Z. physik. Chem. [N. F.] **2**, 179 [1954].

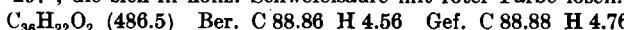
zusetzen kann, erhält man farblose kompakte Nadeln vom Schmp. 243–246° (Zers.). Da die Substanz sehr langsam kristallisiert, muß man die Lösung jeweils mehrere Tage stehen lassen. Ausb. 22–25 g (47–53% d. Th.) an reinem Produkt, bezogen auf Tetraphenchinon.



1.2;1'.2'-Dibenzo-dianthron (VI, R''): 25 g aus Eisessig kristallisiertes 3.4-Benanthron werden wie im obigen Versuch mit 40 g wasserhaltigem Eisen(III)-chlorid in Eisessig oxydiert. Auch hier setzt die Abscheidung des Dianthrons nach Zugabe von Methanol spontan ein. 15–16 g (60–64% d. Th.) dunkelbraun gefärbte Kristalle, die um 236° schmelzen. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Chlorbenzol oder Glykolmonoäthyläther erhält man schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 253–255° (Zers.) (Bergmann und Löwenthal^{11a}) Schmp. 240–241° (Zers.).



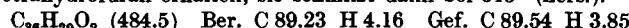
2.3;2'.3'-Dibenzo-dianthron (VI, R'): Zu einer siedenden Lösung von 3 g 2.3-Benanthron in 70 ccm Eisessig läßt man eine konz. wäßrige Lösung von 5 g wasserhaltigem Eisen(III)-chlorid tropfen und hält dann noch 1/2 Stde. im Sieden, wobei meist schon in der Hitze die Abscheidung des Dianthrons erfolgt. Ausb. 2.3–2.5 g (77–84% d. Th.). Mehrfache Kristallisation aus Acetophenon ergibt orangefarbene Blättchen vom Schmp. 295–297°, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösen.



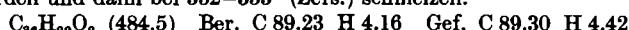
Die orangefarbenen Blättchen lösen sich farblos, eine rasch abgekühlte, übersättigte Lösung scheidet auf Zusatz von Methanol farblose Blättchen ab, die sich bei 100° wieder orangefarben färben.

Mit Kaliumhydroxyd in Glykolmonoäthyläther entsteht eine tiefblaue Lösung, die beim Eingießen in ausgekochte verd. Schwefelsäure das tiefrote 2.3;2'.3'-Dibenzo-dianthron liefert, das in allen Lösungsmitteln leicht löslich ist und von konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe gelöst wird.

3.4;5'.6'-Dibenzo-dehydrodianthron (II): Eine Suspension von 20 g VI, R'' in 200 ccm heißem Glykolmonoäthyläther wird vorsichtig mit einer Lösung von 40 g Kaliumhydroxyd in 40–50 ccm Glykol in kleinen Anteilen versetzt, wobei sich schnell eine tiefbraunrot gefärbte Lösung bildet. Man hält noch 10 Min. im Sieden und gießt dann die heiße Lösung in dünnem Strahl in eine gut gerührte Lösung von 25 g Kaliumperoxydisulfat in 1.5 l Wasser ein, wobei sich ein tiefgrüner, amorpher Niederschlag bildet. Man zentrifugiert, suspendiert den abgesetzten Niederschlag in Methanol, wobei er sich gelb färbt, zentrifugiert erneut, saugt schließlich scharf ab, kristallisiert aus Acetophenon um und erhält so 12–14 g (60–70% d. Th.) feine gelbe Kristalle vom Schmp. 300–301° (Zers.). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Tetrachloräthan schmilzt die Substanz bei 310–311° (Zers.), rein läßt sie sich jedoch erst durch extraktive Kristallisation mit siedendem Tetrahydrofuran erhalten, sie schmilzt dann bei 313° (Zers.).



1.2;7'.8'-Dibenzo-dehydrodianthron (III): Man löst 20 g VI, R'' in 100 ccm heißem Glykolmonoäthyläther, gibt vorsichtig eine Lösung von 400 g Kaliumhydroxyd in 400 ccm Glykol in kleinen Anteilen zu, erhitzt noch etwa 20 Min. zum Sieden, röhrt dann die heiße, tief braunrote Lösung in eine Lösung von 25 g Kaliumperoxydisulfat in 1.5 l Wasser ein und erhält so einen gelben Niederschlag, der wie oben behandelt wird. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Acetophenon erhält man 9–10 g (45–50% d. Th.) feine gelbe Kristalle vom Schmp. 340–341° (Zers.), die, wie oben beschrieben, weiter gereinigt werden und dann bei 352–353° (Zers.) schmelzen.



