

1.2, 3.4-Diphthalyl-benzol-4'.4''-dicarbonsäure (XVI).

2 g Dimethyl-phthalyl-anthron (XII oder XIII, Y = CH₃, X = H) werden im Einschmelzrohr mit 20 ccm verd. Salpetersäure (1 Vol. konz. Säure + 2 Vol. Wasser) 8 Stdn. auf 190–200° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit verd. Ammoniak gelöst und die hellbraune Lösung mit Salzsäure gefällt. Die schwachgelbe Dicarbonsäure ist in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, nur Pyridin vermag größere Mengen aufzulösen; aus diesem kristallisiert sie in kleinen, fast farblosen Nadeln, die bei 380° noch nicht schmelzen. Konz. Schwefelsäure erteilt sie eine hellrote Färbung. Mit Natron- oder Kalilauge entstehen schwerlösliche Salze. Alkalisches Hydro-sulfit gibt eine dunkel blutrote Küpe, die, mit Luft geschüttelt, violett-rot wird.

23.84 mg Sbst.: 58.57 mg CO₂, 5.51 mg H₂O.

C₂₄H₁₀O₈ (426.08). Ber. C 67.59, H 2.37. Gef. C 67.01, H 2.58.

Hrn. Dr. Ing. Max Boëtius verdanken wir die freundl. Ausführung der angegebenen Mikroanalysen.

141. E. Clar, H. Wallenstein und R. Avenarius: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, III. Mitteil.: Anthraceno-anthracene und ihre Chinone.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 12. Februar 1929.)

Nachdem bei Di-*o*-toluyl-benzolen die Fähigkeit, durch doppelten Ringschluß in [Naphtho-2'.3':1.2-anthracene] überzugehen, festgestellt werden konnte¹⁾, versuchten wir nunmehr, auch Dibenzoyl-dimethylnaphthaline in gleicher Weise unter Austritt von 2 Mol. Wasser durch Erhitzen für sich zu 6-kernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu kondensieren.

Die Diketone I und IV wurden aus 2.6- und 2.7-Dimethyl-naphthalin²⁾, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid dargestellt. Während beim 2.6-Dimethyl-naphthalin die Einführung von zwei Benzoylgruppen schon in der Kälte infolge des dirigierenden Einflusses der Methylgruppen mit sehr guten Ausbeuten zum 1.5-Dibenzoyl-2.6-dimethyl-naphthalin (I) führt, konnte beim 2.7-Dimethyl-naphthalin kein einheitliches Diketon erhalten werden. Das Reaktionsprodukt ist wahrscheinlich ein Gemisch von 1.5- und 1.8-Dibenzoyl-2.7-dimethyl-naphthalin, von dem aber nur das 1.8-Derivat (IV) zu einem doppelten Ringschluß fähig ist, das 1.5-Derivat in Ermangelung einer benachbarten Methylgruppe in der 6-Stellung bei der in Anwendung kommenden hohen Temperatur der Zersplitterung unterliegt. Auch bei der Vakuum-Destillation bei ca. 300° und 12 mm zersetzt es sich unter teilweiser Kondensation zum [Anthraceno-1'.2':1.2-anthracen]³⁾. Beim Versuch, auch mit Acetylchlorid

¹⁾ E. Clar, Fr. John und B. Hawran, B. **62**, 940 [1929].

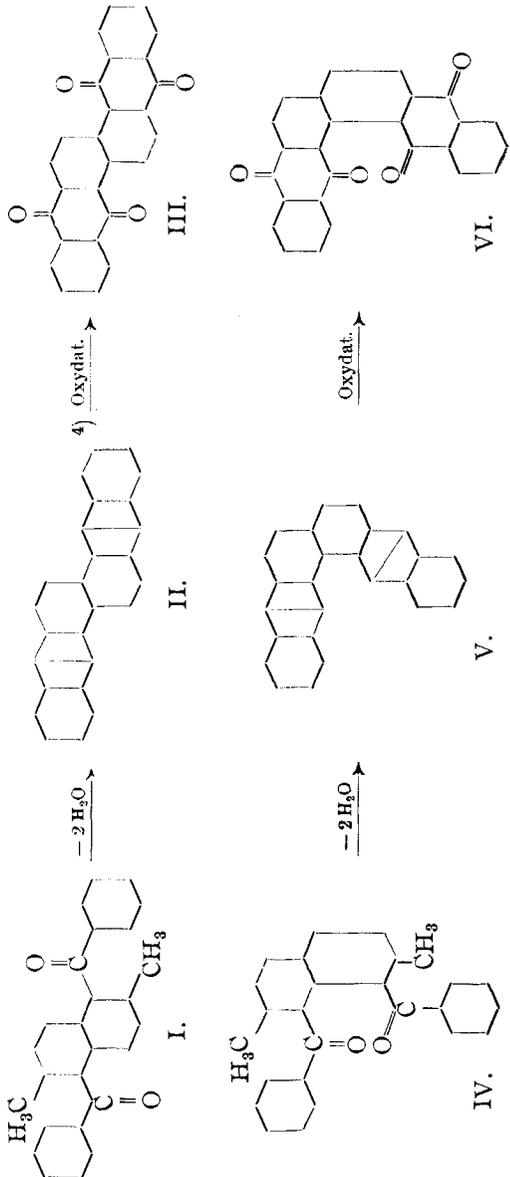
²⁾ Im Zustande großer Reinheit von der Gesellschaft für Teerverwertung, in Duisburg-Meiderich, bezogen.

