

# Über eine Synthese von linearem Diphtaloylbenzol

(I. Mitteilung)

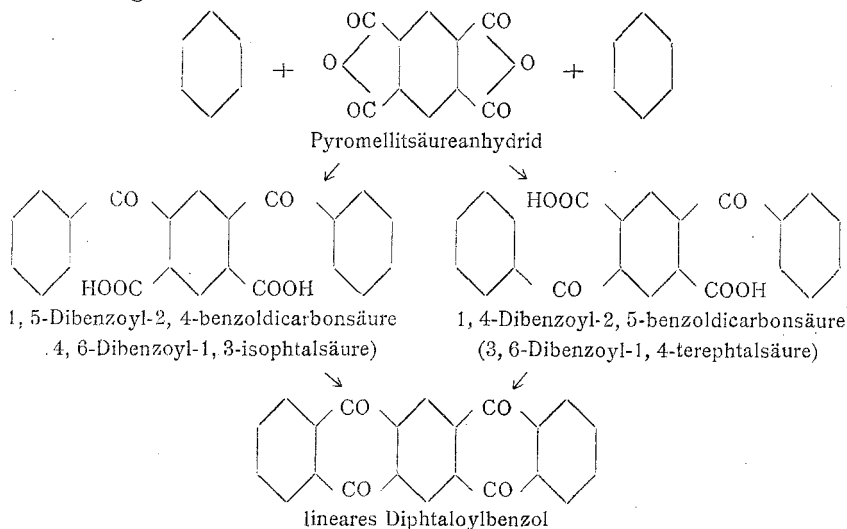
von

**Ernst Philippi.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1911.)

Aus Phtalsäureanhydrid und Benzol entsteht bei der Friedel-Craft'schen Reaktion bekanntlich *o*-Benzoylbenzoesäure, die sich durch Wasserabspaltung zu Anthrachinon kondensieren läßt. Ich untersuchte, ob die Reaktion bei Pyromellitsäureanhydrid analog verläuft und ob man dadurch zu einem System von fünf linear aneinandergelagerten Benzolringen gelangen könne. Es war zu erwarten, daß bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Pyromellitsäureanhydrid und überschüssiges Benzol zwei isomere Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren entstehen würden, die aber dann bei der Ringschließung den gleichen Körper, nämlich lineares Diphtaloylbenzol geben:



Dies ist tatsächlich der Fall. Bei der Aluminiumchloridkondensation entstehen zwei Säuren, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und Nitrobenzol trennen lassen; wie die Elementaranalyse zeigte, sind dieselben isomer. Die höher schmelzende und weniger lösliche Säure lieferte unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom über Kalk destilliert *p*-Dibenzoylbenzol, infolgedessen ist sie 1,4-Dibenzoyl-2,5-benzoldicarbonsäure.

Bei der Kondensation mittels konzentrierter Schwefelsäure entsteht aus beiden isomeren Säuren lineares Diphtaloylbenzol. Dasselbe ist, ähnlich wie das Anthrachinon, sehr beständig: bis 370° erhitzt, bleibt es unverändert, bei noch höherer Temperatur sublimiert es in gelben Nadeln. Vom Anthrachinon unterscheidet es sich durch eine wichtige Eigenschaft: während Anthrachinon zwar »küpt«, aber Baumwolle nicht anfärbt — unter »küpen« verstehe ich hier die Eigenschaft des Anthrachinons und seiner Derivate, mit alkalischem Hydrosulfit dunkel gefärbte Lösungen zu geben —, färbt der neue Körper Baumwolle bereits an und ist dasselbe von Derivaten desselben, die auxochrome Gruppen enthalten, um so mehr zu erwarten.

### Kondensation mittels Aluminiumchlorid.

5 g Pyromellitsäureanhydrid wurden, in 90 g Benzol suspendiert, unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt und am Wasserbad erwärmt. Bei etwa 53° Außentemperatur tritt Reaktion ein und das Benzol beginnt zu sieden. Nachdem die Salzsäureabspaltung nachgelassen hatte, wurde noch mehrere Stunden am Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt und dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Vom Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und dasselbe so lange mit Wasser ausgekocht, als sich beim Erkalten aus den wässerigen Auszügen noch Krystalle abschieden. Dieselben erwiesen sich als 1,5-Dibenzoyl-2,4-benzoldicarbonsäure, während der Rückstand zum allergrößten Teil aus 1,4-Dibenzoyl-2,5-benzoldicarbonsäure bestand.

Die Summe beider isomeren Säuren entsteht in fast quantitativer Ausbeute.

**1, 5-Dibenzoyl-2, 4-benzoldicarbonsäure.**

Die beim Erkalten der wässerigen Auszüge erhaltenen Krystalle wurden zur weiteren Reinigung in verdünnter Soda gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

0·1433 g Substanz gaben 0·3715 g CO<sub>2</sub> und 0·0505 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
C .....	70·70	70·59
H .....	3·94	3·77

0·3250 g Substanz entsprachen 17·11 cm<sup>3</sup> n/10-NaOH; während für C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub> 17·37 cm<sup>3</sup> berechnet waren. Indikator Phenolphthalein.

