

Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid mit Benzol und mit Toluol

(II. Mitteilung)

von

Ernst Philippi.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jänner 1913.)

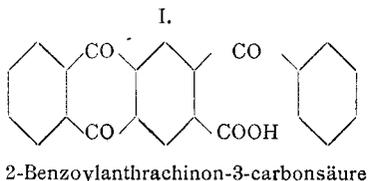
Den Anlaß zur Veröffentlichung dieser Arbeit bietet eine Publikation von William Hobson Mills und Mildred Mills:¹ »The Synthetical Production of Derivatives of Dinaphtanthracene«. Genannte Forscher berichten über eine Synthese des linearen Dinaphtanthracendichinons (Diphtaloylbenzols) aus Pyromellitsäureanhydrid und Benzol, welche mit dem Inhalte einer von mir vor 1 $\frac{1}{2}$ Jahren in den Monatsheften² veröffentlichten Arbeit vollkommen übereinstimmt, was von ihnen übersehen wurde. Außerdem gelang es ihnen, durch Reduktion ihres Dichinons eine Reihe interessanter Derivate, darunter auch Kohlenwasserstoffe, zu erhalten.

Meine Untersuchung fortführend, versuchte ich, die durch Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid und Benzol entstandenen Dibenzoylbenzolcarbonsäuren zu reduzieren und dann durch intramolekulare Wasserabspaltung zu dem Anthranol entsprechenden Derivaten der Dinaphtanthracenreihe

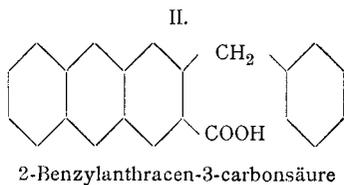
¹ Journal of the chem. Society, CI, 2194 (1912).

² Monatshefte für Chemie, 32, 631 (1911); C. (1911), II, 1344. Überdies erschien noch im Jahre 1911 ein kurzer Auszug meiner Arbeit im Journal of the chem. Society. C. (11), 792.

zu gelangen. Es war mir nämlich inzwischen gelungen, bei einer Wiederholung der Darstellung von Diphtaloylbenzol eines Zwischenproduktes

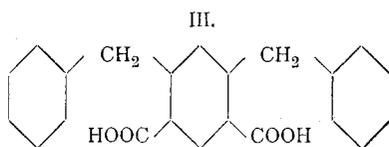


habhaft zu werden, das bei der Reduktion mit alkalischem Zinkstaub und Kupferlösung, allerdings in schlechter Ausbeute, ein nicht küpendes Produkt lieferte, dem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel



zukommt.

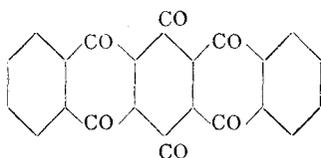
Ich stellte nun Reduktionsversuche mit der 1,5-Dibenzoyl-2,4-benzoldicarbonsäure an und gelangte durch Anwendung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu 1,5-Dibenzyl-2,4-benzoldicarbonsäure



Die Kondensation derselben zum Dianthranol mittels konzentrierter Schwefelsäure scheiterte jedoch daran, daß ein großer Teil sulfuriert wird, ohne daß es gelingt, kondensiertes Produkt zu erhalten.

Auch die Reduktion des Diphtaloylbenzols selbst wurde untersucht. Nach den Angaben Hartenstein's,¹ der aus dem Dinaphthantracentrichinon

¹ Dissertation, Jena 1892.



durch Zinkstaubdestillation den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff (Dinaphtanthracen) erhalten haben will, durfte man wohl erwarten, daß man, vom Diphtaloylbenzol (Dinaphtanthracendichinon) ausgehend, noch leichter zum Dinaphtanthracen gelangen werde. Dieses Ziel erreichte ich jedoch nicht, obwohl ich die Versuche mehrmals wiederholte und, wie auch Hartenstein, unter vermindertem Druck in Wasserstoffatmosphäre arbeitete. Jedesmal erhielt ich in einer Ausbeute bis zu 80% der angewandten Substanz einen rotbraunen, prachtvoll krystallisierten Körper, der noch wie Diphtaloylbenzol küpft und anfärbt und dessen Bruttoformel sich von demselben nur durch den Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet.

