

# Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe

## V. Mitteilung

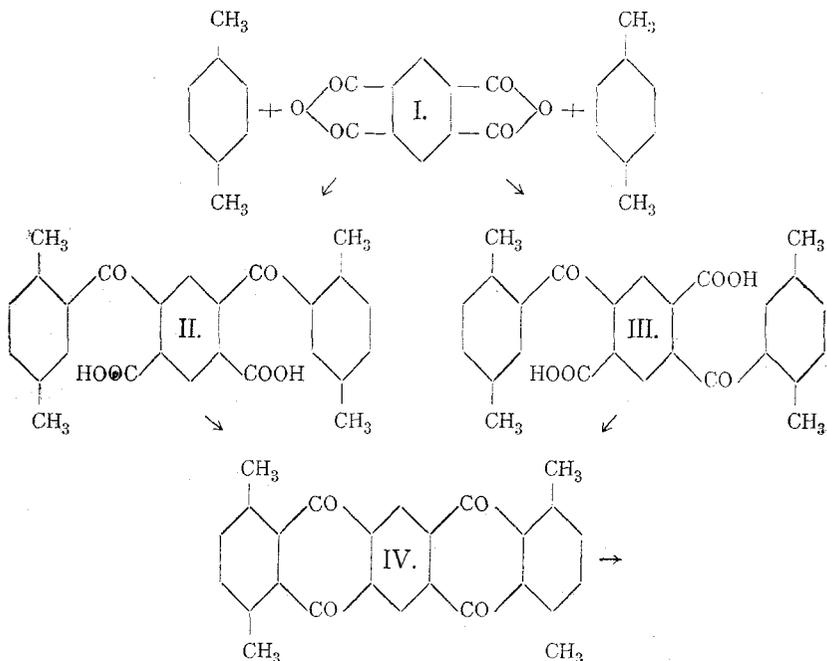
Von

Ernst Philippi und Reinhard Seka

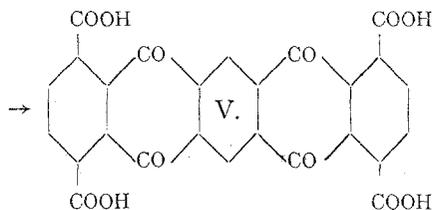
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1922)

Der Ausbau der Dinaphtanthracenreihe hatte bisher zu einer Anzahl von Derivaten, hauptsächlich vom Dinaphtanthracendichinon geführt, über die bereits in einer Reihe von Mitteilungen in diesen Monatsheften<sup>1</sup> berichtet wurde. Inzwischen sind die diesbezüglichen Arbeiten weitergegangen und soll im folgenden die Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid mit *p*-Xylol beschrieben werden, die wir im Sinne nachstehenden Reaktionsschemas bewerkstelligen konnten:



<sup>1</sup> M., 32, 631 (1911); M., 34, 705 (1913); M., 35, 21 (1914); M., 42, 3 (1921).



Die Anwendung von *p*-Xylol zur Gewinnung der ersten bekannten Methyl- und Carboxylderivate der Dinaphtanthracenreihe wurde deshalb in Betracht gezogen, weil einerseits die Kondensation mit Toluol nicht zum gewünschten Ziele geführt hatte (II. Mitteilung), worauf wir in der folgenden Arbeit noch zurückkommen werden, andererseits im Falle des *p*-Xylols beide entstehenden isomeren Dixyloylbenzoldicarbonensäuren zum selben tetramethylierten Dinaphtanthracenchinon führen mußten, ohne daß eine Komplikation des Reaktionsverlaufes durch verschiedene Möglichkeiten beim Ringschluß zu befürchten gewesen wäre.

Der Reaktionsverlauf entsprach auch tatsächlich den gehegten Erwartungen. Die Friedl-Crafts'sche Reaktion mit dem *p*-Xylol verlief ziemlich glatt, es ist aber gutes Rühren und höhere Temperatur wie bei Anwendung von Benzol erforderlich ( $75^{\circ}$ ). Es stimmt dies mit den Beobachtungen von anderen Experimentatoren im hiesigen Laboratorium überein, daß im allgemeinen die Aluminiumchloridreaktion dann leichter verläuft, wenn der Substituent in *p*-Stellung zur Carbonylgruppe eintreten kann.

