

Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

XVI. Pentazendichinon-5, 7, 12, 14-disulfosäure und Tetraoxy-pentazendichinon-5, 7, 12, 14

Von

Franz Hernler und Trude Bruns

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

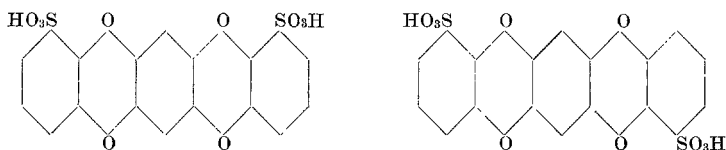
(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Unter der ansehnlichen Zahl von Arbeiten, die die genaue Kenntnis des lin. Pentazens und seiner Derivate zum Ziele haben, ist auch eine Gruppe, die sich mit der direkten Einführung von Substituenten in das Pentazendichinon beschäftigt und deren Umsetzungen studiert, um eine möglichst große Anzahl wohldefinierter Derivate zu bekommen, mit deren Hilfe es möglich sein müßte, sei es nun durch Synthese oder aber durch Abbau der Pentazenderivate zu stellungsdefinierten Produkten zu kommen.

In folgender Abhandlung soll daher die direkte Einführung von Sulfogruppen in das Pentazendichinon und deren Substitution durch Hydroxylgruppen näher beschrieben werden. Über eine Sulfurierung des Pentazendichinons wird erstmalig von E. Philippi und R. Seka¹ berichtet, die unter Anwendung eines großen Überschusses an SO₃ die Reaktion bei hoher Temperatur und erhöhtem Druck vornehmen und dabei eine Disulfosäure erhalten, die sich aber wesentlich, insbesondere durch die Löslichkeit ihrer Salze, von der unten näher beschriebenen Disulfosäure unterscheidet, die bei Anwendung von Oleum von 45–50% Anhydrid, bei gewöhnlichem Druck und wesentlich tieferer Temperatur und unter Anwendung von Quecksilber erhalten wurde. So glatt die Sulfurierung unter diesen Bedingungen durchzuführen ist, so schwierig gestaltet sich die Reinigung der erhaltenen Sulfosäure und das sonst übliche Verfahren über das disulfosaure Ca-, Ba-, oder Pb-Salz eine analysenreine Säure zu erhalten, scheiterte an den Löslichkeitsverhältnissen dieser Salze, die fast die gleichen waren als die der entsprechenden Sulfate; und der Weg über die schwerlöslichen Kalium- und Natriumsalze führte deshalb nicht zum Ziele, weil diese Verbindungen lediglich in unfiltrierbarer Form zur Abscheidung gebracht werden konnten. Ein schwefelsäurefreies Produkt konnte schließlich in Anlehnung an die Versuche von Philippi und Seka (l. c.) durch Anwendung von Essigsäureanhydrid erhalten werden, während die eindeutige Charakterisierung des

¹ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 266, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 266.

Sulfurierungsproduktes als eine Disulfosäure erst mit Hilfe des Silbersalzes möglich war. Die Eintrittsstelle der Sulfogruppen kann derzeit allerdings noch nicht angegeben werden und wird erst dann möglich sein, wenn entweder eine einheitliche Spaltung in bekannte Naphthochinonderivate oder eine Überführung in stellungsdefinierte Pentazenderivate geglückt sein wird. Mit allem Vorbehalte könnte man allerdings auch hier in Analogie bei der Darstellung der Anthrachinonsulfosäuren annehmen, daß auch bei dieser Reaktion das Quecksilber seinen orientierenden Einfluß geltend gemacht und die Sulfogruppen in die α -Stellung dirigiert hat, wobei vornehmlich nachstehende Formelbilder in Betracht zu ziehen wären:



