

## Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe

### VII.

#### (Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Dekalin und Tetralin, Sulfurierung des Dinaphtanthracendichinons)

Von

Ernst Philippi und Reinhard Seka

(Mitbearbeitet von Konrad Funke)

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

In der vorangehenden Mitteilung<sup>1</sup> haben wir ausführlich über die Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit verschiedenen Bezolderivaten berichtet und die Regelmäßigkeiten, die dabei sowie beim Ringschluß der entstandenen Dibenzoylderivate zu Dinaphtanthrazenderivaten beobachtet werden, diskutiert. Inzwischen ist eine Arbeit von G. Schroeter<sup>2</sup> erschienen, die sich mit der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Tetralin beschäftigt und die nicht nur in glatter Reaktion zur *o* (Tetroyl-2)-benzoesäure führte, sondern wobei auch der Ringschluß zum Tetral-2, 3-, beziehungsweise Tetral-1, 2-anthrachinon, allerdings nur bei Einhaltung engbegrenzter Reaktionsbedingungen, gelang.

Dieser Erfolg Schroeters bewog uns dazu, die Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Tetralin und Dekalin zu studieren, um dadurch zu Ringsystemen, die aus sieben Benzolringen aufgebaut sind, zu gelangen. Leider erfüllte sich diese Erwartung nicht.

Bei der Reaktion von Dekalin und Pyromellithsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid findet die Kondensation nicht beiderseitig, sondern nur einseitig statt, und zwar scheint das Pyromellithsäureanhydrid in der Phtalidform zu reagieren. Wir konnten je nach den Isolierungsbedingungen und der Temperatur der Trocknung drei Substanzen gewinnen, die sich durch ihren Wassergehalt unterscheiden und denen wir die Formeln einer Dekaloyl-5-benzol-1, 2, 4-tricarbonsäure in einer der beiden tautomeren Formen, beziehungsweise ihres Lactons und Lactonanhydrid mit allem Vorbehalte zuschreiben.

Hierbei ist das Eingreifen des Pyromellithsäurerestes in  $\beta$ -Stellung einigermaßen willkürlich in Analogie mit den Beobachtungen Schroeters beim Tetralin und Phtalsäureanhydrid angenommen. Als Nebenprodukt erhielten wir eine wesentlich schwerer lösliche Substanz, deren Analyse auf beiderseitig kondensiertes Produkt hindeutete, wobei allerdings nach den niedrigen Wasserstoffwerten zu schließen,

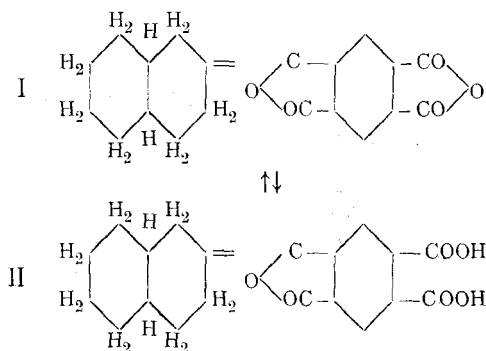
---

<sup>1</sup> Philippi und Seka, M. 43, 621 (1922).

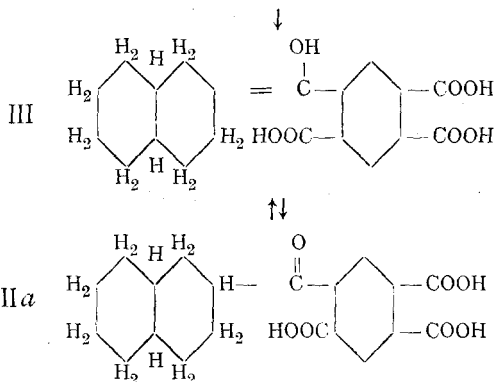
<sup>2</sup> G. Schroeter, B. 54, 2242 (1921).

nicht das Dekalin selbst, sondern ein wesentlich mehr dehydriertes Derivat, das vielleicht aus dem Dekalin entstanden war, in Reaktion getreten war.