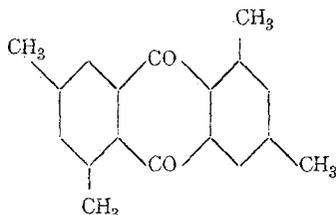
Auf die Trennung der beiden isomeren Dixyloylbenzoldicarbonensäuren wurde im Interesse einer besseren Ausbeute verzichtet, da diese Substanzen wohl auch kein theoretisches Interesse beanspruchen. Die intramolekulare Wasserabspaltung zum Tetramethyldichinon mit konzentrierter Schwefelsäure verläuft äußerst leicht und scheidet sich das schwer lösliche Reaktionsprodukt beim Erkalten aus der Schwefelsäure in schönen, gelbgrünen Nadeln ab.

Die Oxydation zur Tetracarbonsäure wurde im Rohr mit Salpetersäure ausgeführt und lieferte ebenfalls glatt die gewünschte Säure.

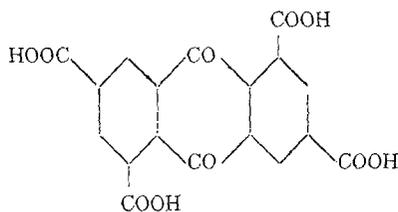
Was das Verhalten der neu dargestellten Dinaphtanthracendichinonderivate beim Küpen anlangt, so bildet es eine interessante Ergänzung zu den von Chr. Seer<sup>1</sup> in Scholl's Laboratorium gemachten Beobachtungen. Es herrscht ziemlich allgemein die Ansicht, daß die intensive, meist dunkelrote Färbung, die auftritt, wenn man Anthrachinon oder seine Derivate mit Reduktionsmitteln (z. B. alkalischen Hydrosulfit) behandelt (Küpe) und die gewöhnlich zum Nachweis geringster Spuren von Antrachinon verwendet wird, eine allgemein gültige Reaktion der Anthrachinonreihe (und somit auch der Dinaphtanthracendichinonreihe) sei. Seer konnte nun feststellen,

<sup>1</sup> M., 33, 535 (1912); C 1912, II, 512.

daß diese Reaktion ausbleibt, wenn sich in Nachbarschaft der CO-Gruppen gewisse andere Gruppen, z. B. Methylgruppen, befinden. So fehlt z. B. dem 1,3,5,7-Tetramethylantrachinon,



bei dem sich in benachbarter Stellung zu jeder CO-Gruppe eine Methylgruppe befindet, die Fähigkeit zur Bildung einer gefärbten Küpe vollständig, ein Beweis, daß die Reduzierbarkeit der Carbonyle behindert ist. Interessant ist ferner, daß nicht jede andere Gruppe ähnlich wie die Methylgruppe wirkt, so küpt z. B. das Carboxylderivat



vollkommen normal.

Diese von Seer gemachte Feststellung läßt sich nun in die Dinaphtanthracendichinonreihe vollkommen analog übertragen. Auch das 1,4,8,11-Tetramethyldinaphtanthracendichinon lieferte mit alkalischem Hydrosulfit nicht die geringste Küpenfärbung, die entsprechende Tetracarbonsäure küpte hingegen mit reinem Natriumhydrosulfit blutrot, bei Zugabe von Ätzkali aber blau. Die Färbung auf Baumwolle liefert rosenrote nicht besonders schöne Töne, ganz ähnlich der Färbung mit Dinaphtanthracendichinon.

### Experimentelles.

(Bearbeitet von Molly Hausenbichl.)

Hinsichtlich der Darstellung der Pyromellitsäure sei auf die in den Annalen erschienene zusammenfassende Arbeit<sup>1</sup> hingewiesen: Es erwies sich als vorteilhaft, die Anhydrierung auf folgende Weise durchzuführen: 10 Teile vakuumtrockene, reine schwefelsäurefreie Pyromellitsäure werden fein zerrieben und mit 20 Teilen frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 15 Minuten am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man läßt die Lösung im Vakuumexikator über Ätzkali erkalten und wäscht nach dem Filtrieren das Anhydrid wiederholt mit wenig Essigsäureanhydrid. Ausbeute 7 Teile Anhydrid, inklusive aufgearbeitete Mutterlaugen.

<sup>1</sup> Ann., 428 (1922).

