

Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

XIII. Nomenklatur, Strukturfragen

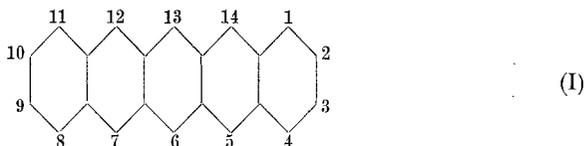
Von

Ernst Philippi

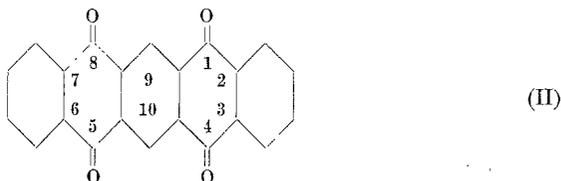
Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Seit R. S e k a und Mitarbeiter¹ die IX.—XII. Mitteilung über dieses Gebiet veröffentlichten, sind unsere Arbeiten wieder weitergegangen. Was vor allem die Nomenklaturfrage des Systems betrifft,



nämlich die Umänderung der Bezeichnung lin. Dinaphthanthrazen in lin. Pentazen, so sprachen hierfür folgende Gründe: In meiner ersten Mitteilung über das Dichinon im Jahre 1911 habe ich dieses lin. Diphthaloylbenzol genannt, während bald darauf R. S c h o l l den Namen Phthaloylanthrachinon verwendete. Die anderen auf diesem Gebiete arbeitenden Autoren (R u s s i g, M i l l s, d e D i e s b a c h) wählten die Bezeichnung Dinaphthanthrazen, die auch ich mir in der Folge zu eigen machte. Und zwar mit der oben angegebenen Bezifferung, fortlaufend im Sinne des Uhrzeigers. In seinem Standardwerk: „Das Anthrazen und die Anthrachinone“ (Verlag G. T h i e m e, Leipzig 1929, S. 601 ff.) bringt nun J. H o u b e n an erster Stelle die zweifellos richtigere Benennung Dibenzanthradichinon und beziffert unter Zugrundelegung des Anthrazen-Ringsystems



2, 3, 6, 7-Dibenzanthradichinon-(1, 4, 5, 8).

Wenn auch diese Bezeichnung sicher richtig ist, so erscheint sie mir doch umständlich und hat den Nachteil, daß sie eine

¹ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 519, 619, 627, 637, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 519, 619, 627, 637. Frühere Mitteilungen siehe dort.

Umänderung der Bezifferung aller bisher bekannten Derivate beinhaltet. Um hier einen Ausweg zu schaffen, setzte ich mich mit meinem Lehrer R. Scholl und den Herren J. Houben und de Diesbach in Verbindung und schlug den Namen lin. Pentazen mit der alten Bezifferung wie Formel I vor. Ich fand die Zustimmung aller drei Genannten und sagte mir Herr Houben zu, in einer eventuellen Neuauflage seines Buches diesen Namen in erster Linie zu gebrauchen.