Bei der Reaktion zwischen Tetralin und Pyromellithsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid sind — das Eingreifen der Pyromellithsäure in den nicht hydrierten Kern des Tetralins und beiderseitige Reaktion des Pyromellithsäureanhydrids vorausgesetzt —



Lacton der  $\beta$  Dekalyl 5-Benzol 1, 2, 4-Tricarbonsäure

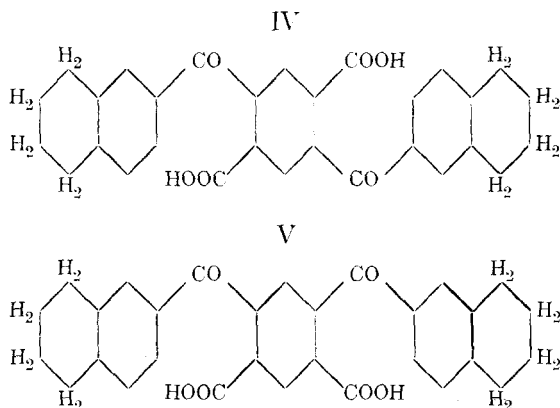


noch immer sechs Isomere möglich. Nach den Arbeiten Schroeters, der nachwies, daß Tetralin mit Phtalsäureanhydrid ausschließlich in  $\beta$ -Stellung des nicht hydrierten Kernes reagiert bleiben von diesen sechs Möglichkeiten nur mehr zwei, und zwar die Ditetroyl-1, 4-benzol-2, 5-dicarbonsäure (IV), sowie die Ditetroyl-1, 5-benzol-2, 4-dicarbonsäure (V) zu erwarten.

Tatsächlich erhielten wir auch in guter Ausbeute ein Reaktionsprodukt, das keine ganz gleichmäßige Löslichkeit aufwies, aus dem wir aber dann in der Hauptmenge eine Substanz von ziemlich scharfem Schmelzpunkt 240 bis 242° isolieren konnten, die, wie Analyse und Carboxylgruppenbestimmung ergab, zweifellos eine der beiden Isomeren darstellte.

Eine Kondensation unter Ringschluß gelang uns aber weder nach dem von Schroeter geübten Verfahren mit anhydridhaltiger Schwefelsäure, noch nach dem Eckert'schen Verfahren,<sup>1</sup> noch auch durch Erhitzen mit Acetylchlorid, wobei bei Temperaturen von 140 bis 160° zwar tiefgreifende Veränderungen, aber kein dem gewünschten analoger Körper resultierte.

Was die direkte Einführung von Substituenten in das Dinaphtanthrazendichinon betrifft, so konnten wir in der vorangehenden Mitteilung (loc. cit.) angeben, daß die Nitrierung oder Bromierung des Dichinons zu Disubstitutionsprodukten einstweilen noch unbekannter Stellung führt, wobei sich die Isolierung reiner Produkte namentlich nach der Bromierung als recht mühevoll und verlustreich erwies.



Wir haben nunmehr auch die Sulfurierung des Dinaphtanthrazendichinons studiert. Sie verläuft erst bei einem großen Überschuß von Schwefelsäureanhydrid und hohen Temperaturen. Auch hier gestaltet sich die Aufarbeitung des Rohproduktes schwierig und verlustreich. Schließlich gelangten wir aber auch hier zu einer Disulfosäure, deren Stellungsbeweis einem späteren Zeitpunkt vorbehalten bleiben muß.

## Versuche.

### Kondensation von Dekalin mit Pyromellithsäureanhydrid.

Ein Vorversuch mit Dekalin und Aluminiumchlorid allein zeigte, daß bei den üblichen Reaktionsbedingungen keine festen Reaktionsprodukte zu gewärtigen sind, wobei allerdings die Möglichkeit einer partiellen Dehydrierung des Dekalins zu flüssigen Reaktionsprodukten von einem dem Dekalin nahe liegenden Siedepunkt offen blieb.