**1, 5-Di-(*p*-xyloyl)-benzol-2, 4-dicarbonsäure (Formel II).****1, 4-Di-(*p*-xyloyl)-benzol-2, 5-dicarbonsäure (Formel III).**

10 g Pyromellitsäureanhydrid, suspendiert in 80 g *p*-Xylol, wurden mit 20 g Aluminiumchlorid unter Rühren auf 75° erwärmt. Nach 1½ Stunden wurden noch 15 g Aluminiumchlorid hinzugefügt, die Temperatur aber auf über 90° gehalten. Der Kolbeninhalt wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, dann wasserdampfdestilliert, wobei das überschüssige *p*-Xylol überdestillierte. Es wurden so 60 g *p*-Xylol zurückgewonnen. Der Kolbeninhalt wurde nun filtriert, der Niederschlag zweimal mit Soda unter Erwärmen behandelt, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure gefällt, wobei das Säuregemisch als reinweißer voluminöser Niederschlag ausfiel. Die Ausbeute an rohem Säuregemisch betrug 16·5 g (80 % der Theorie). Das Rohprodukt wurde aus Eisessig zweimal umkristallisiert, im Vakuum bei 140° getrocknet und analysiert. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Produktes ist 298°. Es ist in Alkohol und Eisessig in der Hitze gut löslich, in Äther und Wasser sehr wenig löslich.

6·215 mg Substanz gaben 16·47 mg CO<sub>2</sub> und 2·97 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>: C 72·53 %, H 5·16 %;

gef.: C 72·30 %, H 5·33 %.

**1, 4, 8, 11-Tetramethyl-5, 7, 12, 14-dinaphtanthracendichinon (Formel IV).**

0·5 g des aus Eisessig umkristallisierten Säuregemisches wurden mit 8 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (Dichte 1·84) im Kölbchen bei aufgesetztem Chlorcalciumrohr 1½ Stunden am Wasserbad erwärmt. Beim Zufügen der Schwefelsäure trat zunächst gelbrote Färbung ein, die beim Erwärmen intensiver wurde. Am Ende war das Reaktionsgemisch dunkelbraun; es fielen beim Erkalten nadelförmige Krystalle aus. Der Krystallbrei wurde mit Eisstücken versetzt, der weißgrünliche Niederschlag filtriert und mit Soda behandelt, um etwa vorhandene unkondensierte und halbkondensierte Substanz in Lösung zu bringen. Nun wurde filtriert und der grünlichgelbe Körper im Vakuum getrocknet.

Bei der Wiederholung dieses Versuches wurden aus 10·5 g des Säuregemisches unter den gleichen Versuchsbedingungen 8 g vakuumtrockenes Tetramethyl-dinaphtanthracendichinon (80 % der Theorie) erhalten. Der Körper erwies sich in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, war nur in Nitrobenzol und Anilin in der Hitze löslich. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert, das Nitrobenzol durch Kochen mit Alkohol am Rückflußkühler extrahiert, bei 170° im Vakuum getrocknet und analysiert.

6·73 mg Substanz gaben 19·45 mg CO<sub>2</sub> und 2·55 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>: C 79·16%, H 4·59%;

gef.: C 78·84%, H 4·24%.

Der zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisierte Körper beginnt sich bei 340° unter Dunkelfärbung zu verändern und ist bei 385° fast vollständig verkohlt, ohne vorher einen scharfen Schmelzpunkt aufgewiesen zu haben.

### 5, 7, 12, 14-Dinaphtanthracendichinon - 1, 4, 8, 11-tetracarbonsäure (Formel V).

1·57 g Tetramethyl-dinaphtanthracendichinon wurden mit 25 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (Dichte 1·12) und 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure im Rohr 10 Stunden auf 225 bis 230° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde zur Vertreibung der Salpetersäure am Wasserbade nach Zufügen von Wasser wiederholt eingedampft. Der Rückstand mit Soda behandelt, vom unveränderten Ausgangsmaterial abfiltriert und aus dem dunkelroten Filtrat mit Salzsäure ein hellgelber Niederschlag gefällt, filtriert und vakuumgetrocknet. Ausbeute 1·6 g, etwa 70% der Theorie. Da sich kein zum Umkrystallisieren geeignetes Lösungsmittel finden läßt, wurde die Säure zweimal umgefällt, sorgfältig gewaschen, 10 Stunden im Vakuum zur Analyse getrocknet.

6·32 mg Substanz gaben 14·01 mg CO<sub>2</sub> und 1·16 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>: C 60·70%, H 1·96%;

gef.: C 60·47%, H 2·05%.

Bei 280° beginnt das doppelt umgefällte Produkt sich dunkel zu färben, bei 325° sieht es verkohlt aus, ohne vorher zu schmelzen. Im Gegensatz zum Tetramethyl-dinaphtanthracendichinon küpt die Tetracarbonsäure mit Natriumhydrosulfit unter Tiefdunkelrotfärbung. Mit Ätzkali geht die Färbung in Tiefblau über. Baumwolle wird von der Tetracarbonsäure wie vom nichtsubstituierten Dinaphtanthracendichinon schwach rosenrot angefärbt.