

# Über den Verlauf der Friedel-Craftsschen Reaktion beim Anthrachinon-1, 2-dikarbonsäureanhydrid

Von

Guido Machek und Anton Grat

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1928)

A. Fairbourne<sup>1</sup> beschreibt in seiner Arbeit „The ortho-Dimethylanthraquinones and their Derivates“ unter anderem auch die Darstellung des 1,2-Phtaloylanthrachinons aus Anthrachinon-1, 2-dikarbonsäureanhydrid und Benzol unter Vermittlung von Aluminiumchlorid; dabei isoliert er aber die nach der Theorie zu erwartenden Benzoylanthrachinonkarbonsäuren nicht, sondern kondensiert gleich das Rohprodukt; auch gibt er keine Ausbeuten des Endproduktes an, ebenso keinen Schmelzpunkt, da sich der Körper schon zuvor zersetzte.

Das lineare Dinaphtanthracendichinon (lineares Diphtaloylbenzol) wurde zu wiederholten Malen von Philippi und Seka<sup>2</sup> bearbeitet. Die Genannten untersuchten unter anderem auch die Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Anthrachinon-2, 3-dikarbonsäureanhydrid, erhielten aber keine Benzoylanthrachinonkarbonsäure. Erst der Umweg über das Anthracendikarbonsäureanhydrid, Kuppelung mit Benzol nach Friedel-Crafts und Chromsäureoxydation lieferte unter gewaltigen Verlusten die gewünschte Benzoylanthrachinonkarbonsäure, aber nur in unreinem Zustande. Der Ersatz der Friedel-Craftsschen Reaktion durch die Grignardsche ergab jedoch keine Benzoylanthrachinonkarbonsäuren, sondern Körper vom Phtalidtypus.

Mit Hinblick auf diese Unstimmigkeiten zwischen den Angaben von Fairbourne einerseits und Philippi und Seka andererseits, entschlossen wir uns, die Friedel-Craftssche Reaktion beim Anthrachinon-1, 2-dikarbonsäureanhydrid zu studieren. Da Fairbourne die beiden isomeren Benzoylanthrachinonkarbonsäuren nicht beachtete, trachteten wir, zwecks besseren Einblickes in den Reaktionsverlauf diese Säuren zu isolieren und zu bestätigen. Ein genauer Einblick erschien uns nötig, da Fairbourne kein reines Endprodukt erhielt, vor allem keinen Schmelzpunkt angeben konnte, während Scholl und Neumann<sup>3</sup> angulares Phtaloylanthrachinon

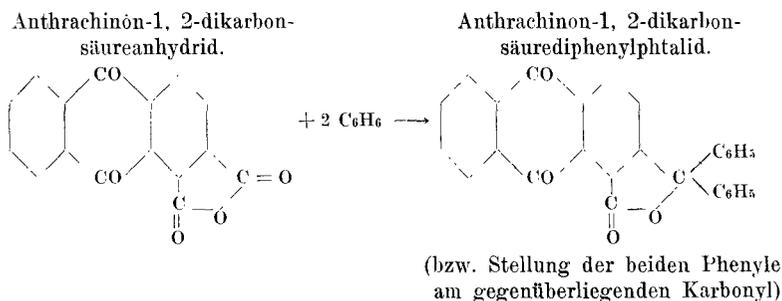
<sup>1</sup> A. Fairbourne: Soc. 119, 1530 (1921).

<sup>2</sup> E. Philippi und R. Seka: Monatsh. f. Ch., 43, 621 (1922).

<sup>3</sup> Scholl und Neumann: Ber. 55, 120 (1922).

rein darstellen konnten, wenn auch auf anderem Wege und dieses durch den Schmelzpunkt ( $325^{\circ}$ ) zu charakterisieren vermochten.

Die Darstellung des Anthrachinon-1,2-dikarbonsäureanhydrids gelang klaglos, dessen Aufbau zum angularen Phtaloylanthrachinon aber, es mag gleich hier gesagt sein, gelang auch uns nicht. An Stelle dessen aber fanden wir den gesuchten Einblick in den Verlauf dieser Friedel-Craftsschen Reaktion. Bei gemäßigter Arbeitsweise unter üblichen Vorsichtsmaßregeln trat die erwartete Reaktion überhaupt nicht ein, sondern es wurde jedesmal Anthrachinon-1,2-dikarbonsäure rückerhalten, was sowohl durch Schmelzpunkt, Analyse, als auch Titration des gereinigten Reaktionsproduktes erhärtet wurde. Selbst bei Erhöhung der Reaktionsdauer auf  $2\frac{1}{2}$  Stunden und mehr wurde dasselbe negative Ergebnis erzielt. Erst bei Forcierung der Reaktionsbedingungen, wie Anwendung größerer Mengen Aluminiumchlorids und starkes Erhitzen bei 100molarem Benzolüberschuß konnte ein Reaktionsverlauf erreicht werden. Das aus Eisessig umkristallisierte Reaktionsprodukt schmilzt unscharf bei  $180-182^{\circ}$ ; das Umkristallisieren selbst erfordert leider große Verluste. Die Analyse dieses Produktes, deren Daten im experimentellen Teil verzeichnet sind, zeitigte Werte, welche vermuten lassen, daß die Reaktion nicht, wie angenommen, zu den beiden isomeren Benzoylanthrachinonkarbonsäuren führt, sondern zu einem Lakton folgender Struktur:



