

# Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

## XV. Das 6, 13-Dioxypentazendichinon-5, 7, 12, 14

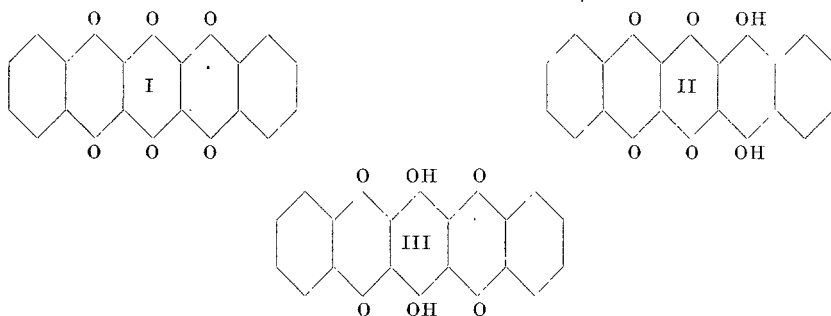
Von

Franz Hernler und Otto Sommer

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Der Zweck vorliegender Arbeit war, zwischen den widersprechenden oder zum mindesten nicht klaren Angaben Russigs<sup>1</sup> und Hartensteins<sup>2</sup> eine Entscheidung zu fällen. Es handelt sich um das, bei der Rufikondensation von 1,4-Dioxy-naphthalin-2-karbonsäure entstehende Pentazenderivat, dem Hartenstein die Struktur eines lin. Pentazentrichinsons-(5, 6 7, 12, 13, 14), (Formel I)  $C_{22}H_8O_6$  zuweist, während Russig auf Seite 77 seiner Abhandlung der Ansicht ist, daß der bei der freiwilligen Oxydation der genannten Säure an der Luft oder in alkalischer Lösung entstehende Körper ein Dioxy-pentazen-dichinon (Formel II) darstelle, während er auf Seite 48 und 49 den bei der Rufikondensation mit Schwefelsäure entstehenden Körper als Pentazentrichinson anspricht. Der Grund für diese



verschiedenen Auffassungen lag hauptsächlich darin, daß Hartenstein keine Azetylierung und Lösung in Alkali erreichen konnte, während Russig ein Diazetylprodukt und angeblich ein schwer lösliches, orangefarbiges Natriumsalz erhalten konnte. Russig berichtet überdies noch auf Seite 47 über ein vielleicht existierendes Tetraoxymonochinon,  $C_{22}H_{12}O_6$ , das in Form eines grünen Körpers, den er bei der Reinigung entfernte, vorliegen könnte. Seither hat niemand mehr über dieses Thema

<sup>1</sup> Russig, J. prakt. Chem. 62, 1900, S. 45 ff.<sup>2</sup> Hartenstein, Diss., Jena 1892, S. 6, 7, 8.

gearbeitet. J. Houben<sup>3</sup> referiert in seinem Buche auf Seite 607 in dem Sinne, daß das symmetrische lin. Pentazentrichinon, als von Russig dargestellt, bekannt sei.

Wir haben die Arbeiten von Russig und Hartenstein wiederholt und stellen folgendes fest: Die Angaben genannter Forscher hinsichtlich der Darstellung der 1,4-Dioxy-naphthalin-2-karbonsäure und ihres Verhaltens bei der Rufikondensation mit Schwefelsäure bestehen zu Recht. Wir konnten lediglich eine kleine Verbesserung bei der Darstellung des Kaliumsalzes — das sich besser eignet wie das Natriumsalz — feststellen. Was aber die Konstitution des in Frage stehenden Pentazenderivates anlangt, so konnten wir einwandfrei beweisen, daß es sich nicht um ein Trichinon, sondern um ein Dioxydichinon handle, wie aus der Entstehung eines Diazetylproduktes und der Hydroxylgruppenbestimmung nach Zerewitinoff wohl einwandfrei hervorgeht. Über die Gründe, die uns veranlassen, der Substanz die symmetrische Struktur eines lin. 6,13-Dioxypentazendichinons-5, 7, 12, 14 (Formel III) zuzuweisen (soweit es überhaupt Sinn hat, eine bestimmte Stellung der Wasserstoffatome anzunehmen), hat Philippi in einer vorstehenden Abhandlung (zur Kenntnis der Pentazenreihe XIII) berichtet. Hier möchten wir nur auf die von vornherein nicht vorauszusehende Tatsache hinweisen, daß auch bei der reduzierenden Azetylierung dasselbe Diazetylprodukt entsteht. Dies spricht dafür, daß die Wahrscheinlichkeit der Existenz des oben erwähnten, von Russig vermuteten Tetraoxymonochinons recht gering ist. Daß die Reduktion auch mit scharfen Mitteln, wie Jodwasserstoff und Phosphor, oder Destillation im Wasserstoffstrom über Kupfer versagt, spricht denn doch dafür, daß die Hauptschwierigkeiten einer Reduktion schon im ersten Stadium bestehen. Ein Tetraoxykörper würde ja in seinen Bindungsverhältnissen einem Monochinon entsprechen, das nach allen experimentellen Erfahrungen auf diesem Gebiete leicht weiter reduzierbar ist. Auch zeigt unsere Substanz keine Reduzierbarkeit mit Natriumhydrosulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ).