Hinsichtlich der Stabilitätsverhältnisse des Grundkohlenwasserstoffes $C_{22}H_{14}$, des lin. Pentazens, habe ich bereits vor 15 Jahren², als ich diese Substanz erstmalig in der Hand hatte, angegeben, daß die Analysen nur dann gut stimmen, wenn man das frische, durch Destillation des Tetra-Hydropentazens über Kupferwolle gewonnene Produkt vom F. P. 270—271° unmittelbar nach seiner Darstellung analysiert. Von der gleichen Substanz nach mehrwöchigem Aufbewahren ausgeführte Analysen lieferten aber zu niedrige Kohlenstoff- und zu hohe Wasserstoffwerte. Dieses merkwürdige Verhalten, bei dem anscheinend keine Oxydation stattfindet, denn dann hätten ja sowohl C- wie H-Werte sinken müssen und die Summe hätte nicht mehr 100% ausmachen können, schien mir einer Nachprüfung wert zu sein. Es wurde daher das lin. Pentazen nochmals auf dem gleichen Wege dargestellt, nämlich durch Destillation des Tetrahydropentazens im luftfreien Kohlendioxydstrom über Kupferwolle. Wieder schieden sich alsbald im kalten Teil des Rohres, knapp hinter dem Kupfer prachtvolle, stark violett fluoreszierende Kristalle ab. Diese werden von den nachfolgenden Substanzmengen, welche sich kristallinisch abscheiden, überdeckt, so daß am Ende der Destillation eine rote bis violette, äußerst harte Kruste im Rohr vorhanden ist. Die Röhre wird knapp hinter dem Kupfer abgesprengt, die Substanz fein pulverisiert und aus heißem Benzol umkristallisiert. Hierbei ist auffällig, daß sich ein Teil der Substanz anscheinend leicht und farblos in Benzol löst, dem Lösungsmittel lediglich eine prächtige, violette Fluoreszenz erteilend, während sich der Rest bedeutend langsamer unter intensiver Rotfärbung löst. Wird die rote Lösung dann abgekühlt, so verschwindet die Rotfärbung unter Abscheidung eines fast farblosen, höchstens schwach gelblichen Körpers. Die Ausbeuten sind bei vorsichtiger Destillation sehr gut, aus 0.5 g Tetrahydropentazen 0.46 g Pentazen vom F. P. 270—271°. Das Pentazen löst sich auch in reichlichen Mengen Chloroform und zeigt die Lösung im durchfallenden Lichte eine olivgrüne, im auffallenden eine braune Färbung. Beim Erkalten scheiden sich kleine, lanzettförmige, oft gekreuzte Kristalle ab.

Die Analyse ergab:

3.409 mg: 11.855 mg CO_2 , 1.643 mg H_2O

3.486 mg: 12.137 mg CO_2 , 1.673 mg H_2O .

² Monatsh. Chem. 35, 1914, S. 379, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 123, 1914, S. 379.

Ber. für $C_{32}H_{14}$: C 94·92, H 5·07%.
 Gef.: C 94·84, 94·95; H 5·39, 5·37%.

Da die Summe der C- und H-Werte 100·23% bzw. 100·32% betrug, so scheint der immerhin an der zulässigen Fehlergrenze befindliche Wasserstoffwert doch durch Analysenfehler bedingt zu sein. Das Präparat wurde in einem Wägegläschen mit Korkstopfen elf Monate aufbewahrt (nicht Exsikkator) und dann neuerdings analysiert³:

- I. 4·296 mg: 14·831 mg CO_2 , 2·205 mg H_2O
 II. 3·659 mg: 12·640 mg CO_2 , 1·929 mg H_2O
 III. 2·212 mg: 7·632 mg CO_2 , 1·192 mg H_2O
 IV. 4·900 mg: 16·868 mg CO_2 , 2·582 mg H_2O .

Ber. für $C_{32}H_{14}$: C 94·92, H 5·07%.

Ber. für $C_{32}H_{16}$: C 94·24, H 5·76%.

Gef. I.: C 94·15, H 5·74%

II.: C 94·22, H 5·90%

III.: C 94·10, H 6·03%

IV.: C 93·89, H 5·90%.

Also diesmal eine Summe von 99·89%, 100·12%, 100·13% und 99·79% und abermals das Ansteigen von Wasserstoff bis zu dem für einen Dihydrokörper berechneten Wert, ohne daß merkliche Mengen von Sauerstoff eingetreten wären. Allerdings hatte sich die Substanz leicht gelblich gefärbt. Woher diese Wasserstoffzunahme stammt, kann ich nicht erklären, ich möchte nur bemerken, daß kürzlich Schlenk⁴ und Wieland⁵ ebenfalls Fälle beobachteten, bei denen sich freie Radikale durch unerklärliche Wasserstoffaufnahme stabilisierten.

