

Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

XIX. Die Konstitution der Biderivate des Pentazendichinons-5, 7, 12, 14

Von

Guido Machek

Aus dem chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Mai 1930)

Die Bearbeitung der Körperklasse des linearen Pentazens bewegte sich bisher im allgemeinen in zwei Richtungen: nämlich in der des Studiums des Stammkohlenwasserstoffes selbst und damit zusammenhängend der Oxydations- und Reduktionsprodukte, wie der Chinone und des hydrierten Kohlenwasserstoffes mit dem Endziele valenztheoretischer Erkenntnisse und in der des Studiums der Substitutionsprodukte, das wohl in erster Linie die strukturelle Festlegung der Substituenten zum Ziele haben muß und erst nach Erreichung dieses für valenztheoretische Probleme herangezogen werden kann. Im folgenden soll lediglich von Substitutionsprodukten die Rede sein und versucht werden, einen Überblick über den derzeitigen Stand der Frage auf Grund der bisherigen Arbeiten und neu hinzugekommener Versuchsergebnisse zu schildern.

Die für das Studium von Substitutionsprodukten der linearen Pentazenreihe bestehenden Möglichkeiten haben Philipp i und Sek a bereits vor acht Jahren in der 6. Mitteilung¹ über diese Körperklasse diskutiert, wobei sie darauf hinwiesen, daß prinzipiell vier Wege offen stünden, nämlich 1. Synthese aus Pyromellithsäureanhydrid und substituierten Benzolen, 2. Synthese aus substituiertes Pyromellithsäure und Benzol, 3. Synthese aus 2,3-Anthrachinondikarbonsäureanhydrid und Benzol und 4. Direkte Substitution im Pentazendichinon. Inzwischen erschienen auch die schönen, mühevollen Arbeiten von H. de Diesbach und seinen Mitarbeitern², die nach neuen Wegen hauptsächlich über die Kumidinsäuren als Zwischenprodukte suchend, im allgemeinen einen größeren Erfolg nur mit Hinblick auf die Darstellung von Meso-Monosubstitutionsprodukten erzielten und damit Fortschritte in der von Philipp i und Sek a unter 2. genannten Richtung brachten. In diesen Arbeiten fanden unter anderem die in 6-substituierten Mononitro-, Amino-, Chlor- und Oxy-pentazendichinone ein-

¹ E. Philipp i und R. Sek a, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 573, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 573. ² H. de Diesbach, Helv. Chim. Acta VI, 1923, S. 539; VII, 1924, S. 609, 614, 644; VIII, 1925, S. 546, 556; XI, 1923, S. 724, 1098.

gehende Beschreibung. Die übrigen von de Diesbach und Mitarbeitern studierten Methoden, namentlich die Ringschließung von Kumidinsäuren durch Einwirkung von Brom oder von Phthaloylanthrachinon (also der Ringschluß von außen her) brachten unerwünschte Komplikationen oder führten überhaupt nicht zum Ziele.

Der Weg 3, nämlich über das 2,3-Anthrachinondikarbonsäureanhydrid, der erstmalig von Fairbourne³ angegeben und von Philippi und Seka⁴ vergeblich beschritten wurde, war Gegenstand einer Untersuchung, die ich mit Graf⁵ ausführte. Sie brachte uns im Gegensatz zu Fairbourne die Erkenntnis, daß auch beim Anthrachinon-1,2-dikarbonsäureanhydrid die Friedel-Crafts'sche Reaktion nicht zu Pentazenderivaten führt, so daß dieser 3. Weg zur Erzielung substituierter Pentazenderivate jeden Wert verlor.

Es traten also im Verlauf der Untersuchungen immer mehr die Wege 1 und 4, nämlich die Synthese aus Pyromellithsäureanhydrid und substituierten Benzolen und die direkte Einführung von Substituenten in das Dichinon in den Vordergrund. Ersterer war schon vor längerer Zeit von Philippi und Mitarbeitern beschritten worden und ist Gegenstand der II., IV., V. und VI. Mitteilung⁶. Als substituierte Benzole wurden dabei vor allem Toluol, *o*- und *p*-Xylol, Anisol, Brombenzol und Hydrochinondimethyläther in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen. Auch de Diesbach hat sich dieses Weges bei der Darstellung von Methyl- und Halogenmethylderivaten sowie eines stellungsdefinierten Tetrachlorabkömmlings bedient. Stets aber ergeben sich dabei, namentlich hinsichtlich der Ausbeuten, Schwierigkeiten. Was z. B. die Synthese von β -substituierten Methylderivaten anlangt, so schreibt zwar Houben in seinem Werke „Das Anthrazen und die Anthrachinone“, pag. 605⁷, daß die Ansicht Philippis, nach der von den Biderivaten des Benzols nur *p*-Derivate geeignete Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Abkömmlingen des Pentazendichinons wären, insofern einer Korrektur bedürfe, als unter geeigneten Bedingungen (90–92%ige Schwefelsäure und hohe Temperaturen, etwa 200°) auch die Ketonsäure, die z. B. aus *o*-Chlortoluol erhalten wird, in ein Chinonderivat überzuführen ist. Es ist ja richtig, daß diese Kondensationen de Diesbach teilweise gelungen sind, er gibt aber selbst an⁸, daß die Ausbeuten sehr schlecht (assez mauvais) waren.

³ A. Fairbourne, Journ. Chem. Soc. London 119, 1921, S. 1573. ⁴ E. Philippi und R. Seka, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 575, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 131, 1922, S. 575. ⁵ G. Machek und A. Graf, Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 482, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1923, S. 482. ⁶ E. Philippi und Mitarbeiter Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 87; 42, 1921, S. 3; 43, 1922, S. 567, 573, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 122, 1913, S. 87; 130, 1921, S. 3; 131, 1922, S. 567, 573. ⁷ J. Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone, Verlag Thieme, 1929. ⁸ H. de Diesbach, Helv. Chim. Acta VII, 1924, S. 643, 651.

Was nun die direkte Einführung von Substituenten anlangt, so hat diese ja auch den Nachteil, auf den ebenfalls Houben loc. cit. pag. 605 hinweist, daß nicht einheitliche Produkte entstehen, deren Konstitution von vornherein unbestimmt ist. Die Vorversuche von Philippi und Mitarbeitern⁹ ergaben aber bei der Bromierung, Nitrierung und Sulfurierung wenigstens befriedigende Ausbeuten an Rohprodukten, und die von Seka und Schmidt¹⁰ etwas näher studierte Nitrierung ließ die Verfolgung dieses Weges hoffnungsvoll erscheinen, was ja auch meine Versuche¹¹ bestätigten. Aber noch zwei weitere Gründe sprachen für eine Neuaufnahme der direkten Substitution: einmal, daß gerade die wichtigen Amino-, Oxy- und Sulfoderivate aus begreiflichen Gründen nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion nicht zugänglich sind und zweitens, daß durch die Arbeit von Hernler und Sommer¹² über das von Russig und Hartenstein¹³ fälschlich als Trichinon angesehen Mesodioxidichinon darüber Klarheit geschaffen wurde, daß bei der direkten Substitution die Substituenten ausschließlich in die seitlichen Kerne eintreten. Das Aussehen und Verhalten von Mesobidervaten ist grundverschieden von den in den Seitenringen substituierten Abkömmlingen.

