

DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und FRIEDL ERHARDT

Über die Photochemie des Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigos, I

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie

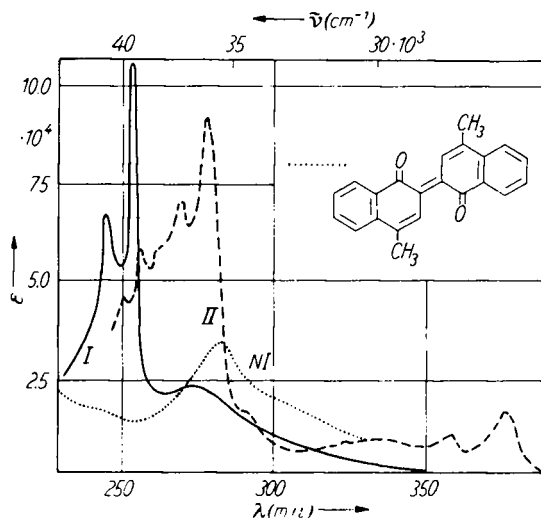
(Eingegangen am 18. Juli 1960)

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn zum 60. Geburtstag

Beim Belichten in hydroxylfreien Lösungsmitteln lagert sich Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo in ein 7-Keto-5.12-dimethyl-dihydro-dinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d'*]furan um. Dieser Umlagerung schließt sich unmittelbar eine Dunkelreaktion an, in der durch Enolisierung 7-Hydroxy-5.12-dimethyl-dinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d'*]furan gebildet wird. Nebenreaktionen treten in verdünnten Lösungen nicht ein. — Die entsprechenden 4-Chlor- und 4-Brom-Derivate des Bis-[naphthalin-(2)]-indigos verhalten sich ebenso.

Bei Untersuchungen an Farbstoffen fanden wir, daß Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo (NI) in Lösung lichtempfindlich ist. Bereits im diffusen Tageslicht bleichen die violetten Lösungen innerhalb weniger Minuten aus, während sie im Dunkeln wochenlang beständig sind.

Zur Aufklärung der Lichtreaktion wurden zunächst die Spektren gemessen. Abbild. 1 zeigt das Spektrum einer 10^{-5} *m* Lösung von NI in Benzin. Bestrahlt man diese Lösung mit Licht der Wellenlänge $590\text{ m}\mu$, so erhält man das Spektrum I. Es verschwindet nach einiger Zeit und dafür erscheint das Spektrum II. Bemerkenswert ist die ausgeprägte Feinstruktur der Spektren (Abbild. 1).



Abbild. 1. Spektrum einer 10^{-5} *m* unbelichteten Lösung von Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo in Benzin (NI), dieselbe belichtet ($\lambda = 590\text{ m}\mu$) und sofort gemessen (Spektrum I) und nach einigen Stunden gemessen (Spektrum II)

In hydroxylfreien Lösungsmitteln wie Benzin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff geht die Entfärbung gleich rasch vor sich und man erhält stets die gleichen Spektren mit dem Übergang von I nach II. Photoreduktion durch das Lösungsmittel tritt also nicht ein. Auch wird kein Lösungsmittelmolekül im Laufe der Entfärbung eingebaut, weil auch bei vollständigem Umsatz keine Gewichtszunahme beim Photoprodukt festgestellt werden kann. Die Anwesenheit von Sauerstoff beeinflußt die Reaktion nicht.

Damit erhebt sich die Frage, ob es sich um eine intramolekulare Reaktion handelt. Tatsächlich ist, wie die mehrfach in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab, das Photoprodukt II monomolekular. Disproportionierung kann ebenfalls ausgeschlossen werden, denn die Umlagerung führt zu einem innerhalb der Fehlergrenzen einheitlichen Produkt. Die Elementaranalysen sprechen für eine Isomerisierung im Zuge der Lichtreaktion.

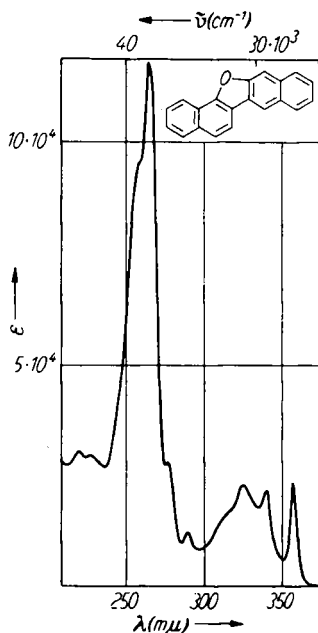
Das IR-Spektrum der Form II zeigt Hydroxylbanden, während die im Spektrum des Indigos vorhandenen Ketobanden verschwunden sind.

