

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Studie in der Reihe der Vucinsynthese

Kalpasanowa, Donka

1927

Theoretischer Teil II

[urn:nbn:at:at-ubi:2-2853](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:at:at-ubi:2-2853)

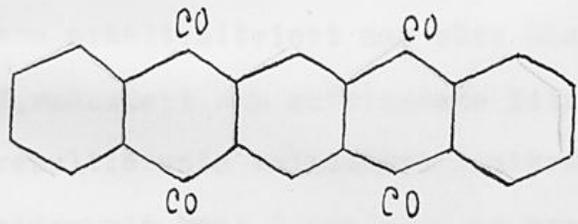
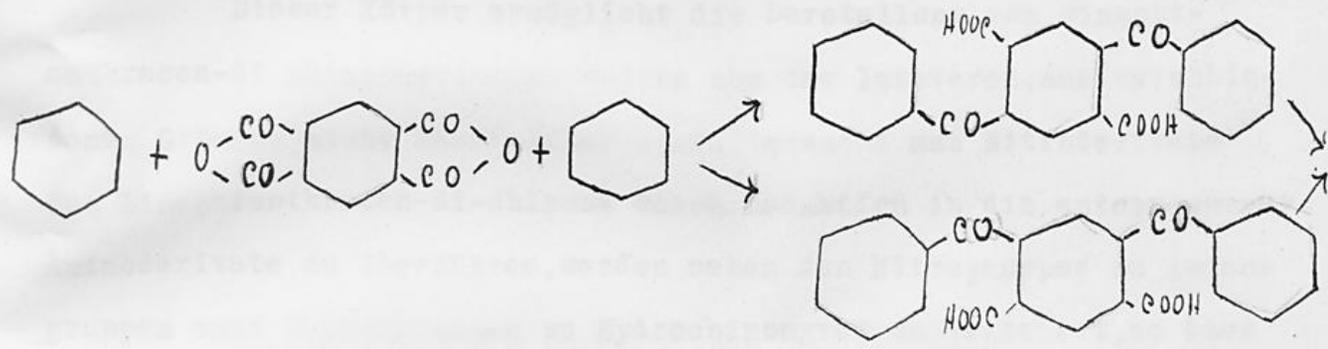
Dinaphtanthracen-di-chinon

mit besonderer Berücksichtigung des Auftretens der

2-Benzoylanthrachinoncarbonsäure-3

nach der Philippi'schen Synthese

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Pyromellithsäure Anhydrid und überschüssiges Benzol entstehen zwei isomere Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren, die aber bei der durch konz. Schwefelsäure bedingten Ringschliessung dem gleichen Körper, nämlich das Dinaphtanthracen-di-chinon geben, welches, wie auch die Zwischenprodukte zum erstenmale von Philippi dargestellt, untersucht und beschrieben wurde.¹⁾



