

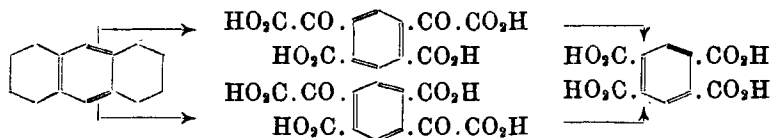
126. Julius v. Braun und Georg Lemke: Darstellung der Pyromellitsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. März 1924.)

Das Tetralin läßt sich, wie kürzlich¹⁾ von uns gezeigt wurde, mit Kaliumpermanganat außerordentlich gut zur Phthalonsäure abbauen, die hinterher mit Permanganat in saurer Lösung quantitativ zu Phthal-säure oxydiert werden kann; und ähnlich dem Tetralin verhält sich die lange Reihe der substituierten Tetraline. Es war vor auszusehen, daß ein aromatischer Kern mit zwei cyclisch angeschlossenen Tetramethylen-Ketten einen analogen glatten Abbau der Seitenringe zulassen würde, und wir haben, um die Verhältnisse zu prüfen, von den zwei in Betracht kommenden Verbindungen: dem Oktahydro-phenanthren und dem Oktahydro-anthracen, die beide heute nach dem schönen Verfahren von G. Schroeter²⁾ aus Tetralin mit Aluminiumchlorid leicht erhalten werden können, die letztere für unsere Versuche ausgewählt; denn das Gelingen des Abbaues mußte die für vielerlei Zwecke wichtige Pyromellitsäure, die heute noch immer trotz der in letzter Zeit durchgeführten Synthesen von Philippi³⁾, ferner von H. de Diesbach, V. Schmidt und E. Decker⁴⁾ recht schwer zugänglich ist, zu einem sehr leicht zugänglichen Stoff machen.

Unsere Erwartung ging ganz in Erfüllung. Wenn man Oktahydro-anthracen (1 Mol.), das uns in größerer Menge vom Rodlebener Tetralinwerk in liebenswürdiger Weise überlassen wurde, in der 30—50-fachen Menge Wasser suspendiert, einige Tropfen Sodalösung zufügt und dann auf dem Wasserbade unter gutem Turbinieren in kleinen Portionen nach Maßgabe des Verbrauchs fein gepulvertes Kaliumpermanganat, dessen Menge 20 Atomen Sauerstoff entspricht, zusetzt, nach beendeter Oxydation vom Braunstein filtriert, mit der berechneten Menge Schwefelsäure ansäuert, eindampft und mit Äther auszieht, so nimmt der Äther ein allmählich erstarrendes Öl auf, das sich leicht in Wasser löst, unscharf schmilzt, sehr annähernd die Zusammensetzung $C_{12}H_6O_{10}$ besitzt und zweifellos ein Gemisch der zwei zu erwartenden Diphthalonsäuren darstellt.



Ihre Trennung war uns im Gegensatz z. B. zu der recht glatt verlaufenden Trennung der Nitro-phthalonsäuren aus α -Nitro-tetralin (l. c.) trotz zahlreicher mühsamer Versuche nicht möglich. Mit Phenyl-hydrazin in schwach saurer wäßriger Lösung erhält man beim Erwärmen einen gelben, unscharf um 240° schmelzenden Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{24}H_{14}O_6N_4$, der offenbar auch aus einem Gemisch von zwei Isomeren besteht.

Wenn man nun das Gemenge der zwei Diphthalonsäuren in schwefelsaurer Lösung mit $KMnO_4$ oxydiert, oder einfacher, wenn man, nachdem

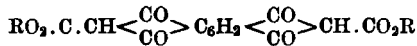
¹⁾ B. 56, 2332 [1923]. D. R. P. angemeldet (J. D. Riedel, A.-G.).

²⁾ Ch. Z. 1920, 758, 885; D. R. P. 333158.

³⁾ A. 428, 300 [1922]. ⁴⁾ Helv. 6, 548 [1923].

die erste Oxydation beendet und der Braunstein abfiltriert ist, ein wenig mehr als die berechnete Menge Schwefelsäure und die 2 At. Sauerstoff entsprechende Menge KMnO_4 ⁵⁾ zusetzt, so findet in der Wärme die übliche fast momentane Entfärbung statt. Man dampft die ganz schwach saure Flüssigkeit zur Trockne und kann aus dem Rückstand die aus beiden Phthalsäuren gleichmäßig gebildete, in Wasser sehr leicht lösliche Pyromellitsäure auf zwei Wegen herausholen. Entweder man übergießt mit Alkohol, leitet in der Wärme Chlorwasserstoff ein und gießt in Wasser; dabei scheidet sich der Tetraäthylester der Pyromellitsäure als ein sehr bald erstarrendes Öl ab, das sich nach dem Absaugen in der Regel analysenrein erweist (Schmp. 54°) und beim Verseifen mit Salzsäure die reine Tetracarbonsäure ergibt. Oder auch (noch einfacher) man zieht den Eindampfrückstand im »Soxhlet« mit Aceton erschöpfend aus. Nach dem Abdestillieren des Acetons hinterbleibt in nahezu theoretischer Ausbeute (z. B. 41 g Säure aus 30 g Oktahydro-anthracen) die Pyromellitsäure, die bereits fast rein ist und durch einmaliges Umlösen aus wenig heißem Wasser vollends gereinigt werden kann (Schmp. 265°).

Die Gewinnung auch größerer Mengen Pyromellitsäure läßt sich nach diesem Verfahren mühelos durchführen, und so manche Umsetzungen, die bisher mit Hilfe der Verbindung ihrer Schwerzugänglichkeit wegen nicht gut haben durchgeführt werden können, werden nunmehr mit mehr Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden können. Zu solchen aus Materialmangel nicht vollständig durchgeführten Untersuchungen gehört z. B. die von Ephraim⁶⁾ studierte Einwirkung von Na-Äthylat resp. Natrium und Essigester auf den Äthylester der Pyromellitsäure. Ephraim fand, daß der dem Diketohydrinden-carbonsäureester-Ringschluß analoge doppelseitige Ringschluß glatt verläuft, daß aber das Kondensationsprodukt



bei der Verseifung merkwürdige Schwierigkeiten bietet. Wir haben gleich Ephraim den tricyclischen Di-ester glatt fassen können, konnten aber, auch als wir die Versuchsbedingungen weitgehend variierten, niemals das tricyclische Tetraketone fassen. Es ist überraschenderweise derart veränderlich, daß es offenbar schon im Augenblick seiner Bildung Selbstkondensationsvorgänge erfährt, die die Bildung hochmolekularer, unschmelzbarer, tiefschwarzer Produkte zur Folge haben. Wir führen diese Beobachtung hier an, weil sie erwarten läßt, daß vielleicht auch andere bei der Pyromellitsäure vorauszuhende Umwandlungen und Synthesen durchaus nicht ganz im Geleise der Phthalsäure verlaufen, sondern eigene Wege einschlagen werden.

⁵⁾ nicht ganz der 17. Teil der ersten Menge.

⁶⁾ B. 34, 2779 [1901].