Vergleicht man dessen Schmelzpunkt ( $180-182^{\circ}$ ) mit dem von Philippi und Mitarbeitern erhaltenen Schmelzpunkt des Anthrachinon-2,3-dikarbonsäurediphenylphtalids ( $200^{\circ}$ ), so ist die Analogie auffällig, um so mehr, als ja der Schmelzpunkt des linearen Diphtaloylbenzols ( $408-409^{\circ}$ ) ebenfalls bedeutend höher liegt, als der des angularen (Scholl,  $325^{\circ}$ ).

Versuche, die Bildung derartiger Körper vom Phtalidtypus durch Anwendung von nur ganz geringen Benzolmengen, wobei Kohlenstofftetrachlorid als Verdünnungsmittel diente, hintanzuhalten, hatten keinen Erfolg, da unter diesen Versuchsbedingungen keine Reaktion stattfand.

Schließlich wurden noch Versuche angestellt, die dem Laktone zugehörige Oxysäure zu isolieren und durch Analyse zu bestätigen; ihre Elementaranalyse (siehe Versuche) ergab leider keine ganz korrekten Werte, was auf die großen Schwierigkeiten der Trennung der Oxysäure von den geringen Mengen mitgehender Anthrachinon-1,2-dikarbonsäure zurückzuführen ist; auch die Herstellung des Silbersalzes dieses Produktes, dessen Analyse stets zu hohe Werte an Silber ergab, bestätigte die Verunreinigung des Produktes durch geringe Mengen der Anthrachinondikarbonsäure.

Auf Grund vorliegender Versuche erscheint uns die Annahme Fairbournes, daß das Anthrachinon-1,2-dikarbonsäureanhydrid für den Aufbau zum angularen Diphtaloylbenzol geeignet sei, nicht zu Recht zu bestehen. Die Friedel-Craftsche Reaktion führt vielmehr auch hier zu Körpern vom Phtalidtypus als Hauptprodukt, wie es Philippi und Seka bei der Grignardschen Reaktion am Anthrachinon-2,3-dikarbonsäureanhydrid beobachteten.

### Versuche.

#### I. Anthrachinon-1, 2-dikarbonsäurediphenylphtalid.

2 g Anthrachinon-1,2-dikarbonsäureanhydrid wurden mit 60 g Benzol (100 Mol) und 6 g Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht; die Reaktionsdauer betrug zwei Stunden bei starkem Sieden des Benzols; nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis und verdünnter Salzsäure, sowie darauffolgender Wasserdampfdestillation wurden 3·3 g an Rohausbeute erhalten. Aus Eisessig wurde eine schwarze, körnige Substanz vom Schmelzpunkt 180—182° gewonnen.

Ihre Analyse ergab:

4·14 mg: 12·37 mg CO<sub>2</sub>, 1·79 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>: C = 80·77%, H = 3·85%.

Gef.: C = 81·49%, H = 4·83%.

Der höhere Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ist wohl auf entstandene Biphenyle zurückzuführen, welche sich vom Phtalid äußerst schwer trennen lassen und beim Umkristallisieren aus Eisessig mitgehen.

#### II. Oxysäure, obigem Laktone entsprechend.

Es wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen wie bei I. dieselben Mengen zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsrückstand wurde nach dem Abdestillieren des Benzols mit kalter, verdünnter Sodalösung digeriert und daraus nach Filtration die Oxysäure durch konzentrierte Salzsäure als braunes, körniges

Pulver gefällt; nach zweimaliger Wiederholung der Fällung wurde abgesaugt, gut gewaschen und im Vakuum (11 *mm*) bei 90° getrocknet; unscharfer Schmelzpunkt bei 143—146°.

Die Analyse ergab:

5 968 *mg*: 16·773 *mg* CO<sub>2</sub>, 2·175 *mg* H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>: C = 77·42%, H = 4·14%.

Gef.: C = 76·65%, H = 4·08%.

Wie bereits eingangs erwähnt, müssen die zu niedrigen Werte dem Gehalt an Dikarbonsäure zugeschrieben werden.

---