³⁾ Nomenklatur s. R. Stelzner und H. Kuh, Literatur-Register d. Organ. Chemie, Bd. III [1921], S. (21) ff.

oder Essigsäure-anhydrid beim 2.6-Dimethyl-naphthalin Disubstitutionsprodukte zu erhalten, konnte beim Arbeiten in der Kälte, da nur dabei der Eintritt der Reste in die α -Stellungen gewährleistet wird⁵⁾, nur ein Monosubstitutionsprodukt, das 1-Acetyl-2.6-dimethyl-naphthalin erhalten werden.

Werden die Diketone I und IV einer Kondensation durch Erhitzen für sich unterworfen, so erhält man das [Anthraceno-2'.1':1.2-anthracen] (II) und das [Anthraceno-1'.2':1.2-anthracen] (V). Da bei den dazu erforderlichen hohen Temperaturen neben der Kondensation auch eine weitgehende Zersplitterung der Diketone einhergeht, lassen die Ausbeuten zu wünschen übrig. Aus demselben Grunde sind auch der Anwendung dieser Methode die Grenzen gezogen mit der eben noch gelingenden Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 7 kondensierten Benzolkernen, über die noch berichtet werden wird. Als solche Trümmerstücke der Diketone konnten Benzaldehyd und Benzoesäure beobachtet werden.

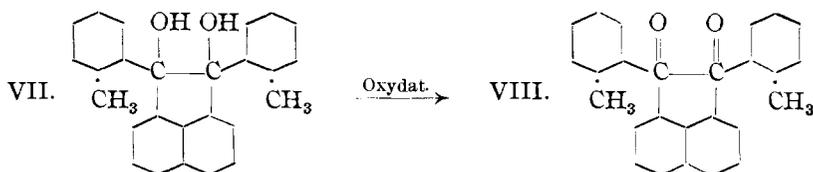
Das [Anthraceno-1'.2':1.2-anthracen] (V) versuchten wir auch aus dem 1.8-Di-*o*-toluyl-naphthalin (VIII) durch Kondensation zu gewinnen, das auf demselben Wege wie das 1.8-Dibenzoylnaphthalin von B. Beschke und M. Kitaj⁶⁾ über das durch Einwirkung von *o*-Tolyl-magnesiumbromid auf Acenaphthenchinon erhaltene 9.10-Di-*o*-tolyl-acenaphthenglykol (VII) dargestellt wurde. Bei der



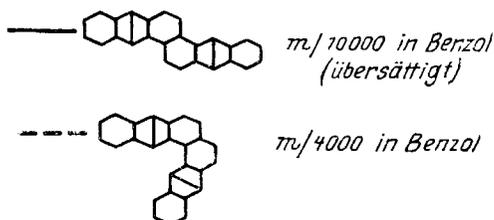
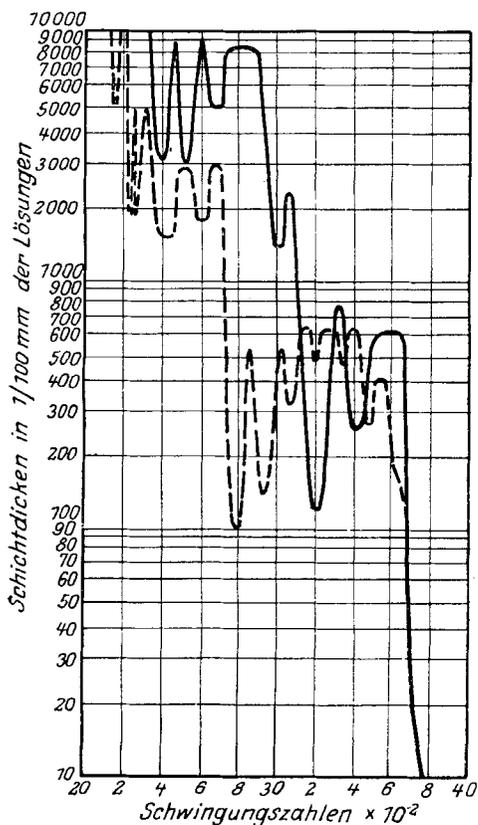
⁴⁾ Die *para*-Bindungen des Anthracens sollen nur die reaktionsfähigen Ringe kennzeichnen, vergl. B. **62**, 350 Fußnote 2 [1929].