Bei der Acetylierung von II entsteht ein Monoacetat. Sein IR-Spektrum zeigt keine Hydroxylbanden mehr; im UV läßt sich durch Zugabe von Natronlauge keine Verschiebung des Spektrums ins Langwellige erreichen, wie es für Phenole charakteristisch ist. Es liegt damit nur *ein* Sauerstoff als Hydroxylgruppe vor, der andere muß ätherartig gebunden sein.

Woher stammt der Wasserstoff, der die Hydroxylgruppe bildet? Die Methylgruppen fallen als Wasserstofflieferanten aus, weil der entsprechende Bis-[4-chlor-naphthalin-(2)]-indigo und der Bis-[4-brom-naphthalin-(2)]-indigo ebenfalls durch Licht entfärbt werden und dabei die Formen I und II bilden, deren Spektren mit denen des Methylproduktes nahezu übereinstimmen. Der Wasserstoff muß folglich von einem Naphthalinkern stammen.

Aus der Feinstruktur der Spektren der Photoprodukte geht nun hervor, daß es sich bei diesen Substanzen um ebene und starre Gebilde handeln muß. Die Spektren einfacher Binaphthyle weisen keine Feinstruktur auf. Es ist daher anzunehmen, daß die Ätherbrücke die beiden Naphthalinkerne an einer zweiten Stelle zu einem starren Molekül verknüpft. Eine solche Verknüpfung ist aber nur in 1.3'-Stellung möglich unter Bildung eines substituierten Dinaphthofurans.

Diese indirekten Schlußfolgerungen konnten durch Abbau der Form II und Identifizierung des Abbauproduktes bestätigt werden. Unterwirft man das Photoprodukt

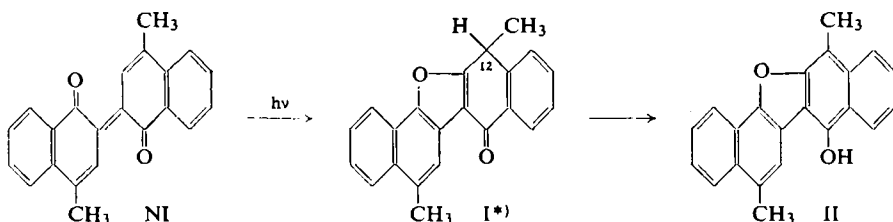


Abbild. 2. Absorptionsspektrum des Dinaphtho[1.2-b:2'.3'-d]-furans in Methanol

II, gewonnen aus Bis-[4-brom-naphthalin-(2)]-indigo, der Zinkstaubschmelze und reinigt an Al_2O_3 , so erhält man eine halogenfreie Substanz, deren Spektrum mit dem des Dinaphthofuran-Grundkörpers (Abbild. 2) übereinstimmt. Der Misch-Schmelzpunkt bestätigt die Identität.

Das Dinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furan war bisher nicht bekannt. Es wurde durch Chlorwasserstoff-Abspaltung aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und α -Naphthol in Pyridin, nachfolgende Zinkstaubschmelze und chromatographische Reinigung dargestellt. NG. PH. BUU-HOI¹⁾ hatte auf ähnlichem Wege bereits die Konstitution des Dinaphtho[2.1-*b*:2'.3'-*d*]furans sichergestellt.

Form I zeigt im IR-Spektrum noch eine Ketobande. Da die thermische Umlagerung von I nach II sowohl durch H^\oplus - als auch durch OH^\ominus -Ionen und Hydroxylgruppen katalysiert wird und im zeitlichen Ablauf der ersten Ordnung folgt, kann auf eine Keto-Enol-Umlagerung geschlossen werden. In der Formel I ist allerdings die Stellung des Wasserstoffs nicht gesichert. In Frage kommen die *ortho*- und die *para*-Stellungen zur erhalten gebliebenen Ketogruppe, wobei wir der letzteren den Vorzug geben.



* Die Stellung des Wasserstoffs in 12 ist nicht gesichert.

Es gelingt, aus II mit Diazomethan ein methyliertes Produkt zu erhalten, welches das UV-Spektrum von I zeigt, aber nicht mehr enolisiert. Da es im IR-Spektrum wie I eine Ketobande besitzt, sollte es sich um ein C-Methylderivat der Form I handeln. Mit Dimethylsulfat dagegen entsteht aus II das normale, an der Hydroxylgruppe methylierte Derivat, dessen UV-Spektrum dem des Photoproduktes II ähnelt.

In I liegt bereits der Furanring vor. Über die genaue Stufenfolge der photochemischen Umsetzung besteht keine Klarheit.

