Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

XVIII. Über zwei isomere Dibromderivate des linearen Pentazendichinons-5, 7, 12, 14

Von

Guido Machek

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

In der letzten Arbeit[1] über die Abkömmlinge des linearen Pentazendichinons-5, 7, 12, 14 wurde von isomeren Dinitro-, Diamino und Dioxyderivaten dieses berichtet. Folgende Abhandlung schließt an diese Mitteilung an und weist vor allem einen Weg zur Gewinnung von Dibromkörpern dieses Dichinons aus den entsprechenden Aminokörpern, ein Weg, der über die analogen Perbromide[2] und deren Zersetzung zu den gewünschten Bromkörpern führt.

Es war dies die einzige Möglichkeit, zu den gesuchten Körpern zu gelangen, da weder nach der normalen Arbeitsweise von Sandmeyer oder Gattermann, noch nach einer Verkoppelung beider, selbst bei gleichzeitigem Diazotieren und Ersatz der Diazogruppen durch Brom reine Substanzen erhalten wurden. Stets waren die so erhaltenen Produkte durch Oxykörper verunreinigt. Der einzig möglich scheinende Weg zur Scheidung dieser von den Bromkörpern war infolge der schweren Alkalilöslichkeit ersterer (siehe Mitteilung XVII) unbeschreitbar. Selbst nach tagelangem Extrahieren mit Ammoniak enthielt das Produkt im besten Fall noch immer mehr als 10% Oxykörper.

Wurden aber, wie erwähnt, die Diazoniumperbromide durch Diazotieren der Aminokörper mit Amylnitrit und Bromwasserstoffsäure isoliert und diese dann zersetzt, so konnten reine Bromkörper erhalten werden. Wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse dieser hoch kondensierten Aminokörper war es allerdings nicht möglich, diese durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure vollständig in die entsprechenden Bromhydrate überzuführen, so daß es nicht wundernehmen darf, wenn die Ausbeuten an Bromkörpern ungünstig waren.

Der Aminokörper I (Z. P. ober 450°) lieferte ein gelbes, bei ca. 122° unter schwacher Verpuffung sich zersetzendes Perbromid. Dieses vermag, wie beobachtet werden konnte,

[1] G. Machek, Monatsh. Chem. *53* u. *54* (Wegscheider-Festschrift), 1929, S. 659, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *138*, Supplement 1929, S. 659.

[2] F. Kaufler, Ber. D. ch. G. *37*, 1904, S. 61.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

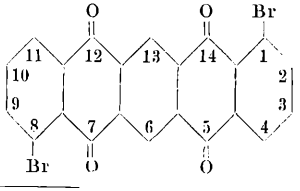
bereits bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Zustande Brom abzuspalten, anderseits aber, in Flüssigkeit suspendiert, Brom zu absorbieren (Entfärbung von Bromwasser). In Anbetracht dessen wurde von einer Analyse Abstand genommen. Aus diesem Diazoniumperbromid wurde schließlich ein bei 453—455° (korr.) schmelzender Bromkörper I erhalten.

Der Aminokörper II (Z. P. 389—390°) seinerseits ergab ein bei ca. 77° sich zersetzendes, ebenso gelb gefärbtes Perbromid, dessen analytische Bestätigung aus den eben erwähnten Gründen ebenso unterlassen wurde. Der daraus erhaltene Bromkörper II schmilzt bei 314—316° (korr.).

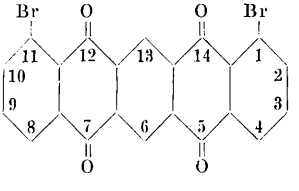
Beide Bromkörper unterscheiden sich außer im Schmelzpunkt noch in der Farbe und in den Löslichkeitsverhältnissen. Der reine Bromkörper I ist ziegelrot gefärbt und schwerer löslich als der ihm isomere Bromkörper II, welcher lehmgelbe Farbe zeigt. Auch in der Kristallform ist ein deutlicher Unterschied erkennbar.