Nach Bergmann und Löwenthal^{11a}) kann die Enolisierung des Dianthrons auch durch 3stdg. Kochen mit alkohol. Kalilauge erreicht werden. Das Enol selbst kann durch Eingießen in ein Gemisch von Eis und Salzsäure erhalten und in Acetonlösung mit Chinon dehydriert werden. Gelbbraune Substanz vom Schmp. 329–331° (Ausb. 70% d. Th.), aus Xylo gelbbraune Kristalle vom Schmp. 346–348°.

2.3;6'.7'-Dibenzo-dehydrodianthron (I): Eine Suspension von 3 g VI, R' in 40 ccm heißem Glykolmonoäthyläther wird wie bei der Darstellung von II mit 6 g Kalium-

hydroxyd in 10 ccm Glykol behandelt, wobei eine tiefblaue Lösung entsteht, die mit 4 g Kaliumperoxydisulfat in 200 ccm Wasser oxydiert wird. Man erhält einen olivgrünen Niederschlag, der sich in der Hitze oder in Berührung mit organischen Lösungsmitteln schnell gelb färbt. Ausb. nach einmaliger Kristallisation aus Acetophenon bis 2.5 g (84% d. Th.) feine gelbe Kristalle vom Schmp. 329–331° (Zers.). Nach der Reinigung in der beschriebenen Weise schmilzt die Substanz bei 336° (Zers.).

$C_{36}H_{20}O_2$ (484.5) Ber. C 89.23 H 4.16 Gef. C 89.13 H 4.29

Anthon-carbonsäure-(2) (IX): Die Darstellung erfolgte aus der Diphenyl-methan-dicarbonsäure-(2.4') mit konz. Schwefelsäure nach H. Limprecht²⁰). Die Reinigung größerer Mengen der Carbonsäure durch Kristallisation ist nicht möglich, da hierbei Verluste bis zu 80% auftreten. Eine kleine Menge hingegen, rasch aus Methoxybutanol kristallisiert, liefert prächtige, gelbe Kristalle vom Schmp. 305–310°.

Dehydrodianthon-carbonsäure-(3) (XII): 100 g rohe Säure IX und 140 g Anthon (Mol.-Verhältnis 1:1.5) werden mit 1 l Eisessig zum Sieden erhitzt und in das Gemisch rasch eine konz. wässrige Lösung von 465 g wasserhaltigem Eisen(III)-chlorid eingetropft. Dabei tritt allmählich vollständige Lösung ein, dann kristallisiert bereits in der Hitze eine größere Menge Dianthon aus. Man kühlt auf etwa 50° ab, bringt die Hauptmenge des Dianthrons durch Zugabe des gleichen Volumens Methanol zur Abscheidung, filtriert und fällt im Filtrat durch langsames Zugeben von 2 l Wasser unter gutem Rühren. Der feinkristalline Niederschlag von Dianthon-carbonsäure-(3) (X) und Dianthon wird aus wenig Eisessig kristallisiert und dann mit 1 l 10-proz. Kalilauge erhitzt, wobei X als rotes Enol in Lösung geht, während das Dianthon ungelöst bleibt. Das Filtrat lässt man unmittelbar in eine Lösung von 80 g Kaliumperoxydisulfat in 2 l Wasser einlaufen, wobei sich unter vorübergehender tiefgrüner Färbung das in Wasser schwer lösliche, gelbe Kaliumsalz von XII ausscheidet. Man saugt dann ab, digeriert das Salz auf dem Filter mit 400 ccm Salzsäure (1:1), um die Carbonsäure in Freiheit zu setzen, löst heiß in Tetrahydrofuran und fällt durch Zugabe von Wasser. Um so erhaltene rohe Säure XII von etwa noch beigemengter Dicarbonsäure XIII zu befreien, wird sie in möglichst wenig Pyridin gelöst, und die Lösung mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt. Das Pyridinsalz von XII fällt dabei feinkristallin aus, das von XIII bleibt in Lösung. Man filtriert, behandelt den Niederschlag auf dem Filter wieder mit Salzsäure, kristallisiert schließlich zweimal aus Dioxan um und erhält so ungefähr 35 g (19–20% d. Th., bezogen auf IX) reine XII vom Schmp. 282° (Zers.) in Form von feinen grün-gelben Kristallen.

