

# Lineares Dinaphtanthracen

(III. Mitteilung)

von

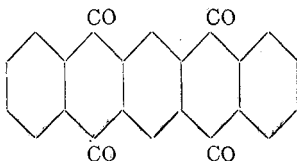
**Ernst Philippi.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Februar 1914.)

Vor einiger Zeit habe ich bereits über Synthesen in einem carbocyclischen fünfkernigen Ringsystem berichtet,<sup>1</sup> das ich aus Pyromellithsäureanhydrid und Benzol mit Hilfe von Aluminiumchlorid aufbauen konnte, bei dem die Ringe linear anelliert waren. Eine von Mills und Mills erschienene Arbeit,<sup>2</sup> die das gleiche Gebiet behandelte, zwang mich, meine damals noch unfertigen Versuche zu veröffentlichen; heute bin ich in der Lage, ausführlicher darüber zu berichten und manche, damals sonderbar erscheinende Tatsache zu erklären.

Es war nämlich Mills und Mills ebensowenig wie mir glücklich, aus dem Dichinon



den der Reihe zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff  $C_{22}H_{14}$

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 32, 631 (1911); 34, 705 (1913).

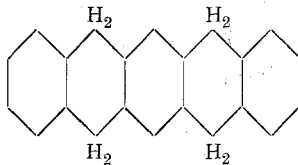
<sup>2</sup> Journal of the chem. Soc., CI, 2194 (1912).

Dinaphtanthracen

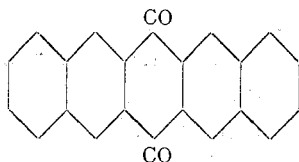


zu erhalten. Während ich aber durch Zinkstaubdestillation des Dichinons überhaupt nicht zu sauerstofffreien Produkten gelangte, war es Mills und Mills gelungen, durch Anwendung von Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1·9 und Phosphor zu Kohlenwasserstoffen zu kommen.

Merkwürdigerweise war es den beiden genannten Forschern nicht möglich, den Stammkohlenwasserstoff darzustellen, sondern sie erhielten stets entweder hydrierte Produkte oder, auch bei vorsichtigster Oxydation derselben, bereits wieder sauerstoffhaltige Körper, z. B. ein dem Anthranol oder dem Anthrachinon analog gebautes Produkt. Was die hydrierten Kohlenwasserstoffe anlangt, so erhielten Mills und Mills bei Ausführung der Reduktion bei 120 bis 135° stets einen Tetrahydrokörper, der nach ihren Angaben bei 240 bis 241° schmolz, führten sie aber die Reduktion unterhalb 120° aus, so entstand angeblich noch ein zweiter isomerer Tetrahydrokörper vom Schmelzpunkt 270°. Über die Konstitution der beiden Tetrahydrokohlenwasserstoffe äußern sich Mills und Mills nicht näher. Das Naheliegendste ist wohl, für den einen der beiden die symmetrische Struktur



anzunehmen, die sich ja schon durch die Entstehung aus dem entsprechenden Dichinon von selbst ergibt; dann bleibt aber für die isomere Substanz eigentlich nur eine asymmetrische Strukturformel übrig, etwa mit zwei hydrierten Gruppen am mittelsten Ring. Eine solche Konstitution ist aber in hohem Grade unwahrscheinlich. Interessant ist ferner die Beobachtung von Mills und Mills, daß das Chinon



mit alkalischem Zinkstaub keinerlei Färbung gibt, daß also keine Oxyanthranol-, beziehungsweise Anthranolbildung eintritt, wodurch sich diese Körperklasse scharf vom Anthrachinon unterscheidet.

Diese Beobachtung, sowie die vergeblichen Bemühungen der beiden Forscher, das Dinaphtanthracen selbst zu erhalten, veranlaßten Hinsberg neuerlich auf seine Spannungstheorie<sup>1</sup> mehrgliedriger Ringsysteme hinzuweisen,<sup>2</sup> derzufolge ein fünfkerniges, linear anelliertes Ringsystem nicht existenzfähig, beziehungsweise zum mindesten sehr wenig stabil sein sollte.