Es sind einige Lichtreaktionen bekannt, bei denen ebenfalls eine CH-Gruppe durch einen Sauerstoff des eigenen Moleküls angegriffen wird. Zwei Beispiele sind die Lichtumlagerung von Azoxybenzol zu *o*-Hydroxy-azobenzol²⁾ und die Umlagerung von *o*-Nitro-benzaldehyd zu *o*-Nitroso-benzoesäure³⁾. In diesen Fällen steht, wie beim Naphthalinindigo, der Sauerstoff in einer sterisch günstigen Quasi-Fünfring-Beziehung dem Kohlenstoff gegenüber.

Die sterischen Verhältnisse sind aber für die Geschwindigkeit des Ablaufs der Lichtreaktionen nicht allein maßgebend. Ersetzt man nämlich die Methylgruppen des Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigos durch Methoxygruppen, so verläuft die Lichtreaktion bei gleicher Anzahl absorbierter Quanten weit über 100mal langsamer, obwohl die sterischen Verhältnisse praktisch die gleichen sind. In einigen Fällen

¹⁾ J. chem. Soc. [London] **1952**, 489.

²⁾ G. M. BADGER und R. G. BUTTERY, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2243.

³⁾ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2040 [1901].

konnten Bandenverschiebungen, durch die photochemisch aktive Banden durch inaktive verdeckt wurden, zur Deutung der Änderung der photochemischen Aktivität bei Farbstoffen herangezogen werden⁴⁾. Die Banden der Indigoide liegen jedoch sehr isoliert, so daß trotz verschiedener Substituenten anscheinend in die gleichen Banden eingestrahlt werden kann.

Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT danken wir für seine tatkräftige Unterstützung dieser Arbeit, Herrn HELLMUND für seine Hilfe bei der Durchführung der Versuche und dem BUNDESMINISTERIUM FÜR ATOMKERNENERGIE UND WASSERWIRTSCHAFT für die Gewährung eines Stipendiums an F. Erhardt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo*: Darstellung nach Angaben von W. BRACKMAN und E. HAVINGA⁵⁾.

Einen besonders reinen Indigo erzielt man auf folgende Weise: 2.5 g 4-Methyl-naphthol-(1) werden in 50 ccm Äthanol gelöst und 10 ccm Wasser sowie 8.5 g Eisen(III)-chlorid in 6 ccm Wasser und 80 ccm Äthanol zugegeben. Nach 1 Min. wird abgesaugt und gründlich mit Äthanol, Methanol und Petroläther gewaschen. Ausb. 650 mg braune, metallisch glänzende Nadeln. Schmp. 170° (Zers.). Das Produkt ist analysenrein.

$C_{22}H_{16}O_2$ (312.4) Ber. C 84.60 H 5.13 O 10.26 Gef. C 84.43 H 5.3 O 10.27

Zur Messung der Spektren wurden durch Chromatographie an Kieselgel gereinigte Produkte verwendet.

2. *Bis-[4-chlor-naphthalin-(2)]-indigo*: Zu 3 g 4-Chlor-naphthol-(1), gelöst in 35 ccm Acetanhydrid, läßt man unter Turbinieren und Kühlen langsam eine Lösung von 1.05 g Chrom-(VI)-oxyd in 95 ccm Acetanhydrid zutropfen. Man rührt noch 15 Min. weiter, saugt dann ab und wäscht mit viel Wasser und Methanol. Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel. 50 mg Substanz werden in 100 ccm Benzol gelöst, filtriert und auf eine 1 m lange und 3 cm weite Kolonne gegeben. Es trennt sich als erste rasch eine rotviolette Zone ab. Das Benzol wird unter vermindertem Druck bei 20° abgesaugt. Das beim Einengen ausfallende Produkt ähnelt sehr dem entsprechenden Methylderivat. Alle Reinigungsoperationen müssen wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanzen im Dunkeln ausgeführt werden. Die Reinigung dieser Substanz ist schwierig.

$C_{20}H_{10}Cl_2O_2$ (353.2) Ber. C 68.33 H 3.15 Cl 20.08 O 8.76
Gef. C 67.67 H 3.08 Cl 19.15 O 8.52

Die Darstellung des Bis-[4-brom-naphthalin-(2)]-indigos erfolgte nach R. WILLSTÄTTER und L. SCHULER⁶⁾, diejenige des Bis-[4-methoxy-naphthalin-(2)]-indigos nach ST. GOLDSCHMIDT und H. WESSBECHER⁷⁾.

3. *Darstellung der Belichtungsprodukte*: 50 bis 100 mg Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo werden in einem Rundkolben in 400 ccm Benzol gelöst und unter Wasserkühlung mit zwei 200-Watt-Glühlampen bestrahlt. Die dunkelviolette Lösung des Indigos, die während der Belichtung gut gerührt werden muß, hellt sich langsam auf und ist nach etwa 30 Min. hellgelb. Das Benzol wird bei 35° i. Vak. abgesaugt. Es hinterbleibt ein schwach grünlicher, manchmal etwas rötlicher Rückstand. Seine spektroskopische Untersuchung ergibt, daß es sich um eine Mischung aus Form I und II handelt.

