

Synthesen mit Nitrilen, 2. Mitt.:¹

Untersuchungen über das Reaktionsprodukt von Cyanessigsäure mit p-Benzochinon

Von

H. Junek

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. März 1961)

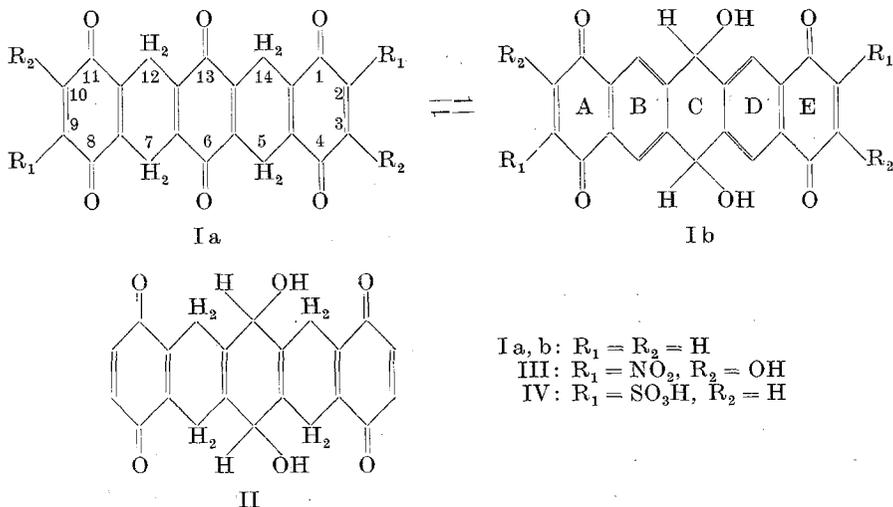
Es wird über Abbauprobieren am Pentacenchinon I sowie über weitere Derivate desselben berichtet. Besonders die Sulfonsäure dieser Verbindung zeigt ausgeprägte Indikatoreigenschaften.

Die in der 1. Mitt. dieser Reihe¹ beschriebene Verbindung vom Typus eines Tetrahydro-pentacen-chinons I, dargestellt durch Reaktion von Cyanessigsäure mit p-Benzochinon, wird durch Abbauprobieren und weitere Umsetzungen näher charakterisiert. Eine Oxydationsschmelze mit NaOH-PbO₂ führt u. a. zur p-Hydroxybenzoesäure. Es kann angenommen werden, daß die Hydroxybenzoesäure den Ringen B und D von Ib entstammt und die Ringe mit Carbonylgruppen eine Aufspaltung erleiden.

Eine Reduktion von I gelang, wie bereits berichtet¹, bisher nur in Form einer reduktiven Acetylierung mit Zink und Acetanhydrid. Es bildet sich hierbei ein Diacetyl-tetrahydroderivat von Ib. Bei Anwendung von amalgamiertem Zink in Eisessig ist es möglich, zum Tetrahydroderivat II zu gelangen, welches sich auch bei Anwendung anderer Reduktionsmittel, wie Jodwasserstoffsäure und Eisessig oder Jodwasserstoffsäure mit rotem Phosphor, bildet.

¹ Als 1. Mitt. gilt die Abhandlung: Mh. Chem. **91**, 479 (1960).

Die Struktur von II als Tetrahydroderivat würde auch die Annahme zulassen, daß bei der Reduktion von Ib nicht die Ringe B und D hydriert, sondern A und E zu Hydrochinonen umgewandelt werden, so daß II als isomere Hexahydroxyverbindung aufzufassen wäre. Die Acetylierung von II liefert jedoch stets nur ein Diacetylderivat. Eine sterische Hinderung des Eintrittes von mehr als zwei Acetylresten ist nicht wahrscheinlich, und so wird für das Reduktionsprodukt Formel II vorgeschlagen. Es ist also unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich, weitere Chinongruppen in Hydrochinone umzuwandeln. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung von *E. Clar*², wonach bei der Reduktion von höheren Acenchinonen die Hydrochinonstufe übersprungen wird und Ausweichreaktionen eintreten. Dies wäre in diesem Falle die Bildung von II.



