

Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

XIV. Das Pentazenchinon-6, 13

Von

Franz Hernler und Karl Schnürch

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Das lin. Pentazenchinon wurde bereits von W. H. Mills und M. Mills¹ beschrieben; die Genannten erhielten es sowohl bei der Oxydation ihres sog. α -Tetrahydro-dinaphthantrazens, als auch des β -Tetrahydro-dinaphthantrazens, u. zw. als alleiniges faßbares Oxydationsprodukt bei der Oxydation mit Eisenchlorid, neben Dinaphthantrazen-dichinon bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig. Was nun die beiden Ausgangsmaterialien, nämlich das α - und das β -Tetrahydro-dinaphthantrazen anlangt, so hat inzwischen Philipp² gezeigt, daß das α -Tetrahydro-dinaphthantrazen von Mills und Mills zu Recht besteht, im β -Produkt vom F. P. 270—271° aber der Stammkohlenwasserstoff $C_{22}H_{14}$, das lin. Pentazen selbst, vorliegt. Da nun eine Oxydation des Kohlenwasserstoffes zum Monochinon ohneweiters einzusehen ist, eine solche des gewiß symmetrisch gebauten Tetrahydro-Kohlenwasserstoffes zum Monochinon mit der durch Spaltung erwiesenen Mittelstellung (6, 13) der Chinongruppe aber eine Umlagerung des ganzen Systems erfordert, so schien die Überprüfung der Mills-Millschen Versuche wünschenswert. Dies um so mehr, als inzwischen Seka und Sekora³ durch die bequeme Reduktion des Dichinons mit Zinkstaub und Ammoniak zu einem oder mehreren, nicht näher definierbaren, autoxydablen Reduktionsprodukten gelangt waren, die sicherlich schon einer höheren Reduktionsstufe mit nur mehr 1—2 Sauerstoffen im Molekül entsprechen. Die Oxydation mit Chromsäure lieferte Seka und Sekora, die mit einem Überschuß an Chromtrioxyd arbeiteten, als ausschließliches Produkt das Dichinon. Es war daher verlockend, zu untersuchen, ob sich nicht bei vorsichtiger Oxydation mit Ferrichlorid doch auch aus dem Seka-Sekora-Körper das Monochinon erhalten ließe. Hier stünde ein bequemer zugänglicher Weg zum Monochinon offen, denn sowohl der Weg über den Tetrahydrokörper als noch mehr der über den Stammkohlenwasserstoff haben den Nachteil der schlechteren Ausbeuten und der Einschränkung, daß die

¹ Journ. Chem. Soc. London 101, 1912, S. 2194.² Monatsh. Chem. 35, 1914, S. 377, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 123, 1914, S. 23.³ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 526, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 500.

Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor im Einschlußrohr und die Destillation über reduziertes Kupfer nur ein Arbeiten im kleinen Maßstab erlauben. Überdies sind beide Reaktionen recht energische Eingriffe, bei denen im Falle des Vorhandenseins von Substituenten Komplikationen zu befürchten sind.

Gerade das Monochinon und das Studium seiner Darstellungsmöglichkeiten erschien uns aber äußerst wichtig. Bildet doch diese Substanz, wie schon Mills und Mills erkannt haben, den Schlüssel zu Konstitutionsaufklärungen in der Pentazereihe. Es läßt sich nämlich durch Kalischmelze relativ leicht in zwei Moleküle β -Naphthoesäure spalten.

Wir gingen also daran, alle drei Wege zu überprüfen, nämlich die Oxydation des Tetrahydropentazens, des Pentazens selbst und des autoxydablen Seka-Sekora-Körpers (wie wir ihn nennen wollen) zum 6,13-Pentazenchinon.

Über die Oxydation des Tetrahydropentazens können wir uns kurz fassen: sie wurde mit der 20fachen Menge Eisenchlorid in siedendem Eisessig bewerkstelligt und verlief genau nach den Angaben von Mills und Mills. Das mehrfach aus Pyridin umkristallisierte Produkt zeigte schließlich den F.P. 333–334° (unkorr.) und war, wie die Analyse ergab, noch immer nicht ganz rein:

1.835 mg: 5.673 mg CO₂, 0.657 mg H₂O.
 Ber. für C₂₂H₁₂O₂: C 85.70, H 3.93 %.
 Gef.: C 84.31, H 4.01 %.

Anscheinend sind noch immer kleine Mengen von Dichinon beigemischt. Auch die Ausbeute ließ zu wünschen übrig, da bei dem öfteren Umkristallisieren sich Verluste nicht vermeiden lassen.

Die Oxydation des Pentazens selbst scheint schwerer vonstatten zu gehen. Als wir zuerst mit dem 15fachen Gewicht wasserfreien Eisenchlorids oxydierten, erhielten wir ein Produkt mit wesentlich höherem Kohlenstoffgehalt (C = 91.15, H = 4.61 %).

Die Vakuumsublimation zeigte, daß es nicht einheitlich war. Neben den schönen, gelben Nadeln des Monochinons sah man deutlich dunkelviolette kleine rhombische Plättchen. Erst die Wiederholung der Oxydation mit einem größeren Überschuß von Eisenchlorid führte zum Ziel. Nunmehr ergab die Sublimation einheitliche gelbe Nadeln, die gute Analysenwerte lieferten:

3.807 mg: 11.963 mg CO₂, 1.306 mg H₂O.
 Ber. für C₂₂H₁₂O₂: C 85.70, H 3.93 %.
 Gef.: C 85.70, H 3.84 %.

Die besten Resultate ergab der Seka-Sekora-Körper. Hier oxydierten wir mit der 25fachen Menge Eisenchlorids und ließen die Reaktion etwa 6 Stunden laufen. Das Rohprodukt wog etwa zwei Drittel des Ausgangsmaterials und zeigte den F.P. 374°

(unkorr.), nach nur einmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin hatten wir schon ein ziemlich reines Präparat vom F. P. 384° in Händen (C = 85·20, H = 4·21%). Dieses Produkt wurde sublimiert und zeigte dann den äußerst scharfen F. P. 382° (unkorr.). Seine Analyse ergab:

2·855 mg; 8·972 mg CO_2 , 0·982 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C 85·70, H 3·93%.

Gef.: C 85·71, H 3·85%.

Die Eigenschaften des Pentazenchinons haben bereits Mills und Mills beschrieben, namentlich die prachtvollen Färbungen bei der Lösung in Schwefelsäure und die Nichtreduzierbarkeit mit Zinkstaub in Alkali und mit Hydrosulfit. Was den F. P. der reinen Substanz anlangt, so fanden wir 393° (korr.), während Mills und Mills $388\text{--}389^{\circ}$ (korr.) angeben.