⁵⁾ Caille, Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 393 [1911].

⁶⁾ A. **369**, 164 [1909].



Kondensation konnten jedoch wegen der zu starken Zersplitterung des Diketons VIII keine solchen Mengen Kohlenwasserstoff erhalten werden, die zu seiner Charakterisierung genügt hätten. Da dazu sehr viel des Diketons VIII, das bei weitem nicht so leicht zugänglich ist, wie die Dibenzoyl-dimethyl-naphthaline, erforderlich wäre, und da die Struktur des [Anthraceno-1'.2':1.2-anthracens] (V) durch die zuerst beschriebene Synthese genügend sichergestellt erscheint, wurde dieser Weg aufgegeben.



Die beiden hochschmelzenden, tiefgelb gefärbten Kohlenwasserstoffe geben, in Benzol mit Pikrinsäure versetzt, unter den üblichen Bedingungen keine Pikrate; nur mit einem etwa 30-fachen Überschuß an Pikrinsäure kann man bisweilen, neben den beim Erkalten der Lösung unverändert ausfallenden Kohlenwasserstoffen, einige rotbraune Nadeln beobachten, die sich jedoch beim Auswaschen mit Benzol sofort zersetzen.

Mit Chromsäure-anhydrid in Eisessig können die Kohlenwasserstoffe leicht zum 1.2,5.6- und 1.2,7.8-Diphthalyl-naphthalin [Anthrachinono-2'.1':1.2-anthrachinon] (III) und [Anthrachinono-1'.2':1.2-anthrachinon] (VI) oxydiert werden, die sich durch ihre Eigenschaften als Anthrachinon-Derivate zu erkennen geben.

Die beiden Anthraceno-anthracene wurden noch durch ihre Absorptionskurven im Ultraviolett charakterisiert, die aus der nebenstehenden Figur zu entnehmen sind.

Beschreibung der Versuche.

1.5-Dibenzoyl-2.6-dimethyl-naphthalin (I).

In eine Lösung von 52 g 2.6-Dimethyl-naphthalin und 170 g Benzoylchlorid in 700 g Schwefelkohlenstoff werden unter Kühlung 220 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung bildet sich ein dicker Krystallbrei einer roten Doppelverbindung. Nach 15-stdg. Schütteln wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Man erhält 120 g hellgelbes, körniges Rohprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Xylol oder Nitro-benzol farblose, kurze, vierseitige Prismen bildet, die bei $262.5-264^{\circ}$ ⁷⁾ schmelzen. Sie sind schwer in niedrig, besser in höher siedenden Lösungsmitteln löslich. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist hellrot.

24.28 mg Sbst.: 76.44 mg CO₂, 11.97 mg H₂O.

C₂₆H₂₀O₂ (364.16). Ber. C 85.68, H 5.54. Gef. C 85.86, H 5.52.

1-Acetyl-2.6-dimethyl-naphthalin.

30 g 2.6-Dimethyl-naphthalin und 70 g Essigsäure-anhydrid in 500 g Schwefelkohlenstoff werden mit 100 g Aluminiumchlorid, wie beim vorher beschriebenen Keton angegeben, zur Reaktion gebracht. Die Aluminiumchlorid-Doppelverbindung ist gelb und krystallin. Das bald nach der Aufarbeitung zu einer blättrigen Masse erstarrende Rohprodukt (28 g) wird destilliert (Sdp. 310—311^o) und aus Alkohol umkrystallisiert. Die farblosen Blättchen schmelzen bei 70—71^o und lösen sich gelb in Schwefelsäure.