Der Ersatz der Sulfogruppen durch die Hydroxylgruppen ist mit Hilfe der Kalischmelze glatt durchführbar, wobei unter Bildung eines Tetraoxykörpers für jede Sulfogruppe zwei Hydroxylgruppen in das Molekül eintreten. Dabei erhält man das gleiche Produkt, ob man nun die Kalischmelze unter Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. KNO_3 , durchführt oder nicht. Wenn diese Tetraoxykörper auch bei der Analyse stets etwas zu hohe Wasserstoffwerte ergeben haben — wie weit dies durch die schwere Verbrennbarkeit dieser Körper und der damit verbundenen langen Analysendauer auf Fehler in der Analyse² oder auf den Eintritt von zwei Wasserstoffatomen während der Kalischmelze zurückzuführen ist, ist schwer zu entscheiden —, so ist die Anwesenheit von vier Hydroxylgruppen durch ihre Bestimmung nach Zerewitinoff einwandfrei erwiesen. Daß der erhaltene Tetraoxykörper ein Gemenge von verschiedenen Isomeren ist, wurde durch die verschiedene Löslichkeit in Alkohol und Äther sichergestellt, deren genaue Charakterisierung aber durch das Fehlen von Schmelzpunkten allerdings sehr erschwert ist.

Es sei nur noch erwähnt, daß die in der Anthrachinonreihe glatt verlaufende Reaktion des Ersatzes der Nitrogruppe durch die Sulfogruppe beim Kochen mit Natriumhydrosulfid-lösung in der Pentazenreihe nicht zum gewünschten Erfolge führte und keinen brauchbaren Weg zur Sulfosäuredarstellung bedeutet. Wie weit dabei die Stellung der Nitrogruppen die Schuld trägt, ist allerdings nicht bekannt.

² Vgl. auch eine in dieser Zeitschrift demnächst erscheinende Arbeit von G. Machek.

Experimentelles.**Pentazendichinon-disulfosäure.**

Wie mannigfaltige Vorversuche ergeben haben, erwies sich folgende Arbeitsweise zur Gewinnung der Disulfosäure des Pentazendichinons am geeignetsten: 10 g Pentazendichinon werden in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben mit 20 g rauchender Schwefelsäure, mit einem Gehalt von 45–50% Anhydrid, unter Zusatz eines kleinen Quecksilbertröpfchens versetzt. Die Reaktion, die sofort von selbst eintritt, macht sich durch starke Wärmeentwicklung bemerkbar, wobei sich der Kolbeninhalt tief braunrot färbt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird nun in einem Ölbad allmählich auf 130° C gesteigert und 1–1½ Stunden bei dieser Temperatur gehalten, wobei fast alles überschüssige Anhydrid entweicht. Nach dem Erkalten wird die harte, braunrote Masse, in einem glasierten Porzellanmörser mit Essigsäureanhydrid feinst zu einer ockerfarbigen Paste zerrieben, auf einem Glasfilter möglichst scharf trocken gesaugt und zwei- bis dreimal mit wenig Essigsäureanhydrid gewaschen. Das Trocknen wird zunächst im Exsikkator über Kalziumoxyd, dann im Vakuum bei 100–110° C durchgeführt und so ein gut pulverisierbares, schon fast schwefelsäurefreies Rohprodukt im Gewichte von 11–12 g gewonnen, was einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie entspricht. Es sei allerdings erwähnt, daß sich das Filtrieren und scharfe Absaugen oft recht schwierig und zeitraubend gestaltete und ohne Anwendung der Glasfiltergeräte kaum durchführbar gewesen wäre.

Die weitere Reinigung der Sulfosäure, die wohl nur dann nötig sein dürfte, wenn man tatsächlich reine Disulfosäure braucht, gestaltet sich folgendermaßen: Das Rohprodukt wird mit der 50fachen Menge Eisessig übergossen, und in der Siedehitze bis zur eben eintretenden, vollständigen Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt, von einer geringen Trübung durch ein Glasfilter (4) abfiltriert und zu dem klaren Filtrat so lange Essigsäureanhydrid vorsichtig zugetropft, bis kein Niederschlag mehr ausfällt, wozu etwa die gleiche Menge wie die des ursprünglich angewandten Eisessigs notwendig ist. Nach längerem Stehen wird der mikrokristalline, fast farblose Körper über einem Glasfilter (3) abgesaugt, wobei rasche und klare Filtration erfolgt. Die Menge der zunächst im Exsikkator über Kalziumoxyd und dann im Vakuum bei 100–110° getrockneten Substanz beträgt 70% der angewandten Sulfosäure.