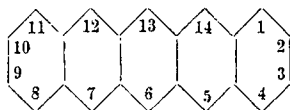
Alle bisherigen Arbeiten hatten eine wichtige Tatsache ergeben: Als Grundlage für die Konstitutionsaufklärung kommen nur die Bromderivate in Betracht, u. zw. deshalb, weil sie als einzige der bisher untersuchten Substitutionsprodukte scharfe, definierte Schmelzpunkte besitzen, während Nitro-, Amino-, Oxy- und Sulfoderivate nur unscharf gelegene Zersetzungspunkte aufweisen. Überdies läßt sich der Zusammenhang mit den durch übersichtliche Reaktionen untereinander verknüpften Nitro-, Amino- und Oxyderivaten leicht und sicher, wenn auch gerade nicht in sehr guter Ausbeute, über die Diazoperbromide herstellen, wie ich in der XVIII. Mitteilung zeigen konnte¹⁴.

Folgende Gedankengänge waren es, von denen ich mich bei der nunmehr dringend gewordenen strukturellen Aufklärung der schon relativ zahlreich bekannten, hauptsächlich Bidervative leiten ließ:

Die in genetischem Zusammenhang stehende Reihe: Nitro-Amino-Diazoperbromid-Bromkörper mit den durch Verkochen

⁹ E. Philippi und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 581, 582; 45, 1924, S. 266. bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 581, 582; 133, 1924, S. 266.
¹⁰ R. Seka und O. Schmidt, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 593, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 593. ¹¹ G. Machek, Monatsh. Chem. 53 und 54 (Wegscheider-Festschrift) 1929, S. 659, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Supplement 1929, S. 659. ¹² F. Hernler und O. Sommer, Monatsh. Chem. 53 und 54 (Wegscheider-Festschrift) 1929, S. 646, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Supplement 1929, S. 646. ¹³ Russig, J. prakt. Chem. 62, 1900, S. 45 ff. Hartenstein, Diss. Jena, 1892, S. 6, 7, 8. ¹⁴ G. Machek, Monatsh. Chem. 55, 1929, S. 645, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 47.

der Diazokörper gewonnenen Hydroxyderivaten fußt auf der Nitrierung und entstehen die einzelnen Glieder sämtlich durch Reaktionen, bei denen eine Wanderung der Substituenten aller Voraussicht nach ausgeschlossen ist. Wenn man hier die Analogie mit den Anthrachinonabkömmlingen zugrunde legt, bei denen durch direkte Nitrierung überwiegend 1,5- und 1,8-Derivate, aber keine β -substituierten entstehen (siehe Houben loc. cit. pag. 283), so wären beim Pentazendichinon, nachdem ja die Mesostellung ausgeschlossen wurde, in erster Linie 1,8- und 1,11-Derivate zu erwarten.



Von diesen müßte das diametrale 1,8-Produkt den höheren Schmelzpunkt und die geringere Löslichkeit zeigen. Tatsächlich ergab die von mir durchgeführte Nitrierung in 97·9%iger Ausbeute ein Gemisch von Biderivaten, aus dem sich trotz unvermeidlicher Trennungsverluste 43·1% des schwer löslichen Körpers vom Zersetzungspunkt oberhalb 400° und 45·8% des leicht löslichen Körpers vom Zersetzungspunkt 346—350°, also zusammen 89% der Theorie gewinnen ließen. Die aus beiden Produkten auf dem angegebenen Wege dargestellten Dibromkörper unterscheiden sich ebenfalls deutlich in ihrer Löslichkeit und zeigten die Schmelzpunkte 453—455° (korr.) und 314 bis 316° (korr.).

Wenn ich diesen beiden Substanzen in der vorigen Mitteilung die 1,8- und 1,11-Stellung zuwies, so stützte ich mich dabei lediglich auf die Analogie mit den Anthrachinonen bei der Nitrierung. Dieser Schluß mußte bedeutend an Sicherheit gewinnen, wenn es gelänge, auf wieder durch Analogie gestütztem, synthetischem Wege auch die entsprechenden β -Derivate, nämlich 2,9- und 2,10-Abkömmling, darzustellen und als verschieden von den α -Derivaten zu charakterisieren.

Hiezu standen wieder zwei Wege offen, nämlich einerseits die Synthese aus Pyromellithsäureanhydrid und Brombenzol, bei der Ullmann¹⁵ den Eintritt der Karboxylgruppen in *p*-Stellung zum Brom im Falle des Phthalsäureanhydrids und Brombenzols erwiesen und dessen prinzipielle Beschreitbarkeit im Falle des Pyromellithsäureanhydrids Philippi und Aulander (loc. cit.) gezeigt hatten, ohne daß es ihnen damals infolge Materialmangels gelungen wäre, die Trennung der beiden Ketonsäuren exakt durchzuführen und die entstandenen Pentazenkörper näher zu charakterisieren. Andererseits stand der Weg der direkten Bromierung offen, bei dem Philippi und Seka bei einem orientierenden Vorversuch ebenfalls der

¹⁵ F. Ullmann, Liebigs Ann. 380, 1911, S. 337.

Hauptsache nach zu nicht charakterisierten Biderivaten gelangt waren, bei denen es sich, wenn die Analogie mit dem Anthrachinon zutrifft, bei welchem ausschließlich die 2, 7-Verbindung gebildet wird, um β -Derivate handeln sollte.

Zusammenfassend sollten also folgende Dibromderivate erhältlich sein:

I.	1, 8-Dibrompentazendichinon-5, 7, 12, 14.
II.	1, 11- „ -5, 7, 12, 14.
III.	2, 9- „ -5, 7, 12, 14.
IV.	2, 10- „ -5, 7, 12, 14.
V.	6, 13- „ -5, 7, 12, 14.

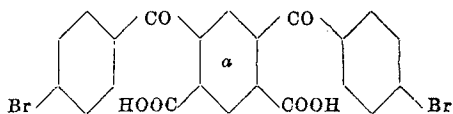
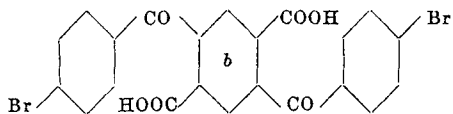
I und II über die Nitro- und Aminokörper, III und IV durch die Synthese aus Pyromellithsäureanhydrid und Brombenzol, V endlich aus dem Mesodioxydichinon bei Ersatz der Hydroxyle durch Brom mittels Phosphorpentabromids¹⁶.