Derselbe Körper entsteht auch, wenn man Diphtaloylbenzol mit alkalischem Hydrosulfit verküpft und die Küpe sich an der Luft oxydieren läßt. Es scheidet sich dann ein blauer Niederschlag — jedenfalls das Alkalisalz¹ — ab, der beim Ansäuern rotbraun wird, indem sich die freie Verbindung bildet. Beim Zusatz von Alkali schlägt die Farbe wieder in Blau um.

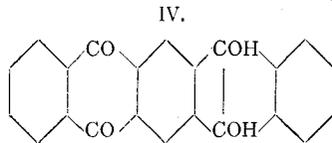
Die Substanz löst sich in fast allen Lösungsmitteln in der Hitze sehr schwer, ohne beim Erkalten auszukrystallisieren. Nur bei starkem Einengen der Lösung tritt Krystallisation ein. Eine Ausnahme bildet Nitrobenzol, aus dem die Substanz gut krystallisiert, doch wurde dieses seiner oxydierenden Wirkung halber nicht verwendet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Produkt mit schöner smaragdgrüner Farbe.

Ein Acetylprodukt der Substanz darzustellen gelang mir nicht. Eine quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppen nach Zerewitinoff ergab nur etwa drei Viertel des für zwei Hydroxyle berechneten Wertes, was aber wohl darin seinen

¹ Siehe auch Scholl, Ann., 394, 160 (1912).

Grund hatte, daß sich die Substanz nicht vollständig in Pyridin auflöste.

In Anbetracht dieser Tatsachen (Bruttoformel, zwei Hydroxyle, Bildung eines Alkalisalzes) erscheint für den Körper wohl die Strukturformel eines linearen Phtaloyloxanthranols



am wahrscheinlichsten. Merkwürdig dabei ist nur, daß die Zinkstaubdestillation eine so geringe reduzierende Wirkung hat, während Mills und Mills bereits durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung zum dihydrierten Kohlenwasserstoff gelangten.

Ob und inwieweit mein Produkt mit dem von Mills und Mills¹ erhaltenen blauen Körper in Beziehungen steht und ob es etwa gar mit demselben identisch ist, läßt sich infolge der spärlichen Angaben in der erwähnten Arbeit nicht sagen.²

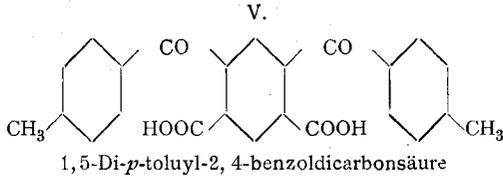
Durch Reduktion von Diphtaloylbenzol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhielt ich ein Produkt, dessen Reindarstellung mir infolge der geringen Menge nicht gelang, dessen Analyse jedoch als Summe für C und H 99·4%⁰ ergab, was am ehesten auf ein Hexahydroprodukt stimmte. Ich glaube also, daß dieses Reduktionsmittel hier die meiste Aussicht bietet, um zu Kohlenwasserstoffen zu gelangen.

Die Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid mit Toluol verläuft ganz analog wie mit Benzol. Auch hier entstehen zwei isomere Säuren, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und Nitrobenzol trennen lassen. Da die Kondensation

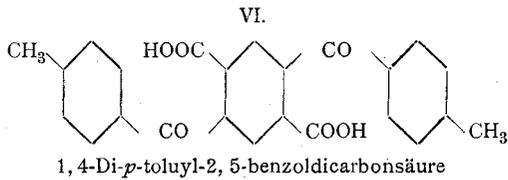
¹ L. c., p. 2205.