Die Friedl-Craft'sche Reaktion wurde dann in Chargen von je 90 g Dekalin, 3 g Pyromellithsäureanhydrid und 10 g Aluminiumchlorid

<sup>1</sup> Eckert J. f. pr. Chemie, 100, 348 (1921).

unter den üblichen Bedingungen ausgeführt, wobei die Halogenwasserstoffabspaltung bei etwa 80° verläuft. Es konnten etwa 80 g Dekalin unverändert wiedergewonnen werden und es resultierten 3 g eines festen in Alkalien löslichen mit Säuren fällbaren Reaktionsproduktes. Die Löslichkeitsbedingungen des getrockneten Rohproduktes ergaben keine Möglichkeit es aus irgendeinem Lösungsmittel direkt umzukristallisieren. Sowohl durch Extraktion mit Äther als auch mit Xylol, konnte es in einen geringen unlöslichen und einen größeren löslichen Teil getrennt werden.

Der bei der Trennung mit Äther verbleibende unlösliche Rückstand zeigte nach dem Lösen in Alkali und Fällen mit Salzsäure den Schmelzpunkt 286°, der Rückstand der Xylolextraktion den Schmelzpunkt 280°. Die Analysen ergaben für das mit Äther behandelte Produkt I und das mit Xylol erhaltene II:

I. 6·07 mg Substanz: 16·43 CO<sub>2</sub>, 3·05 mg H<sub>2</sub>O.

Gef. C 73·86%, H 5·62%.

II. 6·15 mg Substanz: 16·59 mg CO<sub>2</sub>, 3·09 mg H<sub>2</sub>O.

Gef. C 73·57%, H 5·62%.

Beide Produkte sind also identisch, und zwar sind die gefundenen Werte am besten mit der Formel C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, ber.: C 74·07, H 6·22% in Einklang zu bringen, die einem beiderseitig kondensierten Körper entspricht, wobei aber das Dekalin teilweise dehydriert wurde.

Die Aufarbeitung des in Äther löslichen Produktes ergab folgendes: nach dem Eindunsten des Äthers hinterblieb ein nur teilweise kristallisierter Rückstand, der durch Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure gereinigt wurde. Die Analyse dieser Substanz, die nach dem Trocknen in vacuo bei gewöhnlicher Temperatur den Schmelzpunkt 248° zeigte, ergab das Vorliegen des Lactons der Dekalyl-5-benzol-1, 2, 4-tricarbonsäure (Formel II).

6·16 mg Substanz: 15·16 mg CO<sub>2</sub>, 3·07 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, C 67·40%, H 5·67%; gef.: C 67·14%, H 5·57%.

Bei längerem Trocknen im Vakuum bei 110° stieg der Schmelzpunkt auf unscharf 260° und die Analyse ergab einen Wert, der auf einen um 1 Mol Wasser ärmeren Körper hinwies (Formel I).

6·23 mg Substanz: 16·21 mg CO<sub>2</sub>, 3·01 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, C 70·98%, H 5·30%; gef.: C 70·97%, H 5·40%.

Das aus dem Äther erhaltene Rohprodukt wurde längere Zeit mit viel Wasser gekocht, wobei es teilweise in Lösung ging. Der in Wasser unlösliche Teil zeigte nach einmaligem Umfällen durch Alkali und Säure, nach scharfem Trocknen in vacuo den Schmelzpunkt 261° und erwies sich als identisch mit der oben beschriebenen Substanz.

6·205 mg Substanz: 16·22 mg CO<sub>2</sub>, 2·98 mg H<sub>2</sub>O.

6·39 mg „ 16·52 CO<sub>2</sub>, 3·13 mg H<sub>2</sub>O.

6·155 mg „ 15·96 mg CO<sub>2</sub>, 2·92 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>: C 70·98<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 5·30;

gef.: C 71·31<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 5·37<sup>0</sup>/<sub>10</sub>,

70·62<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, 5·48<sup>0</sup>/<sub>10</sub>,

70·74<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, 5·30<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Die wässrige Lösung wurde eingedampft, umgefällt im Vakuum getrocknet und zeigte den Schmelzpunkt 224°. Die Analyse erweist den Körper als die freie Dekaloyl-5, benzol-1, 2 4-tricarbonsäure,

6·30 mg Substanz: 14·88 mg CO<sub>2</sub>, 3·15 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>: C 64·15<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 5·96<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;

gef.: C 64·41<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 5·59<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Schließlich wurde noch das aus Äther erhaltene Produkt einer Titration mit Natronlauge unterworfen:

0·1058 g Substanz in 10 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH gelöst, verbrauchten beim Zurücktitrieren 1·60 cm<sup>3</sup> n/10 HCl, es entsprechen daher 8·40 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH. Für eine Tricarbonsäure berechnet, ergab sich daraus ein Molekulargewicht von 374·2, während die Formel C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> 374 verlangt.