Am einfachsten gestaltete sich die Synthese des Körpers V (6, 13-Dibrompentazendichinon-5, 7, 12, 14), die sich glatt beim ersten Versuch in ca. 45%iger, sicherlich steigerungsfähiger Ausbeute bewerkstelligen ließ und zu einem Produkt von keinem scharfen Schmelzpunkt, sondern nur Zersetzungspunkt um 400° führte. Das Mesoprodukt unterscheidet sich aber scharf von den anderen Isomeren, so z. B. auch durch seine vollständig fehlende Verküppbarkeit. Seine Synthese stellt einen neuerlichen Beweis für das Nichtexistieren der fälschlich als Trichinon in die Literatur gelangten Substanz dar und erweist abermals das Vorhandensein zweier Hydroxyle in diesem Körper.

Wesentlich schwerer erwies sich aber die Untersuchung der β -Derivate, bei der ich ebenso wie bei der obigen durch Herrn Hans Martin wertvolle Unterstützung fand und die selbst bei größtem analytischem Aufwand — es wurden dabei allein ca. 60 quantitative, mikroanalytische Brombestimmungen ausgeführt — zwar zur einwandfreien Reindarstellung des Körpers III, aber noch immer nicht zur ebensolchen des Körpers IV gedieh.

Zuerst wandten wir uns der Synthese aus Pyromellithsäureanhydrid und Brombenzol zu. Hierbei ergab sich trotz vielseitiger Änderung der Versuchsbedingungen die Unmöglichkeit, die beiden durch Friedel-Crafts'sche Kondensation aus obigen Ausgangsmaterialien erhaltenen isomeren Dibrombenzoylbenzoldikarbonsäuren *a* und *b* derart weitgehend zu trennen, daß durch nachfolgende Kondensation mit Schwefelsäure die zwei isomeren Dibromkörper rein isolierbar wurden. Wohl läßt sich die schwerer lösliche Dikarbonsäure (Formel *b*) mit dem schon von Philippi und Auslaender (loc. cit.) angegebenen Schmelzpunkt 302° isolieren, die Analyse stimmte

¹⁶ Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 12, 1914, S. 409; D. R. P. Nr. 290.879.

1, 5-Di-*p*-Brombenzoyl-2, 4-benzoldikarbonsäure.1, 4-Di-*p*-Brombenzoyl-2, 5-benzoldikarbonsäure.

aber von allem Anfang nicht gut, sondern ergab zu niederen Bromgehalt. Weitere Reinigung durch wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig oder Nitrobenzol führte zu immer tieferen Bromgehalten, die sich einem Werte näherten, der entweder der Monobromverbindung oder einer Molekülverbindung von dibromierten und nicht bromierten Dikarbonsäuren entsprach. Auch die leichter lösliche Komponente (Formel *a*) zeigte annähernd den von Philippi und Auslaender angegebenen Schmelzpunkt unscharf bei 250—260°, aber auch sie ergab keine stimmenden Bromwerte.

Da sich die Gewinnung analysenreiner Dikarbonsäuren nicht erzwingen ließ, so wurde die Trennung so gut als möglich durchgeführt und die beiden Fraktionen mit Schwefelsäure kondensiert. Dabei ergab sich, daß die Kondensation unter Anwendung von wenig Schwefelsäure (bis 20fache Menge) bei der schwerer löslichen Fraktion überhaupt nicht das gewünschte Dibrompentazendichinon ergibt, sondern eine Molekülverbindung zwischen Dibromprodukt und bromfreien Dichinon. Wendet man aber etwa die 50fache Menge Schwefelsäure an, so resultiert aus beiden Fraktionen dasselbe schwer lösliche Dibrompentazendichinon, dem wir die Struktur III zuschreiben.

Daß es sich im obigen Falle tatsächlich um eine Molekülverbindung handelt, geht nicht nur aus der scharf stimmenden Analyse hervor, sondern auch daraus, daß man durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen des nach der zweiten Methode erhaltenen analysenreinen Dibrompentazendichinons (Körper III) mit Pentazendichinon selbst eine Verbindung vom gleichen Schmelzpunkt 373° (korr.) erhält. Die Molekülverbindung ist recht beständig, sie kann aus Nitrobenzol unverändert umkristallisiert werden, ja sie läßt sich sogar im Vakuum sublimieren. Lediglich das Erhitzen mit Schwefelsäure bewirkt Spaltung, wobei dann im Überschuß von Schwefelsäure nur das äußerst schwer lösliche 2,9-Dibrompentazendichinon-5,7,12,14 zurückbleibt und das Pentazendichinon in Lösung geht. Durch obige Versuche glauben wir die von vornherein unwahrscheinliche Annahme eines Monobromderivates ausge-

schlossen zu haben. Eine Molekulargewichtsbestimmung erwies sich leider auch nach Rast infolge der Schwerlöslichkeit unmöglich. Es bleibt aber immerhin die Tatsache zu registrieren, daß bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion mit Brombenzol doch teilweise Entbromung statthat, was wir außerdem durch Isolierung geringer Mengen von Diphenyl erhärteten.

So war uns also durch die Synthese nur die Darstellung des Körpers III gelungen und ich setzte meine Hoffnung auf die direkte Bromierung, wobei ja in Analogie zum Anthrachinon als Hauptprodukt Körper IV entstehen sollte. Aber auch die direkte Bromierung ergab unvorhergesehene Schwierigkeiten. Gleich von allem Anfang zeigte es sich, daß die dabei entstehenden Produkte weitestgehend von den Versuchsbedingungen abhängen. Nur um wenig geänderte Temperatur- und Druckverhältnisse beeinflussen das Reaktionsergebnis ganz wesentlich. Während z. B. unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen bei Mengen von 0.5 g im allgemeinen Dibromprodukte erhalten wurden, führte die Reaktion bei nur vierfacher Menge infolge der dadurch gesteigerten Druckverhältnisse schon zu Tetrabromprodukten. Höher bromierte Körper konnten unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden. Bei den schärferen Verhältnissen waren neben den Tetrabromderivaten noch grün gefärbte, sehr leicht lösliche Zerfallsprodukte sowie ein praktisch unlöslicher, gelbbrauner Körper, der wohl ein noch höher kondensierter Stoff sein dürfte, festzustellen, also Nebenreaktionen, deren Zutagetreten bei der Dibromierung nicht so stark beobachtet war.