27.46 mg Sbst.: 85.39 mg CO₂, 17.43 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O (198.11). Ber. C 84.80, H 7.12. Gef. C 84.81, H 7.10.

Pikrat: Durch Versetzen der heißen alkohol. Lösung des 1-Acetyl-2.6-dimethyl-naphthalins mit Pikrinsäure erhält man beim Erkalten ein in citronengelben Nadeln ausfallendes Pikrat mit 1 Mol. Pikrinsäure; Schmp 139—140^o.

3.244 mg Sbst.: 0.283 ccm N (21^o, 741 mm).

C₂₀H₁₇O₈N₃ (427.31). Ber. N 9.84. Gef. N 9.88.

Einwirkung eines Überschusses von Benzoylchlorid auf
2.7-Dimethyl-naphthalin.

30 g 2.7-Dimethyl-naphthalin und 100 g Benzoylchlorid, in 250 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, werden unter Eiskühlung mit 150 g Aluminiumchlorid versetzt. Die anfangs sehr lebhafte Reaktion ist nach etwa 14-stdg. Schütteln beendet. Man gießt den Schwefelkohlenstoff von der Doppelverbindung ab und arbeitet in der bekannten Weise auf. Das zuerst rotbraune, ölige Rohprodukt erstarrt bald zu einem Kuchen (70 g). Dieses Rohprodukt ließ sich nicht krystallisieren, da es aus seinen Lösungen in den niedrig siedenden Lösungsmitteln, in denen es leicht löslich ist, stets ölig ausfiel. Wird es bei ca. 300^o und 12 mm einer Vakuum-Destillation unterworfen, so erhält man eine glasige Masse, aus der man kein krystallisiertes Diketon gewinnen kann, wohl aber eine kleine Menge [Anthraceno-1'.2':1.2-anthracen]. Anscheinend ist bei der Destillations-Temperatur schon zum Teil Kondensation eingetreten.

⁷⁾ Sämtliche Schmelzpunkte und Siedepunkte sind unkorrigiert angegeben.

9.10-Di-*o*-tolyl-9.10-dioxy-acenaphthen (9.10-Di-*o*-tolyl-acenaphthenglykol, VII).

53.3 g ($\frac{3}{10}$ Mol.) *o*-Brom-toluol werden in der 4-fachen Menge natriumtrocknem Äther gelöst und mit 7.3 g ($\frac{3}{10}$ Mol.) Magnesium-Spänen in die *o*-Tolyl-magnesiumbromid-Lösung überführt. Zu dieser Lösung werden in kleinen Anteilen 18.2 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Acenaphthenchinon hinzugefügt, wobei der Äther ins Sieden gerät. Man fügt noch etwas thiophen-freies Benzol hinzu und erhält die Lösung noch 1 Stde. im Sieden. Es bildet sich eine dicke und eine dünne rotbraune Schicht. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser und Salzsäure trennt man die Äther-Benzol-Schicht ab und treibt die Lösungsmittel mit Dampf über. Es hinterbleibt eine in der Kälte hart werdende, gelbe Masse, aus der das 9.10-Di-*o*-tolyl-9.10-dioxy-acenaphthen durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in farblosen, derben Krystallwarzen vom Schmp. 164° erhalten wird, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen.

25.45 mg Sbst.: 79.5 mg CO₂, 13.4 mg H₂O.

C₂₆H₂₂O₂ (366.18). Ber. C 85.20, H 6.06. Gef. C 85.19, H 5.89.

Di-*o*-toluyl-1.8-naphthalin (VIII).

10 g 9.10-Di-*o*-tolyl-9.10-dioxy-acenaphthen (VII) werden in 100 ccm reinem Eisessig gelöst und in kleinen Anteilen mit 2.5 g Chromsäure-anhydrid versetzt. Man erhält kurze Zeit im Sieden und versetzt die Lösung dann mit heißem Wasser bis zur leichten Trübung. Beim Erkalten fällt das Diketon als gelblicher Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle schöne, farblose Nadeln bildet, die bei 238° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe lösen.

21.6 mg Sbst.: 67.9 mg CO₂, 10.8 g H₂O.

C₂₆H₂₀O₂ (364.16). Ber. C 85.68, H 5.54. Gef. C 85.73, H 5.60.