⁴⁾ F. DÖRR, „Symposium über Farbenchemie“, 24.–29. 6. 1960, Basel.

⁵⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **74**, 1021 [1955].

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 370 [1928]. ⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 376 [1928].

4. *Überführen des Belichtungsprodukts in die reine Form II* (7-Hydroxy-5.12-dimethyldinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furan): Das rohe Belichtungsprodukt wird in 200 ccm Alkohol heiß gelöst, filtriert und mit Wasser wieder ausgefällt. Schmp. 238° (Zers., nach Vorheizen des Schmelzpunktsapparats).

$C_{22}H_{16}O_2$ (312.4) Ber. C 84.60 H 5.13 O 10.26
Gef. C 84.75, 84.51 H 5.46, 5.82 O 10.10 Mol.-Gew. 321.3

5. *Darstellung von I* (7-Keto-5.12-dimethyl-dihydro-dinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furan): Sie gelingt durch rasches Arbeiten bei niedrigen Temperaturen. 30 mg *Bis*-(4-methyl-naphthalin-(2))-indigo werden in 150 ccm Benzol aufgenommen und die Lösung auf 6° abgekühlt. Es wird unter Rühren und Belichten entfärbt und bei niedrigen Temperaturen das Benzol abgesaugt. Der rötliche Rückstand zeigt in Benzin das UV-Spektrum der Form I und eine nur wenig angedeutete Bande für die Form II. In Methanol erfolgt rasche Umlagerung in Form II.

6. *Acetylierung von II*: 100 mg des Entfärbungsproduktes versetzt man mit 10 ccm *Acetanhydrid*, gibt einen Tropfen konz. Schwefelsäure zu und kocht 10 Min. unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf 30° wird das Produkt mit 70 ccm Wasser in gelblichen Flocken ausgefällt. Ausb. 80 mg, Schmp. 207—208°.

$C_{24}H_{18}O_3$ (354.4) Ber. C 81.34 H 5.08 O 13.56 CH_3CO 12.15
Gef. C 81.42, 81.59 H 5.26, 5.18 O 13.32, 13.23 CH_3CO 13.37
Mol.-Gew. 369.4

7. *Methylierung von II mit Dimethylsulfat*: 100 mg Entfärbungsprodukt in 50 ccm Äthanol werden mit 2*n* NaOH und *Dimethylsulfat* methyliert. Man fällt mit Wasser aus und kristallisiert aus Alkohol um. Schmp. 184°.

$C_{23}H_{18}O_2$ (326.4) Ber. C 84.64 H 5.52 O 9.82 Gef. C 84.52 H 5.75 O_{Diff} 9.73

8. *Methylierung von II mit Diazomethan*: Läßt man die Form II mit der ätherischen Lösung von Diazomethan im Überschuß einige Stunden im offenen Gefäß stehen, so daß der Äther langsam verdampft, so scheiden sich neben einem amorphen Produkt seidig glänzende Nadelchen ab, die sich aus viel Alkohol gut umkristallisieren lassen. Zers. ab 140°. Die Verbindung zeigt Fluoreszenz und ist lichtempfindlich.

$C_{23}H_{18}O_2$ (326.4) Ber. C 84.64 H 5.52 O 9.82 Gef. C 84.81 H 4.92 O_{Diff} 10.14

9. *Darstellung des Dinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furans*: 2.3 g 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) werden mit 1.5 g α -Naphthol und 10 ccm Pyridin 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 2.8 g Dinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furan-chinon-(7.12). Durch Zinkstaubschmelze, d. h. 3 Min. langes Erhitzen auf 300 bis 400°, und anschließende Chromatographie an einer 200 cm langen Al_2O_3 -Kolonnen erhält man das gewünschte Dinaphthofuran. Es kann auf der Kolonne durch seine starke Fluoreszenz nachgewiesen werden. Schmp. 226°.

$C_{20}H_{12}O$ (268.3) Ber. C 89.53 H 4.48 O 5.97
Gef. C 89.57 H 4.79 O_{Diff} 5.64 Mol.-Gew. 277

10. Die UV-Spektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PM Q2 aufgenommen, die IR-Spektren mit einem Infrarot-Spektralphotometer „Perkin-Elmer“ Modell 21 in 1-cm-Flüssigkeitsküvetten mit NaCl-Fenster. Zur Bestrahlung mit monochromatischem Licht dienten Interferenzfilter IL der Firma Jenaer Glaswerk, Schott & Gen.