Hoffend, vielleicht doch durch Oxydation der beiden Tetrahydrokohlenwasserstoffe, deren Konstitution mich ebenfalls interessierte, den nicht hydrierten Stammkörper zu erhalten, beschloß ich die Mills und Mills'schen Versuche zu wiederholen.

Vorerst führte ich die Reduktion bei 160 bis 170° aus und erhielt tatsächlich ein Reaktionsprodukt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 244 bis 245° zeigte (Mills und Mills geben 240 bis 241° an) und dessen Analyse auf ein Tetrahydrodinaphtanthracen  $C_{22}H_{18}$  stimmte.

I. 6·550 mg: 22·46 mg  $CO_2$ ; 3·56 mg  $H_2O$ .

II. 4·043 mg: 13·89 mg  $CO_2$ ; 2·23 mg  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{18}$
	I	II	
C .....	93·52	93·70	93·58
H .....	6·08	6·17	6·43

Während es Mills und Mills nicht gelang, ihre beiden isomeren Tetrahydrokörper ineinander umzuwandeln, erhielt ich durch Zinkstaubdestillation meines bei 244 bis 245°

<sup>1</sup> Annalen 319, 259; Berl. Ber., 36, 4051 (1903).

<sup>2</sup> Journ. f. prakt. Chem., [2], 88, 58 bis 60; C. 1913, II, 489.

schmelzenden Tetrahydrokohlenwasserstoffs ein Produkt, das aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt  $270^{\circ}$  (nach vorhergehendem Erweichen und Rosafärbung ober  $240^{\circ}$ ) zeigte, also wohl mit dem zweiten Isomeren identisch sein mußte. Die Analyse dieser Substanz lieferte wohl einen, auf  $C_{22}H_{18}$  stimmenden Kohlenstoffwert, hingegen war der Wasserstoff um  $\frac{3}{4}\%$  zu niedrig.

Nun führte ich die Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor bei  $110$  bis  $120^{\circ}$  aus, wobei nach Mills und Mills beide Isomeren nebeneinander entstehen sollten. Tatsächlich gelang es mir auch, durch mehrmalige fraktionierte Krystallisation die zwei Substanzen vom Schmelzpunkt  $244$  bis  $245^{\circ}$  und  $270^{\circ}$  (mit Verfärbung ober  $240^{\circ}$ ) zu erhalten. Die höher schmelzende lieferte mir aber bei der Analyse wieder dieselben Zahlen wie vorhin, nämlich richtigen Kohlenstoffwert, aber zu niedrigen Wasserstoffwert. Alle Versuche, die Substanz durch Krystallisation oder Sublimation in vacuo zu reinigen, schlugen fehl; während sich der Schmelzpunkt nicht merklich änderte, ergab die Analyse stets annähernd die gleichen Werte, höchstens schien es mir, als ob bei Verwendung der schwerst löslichen Fraktionen der Kohlenstoffwert etwas anstiege und der Wasserstoffwert etwas niedriger würde.

Diese Tatsachen brachten mich auf die Vermutung, daß in der Substanz vom Schmelzpunkt  $270^{\circ}$  vielleicht gar nicht ein Tetrahydrokohlenwasserstoff vorliege, sondern daß dieselbe ein Gemisch von Tetrahydrokohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt  $244$  bis  $245^{\circ}$  und von nicht hydriertem Kohlenwasserstoff, der seinerseits wieder mit Oxydationsprodukten — daher stets einige Zehntel Prozente Sauerstoffgehalt — verunreinigt ist, darstelle. Ein Dihydrokörper war deshalb unwahrscheinlich, weil Mills und Mills denselben bereits dargestellt und seinen Schmelzpunkt etwa bei  $300^{\circ}$  liegend, gefunden hatten.