Durch Zinkstaubdestillation von II gelingt eine weitergehende Reduktion, doch entsteht ein Gemisch von mindestens 5 Produkten in sehr geringer Ausbeute. Mit Hilfe der Säulen- und Papierchromatographie ist es möglich, eine Auftrennung durchzuführen. Die Hauptfraktion wurde als Reinsubstanz mit einem Schmp. von 130° isoliert und das Absorptionsspektrum davon aufgenommen, aus Materialmangel aber nicht weiter untersucht.

Hydrierungsprodukte des Pentacens sind in der Literatur bereits beschrieben worden. So haben *E. Clar* und *Fr. John* ein 6,13-Dihydropentacen³ und ein 5,14-Dihydropentacen⁴ untersucht, beide in farblosen Naden

² *E. Clar*, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 409 (1940).

³ *E. Clar* und *Fr. John*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 3021 (1929).

⁴ *E. Clar* und *Fr. John*, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2967 (1930).

kristallisierend vom Schmp. 273° bzw. 300—310°. *W. J. Bailey* und *M. Madoff*⁵ isolierten ein Octadecahydropentacen vom Schmp. 131—132° als Zwischenprodukt einer Pentacensynthese.

Abb. 1 zeigt nun das Spektrum der Fraktion 2 der Zinkstaubdestillation von I, gegenübergestellt dem des 6,13-Dihydropentacens nach *E. Clar*⁶.

Demnach kann angenommen werden, daß es sich bei der isolierten Substanz um ein hydriertes Pentacen handelt. Alle Fraktionen der Zinkstaubdestillation zeichnen sich durch eine intensive Fluoreszenz im UV-Licht aus, sind laugenunlöslich und farblos. Die kleine Tabelle gibt eine Übersicht über die Fluoreszenzfarben und die R_F -Werte bei der papierchromatographischen Trennung.

Fraktion	R_F -Wert	Fluoreszenzfarbe
1	0,60	violett
2	0,48	blauviolett
3	0,38	gelb
4	0,12	blau
5	nicht einheitlich	violett

Durch Nitrierung von I entsteht das Derivat III. Rauchende Salpetersäure wirkt dabei nicht nur nitrierend, wie *E. Philippi* und *R. Seka*⁷ bei der Nitrierung von 5,14;7,12-Pentacendichinon beobachtet haben, sondern es bildet sich durch gleichzeitige Oxydation eine Dihydroxy-dinitroverbindung. Dieser Reaktionsverlauf entspricht der Nitrierung von p-Benzochinon, durch welche *H. O. Meyer*⁸ die Nitranilsäure, ein Dihydroxy-dinitrobenzochinon erhielt.

In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten von *N. P. Bednjagina* und Mitarb.⁹ hingewiesen, welche durch Nitrierung von Tetracen ein 6-Hydroxy-11-nitro-6,11-dihydrotetracen V erhielten. Ein ähnlicher Verlauf bei der Nitrierung von I, nämlich der gleichzeitige Eintritt von Nitro- und Hydroxygruppen in 5,14- bzw. 7,12-Stellung ist aber auszuschließen, da V unbeständig ist und in Lösung in das Dichinon übergeht, während III stabil ist.

⁵ *W. J. Bailey* und *M. Madoff*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 5603 (1953).

⁶ *E. Clar*, *Aromat. Kohlenwasserstoffe*, Springer 1952, p. 59.

⁷ *E. Philippi* und *R. Seka*, *Mh. Chem.* **43**, 621 (1922).

⁸ *H. O. Meyer*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 326 (1924).

⁹ *N. P. Bednjagina*, *G. A. Panfilow* und *I. Ja. Posstowski*, *Chem. Zbl.* **1959**, 2789.