Zur

Kondensation der Kohlenwasserstoffe zu den Diketonen wurde in der Weise verfahren, daß die Diketone, die in rohem, aber asche-freiem Zustande verwendet werden können, in untubulierten Retorten von Jenaer Glas 20—40 Min. zum gelinden Sieden erhitzt wurden. Es destilliert zuerst Wasser und dann eine beträchtliche Menge öliger Vorlauf über, aus dem Benzaldehyd als Phenyl-hydrizon (Schmp. 154°) und Benzoesäure durch Ausziehen mit verd. Natronlauge gewonnen werden konnten. Hat die Wasser-Abspaltung aufgehört, so werden die Kohlenwasserstoffe mit starker Flamme übergetrieben.

[Anthraceno-2'.1':1.2-anthracen] (II).

Das gelb bis orangegelb erstarrte Destillat wird aus Xylol oder Nitrobenzol umkrystallisiert. Der Kohlenwasserstoff wird so in intensiv gelben Blättchen, mitunter auch in vierzackigen Sternchen, erhalten, die in allen üblichen Lösungsmitteln, außer den vorgenannten, sehr schwer löslich sind und bei etwa 400° schmelzen. Die Lösungen zeigen eine tiefblaue Fluoreszenz. In der Analysen-Quarzlampe leuchtet der Körper gelb auf und löst sich in konz. Schwefelsäure erst braun, dann grün.

3.914 mg Sbst.: 13.650 mg CO₂, 1.715 mg H₂O.

C₂₈H₁₈ (328.13). Ber. C 95.08, H 4.92. Gef. C 95.11, H 4.90.

[Anthraceno-1'.2':1.2-anthracen] (V).

Das Destillat ist ein rotbraunes, bald erstarrendes Öl, aus dem der Kohlenwasserstoff beim Anrühren mit Äther als braungelber Körper zurückbleibt, der aus Xylol umgelöst wird. Der reine Kohlenwasserstoff kristallisiert in goldgelben Blättern, die bei 308° schmelzen, unter der Analysen-Quarzlampe eine gelbe Fluoreszenz zeigen und sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen, die bei längerem Stehen über braun in olivgrün übergeht. Er ist in den niedrig siedenden Lösungsmitteln fast nicht, in den höher siedenden besser löslich. Die Lösungen zeigen eine grünlichblaue Fluoreszenz.

23.98 mg Sbst.: 83.54 mg CO₂, 10.74 mg H₂O.

C₂₆H₁₈ (328.13). Ber. C 95.08, H 4.92. Gef. C 95.01, H 5.01.

[Anthrachinono-2'.1':1.2-anthrachinon] (1.2, 5.6-Diphthalyl-naphthalin, III).

1 g gepulvertes [Anthraceno-2'.1':1.2-anthracen] wird in 100 ccm reinem Eisessig suspendiert und mit 2 g Chromsäure-anhydrid 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das schon in der Hitze fast quantitativ ausfallende Dichinon abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus Nitro-benzol umkristallisiert. Die sehr schwer löslichen, goldgelben bis messingfarbenen Blättchen schmelzen bei etwa 395° und geben mit alkalischem Hydrosulfit eine rotbraune Küpe, aus der das Dichinon mit Luft ausgefällt wird. In konz. Schwefelsäure löst es sich braunrot.

3.481 mg Sbst.: 10.240 mg CO₂, 1.065 mg H₂O.

C₂₆H₁₂O₄ (388.1). Ber. C 80.39, H 3.12. Gef. C 80.23, H 3.42.

[Anthrachinono-1'.2':1.2-anthrachinon] (1.2, 7.8-Diphthalyl-naphthalin, VI).

0.3 g feingepulvertes [Anthraceno-1'.2':1.2-anthracen] werden in 50 ccm reinem Eisessig mit 0.5 g Chromsäure-anhydrid siedend oxydiert. Das Dichinon wird mit heißem Wasser ausgefällt und aus Eisessig oder Nitro-benzol umkristallisiert. Die grünstichig-gelben Blättchen schmelzen nicht bis 360° und lösen sich orange gelb in konz. Schwefelsäure. Mit alkalischem Hydrosulfit erhält man eine rotbraune Küpe, aus der, insbesondere, wenn sie stark alkalisch ist, beim Ausschütteln mit Luft ein grüner Niederschlag fällt, der sowohl beim Ansäuern als auch bei längerem Stehen in das Dichinon übergeht.

3.930 mg Sbst.: 11.585 mg CO₂, 1.208 mg H₂O.

C₂₆H₁₂O₄ (388.1). Ber. C 80.39, H 3.12. Gef. C 80.40, H 3.44.

Für die Ausführung der hier angegebenen Mikro-Elementaranalysen sind wir Hrn. Dr.-Ing. Max Boëtius zu Dank verpflichtet.