Infolge des größeren, nun zur Verfügung stehenden Materials kann in bezug auf Konstitutionsaufklärung dieser Pentazenderivate wieder ein Schritt weiter gegangen werden. Dabei ist allerdings zu betonen, daß es wieder nur Analogieschlüsse beim Vergleichen mit den entsprechenden Anthrachinonabkömmlingen sind, die diesen Schritt zulassen, Schlüsse, die erst einer exakten, experimentellen Bestätigung harren. Vergleicht man nämlich die 1, 5-disubstituierten Anthrachinonderivate mit gleichem Substituenten (im besonderen die Dinitro-, Diamino-, Dioxy- und Dihalogenabkömmlinge [3]) mit den entsprechenden 1, 8-Derivaten, so beobachtet man, daß allemal die symmetrischer gebauten 1, 5-Substitutionsprodukte bedeutend höheren Schmelzpunkt zeigen als die in 1, 8-Stellung substituierten. Eine Analogie konnte bei den Dinitro-, Diamino-, Dioxy- und Dibromkörpern des linearen Pentazendichinons bemerkt werden. Auch hier schmilzt bzw. zersetzt sich die eine genetisch zusammenhängende Reihe bei weit höheren Temperaturen als die entsprechenden Abkömmlinge der anderen Reihe. Auf Grund dieser Gegenüberstellung wäre Bromkörper I (F. P. 453—455°) als ein 1, 8-Dibrompentazendichinon-5, 7, 12, 14, Bromkörper II (F. P. 314—316°) aber als ein 1, 11-Dibrompentazendichinon-5, 7, 12, 14 anzusprechen.

Bromkörper I



Bromkörper II



[3] J. Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone, Verlag Thieme, 1929 S. 278, 279, 285, 368, 461.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Somit wäre dann die 1, 8-Stellung auch für den Nitrokörper I, Aminokörper I und Oxykörper I, die 1, 11-Stellung jedoch für den Nitrokörper II, Aminokörper II und Oxykörper II wahrscheinlich gemacht.

Versuche.

Es erscheint überflüssig, in diesem Abschnitt ausführlicher über den ungünstigen Verlauf des Ersatzes der Aminogruppen durch Brom nach der gewöhnlichen Arbeitsweise von Sandmeyer oder Gattermann, oder endlich nach einer modifizierten Methode beider zu berichten, da zahlreiche diesbezüglich angestellte Versuche ergebnislos verliefen. Der Hauptgrund des Versagens dieser Operationen wurde ja bereits am Beginn dieser Abhandlung näher beleuchtet. Hier mögen deshalb nur die positiv verlaufenden Versuche der Bromsubstitution über die Perbromide Platz finden.

Ersatz der Aminogruppen in den beiden Diaminopentazendichinonen-5, 7, 12, 14 durch Brom:

I. Darstellung des 1, 8-Dibrompentazendichinons-5, 7, 12, 14.

0·5 *g* Aminokörper (Z. P. ober 450°) werden in einer kalten Mischung von 50 cm^3 Eisessig mit 25 cm^3 Essigsäureanhydrid suspendiert. Diese Suspension wird in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen mit 25 cm^3 Bromwasserstoffsäure (D = 1·38) zwecks Bildung des Bromhydrates zunächst eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt, dann ebenso lange über freier Flamme zum gelinden Sieden gebracht, wobei sich die Flüssigkeit braunrot färbt; nun wird rasch gekühlt und die Lösung tropfenweise mit 10 cm^3 Amylnitrit diazotiert, bei gleichzeitigem Umschütteln und zeitweisem Kühlen mit Leitungswasser; dabei scheidet sich alsbald flockiggelb das in Eisessig unlösliche Diazoniumperbromid ab. Nach beendeter Diazotierung bleibt das Reaktionsgemisch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen (Steigrohr mit aufgesetztem Chlorkalziumrohr). Das hernach durch ein Glasfilter abgesaugte Reaktionsprodukt wird mit wenig Eisessig nachgewaschen und gründlich trocken gesaugt. Jetzt laugt man das am Filter befindliche Produkt zunächst mit kaltem, dann warmem, schließlich heißem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist und mit Bromwasser keine Ausflockung mehr ergibt. Aus den vereinigten gelbbraunen Filtraten wird das Perbromid mit Bromwasser in geringem Überschuß als gelber, flockiger Niederschlag gefällt, der dann nach einigem Stehen zur Absaugung gelangt. Es wird mit sehr verdünntem Bromwasser nachgewaschen, wobei dieses entfärbt wird, da das Perbromid offenbar Brom zu absorbieren imstande ist. Nun wird möglichst trocken gesaugt, schließlich über Nacht im evakuierten Exsikkator belassen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