Die Substanz bildet ein weißes Krystallpulver, das in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Essigester leicht, in siedendem Eisessig mittelschwer löslich ist, kaltes Nitrobenzol nimmt wenig, siedendes etwa 5% davon auf, praktisch unlöslich ist die Säure in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Aus Eisessig krystallisiert die Substanz träge in schönen Nadeln, aus Nitrobenzol in länglichen Blättchen.

Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 263 bis 264° (unkorr.), wobei Dunkelfärbung eintritt.

**1, 4-Dibenzoyl-2, 5-benzoldicarbonsäure.**

Das Rohprodukt wurde in heiße verdünnte Sodalösung aufgenommen, wobei fast alles in Lösung ging, bis auf etwa 0·2 g eines rotbraunen Körpers, der in allen gebräuchlichen Solvenzien unlöslich ist und nicht weiter untersucht wurde. Die Säure wurde wieder ausgefällt, wobei sie sich amorph abschied, und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

0·1192 g Substanz gaben 0·3084 g CO<sub>2</sub> und 0·0429 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
C .....	70·56	70·59
H .....	4·02	3·77

0·2509 g wurden in 19·70 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -NaOH gelöst und mit  $\frac{n}{10}$ -HCl zurücktitriert, wobei 6·1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -HCl verbraucht wurden.

Zur Neutralisation berechnet 13·41 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -NaOH, gefunden 13·60 cm<sup>3</sup>. Indikator Phenolphthalein.

Ebenso wie ihre Isomere ist die Säure in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Essigester leicht löslich, praktisch unlöslich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. In siedendem Nitrobenzol ist sie weniger löslich als ihre Isomere und krystallisiert daraus in schönen länglichen, lanzettförmigen Blättchen. Aus Eisessig erhält man lange feine Nadeln.

F. P. oberhalb 295° erweicht die Substanz und schmilzt unscharf bei 307 bis 309° (unkorr.).

Bei der Kalkdestillation in Wasserstoffatmosphäre bei 18 bis 22 mm Druck entsteht *p*-Dibenzoylbenzol<sup>1</sup> vom Schmelzpunkt 158·5 bis 160°.

### Kondensation der beiden isomeren Säuren zu Diphtaloylbenzol.

Da die Kondensation der beiden Säuren vollkommen gleich verläuft und die entstehenden Produkte identisch sind, genügt es, den Verlauf der Reaktion einmal zu beschreiben.

0·6 g der Substanz wurden in 20 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in einem Erlenmeyer-Kolben bei aufgesetztem Chlorcalciumrohr etwa 5 Stunden auf 92 bis 94° erhitzt. Die Lösung ist erst gelb, färbt sich aber bald dunkelbraunrot. Nach dem Erkalten wurde in etwa das zehnfache Volum kalten Wassers gegossen und filtriert. Der Niederschlag

<sup>1</sup> B., 9, 31, B., 19, 1847.

besteht im wesentlichen aus Diphtaloylbenzol, dem aber auch noch Sulfosäuren, unveränderte sowie vielleicht auch halbkondensierte Substanz beigemischt sind. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, wurde das Rohprodukt wiederholt mit Wasser und dann auch mit Soda ausgekocht so lange, bis die Filtrate mit alkalischem Hydrosulfit keine Küpe mehr lieferten. Die zuerst erhaltenen, von den Nebenprodukten herrührenden Küpen färbten Baumwolle nicht an.

### Lineares Diphtaloylbenzol.

Das mit Wasser und verdünnter Sodalösung ausgekochte Produkt, das etwa 0·35 g wog, wurde durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol (etwa 20  $cm^3$ ) gereinigt. Man erhält die Substanz auf diese Weise in feinen gelblichen, oft zu Büscheln vereinigten Nadeln; aus Eisessig, in dem sich Diphtaloylbenzol nur sehr wenig löst, erhält man ebenfalls Nadeln. In allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es praktisch unlöslich.

Bis 370° erhitzt, bleibt die Substanz unverändert, bei noch höherer Temperatur sublimieren gelbe Nadeln.

Mit alkalischem Hydrosulfit liefert Diphtaloylbenzol eine tief dunkelrote Küpe, die sich sehr leicht oxydiert. Baumwolle wird zuerst grün gefärbt, das aber sofort in Dunkelblau übergeht, dieses färbt sich an der Luft sehr langsam rosarot in einer nicht gerade schönen Nuance.

- I. 0·1058 g der aus 1, 5-Dibenzoyl-2, 4-benzoldicarbonsäure dargestellten und aus Nitrobenzol umkrystallisierten Substanz gaben 0·3041 g  $CO_2$  und 0·0314 g  $H_2O$ .
- II. 0·1105 g der aus 1, 4-Dibenzoyl-2, 5-benzoldicarbonsäure dargestellten und aus Eisessig umkrystallisierten Substanz gaben 0·3168 g  $CO_2$  und 0·0330 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{22}H_{10}O_6$
C .....	78·39	78·19	78·11
H .....	3·32	3·34	2·98

Die Arbeit wird fortgesetzt.