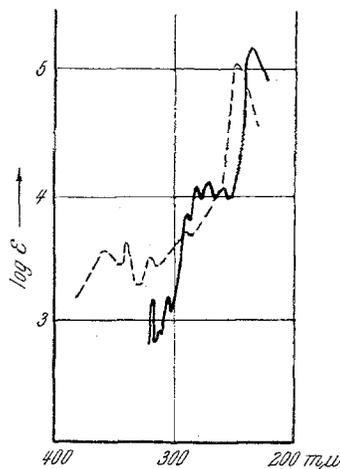
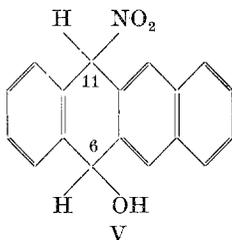


Abb. 1.

----- = Fraktion 2 in Alkohol
 ————— = 6,13-Dihydropentacen
 nach *E. Clar*⁶

Die Sulfurierung von I mit konz. Schwefelsäure führt zur Disulfonsäure IV, die in schwarzen Plättchen kristallisiert und in Wasser mit dunkelroter Farbe sehr leicht löslich ist. III und IV sind ebenso wie I pH-Indikatoren, IV hat aber auch die Eigenschaft eines Metallindikators. III ist in Wasser jedoch kaum löslich, die rötliche Lösung in Aceton-Wasser schlägt auf Zusatz von schwachen Alkalien in Grün um. IV ist im sauren Bereich rot gefärbt, im alkalischen blau. Auffallend ist die Bil-



dung eines Chelats mit Bleiionen, welches durch eine intensive Blaufärbung ausgezeichnet ist. Die Farbbildung ist pH-abhängig und kann auch auf andere Metallionen angewendet werden. Diese Eigenschaften machen es möglich, IV zur komplexometrischen Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure zu verwenden. Darüber wird getrennt berichtet werden.

Experimenteller Teil

1. *p*-Hydroxybenzoesäure

1 g I wird mit 10 g NaOH und 2 ml Wasser vermischt und geschmolzen. Dann werden 2 g PbO₂ zugegeben und 1 Stde. auf 230° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit H₂SO₄ bis auf pH 8 gebracht, der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat angesäuert. Man schüttelt mit Äther aus, trocknet mit Na₂SO₄ und dunstet den Äther ab. Der Rückstand wird der Vakuumsublimation unterworfen. Das Sublimat wird aus Nitrobenzol umkristallisiert. Flache Balken vom Schmp. 214°, der Misch-Schmp. mit *p*-Hydroxybenzoesäure zeigt keine Depression. Ausb.: 0,1 g.

C₇H₆O₃. Ber. C 60,87, H 4,37. Gef. C 60,96, H 4,01.

Aus der wäßrigen Flüssigkeit der Ätherextraktion kann durch Einengen noch weitere *p*-Hydroxybenzoesäure gewonnen werden, neben einer sehr kleinen Menge einer rot gefärbten, nicht näher untersuchten Substanz.

2. *Tetrahydroderivat II*

a) 0,3 g I werden in 10 ml Eisessig mit 10 g feuchtem, amalgamierten Zink 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die anfangs dunkelrote Lösung entfärbt sich dabei und es sondert sich ein Niederschlag ab, der mit der Lösung durch Dekantieren vom Zink getrennt und in Wasser eingegossen wird. Nach dem Absaugen wird mit Alkohol und Aceton gewaschen und vorsichtig getrocknet. Ausb.: 0,2 g farblose Nadeln. Die Substanz ist beim Erhitzen an der Luft oder in Lösungsmitteln sehr oxydationsempfindlich.

b) 0,2 g I werden mit 1,5 ml Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,96) und 0,05 g rotem Phosphor 5 Stdn. im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb.: 0,15 g II.

c) 1 g I wird mit 25 ml Eisessig und 8 ml HJ (Dichte 1,96) 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und gewaschen. Ausb.: 0,9 g.