Im Dibromprodukt waren vor allem die beiden Dibromkörper (III und IV) zu erkennen, wiewohl keiner analysenrein erhalten wurde. Das Rohprodukt gestattete nämlich, durch Nitrobenzol die Teilung in eine leicht und eine schwer lösliche Fraktion. Aus letzterer ließ sich ein Körper herausarbeiten, der im Mikroskop deutlich die dem 2,9-Isomeren charakteristischen Blättchen (neben Büscheln und Kristalldrüsen) aufwies, schuppenförmiges Aussehen hatte und sich im allerdings unscharfen (374—380°), aber hohen Schmelzpunkt dem der oben beschriebenen Molekülverbindung näherte; sein Bromgehalt war um ca. 5% zu tief. Die leicht lösliche Fraktion gestattete die Isolierung eines gelben Produktes, in dem moospolsterartige Kristalldrüsen erkennbar waren, in Übereinstimmung mit dem auf synthetischem Wege (Weg 1) erhaltenen Produkt und die dem 2,10-Isomeren eigen sein dürften. Auch im Schmelzpunkt stimmten die auf Weg 1 und 4 erhaltenen Produkte leidlich überein (ca. 300—310°, unkorrr.); der Bromgehalt war 5—6% zu tief.

Besseren Erfolg zeitigte die Isolierung reiner, definierter Körper aus dem Tetrabromprodukt. Hier gelang es, zwei isomere Tetrabromderivate, ein schwerer lösliches, gelb gefärbtes

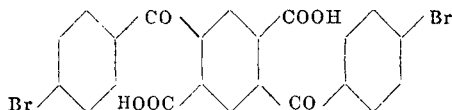
		F. P.	Z. P.	Farbe	Kristallform	Lösung in konzentr. Schwefelsäure
Pentazendichinon-5, 7, 12, 14		409°	—	gelb	feine Nadeln	gelb
D e r i v a t e :						
1, 8-Dinitropentazendichinon-5, 7, 12, 14		—	ober 400°	graugelb	distelförmige Nadeln und Blättchen	hellgelb (warm)
1, 11- " -5, 7, 12, 14		—	346—350°	gelb	Lanzetten	gelb (warm)
1, 8-Diaminopentazendichinon-5, 7, 12, 14		—	ober 450°	dunkelblauviolett	Nadeln	gelbbraun
1, 11- " -5, 7, 12, 14		—	389—390°	dunkelrotviolett	verfilzte Nadeln	gelbbraun
1, 8-Dioxypentazendichinon-5, 7, 12, 14		—	375—380°	ziegelrot	Spieße und Nadeln	dunkelrot
1, 11- " -5, 7, 12, 14		—	304—305°	rotbraun	astförmige Stäbchen	braunrot
6, 13- " -5, 7, 12, 14		424°	—	gelbgrün	Nadeln	leuchtend orangerot
1, 8-Dibrompentazendichinon-5, 7, 12, 14		453—455°	—	ziegelrot	geschwung. Spieße, zu Disteln vereinigt	gelborange
1, 11- " -5, 7, 12, 14		314—316°	—	lehmgelb,	feine, geschwungene Nadeln, verästelt	gelborange
2, 9- " -5, 7, 12, 14		432°	—	hellgelb	Blättchen, fächerartig angeordnet	gelbliche Anfärbung
2, 10- " -5, 7, 12, 14 (?)		um 330° (?)	—	gelb (?)	polsterartig vereinigte Nadeln (?)	gelborange (?)
6, 13- " -5, 7, 12, 14		—	um 400°	gelbgrün	zu Büscheln vereinigte Nadeln	leuchtend orangerot

vom Schmelzpunkt 394—396° und ein leichter lösliches, rotes vom Schmelzpunkt 318—319°, rein darzustellen. Das gelbe Isomere ist von einem noch schwerer löslichen, dunkelziegelroten begleitet, welches letzteres aber nicht isolierbar war. Die Konstitution dieser Tetrabromkörper kann nicht bestimmt angegeben werden.

Vorstehende Tabelle möge einen Überblick über die dargestellten bisubstituierten Derivate hinsichtlich ihrer Eigenschaften geben:

Die Schlußfolgerung, die zur Zuweisung der einzelnen Strukturformeln führte, sei nochmals schlagwortartig skizziert:

Für die beiden, bei der grundlegenden Dichinonsynthese zuerst entstehenden isomeren Dibenzoylbenzoldikarbonsäuren hat Philippi¹⁷ durch Dekarboxylierung den Beweis erbracht, daß die höher schmelzende und schwerer lösliche Säure die 1,4-Dibenzoyl-2,5-benzoldikarbonsäure ist. In Analogie dazu muß auch bei Anwendung von Brombenzol der höher schmelzenden Dikarbonsäure die Struktur einer 1,4-Di-*p*-Brombenzoyl-2,5-benzoldikarbonsäure zukommen:



Dieser Körper kann beim Ringschluß nur ein 2,9-Dibrompentazendichinon-5, 7, 12, 14 geben. Die *p*-Stellung des Broms stützt sich auf die Arbeit Ullmanns (loc. cit.) beim entsprechenden Bromanthrachinon. Das 2,10-Derivat konnte leider nicht schmelzpunkts- und analysenrein gewonnen werden, es zeigt aber zweifellos tieferen Schmelzpunkt und größere Löslichkeit. Die beiden über die Nitrokörper dargestellten Dibromderivate sind von dem obigen Paar einwandfrei verschieden, sie müssen also die Bromatome in α -Stellung enthalten, was auch in Analogie zur Anthrachinonnitrierung zu erwarten war. In Übereinstimmung mit den β -Derivaten und mit den α -substituierten Anthrachinonen wird dem höher schmelzenden, schwerer löslichen Derivat die 1,8- (diametrale) Stellung, dem tiefer schmelzenden und leichter löslichen aber die 1,11- (gleichseitige) Stellung zugewiesen. Die Mesostellung wurde für alle vier Abkömmlinge ausgeschlossen.

Schließlich sei zur Tabelle noch folgendes bemerkt: Die α -Stellung wirkt stärker farbvertiefend als die β -Stellung. Was die Verküperbarkeit anlangt, so kúpen sämtliche Derivate (außer die in Mesostellung substituierten), was immerhin mit

¹⁷ E. Philippi, Monatsh. Chem. 32, 1911, S. 634, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 120, 1911, S. 634.

Hinblick auf die von Seer¹⁸ und Philippi und Seka¹⁹ gemachten Beobachtungen beim α -methylierten Anthrachinon bzw. Pentazenchinon befremden könnte, aber mit der Verküppbarkeit des von de Diesbach dargestellten Tetra- α -Chlorpentazendichinons²⁰ übereinstimmt. Immerhin zeigen die α -Derivate unter sonst gleichen Bedingungen langsamere Verküppbarkeit gegen die β -Körper und ist die durch Luftoxydation entstehende Lösung bei letzteren viel intensiver blau als bei den α -Abkömmlingen.

Schmelzpunkte und Löslichkeiten beweisen im Verein mit den übrigen Eigenschaften, daß zwischen Pentazen- und Anthrazenderivaten recht weitgehende Analogien bestehen, welche letztere ja an der strukturellen Aufklärung der beschriebenen Pentazenabkömmlinge großen Anteil hatten.

Versuche.

(Mitbearbeitet von Hans Martin.)

Darstellung des 6,13-Dibrompentazendichinons-5,7,12,14.