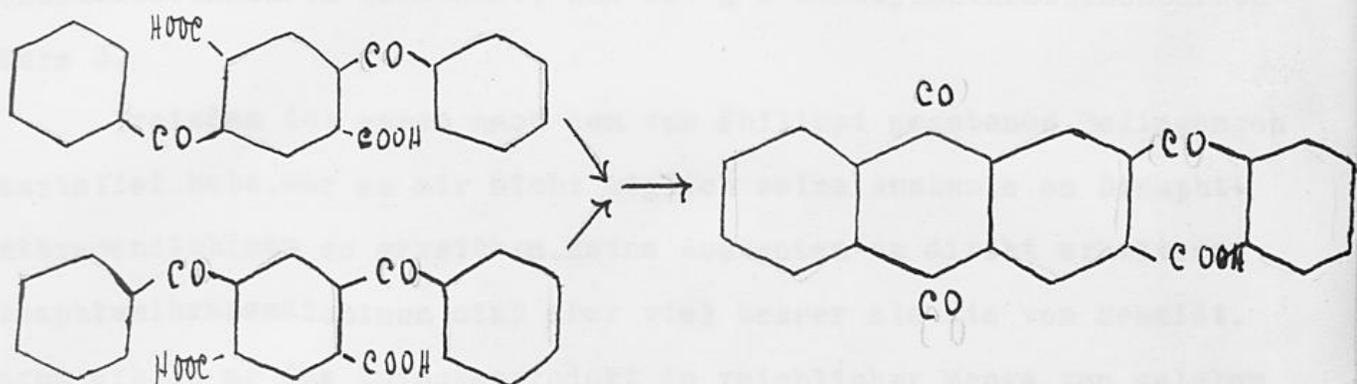
Dinaphtanthracen-di-chinon

Später haben Seka und Schmidt dieselbe Synthese durchgeführt (Dissertation Wien 1926) und ihre letzte Phase, die Kondensation bzw. der Ringschluss der Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren zu Dinaphtanthracen-di-chinon einer genauen Durcharbeitung unterzogen, um die Ursachen der unbefriedigenden Ausbeuten an Dinaphtanthracen-di-chinon zu erklären. Dabei ist es ihnen gelungen zu zeigen, dass bei den angewandten Bedingungen der doppelte Ringschluss nicht vollständig verläuft, dass vielmehr ein nicht unbeträchtlicher Teil von den Säuren nur halb kondensiert, das Zwischen-

1) Monatshefte für Chemie 32, S 631



produkt 2 Benzoylanthrachinoncarbonsäure 3¹⁾ gibt, welche von dem Dinaphtanthracen-di-chinon sich wegen der Löslichkeit des Natriumsalzes trennen lässt und mit verdünnter Salzsäure aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzt und isoliert werden kann.



2 Benzoylanthrachinoncarbonsäure 3

Dieser Körper ermöglicht die Darstellung von Dinaphtanthracen-di chinonderivaten, welche aus dem letzteren, aus verschiedenen Gründen, nicht darstellbar sind. Versucht man Nitroderivate des Dinaphtanthracen-di-chinons durch Reduktion in die entsprechende Aminoderivate zu überführen, werden neben den Nitrogruppen zu Aminogruppen auch Chinongruppen zu Hydrochinongruppen reduziert, so dass man bei der Reduktion ein Gemisch von verschiedenen weit reduzierten Körpern erhält. Nitriert man aber die Benzoylanthrachinoncarbonsäure 3, reduziert das entstandene Nitroprodukt zu Aminokörper, so gibt das resultierende Aminobenzoylanthrachinoncarbonsäure -3 bei der Kondensation mit konz. Schwefelsäure, wenn auch mit schlechter Ausbeute, ein Aminodinaphtanthracen-di -chinon

Dieses Zwischenprodukt erscheint uns auch von grosser theoretischer Bedeutung. Durch Spaltung seiner Derivate zu einfacheren, in ihrer Konstitution leicht erfassbaren Körpern, könnten wir vielleicht einen Einblick von den Konstitutionsverhältnissen im Gebiete des Dinaphtanthracen-di chinons bekommen.

Für meine Arbeit habe ich aus ²⁾ 70 g Pyromellithsäure, 47 g Pyromellithsäureanhydrid dargestellt (ca 78% der Theorie). 40 g davon

1) Schon von Philippi beschrieben M. 34.705 (1913)

2) Die Pyromellithsäure haben wir gemeinsam mit Petkoff dargestellt durch Oxydation von 1,3 Dimethyl-4. Äthyl 6, Acethylbenzol mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Petkoff wird darüber berichten

habe ich zu Dibenzoylbenzoldicarbonsäure verarbeitet. Die erhaltenen 38.2 g (ca 50% d.Th.) gaben mir bei der Kondensation mit konz. Schwefelsäure 11.73 g trockenes, aus Nitrobenzol umkristallisiertes Dinaphtanthracen-di-chinon (ca 36% der Theorie auf die Dibenzoylbenzoldicarbonsäure berechnet) und 9.7 g 2 Benzoylanthrachinoncarbonsäure 3.

Trotzdem ich genau nach den von Philippi gegebenen Bedingungen gearbeitet habe, war es mir nicht möglich seine Ausbeute an Dinaphtanthracendichinon zu erreichen. Meine Ausbeuten an direkt erhaltenem Dinaphtanthracendichinon sind aber viel besser als die von Schmidt. Darum erhält er das Zwischenprodukt in reichlicher Menge, von welchem er einen Teil einer neuerlichen Kondensation mit konz. H_2SO_4 unterwirft und so die Ausbeute an Dinaphtanthracendichinon verbessert.