$C_{22}H_{16}O_6$. Ber. C 70,21, H 4,28. Gef. C 70,13, H 3,96.

Durch Acetylierung mit Acetanhydrid und etwas Zink erhält man das *Diacetyltetrahydroderivat*¹ von I b.

$C_{26}H_{20}O_8$. Ber. C 67,82, H 4,36. Gef. C 67,79, H 3,95.

3. Zinkstaubdestillation von II

In einem Schwertkolben werden 0,5 g II mit einem großen Überschuß an Zinkstaub gut vermischt, mit reinem Zinkstaub überschichtet und im Wasserstoffstrom so weit erhitzt, bis ein flüssiges Destillat übergeht. Nach dem Erkalten wird dieses in Toluol gelöst, mit verd. NaOH geschüttelt und eingedunstet. Zur Trennung wird der in wenig Benzol gelöste Rückstand über eine 20 cm lange, mit Al_2O_3 (standardisiert nach *Brockmann*) gefüllte Säule (1 cm Durchm.) geschickt. Durch Eluierung mit Petroläther trennt sich der Säuleninhalt in drei Schichten, welche im UV-Licht blau, gelb bzw. violett fluoreszieren. Die erste, blau fluoreszierende sowie die zweite, gelb fluoreszierende Schicht werden nacheinander durch Waschen mit Petroläther aus der Säule herausgelöst. Die letzte, violett fluoreszierende Schicht wird dann mit Benzol ausgewaschen. Die drei Teile werden nun papierchromatographisch untersucht. Es wird aufsteigend, auf Schleicher & Schüll-acetyliert 2043 b, mit einem Lösungsmittelgemisch nach *Th. Wieland* und *W. Kracht*¹⁰, bestehend aus Methanol-Äther-Wasser 4:4:1, gearbeitet. Dabei zeigt sich, daß die beiden ersten Fraktionen wieder aus zwei Unterfraktionen (1,2 und 3,4) bestehen, während die dritte Fraktion nur verwischte Flecke am Chromatogramm liefert (5), siehe Tab. auf S. 637. Die mengenmäßig größte erste Fraktion wird durch fraktionierte Mikrosublimation im Vak. bei 120° gereinigt, wobei Kristalle vom Schmp. 130° anfallen, welche chromatographisch einheitlich sind ($R_F = 0,48$, Fraktion 2).

4. Nitrierungsprodukt III

0,4 g I werden mit 2 ml Eisessig angerieben und eisgekühlt. Dazu gibt man unter weiterer Kühlung 2 ml rauch. HNO_3 , rührt und läßt die Lösung sich langsam auf Zimmertemp. erwärmen. Der Eintritt der Reaktion wird am Ausfallen eines Niederschlages erkannt, worauf wieder eisgekühlt wird. Nach einer Stde. wird abgesaugt, mit Eisessig und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb.: 0,2 g. Aus Nitrobenzol flache, gelbliche Spieße, Schmp. über 350°.

$C_{22}H_{10}N_2O_{12}$. Ber. C 53,45, H 2,03, N 5,66.
Gef. C 53,35, H 2,50, N 5,77, 5,53.

5. Sulfurierungsprodukt IV

0,5 g I werden mit 12 ml Eisessig und 12 ml konz. H_2SO_4 15 Min. auf 170° erhitzt. In die noch warme Lösung gießt man danach 25 ml Eisessig und saugt den ausfallenden Niederschlag auf einer Glassinternutsche ab. Man wäscht mit Eisessig und trocknet. Ausb.: 0,5 g.

Zur Analyse wird aus Acetophenon umkristallisiert. Schwarzglänzende Balken, Schmp. über 330°; hygroskopisch.

$C_{22}H_{12}O_{12}S_2$. Ber. C 49,62, H 2,28. Gef. C 49,64, H 2,60.

¹⁰ *Th. Wieland* und *W. Kracht*, *Angew. Chem.* **69**, 172 (1957).