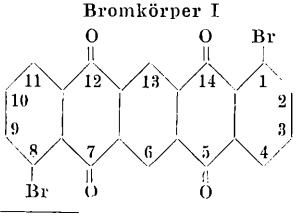
bereits bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Zustande Brom abzuspalten, anderseits aber, in Flüssigkeit suspendiert, Brom zu absorbieren (Entfärbung von Bromwasser). In Anbetracht dessen wurde von einer Analyse Abstand genommen. Aus diesem Diazoniumperbromid wurde schließlich ein bei 453—455° (korr.) schmelzender Bromkörper I erhalten.

Der Aminokörper II (Z. P. 389—390°) seinerseits ergab ein bei ca. 77° sich zersetzendes, ebenso gelb gefärbtes Perbromid, dessen analytische Bestätigung aus den eben erwähnten Gründen ebenso unterlassen wurde. Der daraus erhaltene Bromkörper II schmilzt bei 314—316° (korr.).

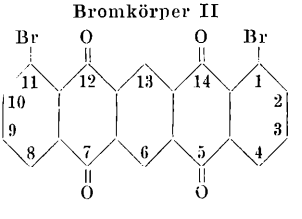
Beide Bromkörper unterscheiden sich außer im Schmelzpunkt noch in der Farbe und in den Löslichkeitsverhältnissen. Der reine Bromkörper I ist ziegelrot gefärbt und schwerer löslich als der ihm isomere Bromkörper II, welcher lehmgelbe Farbe zeigt. Auch in der Kristallform ist ein deutlicher Unterschied erkennbar.

Infolge des größeren, nun zur Verfügung stehenden Materials kann in bezug auf Konstitutionsaufklärung dieser Pentazenderivate wieder ein Schritt weiter gegangen werden. Dabei ist allerdings zu betonen, daß es wieder nur Analogieschlüsse beim Vergleichen mit den entsprechenden Anthrachinonabkömmlingen sind, die diesen Schritt zulassen, Schlüsse, die erst einer exakten, experimentellen Bestätigung harren. Vergleicht man nämlich die 1, 5-disubstituierten Anthrachinonderivate mit gleichem Substituenten (im besonderen die Dinitro-, Diamino-, Dioxy- und Dihalogenabkömmlinge [3]) mit den entsprechenden 1, 8-Derivaten, so beobachtet man, daß allemal die symmetrischer gebauten 1, 5-Substitutionsprodukte bedeutend höheren Schmelzpunkt zeigen als die in 1, 8-Stellung substituierten. Eine Analogie konnte bei den Dinitro-, Diamino-, Dioxy- und Dibromkörpern des linearen Pentazendichinons bemerkt werden. Auch hier schmilzt bzw. zersetzt sich die eine genetisch zusammenhängende Reihe bei weit höheren Temperaturen als die entsprechenden Abkömmlinge der anderen Reihe. Auf Grund dieser Gegenüberstellung wäre Bromkörper I (F. P. 453—455°) als ein 1, 8-Dibrompentazendichinon-5, 7, 12, 14, Bromkörper II (F. P. 314—316°) aber als ein 1, 11-Dibrompentazendichinon-5, 7, 12, 14 anzusprechen.

Bromkörper I



Bromkörper II



[3] J. Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone, Verlag Thieme, 1929 S. 278, 279, 285, 368, 461.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Somit wäre dann die 1, 8-Stellung auch für den Nitrokörper I, Aminokörper I und Oxykörper I, die 1, 11-Stellung jedoch für den Nitrokörper II, Aminokörper II und Oxykörper II wahrscheinlich gemacht.

Versuche.