$C_{29}H_{16}O_4$ (428.4) Ber. C 81.30 H 3.76 Gef. C 81.29 H 4.22

XII ist schwer löslich in Chloroform, leicht löslich in Tetrahydrofuran, Acetophenon und Phthalsäureester. Konz. Schwefelsäure löst mit bordeauxroter Farbe, die Lösung gibt beim Verdünnen mit Wasser einen tiefgrünen Niederschlag, beim Belichten zeigt sie die ziegelrote Fluoreszenz des Mesonaphthodianthrondervats. Die feste Substanz färbt sich im Sonnenlicht oberflächlich grün und dann braun; sie ist deshalb vor Licht geschützt aufzubewahren.

XII-Methylester: Man suspendiert XII in Chloroform und setzt nach und nach eine äther. Diazomethanlösung im Überschuss zu, wobei die Substanz langsam unter Stickstoffentwicklung in Lösung geht. Das nach dem Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. zurückbleibende feste gelbe Produkt wird durch zweimalige extraktive Kristallisation mit Aceton gereinigt und bildet dann feine, seidenglänzende, leuchtend gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 281–282° (Zers.). Misch-Schmp. mit XII 260°. Ausb. nahezu quantitativ.

Die Veresterung mit Methanol und Chlorwasserstoff in siedendem Chloroform ist ebenfalls möglich, sie liefert jedoch ein dunkel gefärbtes Produkt, das noch freie Säure enthält und schwieriger zu reinigen ist. Ausb. 40–45% d. Theorie.

$C_{39}H_{18}O_4$ (442.4) Ber. C 81.43 H 4.10 Gef. C 81.17 H 4.30

Dianthon-dicarbonsäure-(3.3') (XI): Eine Suspension von 30 g roher IX in siedendem Eisessig wird langsam mit einer konz. Lösung von 50 g wasserhaltigem Eisen-

²⁰) Liebigs Ann. Chem. 309, 121 [1899].

Tafel 4. Ergebnisse der magnetischen Messungen

$H^2 \cdot 10^{-6}$	t (°C)	χ_g Lösungsmittel	χ_{Mol} Lösungsmittel	χ_g Lösung	χ_{Mol} Ester
1.272 g Ester in 12.156 g Palatinol M = 9.47-proz. Lösung					
28.9	21	-0.5673	-110	-0.5582	-209
	145	-0.5691	-111	-0.5624	-220
	165	-0.5683	-110	-0.5679	-250
	210	-0.5695	-111	-0.5675	-243
21.2	21	-0.5659	-110	-0.5574	-210
	145	-0.5682	-110	-0.5671	-246
	165	-0.5614	-109	-0.5626	-254
	210	-0.5659	-110	-0.5619	-231
12.9	21	-0.5674	-110	-0.5569	-202
	145	-0.5695	-111	-0.5612	-213
	165	-0.5605	-109	-0.5653	-270
	210	-0.5623	-109	-0.5588	-232
0.9546 g Ester in 4.5748 g Palatinol M = 17.27-proz. Lösung					
28.9	21	-0.5508	-107	-0.5523	-247
	165	-0.5504	-107	-0.5547	-256
	210	-0.5626	-109	-0.5511	-219
21.2	21	-0.5533	-107	-0.5560	-247
	165	-0.5537	-108	-0.5567	-253
	210	-0.5603	-109	-0.5573	-240
12.9	21	-0.5563	-108	-0.5557	-245
	165	-0.5523	-107	-0.5470	-231
	210	-0.5591	-109	-0.5457	-213
0.8230 g Ester in 2.6502 g Palatinol M = 23.66-proz. Lösung					
28.9	21	-0.5730	-111	-0.5755	-258
	165	-0.5667	-110	-0.5597	-238
	210	-0.5665	-110	-0.5638	-246
21.2	21	-0.5684	-110	-0.5698	-254
	165	-0.5650	-110	-0.5595	-240
	210	-0.5680	-110	-0.5591	-234
12.9	21	-0.5713	-111	-0.5710	-252
	165	-0.5682	-110	-0.5647	-245
	210	-0.5718	-111	-0.5595	-230
1.0564 g Ester in 1.9629 g Palatinol M = 43.42-proz. Lösung					
28.9	21	-0.5730	-111	-0.5698	-251
	165	-0.5667	-110	-0.5670	-251
	210	-0.5665	-110	-0.5668	-251
21.2	21	-0.5684	-110	-0.5683	-250
	165	-0.5650	-110	-0.5695	-254
	210	-0.5680	-110	-0.5668	-250
12.9	21	-0.5713	-111	-0.5632	-244
	165	-0.5682	-110	-0.5689	-252
	210	-0.5718	-111	-0.5630	-244

Aus den Pascalschen Inkrementen berechnet sich die diamagnetische Molsuszeptibilität des XII-Methylesters zu $-251 \cdot 10^{-6}$, die des Phthalsäure-dimethylesters zu $-110 \cdot 10^{-6}$ [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$].