Der ursprünglich scharfe F. P. 270—271° war während des Aufbewahrens derart verändert, daß die Substanz sich nun oberhalb 285° zersetzte und ganz unscharf im Bereiche von etwa 300°, je nach der Art des Erhitzens, schmolz, wie dies auch Mills und Mills⁶ für ihren Dihydrokörper angeben. Auch die Farbenreaktion mit Schwefelsäure, nämlich hellgelb, dann braunorange, schließlich olivgrün, und mit nitrosylhaltiger Schwefelsäure amethystfarben, dann grün, war identisch mit den Angaben Mills'.

Ohne in theoretische Spekulationen zu verfallen, läßt sich aber jedenfalls die Tatsache buchen, daß das lin. Pentazen ein zwar darstellbarer, aber nicht stabiler Körper ist.

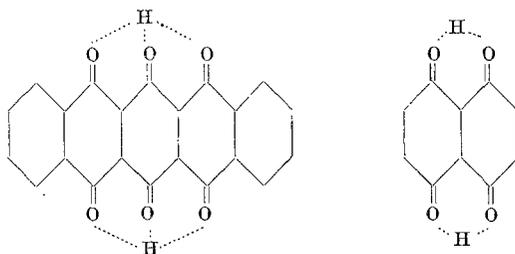
³ Die Analysen waren in der Weise „blockiert“, daß zwischendurch eine dem Charakter und der Zusammensetzung nach möglichst analoge Substanz verbrannt wurde, in diesem Falle Anthrazen. Die bei diesen Testanalysen gefundenen Werte waren: C 94·19, 94·21, 94·25 (ber. $C_{14}H_{10}$: 94·34) und H 5·80, 5·62, 5·68 (ber. 5·66). Also Summe C + H: 99·99, 99·83, 99·93. Damit dürften Analysenfehler nach menschlicher Voraussicht ausgeschlossen sein. Die Analysen I, II und III stammen vom selben Präparat, das anfangs die richtigen oben angeführten Werte ergeben hatte, und zwar I und II nach ca. 11 Monaten, III nach rund 2 Jahren. Analyse IV rührt von einer anderen Darstellung ebenfalls nach rund zweijährigem Aufbewahren her.

⁴ Schlenk und Bergmann, Liebig's *Ann.* 463, 1928, S. 143.

⁵ Wieland, Popper und Seefried, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 1816.

Mills und Mills, Soc. 101, 1912, S. 2204.

Weiteres Licht in die Stabilitätsverhältnisse der lin. Pentazenderivate brachte das Studium des 6,13-Monochinons und des von Russig⁷ beschriebenen angeblichen Trichinons-(5, 6, 7, 12, 13, 14). Über unsere diesbezüglichen Resultate soll in den folgenden Mitteilungen von meinen Mitarbeitern berichtet werden, hier möchte ich nur erwähnen, daß das Monochinon durchaus stabil ist und ebenso wie das Dichinon-(5, 7, 12, 14) gewissermaßen einen Haltepunkt am Wege der Oxydation des Tetrahydropentazens darstellt. Wenn man nämlich die Chromsäureoxydation bis zum Ende führt, gelangt man, ganz gleichgültig von welchem Reduktionsprodukt man ausgeht, stets zum Dichinon, aber niemals weiter, etwa bis zu einem Trichinon. Oxydiert man aber vorsichtig etwa mit geringem Überschuß von Ferrichlorid, so resultiert nicht etwa ein asymmetrisches Monochinon, sondern stets das symmetrische 6,13-Pentazenchinon, dessen Konstitutionsbeweis schon Mills und Mills⁸ durch Spaltung durchführten und das sich durch hohen, aber scharfen Schmelzpunkt zu erkennen gibt. Andererseits hat die Nacharbeitung der Arbeiten von Russig und Hartenstein⁹ ergeben, daß ein Trichinon des Pentazens nicht existiert. Es handelt sich um ein Dioxy-dichinon, das bei der Azetylierung und der Hydroxylgruppenbestimmung nach Zerewitinoff einwandfrei 2 Hydroxyle zu erkennen gibt. Eine Oxydation mit Chromsäure zum Trichinon ließ sich nicht erzwingen, unter zu scharfen Bedingungen tritt eher Zerfall des Moleküls ein. Interessant ist, daß dieser Körper auch jeder Reduktion, wie z. B. mit Jodwasserstoff und Phosphor oder durch Destillation über Kupfer, energischen Widerstand entgegengesetzt. Was nun die Frage anlangt, welche Sauerstoffe als Chinongruppen und welche als Hydroxyle vorhanden sind, so halte ich diese Diskussion für fruchtlos. Die Synthese spricht ja, wie schon Russig und Hartenstein erwähnen, für asymmetrischen Bau, die große Stabilität für symmetrischen. Ich bin der Ansicht, daß die Bindung der Wasserstoffe durch alle drei Chinongruppen erfolgt, ähnlich wie man ja auch dem Naphthazarin eine symmetrische Struktur zuschreibt¹⁰.