Es erscheint überflüssig, in diesem Abschnitt ausführlicher über den ungünstigen Verlauf des Ersatzes der Aminogruppen durch Brom nach der gewöhnlichen Arbeitsweise von Sandmeyer oder Gattermann, oder endlich nach einer modifizierten Methode beider zu berichten, da zahlreiche diesbezüglich angestellte Versuche ergebnislos verliefen. Der Hauptgrund des Versagens dieser Operationen wurde ja bereits am Beginn dieser Abhandlung näher beleuchtet. Hier mögen deshalb nur die positiv verlaufenden Versuche der Bromsubstitution über die Perbromide Platz finden.

Ersatz der Aminogruppen in den beiden Diaminopentazendichinonen-5, 7, 12, 14 durch Brom:

I. Darstellung des 1, 8-Dibrompentazendichinons-5, 7, 12, 14.

0·5 *g* Aminokörper (Z. P. ober 450°) werden in einer kalten Mischung von 50 cm^3 Eisessig mit 25 cm^3 Essigsäureanhydrid suspendiert. Diese Suspension wird in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen mit 25 cm^3 Bromwasserstoffsäure (D = 1·38) zwecks Bildung des Bromhydrates zunächst eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt, dann ebenso lange über freier Flamme zum gelinden Sieden gebracht, wobei sich die Flüssigkeit braunrot färbt; nun wird rasch gekühlt und die Lösung tropfenweise mit 10 cm^3 Amylnitrit diazotiert, bei gleichzeitigem Umschütteln und zeitweisem Kühlen mit Leitungswasser; dabei scheidet sich alsbald flockiggelb das in Eisessig unlösliche Diazoniumperbromid ab. Nach beendeter Diazotierung bleibt das Reaktionsgemisch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen (Steigrohr mit aufgesetztem Chlorkalziumrohr). Das hernach durch ein Glasfilter abgesaugte Reaktionsprodukt wird mit wenig Eisessig nachgewaschen und gründlich trocken gesaugt. Jetzt laugt man das am Filter befindliche Produkt zunächst mit kaltem, dann warmem, schließlich heißem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist und mit Bromwasser keine Ausflockung mehr ergibt. Aus den vereinigten gelbbraunen Filtraten wird das Perbromid mit Bromwasser in geringem Überschuß als gelber, flockiger Niederschlag gefällt, der dann nach einigem Stehen zur Absaugung gelangt. Es wird mit sehr verdünntem Bromwasser nachgewaschen, wobei dieses entfärbt wird, da das Perbromid offenbar Brom zu absorbieren imstande ist. Nun wird möglichst trocken gesaugt, schließlich über Nacht im evakuierten Exsikkator belassen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das so getrocknete, gelbe Perbromid (0·46 *g*) wird nun durch Erhitzen zersetzt, u. zw. zwecks Ermittlung des Zersetzungspunktes anfangs im Wasserbad, wobei sich das Perbromid in einer abgesprengten Proberöhre befindet, die ihrerseits mit einem kleinen, unten zu einer kurzen, nach oben gebogenen Spitze versehenen Steigrohr abgeschlossen ist; die bereits bei gewöhnlicher Temperatur bemerkbare Bromabspaltung wird ab ca. 60° deutlich sichtbar; weiter wird im Metallbad erhitzt, die Bromabspaltung ist immer deutlicher, bis bei ca. 122° unter schwacher Verpuffung plötzlich stärkste Bromabspaltung unter Bildung von Bromtröpfchen stattfindet. Nach diesem Ruck wird die Temperatur langsam bis auf 200° gesteigert und eine halbe bis drei viertel Stunden auf dieser Temperatur belassen; man erhält so ein dunkelrotbraunes Rohbromid (0·25 *g*, d. s. 37·11% der Theorie für 0·5 *g* Aminokörper).

Das Rohbromid wird nun im Hochvakuum (ca. 0·02 *mm*) bei etwa 300° sublimiert (Sublimationsbeginn bei ca. 240°); dabei bildet sich ein sehr schöner, leuchtend roter Beschlag, der in dünnster Schicht eigelbe Farbe zeigt. Das Sublimationsgut kristallisiert man aus heißem Nitrobenzol um (gelbe, teils schwach geschwungene und zu distelförmigen Gebilden vereinigte Spieße); der umkristallisierte Körper hat ziegelrote Farbe und schmilzt in geschlossener Kapillare bei 453—455° (korr.).