War diese Vermutung richtig, so konnte nur eine Dehydrierung mit Ausschluß von Sauerstoff zum Ziele führen, damit der offenbar ziemlich leicht oxydierbare Kohlenwasserstoff nicht sofort oxydiert würde.

Ich destillierte also  $0.5$  g Tetrahydrokohlenwasserstoff (Rohprodukt Schmelzpunkt zirka  $240^{\circ}$ ) über reduzierte Kupferspäne

bei gewöhnlichem Druck und eben deutlich sichtbarer Rotglut. Durch den Apparat wurde vollständig luftfreie Kohlensäure geleitet, wie sie F. Pregl zu seiner mikroanalytischen Stickstoffbestimmung benützt. Die Destillation wurde derart geleitet, daß nur minimale Verkohlung eintrat; das sofort erstarrende Destillat, das fast ebensoviel wog wie das Ausgangsprodukt, war hellgelb bis orange gefärbt und zeigte an manchen Stellen prachtvoll violette Fluoreszenz. Dasselbe wurde rasch dreimal aus Benzol umkrystallisiert, wobei auf die Ausbeutung der Mutterlauge verzichtet und immer nur die erste Krystallisation verwendet wurde. Das auf diese Weise erhaltene Produkt war rein weiß und schmolz bei 270 bis 271°, diesmal ohne von 240° an zu erweichen und sich rosa zu färben. Eine sofort ausgeführte Analyse stimmte sehr scharf auf den Stammkohlenwasserstoff, eine bald nachher gemachte lieferte bereits weniger gute Werte. Von der gleichen Substanz nach mehrwöchentlichem Aufbewahren ausgeführte Analysen lieferten wieder zu niedrige Kohlenstoff- und zu hohe Wasserstoffwerte.

I. 5·410 mg: 18·83 mg CO<sub>2</sub>; 2·39 mg H<sub>2</sub>O.

II. 4·780 mg: 16·60 mg CO<sub>2</sub>; 2·35 mg H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>
C .....	94·93	94·71	94·93
H .....	4·94	5·50	5·07

Ich glaube also zu der Annahme berechtigt zu sein, daß der von Mills und Mills beschriebene isomere Tetrahydrokohlenwasserstoff nicht existiert, sondern daß dieses Produkt ein Gemenge darstellte, das zum großen Teil aus Dinaphtanthracen bestand. Von dieser Meinung kann mich auch der Umstand nicht abbringen, daß Mills und Mills bei diesem Körper Analysenwerte erhielten, die auf ein Tetrahydrodinaphtanthracen stimmten.

Es erübrigt nun noch, die anscheinend in schroffem Gegensatze zueinander stehenden Angaben von Mills und Mills und Hartenstein<sup>1</sup> zu erklären.

Es will mir doch scheinen, daß die Angaben Hartenstein's, der diesen Kohlenwasserstoff bereits vor mehr als 20 Jahren beschrieb, richtig sind. Hartenstein beschreibt seinen Kohlenwasserstoff als bei 260° schmelzend und in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoller tiefblauer Farbe löslich, Mills und Mills geben von ihrem vermeintlichen Tetrahydrokörper vom Schmelzpunkt 270° an, daß er sich in konzentrierter Schwefelsäure mit Amethystfarbe löst, die allmählich in Olivgrün übergeht.

Ich möchte nun diesen Angaben folgende Beobachtung hinzufügen: Ein frisch umkrystallisiertes Präparat meines Kohlenwasserstoffes, das bei der Analyse 5·43% H lieferte (ber. 5·07) — den Kohlenstoffwert konnte ich leider wegen Versagens des Kaliapparates nicht bestimmen — und den Schmelzpunkt 270° ohne vorhergehende Verfärbung zeigte, löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit Amethystfarbe, die bald darauf in Olivgrün überging.