² Während des Druckes dieser Arbeit erhielt ich ein Schreiben von W. H. Mills, in dem er mir mitteilt, daß er unsere beiden Produkte nicht für identisch hält. Jedenfalls wird noch eine genauere Untersuchung nötig sein, ehe sich darüber ein endgültiges Urteil fällen läßt.

fast stets in Parastellung erfolgt, so kommen den beiden Säuren wohl die Strukturformeln

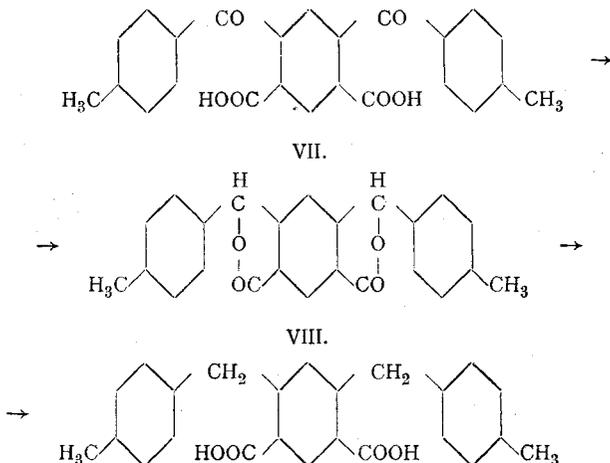


und



zu, wobei in Analogie mit den entsprechenden Dibenzoylsäuren der niedriger schmelzenden und leichter löslichen Säure die Formel V zukommen dürfte. Der Ringschluß durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser gelang bei beiden Säuren nicht, weder mittels konzentrierter Schwefelsäure noch durch Verschmelzen mit Chlorzink.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Kupfer in alkalischer Lösung, die auch hier über das Lacton geht, verläuft äußerst träge. Dieselbe wurde bei der 1,5-Ditoluy-2,4-benzoldicarbonsäure versucht.



Selbst bei 80 stündiger Dauer der Reduktion ist die Hauptmenge erst bis zum Lacton (Formel VII) reduziert. Die Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor lieferte zwar die gewünschte Säure (Formel VIII, 1, 5-Di-*p*-tolyl-2, 4-benzoldicarbonensäure), aber in schlechter Ausbeute, da selbst hier noch ein beträchtlicher Teil Lacton vorhanden war. Die Versuche in dieser Richtung wurden daher aufgegeben.

2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure.

Dieser Körper entsteht als Nebenprodukt, wenn man die isomeren Dibenzoylbenzoldicarbonensäuren mittels konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 90° zu Diphtaloylbenzol kondensiert.

Wenn man das Rohprodukt, das hauptsächlich aus Diphtaloylbenzol besteht und das durch Auskochen mit Wasser von den sulfurierten Produkten befreit wurde, mit verdünnter Soda digeriert, so geht hiebei die Monocarbonensäure in Lösung und wird aus der Sodalösung durch Säuren gefällt. Will man die 2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure als Hauptprodukt erhalten, so braucht man nur die Wasserabspaltung durch konzentrierte Schwefelsäure bei etwas niedrigerer Temperatur und in kürzerer Zeit auszuführen.

Diese Säure steht, wie nicht anders zu erwarten, nach allen ihren Eigenschaften genau in der Mitte zwischen den Dibenzoylbenzoldicarbonensäuren und Diphtaloylbenzol.

Sie erweicht bei etwa 280°, schmilzt unscharf zwischen 283 und 285° (unkorr.).

Sie küpt mit intensiv dunkelroter Farbe, färbt jedoch nicht im geringsten an.

Während die Alkalisalze der Dibenzoylbenzoldicarbonensäuren in Wasser relativ leicht löslich sind, ist das Natrium- und das Kaliumsalz der 2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure bereits ziemlich schwer löslich und kann aus Wasser gut umkrystallisiert werden.

Die Säure ist schwer löslich in Äther, Chloroform, kaltem Aceton, Eisessig und Nitrobenzol, leicht löslich in Alkohol, heißem Aceton, Eisessig und Nitrobenzol, praktisch unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Xylol.

I. 0·1252 g: 0·0406 g H₂O; 0·3387 g CO₂.

II. 0·1027 g: 0·0336 g H₂O; 0·2788 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{22}H_{12}O_5$
C	73·78	74·04	74·14
H	3·63	3·66	3·40

2-Benzylantracen-3-carbonsäure (Formel II).