Daß unser Dioxydichinon auch anderweitig unterschiedliches Verhalten dem Dichinon gegenüber zeigt, beweisen uns auch z. B. Nitrierungsversuche, die wir damit anstellten. Hiebei konnten wir wohl manchmal sowohl mit Nitriersäure als auch mit rauchender Salpetersäure (1:53) allein schwach stickstoffhaltige Substanzen erzielen, deren Analysen aber nicht einmal die für ein Mononitroprodukt errechneten Werte ergaben. Wenn wir aber die Nitrierung zu forcieren trachteten, so erhielten wir nur leicht wasserlösliche Substanzen, die sicher Spaltprodukte darstellten. Ähnliches ergaben uns auch Versuche, durch Oxydation mit Chromtrioxyd das Trichinon zu erzwingen. In diesen Fällen resultierte nämlich kein Trichinon, sondern unverändertes

<sup>3</sup> J. Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone, Verlag Thieme, Leipzig 1929.

Dioxydichinon neben steigenden Mengen von wasserlöslichen Spaltprodukten.

Zusammenfassend können wir sagen, daß das Dioxydichinon, das in seinen Bindungsverhältnissen ja dem Dichinon entspricht, diesem an Stabilität ähnelt, aber z. B. oxydativen Einflüssen gegenüber nicht ganz gleichkommt.

### Experimentelles.

#### $\alpha$ -Naphtho-hydrochinon-karbonsäure-(2).

Das  $\alpha$ -Naphtho-hydrochinon wurde nach Russig (J. prakt. Chem. 62, 1900, S. 30) dargestellt. Zur Gewinnung der Karbonsäure gingen wir ebenfalls vom Kalisalz aus, das wir aber nicht mittels alkoholischer Kalilauge, sondern durch Kaliumalkoholat darstellten. Man vermeidet so, daß sich bei der Reaktion Wasser bildet, welches das Salz zersetzen und so die Ausbeute verringern könnte. Das vollkommen trockene  $\alpha$ -Naphtho-hydrochinon wird in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben in wenig absolutem Alkohol gelöst und die berechnete Menge Kaliumalkoholat zugesetzt. Der überschüssige Alkohol wird im Wasserstoffstrom zuerst im Wasserbad, dann im Ölbad abdestilliert, wobei das Salz als harte Masse zurückbleibt. Es wird mit Hilfe eines Glasstabes im wasserstoffgefüllten Kolben zerkleinert, in einer vorgewärmten Reibschale rasch gepulvert, im Wasserstoffstrom in vacuo bei 170° getrocknet und sogleich weiter verarbeitet.

Die Einwirkung der Kohlensäure auf das Dikaliumsalz nahmen wir im Autoklaven bei 200° Außentemperatur (Ölbad) mit einem möglichst großen Überschuß von Kohlensäure, die in fester Form eingefüllt wird, vor. Möglichst hoher Druck wirkt auf die Ausbeute günstig. Bei einem Anfangsdruck von 50 bis 60 Atmosphären, der im Laufe einiger Stunden allmählich absinkt, genügt 6—8stündige Reaktionsdauer. Ausbeute an roher Säure durchschnittlich 70—80% der Theorie. Nach einmaligem Umkristallisieren zeigte sie den F. P. 185°, während Russig 186° angibt. Wie schon Russig angibt, erhält man eine geringe Menge alkaliunlöslichen Rückstand, der sich dem F. P. nach als Dioxy-pentazen-dichinon erwies. (Nach einmaligem Umkristallisieren aus Anilin F. P. 423° korr.)

#### Rufikondensation zum Dioxy-pentazen-dichinon.

- Während Russig die Kondensation mit konzentrierter Schwefelsäure (D. 1.84) bei 70° innerhalb weniger Minuten vornimmt, arbeitete Hartenstein (Diss., Jena 1892) lieber bei Zimmertemperatur und 2—3tägiger Reaktionsdauer. Nach unseren Erfahrungen verdient letztere Methode den Vorzug. Die besten Resultate wurden mit der 6.5fachen Menge Schwefelsäure

(D. 184) und 2—2½tägiger Einwirkung erzielt. Zur Reinigung des Rohproduktes empfiehlt sich, abwechselnd aus Anilin und Nitrobenzol, zum Schlusse aber aus Nitrobenzol umzukristallisieren. Vakuumsublimation führt zwar zum Ziele, aber unter bedeutenden Verlusten, da die hochschmelzende Substanz schwer sublimiert und zum Teil sich dabei zersetzt, F. P. des reinen Dioxy-pentazen-dichinons 424° korr. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 50—60% der angewandten Säure, verminderte sich aber bei der Reinigung auf etwa 35% (d. i. 27% der Theorie).