(III)-chlorid versetzt, wobei alles in Lösung geht. Zuweilen beginnt die Abscheidung von XI bereits in der Hitze, die Hauptmenge wird jedoch durch vorsichtigen Zusatz von etwas Wasser zu der heißen Lösung und Abkühlen kristallin zur Abscheidung gebracht. Ausb. 20–21 g (70% d. Th.).

Dehydrodianthon-dicarbonsäure-(3.6') (XIII): Man erhitzt die rohe XI mit 10-proz. Kalilauge, bis sie unter Bildung einer tiefroten Lösung in die Dianthranol-dicarbonsäure übergegangen ist, und filtriert in eine Lösung von 25 g Kaliumperoxydisulfat in 1.5 l Wasser ein, wobei vorübergehend eine tiefgrüne Färbung auftritt, die rasch in Gelb übergeht. Beim Ansäuern fällt XIII in amorphen, schwach grüngelb gefärbten Flocken aus, die abfiltriert, mit etwas heißem Dioxan ausgekocht und dann scharf abgesaugt werden. Man kristallisiert durch Extraktion mit Tetrahydrofuran, wobei etwa die Hälfte der Substanz in kristalliner Form anfällt; der Rest kann aus der Mutterlauge in kleinen, gut ausgebildeten grüngelben Kristallen zur Abscheidung gebracht werden. Nach Wiederholung dieses Verfahrens schmilzt die Säure, wie in der Lit.¹⁵⁾ angegeben, bei 340° (Zers.). Ausb. bis 12 g (~ 60% d. Th.) an reiner Säure.

Magnetische Messungen am XII-Methylester

Die Messungen wurden mit Hilfe der Gouyschen Zylindermethode durchgeführt. Zur Konstanthaltung der Feldstärke diente eine Kompensationsschaltung unter Verwendung eines Normalwiderstandes, deren Konstruktion wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. Schering, Techn. Hochschule Hannover, verdanken. Die Messungen selbst wurden dadurch wesentlich vereinfacht, eine genau einstellbare Stromstärke ließ sich auf 0.01% genau reproduzieren. Um diese Genauigkeit auszunutzen, war es vor allem notwendig, die Wägung und die Längenmessung am Präparat zu verbessern. Mit Hilfe einer Spezialausführung der Mettler-Mikrowaage Type M 5 lassen sich Differenzwägungen mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \gamma$ erreichen, die Wägungen selbst sind rasch durchführbar, was im Hinblick auf die Erwärmung des Magneten und der dadurch bedingten laufenden Änderung der Stromstärke von Bedeutung ist. Allerdings ist dann eine völlige Abdichtung des Raumes zwischen Waage und Waagentisch zur Vermeidung von Wärmestromungen erforderlich. Für die Messungen bei höheren Temperaturen diente ein Röhrenöfchen aus Quarzglas mit einer bifilaren Wicklung aus Platindraht, mit dem die Temperatur auf $\pm 1^\circ$ genau gehalten werden konnte. Das Präparatröhrchen wurde mit Hilfe einer dormförmigen Lehre so einjustiert, daß das untere Ende des Röhrchens genau in der Feldmitte lag, die Höhe der Flüssigkeitssäule in der Apparatur selbst bei den verschiedenen Temperaturen mittels eines Kathetometers auf ± 0.1 mm genau gemessen.

Alle Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt, Lösungsmittel und Lösungen mit Stickstoff gesättigt. Als Lösungsmittel diente Phthalsäure-dimethylester (Palatinol M). Lösungen hoher Konzentration wurden in der Hitze hergestellt und im übersättigten Zustand möglichst rasch zur Messung gebracht. $H^2 = H^2 [Oersted^2] \times 1.019$, alle χ -Werte sind mit 10^6 multipliziert (siehe Tafel 4, S. 1591).