Die Reduktion zur Benzylanthracencarbonsäure geht mit ammoniakalischem Zinkstaub und Kupferlösung sehr langsam und liefert schlechte Ausbeute. Das schließlich erhaltene, dreimal aus Eisessig umkrystallisierte Produkt schmolz unscharf bei 235 bis 237° (unkorr.).

6·79 mg: 3·30 mg H₂O; 20·91 mg CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_{22}H_{16}O_2$
C	83·99		84·61
H	5·44		5·16

1,5-Dibenzyl-2,4-benzoldicarbonsäure (Formel III).

1 g 1,5-Dibenzoyl-2,4-benzoldicarbonsäure wurde mit 3 cm³ HJ (spez. Gew. 1·70) und 0·3 g rotem Phosphor sechs Stunden im Rohr auf 140 bis 150° erhitzt. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wurde anhaltend mit verdünnter Sodalösung digeriert, wobei der größte Teil in Lösung ging. Beim Ansäuern wurden 0·6 g gelblichbraunes Rohprodukt erhalten.

Die Reinigung der Säure gestaltete sich schwierig und es gelang nicht, dieselbe ganz farblos zu erhalten. Sie wurde zuerst aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in Eisessig mit Tierkohle gekocht, in der Hitze durch Wasserzusatz krystallinisch gefällt, schließlich abermals in Soda gelöst und die alkalische Lösung mit Tierkohle behandelt. Trotz allem blieb die Substanz schwach gelblich gefärbt.

Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, ziemlich löslich in kaltem Chloroform, Nitrobenzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Benzol und Xylol, praktisch unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

Bis 200° erhitzt, bleibt die Säure unverändert, dann tritt langsam Zersetzung ein.

5·705 mg: 2·74 mg H₂O; 15·88 mg CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₁₈ O ₄
C	75·91	76·28
H	5·37	5·24

Reduktionsversuche mit Diphtaloylbenzol.

Bei der Zinkstaubdestillation und beim Verküpen von Diphtaloylbenzol mit alkalischem Hydrosulfit und Einleiten von Luft in die Küpe entsteht das nämliche Produkt. Die Zinkstaubdestillation wurde mit der zehnfachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrom bei 40 bis 50 mm Druck ausgeführt. Das Erhitzen wurde äußerst vorsichtig vorgenommen und mochte die Temperatur etwa 400° betragen haben, als das Produkt in wunderschönen, leuchtend rotbraunen Nadeln sublimierte. Ausbeute etwa 80% der angewandten Substanzmenge.

Bis über 360° erhitzt, bleibt die Substanz unverändert; sie durch Sublimation in vacuo und Wasserstoffatmosphäre zu reinigen gelang nicht.

Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff.

0·1203 g Substanz gaben 13·5 cm³ Methan (744 mm, 28·5°).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₁₀ O ₂ (OH) ₂
OH	7·44	10·0

- I. 0·1002 g: 0·0306 g H₂O; 0·2850 g CO₂.
 II. 6·07 mg: 1·84 mg H₂O; 17·37 mg CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₂ H ₁₂ O ₄
	I	II	
C	77·57	78·06	77·62
H	3·42	3·39	3·55

Reduktion von Diphtaloylbenzol mit Jodwasserstoff und Phosphor.

0·8 g Diphtaloylbenzol wurden mit 0·5 g rotem Phosphor und 3 cm³ Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·70) 4 Stunden im Rohr auf 150 bis 160° erhitzt. Das Rohprodukt ist gelblich. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure erst beim Erwärmen mit dunkelroter (braunstichiger) Farbe; es küpt nicht im geringsten. Die Reinigung der Substanz ist schwierig, da sie sich in den meisten Lösungsmitteln erst beim Erwärmen und nur sehr langsam löst, ohne beim Erkalten auszukristallisieren. So verhält es sich mit Benzol, Chloroform, Ligroin, Xylol, Essigester, Acetessigester, Aceton und Schwefelkohlenstoff. In Alkohol, Äther und Eisessig ist sie fast ganz unlöslich. Durch Umkristallisieren aus Xylol und Tetrachlorkohlenstoff wurde schließlich ein fast farbloser Körper erhalten, der von 210 bis 215° unter Zersetzung schmolz.