1 g 6,13-Dioxy-pentazendichinon (Pentazentrinchinon²¹) wird in einem 250 cm³ fassenden Kolben mit eingeschliffenem Luftkühler in 80 cm³ Nitrobenzol durch Erwärmen gelöst und in die so erhaltene Lösung werden 8 g Phosphor-pentabromid (Kahlbaum) im Verlaufe von 4 Stunden eingetragen, wobei die Lösung ständig im Sieden erhalten wird. Die Zugabe des fein gepulverten Pentabromids erfolgt in kleinen Portionen in Zeitabschnitten von zirka 20 Minuten. Nach Ablauf der Reaktionsdauer kann das überschüssige Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen werden. Dem am Glasfilter gesammelten Rückstand werden die letzten Nitrobenzolreste durch Waschen mit Benzol, Alkohol und Äther entzogen. Nun wird mit verdünnter Salzsäure, Wasser, verdünnter Natronlauge und neuerlich mit Wasser gewaschen. Nach der Vortrocknung mit Alkohol und Äther wird im Vakuum bei 110° getrocknet. Das erhaltene, olivgrüne Rohprodukt kann schon nach einmaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol ziemlich rein erhalten werden (0.6 g, d. s. 44.78% der Theorie).

Die endgültige Reinigung für die Analyse erfolgt durch noch viermaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol; dieser Dibromkörper ist gelbgrün gefärbt wie das entsprechende Dioxyderivat. Im Mikroskop zu Büscheln vereinte Nadeln. Er

¹⁸ Chr. Seer, Monatsh. Chem. 33, 1912, S. 535, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 121, 1912, S. 535. ¹⁹ E. Philippi und R. Seka, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 568, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 131, 1922, S. 568. ²⁰ H. de Diesbach, Helv. Chim. Acta VI, 1923, S. 548. ²¹ Neuerliche, genaueste Analyse (katalytischer Mikro-C-H), von Doz. Doktor Hernier durchgeführt, bestätigte einwandfrei ebenfalls die Dioxy-natur des Trichinons.

zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern erweicht bei 370° und ist unter geringer Zersetzung bei 400° durchgeschmolzen (Angaben unkorrr.).

Analyse:

4·765 mg Substanz gaben 9·276 mg CO₂, 0·728 mg H₂O

4·109 mg „ „ 3·104 mg AgBr.

C₂₂H₈O₄Br₂. Ber.: C 53·24, H 1·63, Br 32·23%.

Gef.: C 53·09, H 1·71, Br 32·15%.

Im Normalvakuum (10 mm) kann er bei Temperaturen bis zu 350° kaum zum Sublimieren gebracht werden, gelingt ja schon die bei 300° durchgeführte Sublimation im Hochvakuum (0·01—0·02 mm) nur sehr langsam unter Bildung eines leuchtend gelbgrünen Beschlages. Dieses Dibromisomere ist gut löslich in heißem Nitrobenzol (grünlichgelb), in heißem Anilin (gelb), schwer löslich in heißem Pyridin (grüngelb), kaum löslich in Eisessig, in den übrigen Mitteln praktisch unlöslich. Warme, konzentrierte Schwefelsäure löst es mit leuchtend orangeroter Farbe. Ein Verküpfungsversuch mit alkalischem Hydrosulfit bleibt gänzlich negativ.

Darstellung des 2,9-Dibrompentazendichinons-5, 7, 12, 14.

Im Beginn der Abhandlung wurde hervorgehoben, daß bei der Synthese der β -substituierten Dibromderivate nach Friedel-Crafts aus Pyromellithsäureanhydrid und Brombenzol die exakte Trennung der beiden isomeren Dibrombenzoylbenzoldikarbonsäuren auf Schwierigkeiten stößt; wohl konnten im allgemeinen die bei der IV. Mitteilung von Philippi und Auslaender (loc. cit.) gebrachten Ergebnisse bestätigt werden, wohl gestattete Eisessig eine Scheidung in eine höher schmelzende, schwerer lösliche Säure (F. P. 302°) und in eine tiefer schmelzende, leichter lösliche (F. P. 250 bis 260°), doch war diese Trennung nicht so vollständig, als erwünscht wäre. Es zeigte sich nämlich, daß bei nachfolgender Kondensation mit 50facher Menge an konzentrierter Schwefelsäure aus sowohl der schwerer wie der leichter löslichen Fraktion nur der schwerer lösliche Dibromkörper vom F. P. 432° erhältlich ist. Die Identität der aus beiden Fraktionen erhaltenen Körper ergab sich vor allem aus dem genau übereinstimmenden Schmelzpunkt, neben dem gleichen Aussehen und denselben Eigenschaften; ihr Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression gegenüber dem der Komponenten. Da somit durch die Trennung der beiden isomeren Dikarbonsäuren die Gewinnung der beiden entsprechenden Dibromkörper nicht verbürgt war, wurde versucht, die Isolierung letzterer aus dem Gemisch der beiden Dikarbonsäuren zu bewerkstelligen,

d. h. also die Trennung dieser mit Eisessig zu umgehen. Dies führte zwar, wie auch schon erwähnt, nicht zur Reindarstellung des leichter löslichen Dibromderivates (2,10-Isomere), gestattete aber die bessere, ausbeutereichere Gewinnung des 2,9-Isomeren. Auf Grund dieser Erwägungen folge hier die hiezu am besten befundene Arbeitsmethode:

Je 10 g Pyromellithsäureanhydrid werden in je 60 g frisch destilliertem Brombenzol (K. P. 161° bei 699 mm) suspendiert und im Wasserbad (97° C) erwärmt; innerhalb 2½ Stunden werden in kleinen Portionen je 20 g Aluminiumchlorid (Kahlbaum, subl. käuflich) unter oftmaligem Umschütteln zugegeben, hernach noch eine halbe Stunde auf dieser Temperatur belassen (Kühler mit aufgesetztem Chlorkalziumrohr). Im Verlauf der dritten Stunde erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem dicken Brei. Die Verwendung von noch ungebrauchtem Brombenzol sowie Kahlbaumischem Aluminiumchlorid begünstigt die Ausbeute, wie in einer größeren Versuchsreihe festgestellt werden konnte. Das Reaktionsprodukt wird durch Eis zersetzt und mit Salzsäure stark angesäuert.

Nach Vereinigung der beiden getrennt kondensierten Chargen kann das überschüssige Brombenzol durch Abblasen mit Wasserdampf weitestgehend entfernt werden; der abgesaugte, mit Wasser gründlich gewaschene Rückstand wird mit etwas Wasser angerührt und die gebildeten Dikarbonsäuren durch Erwärmen mit 10%iger Natriumkarbonatlösung auf etwa 50° gelöst. Nach einigem Stehen wird die erkaltete, gelbbraune Lösung vom abgeschiedenen Aluminiumhydroxyd getrennt und hernach aus ihr die Karbonsäuren bei Zimmertemperatur durch tropfenweises Zuließenlassen von konzentrierter Salzsäure unter ständigem Umrühren gefällt; nach dem Absaugen und Waschen wird zur Reinigung das Umfällen ein zweites Mal wiederholt, wobei das Dikarbonsäuregemisch reinweiß ausfällt. Nach neuerlichem gutem Waschen und Trockensaugen wird vakuumgetrocknet. Das so erhaltene Produkt hat schwach gelbliche Farbe (24 g, d. s. 49·2% der Theorie auf Dibrombenzoylbenzoldikarbonsäure bezogen).