Die Analyse ergab 7·107 mg : 13·091 mg CO₂, 1·930 mg H₂O.

C₂₂H₁₀O₁₀S₂. Ber. C 53·01, H 2·01%.

Gef. C 50·24, H 3·05%.

Da dieses Ergebnis in keiner Weise befriedigen konnte, wurde die Umfällung mit Essigsäureanhydrid in der oben ge-

schilderten Weise nochmals wiederholt, was nur geringe Substanzverluste zur Folge hatte. Nunmehr wurden folgende Analysenwerte erhalten, die von verschiedenen, je zweimal umgefällten Proben stammen, die, vor der Analyse staubfein gepulvert, noch im Vakuum auf 100—110° C erhitzt wurden.

5·430 mg : 10·245 mg CO₂, 1·495 mg H₂O.

5·675 mg : 10·804 mg CO₂, 1·496 mg H₂O.

C₂₂H₁₀O₁₀S₂. Ber. C 53·01, H. 2·01 %.

Gef. C 51·46, 51·92, H 3·08, 2·95 %.

Um entscheiden zu können, ob die abweichenden Analysenwerte auf die außerordentliche Hygroskopizität der Sulfosäure zurückzuführen sind — schon beim Abwägen verändert die Substanz ihr Gewicht merklich — oder ob trotz des zweimaligen Umfällens dem Produkt noch Schwefelsäure anhaftet, wurde eine Probe der im Vakuum getrockneten Substanz mit Kalilauge titriert:

0·1635 g (gelöst in 100 cm³ H₂O, Phenolphthalein als Indikator)

brauchen 7·04 cm³ n/10 KOH ($f = 0·909$)

berechnet 7·30 cm³ n/10 KOH.

Dieses Resultat entspricht einer 94·4%igen Sulfosäure, mit Wasser als Verunreinigung, denn wäre Schwefelsäure vorhanden, so hätte ja der Verbrauch an KOH größer sein müssen. Rechnet man aber aus dem durch die Titration ermittelten Prozentgehalt an Disulfosäure den Kohlenstoffwert unter Zugrundelegung von Wasser als Verunreinigung, so kommt man zu dem Wert 51·08% C, der in befriedigender Übereinstimmung mit den mikroanalytisch gefundenen Werten steht.

Versuche, die Darstellung der analysenreinen, freien Disulfosäure auf anderem Wege, sei es nun über Salze oder durch Anwendung anderer Lösungsmittel zu erzwingen, verliefen ergebnislos. Auch das durch Einengen der oben titrierten Lösung bis zur Kristallisation erhaltene Kaliumsalz ergab nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum keinen recht befriedigenden Analysenwert.

10·208 mg : 2·932 mg K₂SO₄.

C₂₂H₈O₁₀S₂K₂. Ber. K 13·62 %.

Gef. K 12·89 %.

Die zweimal umgefällte, freie Disulfosäure ist praktisch unlöslich in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol und Nitrobenzol, löslich in kaltem und heißem Azeton, sehr leicht löslich sowohl in der Kälte als auch in der Hitze in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. Ein Umkristallisieren aus irgendeinem Lösungsmittel mit Ausnahme der von uns betätigten Essigsäureanhydrid-Essigsäurereinigung gelang nicht. Beim Erhitzen der Disulfosäure im Quarzschälchen färbt sie sich zunächst dunkel, um bei Rot-

glut allmählich rückstandslos zu verglimmen. Im Schwingerapparat³ in der beiderseits geschmolzenen Kapillare erhitzt, färbt sie sich von 280° C an dunkel, beginnt bei etwa 300° C etwas zusammenzusintern, erweicht bei ungefähr 390° C und steigt dabei in der Schmelzpunktkapillare etwas höher, während bis 500° C keine Meniskusbildung zu beobachten ist.