Analyse:

4·631 *mg* Substanz gaben 9·034 *mg* CO_2, 0·661 *mg* H_2O
4·085 *mg* „ 3·085 *mg* AgBr.

$C_{22}H_8O_4Br_2$. Ber.: C 53·24, H 1·63, Br 32·23%.
Gef.: C 53·20, H 1·60, Br 32·14%.

Er ist nur in heißem Nitrobenzol (orangerot) leicht löslich, löslich in heißem Anilin (orangerot), heißem Pyridin (gelbbraun); in allen anderen organischen Lösungsmitteln ist er ganz oder nahezu ganz unlöslich. Warme, konzentrierte Schwefelsäure wird gelborange angefärbt.

II. Darstellung des 1, 11-Dibrompentazendichinons-5, 7, 12, 14.

Da die Gewinnung dieses, dem unter I beschriebenen Bromkörpers isomeren Produktes vielfach analog verläuft, ist eine kürzere Beschreibung des diesbezüglichen Versuches möglich.

0·5 *g* Aminokörper (Z. P. 389—390°) werden in 75 cm^3 Eisessig suspendiert. Wegen der leichteren Löslichkeit dieses Aminokörpers wird von einer Zugabe an Essigsäureanhydrid abgesehen, was sich, wie die Versuche ergaben (wohl wegen der zu befürchtenden Azetylierungsgefahr dieses reaktionsfähigeren Isomeren), in der Ausbeute tatsächlich vorteilhafter erweist. Die Suspension wird hier mit 10 cm^3 Bromwasserstoff-

säure ($D = 1{\cdot}38$) nur etwa 5 Minuten über freier Flamme zum schwachen Sieden erhitzt, wobei eine weinrote Lösung entsteht. Die Diazotierung, Isolierung und Trocknung des Perbromides (0·30 *g*) ist gleich der unter I beschriebenen, nur ist es besser, sich bei der Auslaugung wegen der leichteren Zersetzlichkeit dieses Perbromides möglichst viel kalten, weniger warmen und nur sehr wenig heißen Wassers zu bedienen. Auch die Zersetzung des Perbromides kann analog durchgeführt werden, wobei hier der Verpuffungsruck schon bei ca. 77° stattfindet, die Temperatur dann aber nur bis auf etwa 175—180° gesteigert wird. Das gleichartig gefärbte Rohbromid (0·20 *g*, d. s. 29·68% der Theorie) gelangt nun bei 270—280° ebenso zur Hochvakuumsublimation (Beginn bei ca. 200—210°); es bildet sich ein ziegelroter, nicht so leuchtender Beschlag in dünnster Schicht, aber ebenso eigelb wie beim anderen Isomeren. Das Sublimationsprodukt wird aus wenig heißem Nitrobenzol umkristallisiert (feine, geschwungene, deutlich verästelte Nadeln); dieser Körper ist dann zum Unterschied vom anderen lehmgelb gefärbt. Zur Analyse wurde er aus wenig Nitrobenzol noch zweimal umkristallisiert; er schmilzt in geschlossener Kapillare bei 314—316° (korr.).

Analyse:

4·372 *mg* Substanz gaben 8·550 *mg* CO_2, 0·644 *mg* H_2O
3·806 *mg* „ 2·852 *mg* AgBr.

$C_{22}H_8O_4Br_2$. Ber.: C 53·24, H 1·63, Br 32·23%.
Gef.: C 53·34, H 1·65, Br 31·89%.

Dieses Bromisomere zeigt etwas größere Löslichkeit als das andere. So ist es sehr leicht in heißem Nitrobenzol (orangerot), heißem Anilin (dunkelorangerot) und heißem Pyridin (grünlichgelb), sehr schwer in heißem Essigsäureanhydrid (gelb) löslich; in den übrigen Mitteln ist es wieder kaum oder gar nicht löslich. Warme konzentrierte Schwefelsäure wird wie beim anderen Isomeren gelborange angefärbt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Machek Guido

Artikel/Article: Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe. XVIII. Über zwei isomere Dibromderivate des linearen Pentazendichinons-5, 7, 12,14. 645-649