Je 12 g des Säuregemisches werden mit der 50fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure zunächst eine Stunde im Wasserbad und nach dem Erkalten noch eine Stunde bei 150° im Ölbad kondensiert, wobei gegen Ende der Kondensation bereits Abscheidung einsetzt. Aus den vereinigten Kondensaten fällt ein hellgelber Körper aus, dessen Gewicht nach dem Waschen (Eisessig, Wasser) und Vakuumtrocknen 5 g beträgt. Er wurde zur Entfernung von nicht- und halbkondensierten Produkten mit 5%iger warmer Sodalösung digeriert, mit Wasser, Salzsäure und neuerlich mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Das trockene Produkt wird aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert, nach längerem Stehen abgesaugt und nach dem Waschen (Benzol,

Alkohol, Äther) im Vakuum getrocknet. 4 g schuppenförmiger silberbronzefarbener, fast analysenreiner Körper, d. s. 17·88% der Theorie an Dibrompentazendichinon. Sein Schmelzpunkt betrug 429° C.

Zur endgültigen Reinigung wird der Körper im Vakuum (9 mm) bei 340—350° sublimiert (Sublimationsbeginn bei 290 bis 300°), wobei sich ein in dünner Schicht fast weißer, in dicker Schicht hellgelber Beschlag bildet. Das Sublimationsprodukt wird nunmehr noch aus heißem Nitrobenzol zweimal umkristallisiert (im Mikroskop Blättchen fächerartiger Anordnung). Der nunmehr analysenreine hellgelbe Körper schmilzt in geschlossener Kapillare bei 432° (korr.).

Analyse:

I.	5·259 mg	Substanz gaben	10·251 mg CO ₂ ,	0·721 mg H ₂ O
	3·741 mg	„ „	2·825 mg AgBr.	
II.	4·518 mg	„ „	8·862 mg CO ₂ ,	0·742 mg H ₂ O
	3·891 mg	„ „	2·941 mg AgBr.	
	C ₂₂ H ₉ O ₄ Br ₂ . Ber.: C 53·24, H 1·63, Br 32·23%.			
	Gef.: C 53·16, H 1·43, Br 32·14% I.			
	C 53·49, H 1·84, Br 32·17% II.			

Dieser 2,9-Dibromkörper ist schwer in heißem Nitrobenzol (hellgelbgrün), noch schwerer in heißem Anilin (rotbraun) löslich; alle übrigen Lösungsmittel können ihn nicht lösen. Von all den beschriebenen Bromkörpern ist er das Isomere mit der geringsten Löslichkeit. Selbst von heißer konzentrierter Schwefelsäure wird er in keinerlei Weise angegriffen, während die Schwefelsäure dabei nur gelblich angefärbt wird.

Der Mischschmelzpunkt zwischen ihm und dem 1,8-Dibromisomeren ergibt eine Depression von 28° gegenüber dem der tiefer schmelzenden Komponenten. Mit alkalischem Hydro-sulfit gibt er eine dunkelrotviolette Lösung, die alsbald blau werdend bei Luftoxydation von Blau über Grün, Blaugrün wieder nach Blau umschlägt, unter Abscheidung des blauen Alkalisalzes.

Der Gewinnung dieses 2,9-Dibromderivates sei noch die Isolierung seiner in Frage stehenden Molekülverbindung mit dem Pentazendichinon angeschlossen:

Das durch Friedel-Crafts'sche Kondensation erhaltene Dibrombenzoylbenzoldikarbonsäuregemisch wurde in der 20fachen Menge siedenden Eisessigs ($D = 1·049$) gelöst und das auskristallisierte Produkt noch zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Schon dieses durch scharfen Schmelzpunkt (302° unkor.) charakterisierte Produkt, das im Mikroskop einheit-

liche Stäbchen erkennen ließ, entsprach auf Grund der Analyse einem äquimolekularen Gemisch der schwerer löslichen dibromierten sowie nichtbromierten Benzoylbenzoldikarbonsäure (bzw. einer bereits jetzt schon vorliegenden Molekülverbindung zwischen beiden). Trotz folgendem dreimaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol änderten sich der analytische Befund sowie der Schmelzpunkt nicht.

Analyse:

4·990 mg Substanz gaben 10·664 mg CO₂, 1·256 mg H₂O
 4·528 mg „ „ 1·876 mg AgBr.

$C_{22}H_{12}O_8Br_2$. Ber. C 49·67, H 2·27, Br 30·09%.
 $C_{22}H_{10}O_8Br$ bzw. $C_{14}H_{26}O_{12}Br_2$. Ber. C 58·27, H 2·89, Br 17·64%.
 Gef. C 58·28, H 2·82, Br 17·63%.

Der Körper wurde mit der 20fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure am Ölbad bei 150° unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln eine Stunde lang kondensiert. Das nach mehrstündigem Stehen abgeschiedene Kondensationsprodukt wurde nach seinem Waschen, Digerieren mit 5%iger Sodalösung, neuerlichem Waschen und Vakuumtrocknen zweimal aus der zehnfachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Der erhaltene graugelbe Körper wurde jetzt der Sublimation im Vakuum unterworfen (9 mm, 300°, Beginn der Sublimation bei 250 bis 260°). Das Sublimat ist in dünner Schicht weißgelb, in dicker gelb gefärbt. Nach neuerlichem zweimaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol besitzt der Körper reingelbe Farbe (im Mikroskop unregelmäßig angeordnete, zu distelförmigen Gebilden vereinigte Spieße von durchaus einheitlichem Aussehen). Er erweicht bei 360° und schmilzt bei 373° (korr., geschlossene Kapillare).

Analyse:

4·860 mg Substanz gaben 11·256 mg CO₂, 0·915 mg H₂O
 4·447 mg „ „ 2·004 mg AgBr.

$C_{22}H_8O_4Br_2$. Ber. C 53·24, H 1·63, Br 32·23%.
 $C_{22}H_8O_4Br$ bzw. $C_{14}H_{18}O_8Br_2$. Ber. C 63·31, H 2·16, Br 19·18%.
 Gef. C 63·15, H 2·11, Br 19·18%.

Zwecks Aufspaltung des Körpers in seine Komponenten wurde er aufeinanderfolgend zweimal mit der 50fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure bei 150° 10 Minuten lang am Ölbad erhitzt, das hernach abgeschiedene, gewaschene und getrocknete Produkt aus Nitrobenzol umkristallisiert. Es wurde ein silberbronzefarbener schuppenförmiger Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt (428° korr.) gut dem des nicht sublimierten 2,9-Dibrompentazendichinons entspricht.