Versuche, die Ringschluß unter Wasserabspaltung bezweckten, schlugen trotz mannigfacher Variierung der Versuchsbedingungen fehl.

### Kondensation von Tetralin mit Pyromellithsäureanhydrid.

Friedl-Craft'sche Reaktion unter den üblichen Bedingungen. Ausbeute an Rohprodukt nach einmaligem Umfällen mit Soda und Salzsäure 75<sup>0</sup>/<sub>10</sub> der Theorie. Die weitere Reinigung erfolgte durch Lösen in Äther, wobei noch eine geringe Verunreinigung unlöslich blieb. Nach dem Trocknen im Vakuum zeigte die Substanz einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt bei 240 bis 242°. Scheint also nicht aus einem Gemisch der beiden Isomeren Ditetroyl-Benzol-Dicarbonsäuren, sondern der Hauptmenge nach aus einer derselben zu bestehen.

6·12 mg Substanz: 16·81 mg CO<sub>2</sub>, 3·01 mg H<sub>2</sub>O.

6·165 mg „ 16·94 mg CO<sub>2</sub>, 3·16 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>: C 74·66<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 5·43<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;

gef.: C 74·93<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 5·50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>,

74·95<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, 5·73<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

0·0971 g Substanz entsprechen nach dem Lösen in n/10 NaOH und Rücktitration mit n/10 HCl 4·10 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH. Hieraus ergibt sich für eine Dicarbonsäure ein Molekulargewicht von 470, während die Formel C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> n 482 verlangt.

Ringschluß unter Wasserspaltung ließ sich nicht bewerkstelligen.

### Sulfurierung des Dinaphtanthrazendichinons.

Die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid findet lediglich bei höheren Temperaturen statt und erwies es sich als nötig, das Dichinon mit der zehnfachen Menge  $\text{SO}_3$  und der zweieinhalbfachen Menge Schwefelsäure im Einschlußrohr innerhalb sechs Stunden steigend von 100 bis 190° zu erhitzen. Das  $\text{SO}_3$  wurde weggedampft, die Schwefelsäure wurde durch mehrmaliges Anreiben mit Essigsäureanhydrid gewegewaschen. Die Entfernung der letzten Reste Schwefelsäure gestaltete sich schwierig.

Schließlich wurde ein schwach graugrüner Körper erhalten, leicht löslich in Wasser, Alkohol, weniger löslich in Essigsäureanhydrid, unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, blieb er bis 325° völlig unverändert. Kalium, Natrium, Kalziumsalz sind im Wasser sehr leicht löslich, Baryum und Bleisalz geradezu unlöslich. Versuche durch Chlorierung mit Phosphorpentachlorid das Sulfochlorid und daraus das vielleicht schwerlösliche Sulfamid zu gewinnen, scheiterten an der großen Löslichkeit der entstandenen Körper.

Die Analyse wies auf eine Dinaphtanthracendichinondisulfosäure hin.

6·57 mg Substanz: 12·60 mg  $\text{CO}_2$ , 1·34 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 5·70 mg „ 11·02 mg  $\text{CO}_2$ , 1·34 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 7·14 mg „ 4·17  $\text{cm}^3$  n/70 KOH nach Pregl.  
 6·68 mg: 3·90  $\text{cm}^3$  n/70 KOH nach Pregl.

Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_2$ : C 53·01%, H 2·02%, S 12·88%;  
 gef.: C 52·34%, H 2·28%, S 13·38%;  
 C 52·74%, H 2·62%, S 13·39%.

---