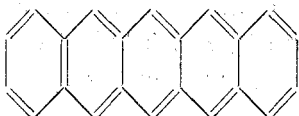
Ein altes Präparat jedoch, das bei der Analyse keine richtigen Werte mehr lieferte und anscheinend sauerstoffhaltig war, sowie unscharf von 270 bis 285° schmolz, löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit Amethystfarbe, die sehr bald in ein reines Tiefblau überging. Die tiefblaue Färbung wich im Verlaufe mehrerer Stunden allmählich einer olivgrünen. Ich glaube, daß die tiefblaue Farbe von einem sauerstoffhaltigen Körper herrührt, der aus dem Kohlenwasserstoff entsteht; beschreiben doch auch Mills und Mills ihr Monochinon als in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe löslich.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Hartenstein, Diss. Jena 1892, Russig, Journal f. prakt. Chemie, 62, 44 (1900).

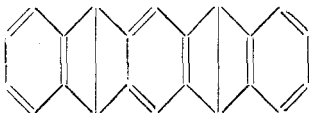
<sup>2</sup> Für die Richtigkeit der Hartenstein'schen Angaben spricht auch eine Angabe von A. Homer: Journal of the Chem. Soc., 97, 1142 (1910) und 93, 1326 (1908), doch sind daselbst leider keine näheren Details vorhanden.

Zum Schlusse möchte ich noch einiges über die Hinsberg'sche Hypothese<sup>1</sup> und die möglichen Strukturformeln des linearen Dinaphtanthracens bemerken. Die Hinsberg'sche Formulierung mehrkerniger linear anellierter Ringsysteme erscheint mir für das Dinaphtanthracen nicht zuzutreffen. Hinsberg schlägt nämlich eine Schreibweise mit einem benzoiden Ring und den übrigen Ringen nach Art eines Orthochinons vor, etwa in folgender Weise:



Diese Strukturformel soll die bei linear anellierten Systemen auftretende Spannung, sowie manche chinoide Eigenschaften solcher Körper, z. B. ihre Färbung erklären. Nun ist aber das lineare Dinaphtanthracen weder gefärbt, noch möchte ich es als instabil bezeichnen, da es ja bei der Destillation über glühendes Kupfer gebildet wird. Es müßte meiner Ansicht nach überhaupt zwischen Temperaturbeständigkeit einerseits und Oxydierbarkeit andererseits wohl unterschieden werden, gibt es doch ungezählte Substanzen, die äußerst leicht oxydabel sind und die man deswegen doch nicht als instabil bezeichnet.

Ich halte es überhaupt nach unseren bisherigen Kenntnissen für ausgeschlossen, für das Dinaphtanthracen eine bestimmte Anordnung der Doppelbindungen anzunehmen, da sicher bei verschiedenen Reaktionen Umlagerungen derselben eintreten. Um nur ein Beispiel dafür zu bringen, könnte man gemäß meiner Synthese aus Pyromellithsäureanhydrid, das ein echtes Benzolderivat ist, und Benzol etwa eine derartige Struktur annehmen,



während die von Mills und Mills ausgeführte Spaltung des Dinaphtanthracenmonochinons in zwei Moleküle  $\beta$ -Naphthoesäure

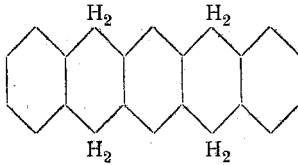
<sup>1</sup> Ann., 319, 259; Berl. Ber., 36, 4051 (1903).

eine Strukturformel mit zwei Naphtalinkernen, also etwa folgendermaßen



verlangt.

Beide Formeln würden gut die Beständigkeit der Di- und Tetrahydroverbindungen erklären, während aus der Hinsberg'schen Formel nicht zu ersehen ist, warum die Dihydrogruppe gerade am mittelsten Ringe sich befindet, während das Tetrahydrodinaphtanthracen die symmetrische Struktur



besitzt.