Versuche zur Darstellung des 2,10-Dibrompentazendichinons-5, 7, 12, 14.

I. Nach Friedel-Crafts aus Pyromellithsäureanhydrid und Brombenzol.

Anfangs wurde alle Mühe darauf verwendet, diesen Dibromkörper durch Kondensation der leichter löslichen Dibrombenzoylbenzoldikarbonsäure (Formel *a*) zu gewinnen, zu welchem Zwecke die Isolierung letzterer wünschenswert erschien. Das durch die Friedel-Craftssche Reaktion erhaltene Dikarbonsäuregemisch wurde deshalb in verschiedenen Versuchen in der durchschnittlich 20—30fachen Menge Eisessig gelöst und die Filtrate nach Abscheidung des schwerer löslichen Produktes zum Ausfallen des leichter löslichen Körpers gebracht. Wurde die Ausfällung durch heißes oder kaltes Wasser bewerkstelligt, so konnte eine teilweise Verharzung nicht vermieden werden. Deshalb wurden die Filtrate weitgehend eingeeengt, über Natronkalk getrocknet und das Ausfallen durch Reiben mit einem Glasstab gefördert. Alle erhaltenen, durch Umkristallisieren gereinigten Produkte (F. P. zw. 250 u. 260°) zeigten aber stets zu niederen Bromgehalt. Ihre Kondensation mit überschüssiger (50facher) konzentrierter Schwefelsäure ergab, wie schon erwähnt, nur das 2,9-Isomere, mit weniger (20facher) Menge aber Produkte mit zu tiefem Bromgehalt.

Dann wurde auf die Isolierung der leicht löslichen Dikarbonsäure verzichtet und die Kondensationsflüssigkeit, aus der sich, wie bei der Darstellung des 2,9-Dibrompentazendichinons näher beschrieben, letzteres abgeschieden hat und in der das leichter lösliche Isomere vermutet werden konnte, in viel Wasser ausgegossen, die Fällung durch wiederholtes Dekantieren mit Wasser gewaschen, mit Sodalösung erwärmt und wieder mit Wasser dekantiert; das Produkt wurde so aschenfrei erhalten. Eine mehrstündige Extraktion mit Benzol lieferte nach dem Umkristallisieren des Extraktionsgutes und folgendem Hochvakuumsublimieren ein gelbes Produkt, das neben dem gesuchten Dibromkörper noch nichtbromiertes Pentazendichinon enthält; auch die Verarbeitung der nitrobenzolischen Mutterlauge ergab einen Körper, der trotz Sublimation und Umkristallisieren beide enthielt. Im Mikroskop waren neben den Dichinonkristallen moospolsterartige Kristalldrüsen zu erkennen; es zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt um 300—310° (unkorr.). Um sicher zu gehen, wurde auch der Extraktionsrückstand mit dem Ziel der Gewinnung des 2,10-Dibromderivates untersucht, er wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert und der durch Abblasen des Nitrobenzols erhaltene Körper hochvakuumsublimiert, wobei derselbe gelbe Körper mit dem unscharfen Schmelzpunkt 310—315° (unkorr.) erhalten wurde, dessen Analyse auch zu tiefen Bromgehalt ergab.

II. Durch die direkte Bromierung des Pentazendichinons.

Die direkte Bromierung wurde im Bombenrohr durch Einschmelzen von Dichinon mit Brom und einer Spur Jod durchgeführt. Weil bei der Anwendung der berechneten Brommenge trotz zehnstündigem Erhitzen auf 300° kein Eingriff beobachtet werden konnte (das Reaktionsprodukt erwies sich nach seiner Reinigung als unverändertes Dichinon), wurden die Versuche bei neunfach molarem Bromüberschuß durchgeführt. In deren Verlauf zeigte sich das Reaktionsergebnis als in großem Maße von Temperatur und besonders Druck abhängig. Deshalb wurde der Schießofen einerseits zur genaueren Temperaturkontrolle mit einem Luftthermoregulator versehen, verschalt und die Temperatur überdies immer an der Stelle gemessen, an der das gut durchgemengte Reaktionsgemisch zu liegen kommt, andererseits stets möglichst gleich lange, mit derselben Substanzmenge beschickte Bombenröhren verwendet. Trotz dieser weitestgehenden Vorsichtsmaßregeln konnten nur ungefähr übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden, weil die absolute Gleichheit der Reaktionsbedingungen praktisch kaum einzuhalten ist. Als geeignete Darstellungsmethode kann die direkte Bromierung im Bombenrohr somit nicht empfohlen werden, weil der zu beobachtende Reaktionsverlauf ein zu vielseitiger ist. Vielleicht könnten nach Feststellung der erforderlichen Reaktionsbedingungen bei Anwendung nur der berechneten Brommenge bessere Ergebnisse erzwungen werden, da doch festzustehen scheint, daß die beiden ersten Bromatome wie beim Anthrachinon ausschließlich in die β -Stellung treten.

Durch Versuche wurden zunächst bei Anwendung von 0.5 g Dichinon jene Temperatur und jene Reaktionszeit ermittelt, die zur Gewinnung eines rohen Dibromproduktes nötig sind; dazu erwies sich folgende Vorschrift am geeignetsten:

0.5 g Dichinon wurden mit 1.5 cm³ Brom und einer Spur Jod im zirka 45 cm langen Bombenrohr eingeschmolzen und bei $327\text{--}328^{\circ}$ 14 Stunden im Schießofen erhitzt. Beim Öffnen zeigte die Bombe nur geringen Druck. Vom mit Wasser herausgespülten Reaktionsprodukt wurde das überschüssige Brom durch Erhitzen verjagt, der Körper dann mit Alkali und Wasser gewaschen und getrocknet. Das Ergebnis mehrerer derartiger Versuche ward vereinigt und so ein gelbbraunes Rohprodukt mit 30.7% Brom erhalten (statt 32.23% der Theorie). Es gelangte nun in der eben nötigen Menge Nitrobenzol zur Lösung, aus der ungefähr zur Hälfte des Gewichtes ein lehmfarbener, schwer löslicher Körper ausfiel. Durch neuerliches Umkristallisieren, Hochvakuumsublimieren bei 270° mit folgendem nochmaligem Umkristallisieren wurde ein hellgelber schuppenförmiger Körper erhalten, der im Mikroskop

unter anderem die dem 2,9-Isomeren zugehörigen Blättchen zeigte und unscharf bei 374—380° (korr.) schmolz. Seine Analyse ergab 26·9% Brom.