Durch Auflösen von 1 g zweimal umgefällter Sulfosäure in ungefähr 125 cm³ Wasser und tropfenweisem Fällen der heißen Lösung mit einer Silbernitratlösung wurde ein weißer, flockiger Niederschlag erhalten, der, vor Licht geschützt, nach dem Erkalten und Absitzen durch ein Glasfilter filtriert, mit Wasser gründlich gewaschen und einige Stunden bei 80—100° C im Vakuum getrocknet wurde. Das Silbersalz stellt ein hellgelbes, mikrokristallines Salz dar, dessen Lichtempfindlichkeit wesentlich geringer ist als z. B. die des Chlorsilbers. Bei der Schmelzpunktsbestimmung konnte bis 500° C keine Veränderung beobachtet werden; selbst eine merkliche Dunkelfärbung wurde nicht wahrgenommen. Die Ausbeute betrug 86%.

5·682 mg : 7·760 mg CO₂, 0·648 mg H₂O, Ag 1·742 mg.

C₂₂H₈S₂Ag₂ Ber. C 37·08, H 1·13, Ag 30·31 %.

Gef. C 37·25, H 1·28, Ag 30·65 %.

Durch dieses Silbersalz konnte also eindeutig das bei der Sulfurierung des Pentazendichinons unter den oben angegebenen Bedingungen erhaltene Produkt als eine Disulfosäure charakterisiert werden, während über die Stellung der beiden Sulfogruppen derzeit noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann.

Versuche, aus diesem Silbersalz eine analysenreine Disulfosäure durch Zersetzen desselben mit Salzsäure darzustellen, blieben ebenso ergebnislos, wie die eingangs erwähnten Versuche mit den anderen Salzen.

Tetraoxy-pentazen-dichinon-5, 7, 12, 14.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß die Umsetzung der Sulfogruppen bei der Erdalkalischmelze unter Druck, wie sie ähnlich bei den Anthrachinonsulfosäuren erfolgreich angewendet wird, nicht einheitlich und glatt vor sich geht, sicherlich aber kein analysenreiner Oxykörper damit gewonnen werden konnte, vielmehr zum größten Teil unveränderte Sulfosäure zurückerhalten wurde, wurde die Umsetzung unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 6·7 g mit Essigsäureanhydrid umgefällter Pentazendichinondisulfosäure werden partienweise zu einer Schmelze von 30 g KOH und 4 cm³ H₂O, deren Temperatur zwischen 180° und 200° C gehalten wurde, unter fortwährendem Rühren zugegeben, wobei sich die Schmelze tiefblau färbt. Nach voll-

³ Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1913, S. 365.

ständigem Eintragen der Substanz wird noch eine halbe Stunde bei der angegebenen Temperatur belassen; ein längeres Erhitzen ändert die Ausbeute nicht. Nach kurzem Erkalten wird der Inhalt des Silbertiegels mit etwa 200 cm^3 heißem Wasser in ein Becherglas gespült, die tiefblau gefärbte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, von einem geringen Rückstand abfiltriert und der Oxykörper durch vorsichtiges Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt, wobei die Farbe in Gelborange umschlägt. Nach dem Erkalten und Absetzen wird die dunkelrotbraune Fällung durch ein Glasfilter abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 60% der Theorie. Beim Erhitzen bis 500°C konnte kein Schmelzen beobachtet werden. In Wasser, Alkohol, Äther und Nitrobenzol ist das Oxyprodukt mit rotbrauner Farbe, in Ätzalkali- und bemerkenswerterweise auch in Alkalikarbonatlösungen mit tiefblauer Farbe löslich.

Da eine Reinigung durch Umkristallisieren nicht gelang, wurde das vakuumtrockene Rohprodukt in einem geringen Überschuß verdünnter Kalilauge gelöst, filtriert, mit Wasser auf etwa 800 cm^3 verdünnt und nach dem Erhitzen die Oxyverbindung mit konzentrierter Salzsäure wieder gefällt, abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure gründlich gewaschen. Das nach dem Trocknen fein gepulverte und im Vakuum erhitzte Produkt gab bei der Analyse folgende Werte:

4·399 mg : 10·551 mg CO_2 , 1·184 mg H_2O .
 $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_8$. Ber. C 65·33, H 2·99%.
 $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_8$. Ber. C 65·66, H 2·51%.
 Gef. C 65·41, H 3·01%.