⁷ Russig, J. prakt. Chem. 62, 1900, S. 44.

⁸ Soc. 104, 1912, S. 2194.

⁹ Diss. Jena, 1892.

¹⁰ Liebigs Ann. 73, 1928, S. 462.

In mancher Hinsicht erinnert dieser Körper an das von Scholl und Meyer¹¹ beschriebene Indochinonanthren, bei dem ja auch je zwei Chinogruppen in nächster Nähe beisammenstehen und das ein recht beständiges Chinhydron zu bilden imstande ist. Die Unlöslichkeit unseres Dioxy-dichinons in Alkalien läßt sich ebenso wie die Unfähigkeit zu weiterer Oxydation eben durch die Nachbarschaft von 4 Chinogruppen und die dadurch bedingten Stabilitätsverhältnisse im gesamten Bau des Pentazenmoleküls erklären. Sagen ja auch Scholl und Meyer (B. 61, 2551, unten): „Man müßte denn annehmen, daß ein solches Anthrachinonderivat durch Valenzbeziehungen der 2 Hydroxyl-Wasserstoffatome zu den benachbarten Karbonylen gegen wässrige Lauge und gewöhnlichen Sauerstoff gefeit sei.“ Gegen die Annahme eines Chinhydrons in unserem Falle spricht aber die gelbgrüne Farbe unseres Produktes, die nicht viel intensiver ist als die Farbe des Dichinons.

Wir haben also beim lin. Pentazen-Ringsystem immer dann Stabilität zu erwarten, wenn es sich um ein Dihydro- oder Tetrahydroderivat, bzw. ein Mono- oder Dichinonderivat handelt. Das lin. Pentazen selbst ist instabil, ein Hexahydroderivat oder Trichinon existieren überhaupt nicht. Was höhere Hydrierungsstufen anlangt, so konnten wir gelegentlich energischster Reduktion eines Dinitro-dichinons einer Substanz habhaft werden, die scharf bei 227° schmolz und deren Analyse auf ein vollständig aushydriertes Pentazen $C_{22}H_{28}$ stimmte:

3·818 mg: 12·697 mg CO_2 , 3·249 mg H_2O .

Ber. für $C_{22}H_{28}$: C 90·34, H 9·66%.

Gef.: 90·57, 9·52%.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode Rast-Barger erhärtete dieses Resultat:

7·105 mg in 120·84 mg Kampfer = 7·5°, 7·3°.

Ber. Molelgew.: 292·2.

Gef.: 320·9, 329·7.

Es ist mir schließlich eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle der I. G. Farbenindustrie A. G. und Herrn Schrauth, Berlin, bzw. der Deutschen Hydrierwerke A. G., Rodleben, für die Überlassung von wertvollem Material meinen ergebensten Dank auszusprechen.

¹¹ Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 2550.