

Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe

IV. Mitteilung

Bromderivate

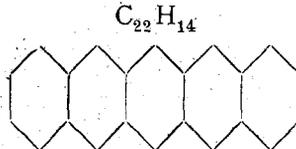
Von

Ernst Philippi und Fedora Auslaender

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1921)

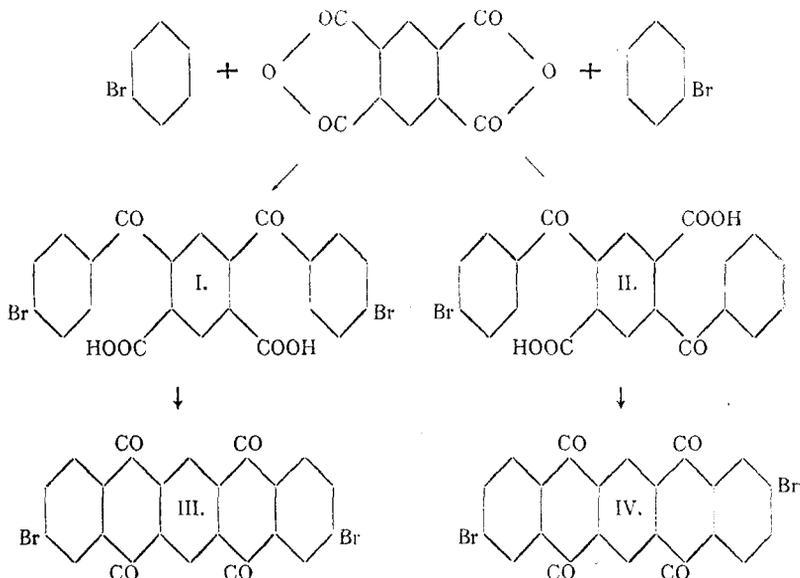
Von der Reihe des linearen Dinaphtanthracens ist bisher der Stammkohlenwasserstoff der Gruppe, das lineare Dinaphtanthracen selbst:



ferner einige hydrierte Derivate, ein Dichinon, ein Monochinon und ein am mittelsten Ringe methyliertes Derivat bekannt.¹ Der weitere Ausbau unserer Kenntnisse dieser Körperklasse erfordert nun die Darstellung von substituierten Derivaten aller Art, wobei es namentlich darauf ankommt, Produkte mit wohldefinierter Stellung der Substituenten zu erhalten. Versuche des einen von uns, durch Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Toluol und nachfolgendem Ringschluß zu methylierten Dinaphtanthracendichinonen zu gelangen, scheiterten daran, daß zwar die gewünschten Ditoluylbenzoldicarbonensäuren entstanden, jedoch die Ringbildung durch intramolekulare Wasserabspaltung sich nicht durchführen ließ. Nach diesem Mißerfolg erschien es uns am aussichtsreichsten, die Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Brombenzol zu studieren.

¹ E. Philippi, M. 32, 631 (1911); M. 34, 705 (1913); M. 35, 21 (1914). — Mills and Mills, Journ. of the chem. Soc., Cl. 2194 (1912).

wobei wir folgenden glatten und eindeutigen Reaktionsverlauf erwarten durften:



Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Brombenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid hatte nämlich Ullmann¹ lediglich *p*-Brombenzoylbenzoesäure ergeben, die, wie Kaufler² festgestellt hatte, sich leicht in 2-Bromantrachinon überführen läßt. Es waren also im Falle des Pyromellithsäureanhydrids zwei Isomere zu erwarten, die sich durch die Bindung der *p*-Brombenzoylreste in Meta-, beziehungsweise Parastellung am mittelsten Benzolkern unterscheiden mußten. Was nun die Kennzeichnung dieser beiden Isomeren anlangt, so hatte im Falle der analog konstituierten beiden Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren der eine von uns beweisen können, daß der höher schmelzenden Isomeren die Parastellung der beiden Benzoylreste zukommt, indem sie bei Abspaltung der Carboxyle durch Destillation über Kalk *p*-Dibenzoylbenzol lieferte.

Der oben skizzierte Reaktionsverlauf ließ sich tatsächlich verwirklichen. Aus dem Einwirkungsprodukt von Brombenzol und Pyromellithsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid konnten wir zwei isomere Säuren durch fraktionierte Krystallisation gewinnen, von denen wir der höher schmelzenden auf Grund obiger Überlegungen die Struktur einer Diparabrombenzoylterephthalic Säure (Formel II) zuerkennen. Die Kondensation zu den beiden entsprechenden Dibromdinaphtanthracendichinonen (Formel III und IV) verlief ebenfalls glatt, so daß wir nun zwei Derivate mit definierter

¹ Ullmann, C., 1911, I, 1637.

² Kaufler, B., 37, 62; C., 1904, I, 519.

Stellung der Substituenten in Händen haben, mit deren Hilfe wir hoffen, weitere substituierte Dinaphtanthracenderivate darstellen zu können.