Durch wiederholtes Auskochen des vakuumtrockenen Rohproduktes mit Äther wurde schließlich eine dunkelbraunrote Lösung erhalten, die nach dem Abdunsten einen dunkelbraunen Körper hinterließ, der nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse folgende Werte gab:

5·257 mg : 12·616 mg CO_2 , 1·491 mg H_2O .
 $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_8$. Ber. C 65·66, H 2·51%.
 Gef. C 65·46, H 3·17%.

Das mit Äther wiederholt ausgekochte Rohprodukt wurde in verdünnter Sodalösung in der Hitze gelöst, filtriert und das tiefblau gefärbte Filtrat mit konzentrierter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Nach dem Absaugen der abgeschiedenen braunen Flocken, gründlichem Waschen mit verdünnter Salzsäure und mehrstündigem Erhitzen im Vakuum ergab dieses umgefällte Produkt folgende Analysenwerte:

3·935 mg : 9·375 mg CO_2 , 0·953 mg H_2O .
 $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_8$. Ber. C 65·66, H 2·51%.
 Gef. C 64·78, H 2·71%.

Um zu sehen, ob sich die zu hohen Wasserstoffwerte durch Zusatz eines Oxydationsmittels bei der Kalischmelze verhindern lassen, wurden 5 g Disulfosäure mit 2.5 g Kaliumnitrat innig verrieben und allmählich in eine Schmelze von 23 g Ätzkali und 3 cm³ Wasser bei einer Temperatur zwischen 180 bis 200° C eingetragen. Da gegen Schluß durch die Zähflüssigkeit der Schmelze das gute Durchmischen stark behindert wurde, wurden noch 10 g Ätzkali zugegeben. Die Weiterverarbeitung erfolgte wie früher, nur wurde diesmal die Zersetzung mit konzentrierter Salzsäure nicht in der Wärme, sondern in der Kälte vorgenommen. Die Ausbeute an vakuumtrockenem Rohprodukt betrug 50% der Theorie.

4.571 mg : 11.359 mg CO₂, 1.542 mg H₂O.
 C₂₂H₁₀O₅. Ber. C 65.66, H 2.51%.
 Gef. C 65.21, H 3.63%.

Wie diese Zahlen zeigen, war der Zusatz des Oxydationsmittels völlig unwirksam geblieben, ja der Wasserstoffwert noch schlechter geworden.

Der durch Extraktion erhaltene ätherlösliche Anteil dieses Tetraoxykörpers war orangerot gefärbt und gab nach dem Trocknen im Vakuum folgende Analysenzahlen:

4.786 mg : 11.489 mg CO₂, 1.283 mg H₂O.
 C₂₂H₁₀O₈. Ber. C 65.66, H 2.51%.
 Gef. C 65.47, H 3.00%.

Der in Äther unlösliche Anteil wurde der Sublimation im Hochvakuum bei einem Druck von 0.02 mm und einer Temperatur von etwa 270° C unterworfen, wobei ein leuchtend rotes Sublimat erhalten wurde, das in dünner Schicht rein gelbe Farbe zeigte.

Mit Hinblick auf die stets zu hohen Wasserstoffwerte wurde noch die Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül nach Tschurgeeff und Zerevitinoff mikrobestimmt⁴, u. zw. von dem bei der Kalischmelze unter Zusatz von Kaliumnitrat erhaltenen Produkt, dessen Wasserstoffwert am höchsten lag:

6.54 mg : 1.40 cm³ CH₄ (15° C, 712 mm) = OH 14.52%.
 3.54 mg : 0.82 cm³ CH₄ (20° C, 713 mm) = OH 15.47%.
 C₂₂H₆O₄.(OH)₄. Ber. OH 16.44%.

Charakteristisch für sämtliche Produkte, sei es nun das Rohprodukt, gereinigt oder nicht gereinigt, den ätherlöslichen Anteil oder den dabei erhaltenen Rückstand, im sublimierten oder nichtsublimierten Zustand, ist ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, in der sie mit tief dunkelroter Farbe

⁴ B. Flaschenträger, Z. physiol. Chem. 146, 1925, S. 219.

in Lösung gehen und beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen. Auch bei den K pversuchen zeigten sämtliche Bestandteile nur graduelle Unterschiede, indem die blaue Färbung der alkalischen Lösung auf Zusatz von Natriumhydrosulfit zunächst in Grün und allmählich in Braun überging.