8·28 mg: 5·33 mg H₂O; 27·98 mg CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₂ H ₂₀
	I	II	
C	92·16		92·92
H	7·20		7·09

Di-*p*-toluylbenzoldicarbonensäuren.

Die Kondensation des Pyromellitsäureanhydrids und Toluols mittels Aluminiumchlorid geschieht in genau derselben Weise wie bei der Darstellung der entsprechenden Benzoylsäuren.¹

¹ Monatshefte für Chemie, 32, 631 (1911).

Das Rohprodukt wird zweckmäßig sofort in Soda gelöst, um geringe Verunreinigungen zu entfernen, und nach dem Ausfällen durch Säure durch fraktionierte Krystallisation aus Nitrobenzol getrennt. Schließlich erhält man ein Produkt, das nach vorhergehendem Sintern unscharf bei 245 bis 248° (unkorr.) schmilzt und nach Analogie mit den Dibenzoylsäuren das Isophtalsäurederivat darstellt, während die schwerer lösliche Fraktion bis 270° unverändert bleibt und sich dann erst allmählich zersetzt, ohne bis 340° ganz geschmolzen zu sein. Beide Säuren sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Essigester, unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol; sie krystallisieren gut aus Eisessig und Nitrobenzol. Die niedriger schmelzende ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als die höher schmelzende.

Analyse des leichter löslichen Produktes (1,5-Di-*p*-toluyl-2,4-benzoldicarbonsäure):

0·1718 g: 0·0706 g H₂O; 0·4494 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₄ H ₁₈ O ₆
C	71·34	71·64
H	4·59	4·51

Analyse des schwerer löslichen Produktes (1,4-Ditoluyl-2,5-benzoldicarbonsäure):

0·1489 g: 0·0613 g H₂O; 0·3911 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₄ H ₁₈ O ₆
C	71·64	71·64
H	4·61	4·51

Lacton C₂₄H₁₈O₄ (Formel VII) und **1,5-Di-*p*-toluyl-2,4-benzoldicarbonsäure** (Formel VIII).

Die Reduktion mit Jodwasserstoff (spez. Gew. 1·70) und Phosphor bei 135 bis 145° liefert ein Produkt, das noch zum

größtem Teile aus Lacton besteht, während nur geringe Mengen der Ditolylsäure gebildet werden. Beide lassen sich leicht dadurch trennen, daß sich die Säure bereits in kalter verdünnter Soda löst, während das Lacton erst bei längerem Kochen mit Soda in Lösung geht. Beide wurden aus ihren Lösungen durch überschüssige Säure gefällt und aus Eisessig umkrystallisiert.

Die noch schwach gelblich gefärbte 1,5-Di-*p*-tolyl-2,4-benzoldicarbonensäure erweichte beim Erhitzen allmählich und schmolz unscharf bei etwa 238°. Da ich zu wenig davon in Händen hatte, um bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisieren zu können (das gleiche gilt auch vom Lacton), konnte zur Identifizierung nur die Analyse dienen.

5·785 mg: 2·96 mg H₂O; 16·28 mg CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₄ H ₂₂ O ₄
C	76·75	76·96
H	5·73	5·92

Das zweimal aus Eisessig umkrystallisierte, ebenfalls noch schwach gelbstichige Lacton erweichte beim Erhitzen oberhalb 210°, ohne bis 240° zu schmelzen. Es ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

I. 5·91 mg: 2·79 mg H₂O; 16·80 mg CO₂.

II. 6·53 mg: 3·07 mg H₂O; 18·58 mg CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₄ H ₁₈ O ₄
	I.	II.	
C	77·54	77·60	77·81
H	5·28	5·26	4·90

Die Analysen wurden zum Teil nach Dennstedt, zum Teil nach der mikroanalytischen Methode von F. Pregl ausgeführt.