Über die Darstellung des Ausgangsmaterials, nämlich der Mellithsäure und Pyromellithsäure, soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Experimentelles.

Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Brombenzol.

6.4 g Pyromellithsäureanhydrid wurden mit 30 g frisch destilliertem Brombenzol übergossen und unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln 10 g Aluminiumchlorid hinzugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat Reaktion ein, die nach etwa 2 Stunden beendet war. Hierauf wurde mit wenig Eiswasser zersetzt, vom Rohprodukt abgesaugt und dieses durch Lösen in verdünnter Soda und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Das nunmehr farblose Produkt löst sich in etwa der zwanzigfachen Menge siedenden Eisessigs. Beim Erkalten krystallisiert die schwerer lösliche

p-Di-*p*-brombenzoylbenzoldicarbonsäure

(Formel II)

aus, die nach einer weiteren Krystallisation aus Nitrobenzol den Schmelzpunkt 306 bis 309° (unkorr.) unter Zersetzung zeigt. Sie ist leichtlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester; praktisch unlöslich in Benzol, Xylol, Ligroin, Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

- I. 0.1756 g gaben 0.3220 g CO₂ und 0.0296 g H₂O.
 II. 0.1380 g gaben 0.2529 g CO₂ und 0.0284 g H₂O.
 III. 0.0988 g gaben 0.0694 g Ag Br.

In 100 Teilen:	Gefunden			Berechnet für C ₂₂ H ₁₂ O ₆ Br ₂
	I.	II.	III.	
C	50.03	49.99	—	49.67
H	1.89	2.30	—	2.27
Br	—	—	29.89	30.09

Bei der Titration mit Natronlauge verbrauchten 0.3682 g Substanz 14.52 cm³ zehntelnorm. Lauge, Faktor 1.031, während für zwei Carboxyle 13.83 cm³ dieser Lauge berechnet sind.

m-Di-*p*-brombenzoylbenzoldicarbonsäure.

(Formel I.)

Die Eisessigmutterlauge wurden mit Wasser verdünnt, wobei die leicht lösliche Isomere ausfiel. Diese wurde ebenfalls aus Nitrobenzol umkrystallisiert und schmolz unter Verfärbung nach vorherigem

Erweichen bei 256 bis 260° (unkorr.). Hinsichtlich Löslichkeit unterscheidet sie sich von ihrer Isomeren dadurch, daß sie im allgemeinen leichter löslich ist.

- I. 0·1424 g gaben 0·2594 g CO₂ und 0·0293 g H₂O.
 II. 0·1600 g gaben 0·2915 g CO₂ und 0·0326 g H₂O.
 III. 0·1617 g gaben 0·1140 g AgBr.

In 100 Teilen:	Gefunden			Berechnet für C ₂₂ H ₁₂ O ₆ Br ₂
	I.	II.	III.	
C	49·70	49·70	—	49·67
H	2·30	2·28	—	2·27
Br	—	—	30·00	30·00

Bei der Titration brauchten 0·3682 g Substanz 14·18 cm³ zehntelnorm. NaOH (Faktor 1·031), während 13·83 cm³ berechnet wurden.

2, 9-Dibrom-5, 7, 12, 14-dinaphtanthracendichinon.

(Formel IV.)

1 g der höher schmelzenden Säure wurden mit 30 g konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden auf 120° erwärmt, dann in Eiswasser gegossen und durch Waschen mit Wasser und verdünnter Soda die halbkondensierten oder sulfurierten Produkte entfernt, bis das Filtrat mit alkalischem Hydrosulfit keine Küpe mehr lieferte. Es hinterblieben etwa 0·4 g Rohprodukt, das durch Krystallisation aus Nitrobenzol gereinigt wurde. Grüngelbe bis gelbbraune Nadeln, wenig löslich in Eisessig, praktisch unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich allmählich unter Dunkelfärbung von 250° an. Hinsichtlich Küpe und Anfärben weitgehende Analogie mit Dinaphtanthracendichinon.

- I. 0·1322 g gaben 0·2603 g CO₂ und 0·0236 g H₂O.
 II. 0·0972 g gaben 0·0742 g AgBr.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für C ₂₂ H ₈ O ₄ Br ₂
	I.	II.	
C	53·71	—	53·24
H	1·99	—	1·63
Br	—	32·48	32·25

2, 10-Dibrom-5, 7, 12, 14-dinaphtanthracendichinon.

(Formel III.)

Im Gegensatz zu der eben beschriebenen intramolekularen Wasserabspaltung erfolgt hier die Kondensation erst bei 140 bis 150°. Hinsichtlich Küpe, Farbe und Löslichkeit gleicht die Substanz völlig ihrer Isomeren.

0·1445 g gaben 0·1098 g AgBr.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₈ O ₄ Br ₂
Br.....	32·33	32·25