Die Mikroanalyse ergab folgende Werte:

3·977 mg: 10·434 mg CO<sub>2</sub>, 1·036 mg H<sub>2</sub>O

3·620 mg: 9·476 mg CO<sub>2</sub>, 0·926 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>: C 71·73, H 2·19%.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>: C 71·35, H 2·72%.

Gef.: C 71·57, H 2·91%.

Gef.: C 71·39, H 2·87%.

Bestimmung der Hydroxylgruppen nach Zerewitinoff (Methode von B. Flaschenträger, Z. physiol. Chem. Bd. 146, 1925, S. 219):

6·71 mg Substanz gaben 1·10 cm<sup>3</sup> Methan (Blindwert 0·30 cm<sup>3</sup>) = 0·80 cm<sup>3</sup> (16°, 689 mm).

4·46 mg Substanz gaben 0·93 cm<sup>3</sup> Methan (Blindwert 0·40 cm<sup>3</sup>) = 0·53 cm<sup>3</sup> (20°, 710 mm).

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, (OH)<sub>2</sub>: OH 9·19%.

Gef.: OH 7·80, 7·90%.

Die etwas zu tief liegenden OH-Werte sind dadurch erklärlich, daß sich die Substanz nicht vollständig im Pyridin auflöst. Immerhin ergibt die Zerewitinoff-Methode in unserem Falle einwandfrei das Vorliegen von Hydroxyl, während z. B. Pentazen-dichinon und -monochinon nach derselben Methode reine Nullwerte ergaben.

Azetylierung des Dioxy-pentazen-dichinons.

1 g Substanz, 2 g geschmolzenes Natriumacetat und 60 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid wurden sechs Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Farbe war anfangs hellgelb und wurde allmählich dunkler; nach dem Erkalten wurde in etwa das zehnfache Volumen Wasser gegossen, der Niederschlag gut mit Wasser gewaschen und in vacuo bei 100° getrocknet. Ausbeute 0·9 g, F. P. 358°. Die Analyse ergab Werte, die auf ein Diazetylprodukt stimmen:

3·027 mg: 7·614 mg CO<sub>2</sub>, 0·922 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für: C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (OC·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: C 68·70, H 3·11%.

Gef.: C 68·60, H 3·41%.

### Versuche, das Dioxy-pentazen-dichinon zu reduzieren.

Reduzierende Azetylierung: 1 g Substanz, 4.5 g geschmolzenes Natriumazetat und 130 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid wurden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und in kleinen Mengen 13.3 g Zinkstaub (70%) in die siedende Lösung eingetragen. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben, die Reinigung des Rohproduktes durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol. Gelbe, büschelförmig verzweigte Nadeln, F. P. 357°.

3.041 mg (zweimal umkristallisiert): 7.659 mg CO<sub>2</sub>, 1.083 mg H<sub>2</sub>O

3.478 mg (dreimal umkristallisiert, bei 100° durch 3 Stunden in vacuo getrocknet):

8.779 mg CO<sub>2</sub>, 1.058 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (OC.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: C 68.70, H 3.11%.

Gef.: C 68.66, 68.84, H 3.98, 3.40%.

Es zeigt sich also, daß die reduzierende Azetylierung dasselbe Produkt ergibt wie die nichtreduzierende.

### Reduktionsversuch mit HJ und rotem P.

Bei mehreren Versuchen betrug die Menge der HJ (2.00) 7—9 cm<sup>3</sup> und die Menge roten Phosphors 0.65 g pro g Dioxydichinon. Die Temperaturen steigerten wir schließlich bis auf 190° bei bis 24stündiger Einwirkung. Trotzdem erhielten wir in allen Fällen das Ausgangsmaterial unverändert zurück, wie F. P., Farbe der Lösung in Schwefelsäure und Ausbleiben einer Färbung mit Natriumhydrosulfit ergaben.

Destillation des Dioxydichinons über Kupfer im Wasserstoffstrom. 0.28 g Substanz wurden bei eben beginnender Dunkelrotglut im Wasserstoffstrom über eine etwa 15 cm lange Schicht von Kupferwolle langsam destilliert bzw. sublimiert. Die Verkohlung des Materials war sehr gering; am kalten Teil des Rohres setzte sich alsbald eine rotgelbe bis braune Kristallkruste mit schönen, langen Nadeln an. Diese wurden mit Benzol in der Hitze extrahiert, wobei nur ein geringer Teil unter Fluoreszenz in Lösung ging. Es wurde heiß filtriert und wiederholt mit Benzol gewaschen. Das unlösliche Hauptprodukt wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert und erwies sich durch F. P. 422.5 (korr.) und Analyse als unverändertes Dioxy-pentazen-dichinon.

4.976 mg: 13.102 mg CO<sub>2</sub>, 1.311 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>: C 71.35, H 2.72%.

Gef.: C 71.81, H 2.95%.

Den geringeren, nur wenige Prozente ausmachenden, in Benzol löslichen Anteil halten wir wegen der prachtvollen Fluoreszenz der Lösung für den Stammkohlenwasserstoff C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>. Seine Menge erwies sich für eine nähere Untersuchung zu gering.