Die den zweiten, leichter löslichen Anteil des rohen Dibromids enthaltende, nitrobenzolische Mutterlauge wurde zur Entfernung des Lösungsmittels der Wasserdampfdestillation unterworfen und das abgeschiedene Produkt nach dem Waschen und Trocknen zweimalig aus Nitrobenzol umkristallisiert; der schließlich erhaltene, ockergelbe Körper nun mit Benzol extrahiert, die benzolische Lösung, aus der bereits Ausscheidung eingesetzt hat, mit Alkohol versetzt, wodurch der Körper ausgefällt wurde (in Lösung verbleibt ein hellgrüner, sehr leicht löslicher, nicht näher untersuchter Körper). Wieder folgte mehrmaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol, schließlich Hochvakuumsublimieren bei 240—250°. Das Ergebnis war ein gelber Körper, der unscharf bei 300° (unkorr.) schmolz und im Mikroskop der Hauptsache nach moospolsterartige Kristalldrusen aufwies. Sein Bromgehalt war 26·58%. Dieses, wie das nach Weg I erhaltene Produkt erwies sich leicht und restlos verküperbar.

Darstellung von zwei isomeren Tetrabrompentazendichinonen.

Bereits am Beginn der Versuchsbeschreibung der direkten Bromierung wurde hervorgehoben, daß vor allem der Druck diese Reaktion auffällig stark beeinflusst. So ergab der Versuch, der bei Anwendung von 0·5 g Dichinon zu einem Dibromprodukt führte, unter sonst gleichen Verhältnissen bei 2 g Dichinon schon ein Tetrabromprodukt. Die Darstellung der beiden Tetrabromkörper ist somit eigentlich unbeabsichtigt gelungen.

2 g Pentazendichinon wurden mit wenig Jod und 6 cm³ Brom unter denselben Bedingungen wie oben angeführt, zur Reaktion gebracht. Hier zeigte die Bombe beim Öffnen starken Druck. Das analytische Ergebnis des gewaschenen und getrockneten grünbraunen Körpers war 47·93% Brom (gegen 48·90% für einen Tetrabromkörper). Er wurde in Nitrobenzol bei Siedehitze weitgehend gelöst und die dunkelolivgrüne Lösung durch Absaugen am heißen Sandbad von einer geringen Menge eines metallisch glänzenden, schwarzgrünen Rückstandes befreit. (Aus diesem Rückstand konnte im Hochvakuum bei 350—360° allerdings nur sehr schwer ein gelbbrauner, praktisch unlöslicher Körper absublimiert werden, der in der Schmelzpunktskapillare erst ober 440° dunkelt und wegsublimiert, ohne bis 460° zu schmelzen.) Aus der dunkelolivgrünen Lösung kristallisierte ein schwer lösliches Produkt (A) aus, während ein leicht lösliches (B) enthalten blieb.

Produkt *A* (enthält den schwer löslichen, gelben Tetrabromkörper *A* neben dem nicht isolierten dunkelziegelroten):

Dieses Produkt ergab nach mehrmaligem Umkristallisieren einen olivgrünen Körper. Seine bei 320° ausgeführte Hochvakuumsublimation lieferte ein hellziegelrotes Produkt. Es wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert und heiß bei 100 bis 150° abgesaugt. Am Filter verbleibt ein ziegelroter Körper, der nach neuerlichem Umkristallisieren aus Nitrobenzol und siedend heißem Absaugen eine ganz geringe Menge äußerst schwer löslichen, gelbbraunen Produktes zurückläßt. (Letzteres dürfte mit dem vorhin erwähnten gelbbraunen, hochkondensierten Produkt identisch sein.) Der ziegelrote Körper erweist sich im Mikroskop noch immer nicht einheitlich; er besteht neben roten Rhomben aus langen, gelben Spießen. Beides sind, wie die Analyse erwies, Tetrabromkörper, doch konnte der dunkelziegelrote vom gleich zu besprechenden gelben infolge Substanzmangels nicht gänzlich getrennt werden, wiewohl er etwas schwerer löslich ist als jener. Dieses Isomerengemisch erweicht bei 380° und ist erst bei 420—425° (unkorr.) durchgeschmolzen.

Der gelbe Tetrabromkörper *A* kristallisiert aus der bei 100—150° abgesaugten, nitrobenzolischen Lösung aus und kann durch nochmaliges Umkristallisieren als seidigglänzender Körper (im Mikroskop lange, gelbe Spieße) vom Schmelzpunkt 394—396° (korr.) analysenrein erhalten werden.

Analyse:

4·492 mg Substanz gaben 6·592 mg CO₂, 0·300 mg H₂O
3·892 mg „ „ 4·455 mg AgBr.

C₂₂H₆O₄Br₄. Ber.: C 40·38, H 0·93, Br 48·90%.
Gef.: C 40·02, H 0·75, Br 48·71%.

In Nitrobenzol (orange), Anilin (rotbraun) löslich, in Pyridin (hellgrün) schwer löslich; warme, konzentrierte Schwefelsäure wird nur gelb angefärbt. Bei der Verküpfung zeigt er dieselben Farbenübergänge wie der 2,9-Dibromkörper.

Produkt *B* (enthält vorwiegend den Tetrabromkörper *B*):

Diese leichter lösliche, in der dunkelolivgrünen, nitrobenzolischen Lösung verbleibende Fraktion kann nach dem Abblasen des Nitrobenzols als grünlich gefärbtes Produkt erhalten werden. Viermaliges Umkristallisieren aus möglichst wenig Nitrobenzol trennt hievon ein grünes Zerfallsprodukt ab, das sich in diesem Lösungsmittel unter rein grüner Farbe löst. Der nunmehr erhaltene braune Körper (in Nitrobenzol mit brauner Farbe löslich) wird bei 300° hochvakuumsublimiert und liefert dabei einen roten glitzernden Beschlag. Er

kristallisiert aus Nitrobenzol in kleinen, kugeligen Kristalldrusen aus. Dieser Tetrabromkörper *B* schmilzt in geschlossener Kapillare bei 318—319° (korr.).

Analyse:

4·586 mg Substanz gaben 6·758 mg CO₂, 0·274 mg H₂O

4·133 mg „ „ 4·750 mg AgBr.

C₂₂H₅O₄Br₄. Ber.: C 40·38, H 0·93, Br 48·90%.

Gef.: C 40·19, H 0·67, Br 48·91%.

Er ist sehr leicht löslich in heißem Nitrobenzol (rotorange) und heißem Anilin (rotbraun), etwas schwerer in Pyridin (flaschengrün); konzentrierte, warme Schwefelsäure wird orange angefärbt. Beide Tetrabromkörper (*A* und *B*) sind also deutlich voneinander verschieden; zudem kommt noch, daß das rote Isomere (Körper *B*) auffälligerweise nicht verküppbar ist, während sich das gelbe (Körper *A*) wie erwähnt verküppen läßt.

Es sei mir nur noch gestattet, Herrn Prof. Dr. Ernst Philippi für die jederzeit und in jeder Hinsicht bewiesene Förderung dieser Arbeiten auch hier meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.
