

Sekundäre aliphatische Hydroperoxyde: Die Hydroperoxyde wurden in 5–10-proz. Lösung in Eisessig bei 60–100° in Anwesenheit von Perchlorsäure (Konzentration im Reaktionsmedium 0.01–0.05 *n*) 10–20 Std. lang gehalten. Die zersetzten Peroxyd-lösungen wurden mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wurde mit Natriumcarbonatlösung entsäuert und dann destilliert. Die „Ketonfraktion“ wurde aufgefangen und analysiert; sie enthielt zu etwa gleichen Teilen Keton und Ester, die Ketone wurden jeweils durch Derivate identifiziert. Das Ergebnis zeigt Tafel 5 auf Seite 2327.

In einigen Fällen wurde, um die hohen Destillationsverluste zu vermeiden, die Ketonausbeute durch Fällung und Auswaage des Dinitrophenylhydrazons bestimmt. Dazu wurde die zersetzte Peroxyd/Eisessig-Lösung mit Dinitrophenylhydrazin/Methanol/Perchlorsäure-Lösung umgesetzt. Das Derivat fiel nach wenigen Minuten aus. Es konnte nach Umkristallisieren auch zur Identifizierung des Ketons verwendet werden.

330. Walter Ried und Heinz Bodem¹⁾: Über aromatische und heterocyclische *o*-Dialdehyde, III. Mittel.²⁾: Versuche zur Synthese des Benzol-tetraaldehyds-(1.2.4.5)

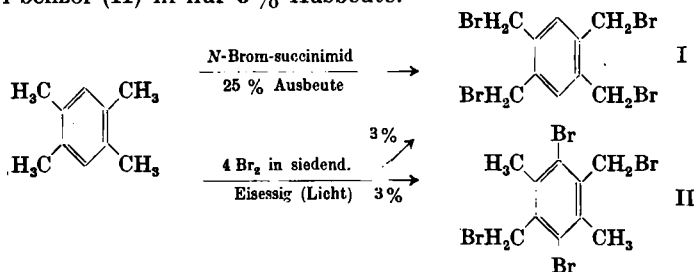
[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. Juni 1956)

Die Bromierung von Durol wird unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Nach der Methode von Wohl-Ziegler wird es mit *N*-Brom-succinimid zu 1.2.4.5-Tetrakis-brommethyl-benzol umgesetzt, das zum 1.2.4.5-Tetrakis-hydroxymethyl-benzol verseift und dessen Bis-selenigsäureester in der Hitze zu geringen Mengen Benzol-tetraaldehyd-(1.2.4.5) zersetzt wird.

A. Bromierung von Durol

Bei der Bromierung von Durol nach Wohl-Ziegler³⁾ mit *N*-Brom-succinimid und Benzoylperoxyd als Katalysator – einer Methode, die sich zur Seitenkettenhalogenierung aromatischer Kohlenwasserstoffe als sehr fruchtbar erwiesen hat – erhielten wir 1.2.4.5-Tetrakis-brommethyl-benzol (I) in 25 % Ausbeute. Dieselbe Substanz entstand bei der direkten Bromierung von Durol in siedendem Eisessig neben 1.4-Dibrom-2.5-bis-brommethyl-3.6-dimethyl-benzol (II) in nur 3 % Ausbeute.

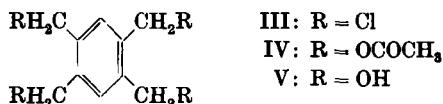


¹⁾ Heinz Bodem, Teil der Diplomarbeit, Frankfurt a. M. 1954.

²⁾ II. Mittel.: W. Ried u. H. Bender, Chem. Ber. 89, 1574 [1956].

³⁾ C. Djerassi, Chem. Reviews 48, 271 [1948].

Zum Beweis der Konstitution I setzten wir das von M. Kulka⁴⁾ und P. Ruggli und G. Geiger⁵⁾ beschriebene 1.2.4.5-Tetrakis-chlormethyl-benzol (III) mit Natriumacetat zum 1.2.4.5-Tetrakis-acetoxymethyl-benzol (IV) um, verseiften dieses zum 1.2.4.5-Tetrakis-hydroxymethyl-benzol (V) und gewannen hieraus mit Bromwasserstoffsäure oder Phosphortribromid das 1.2.4.5-Tetrakis-brommethyl-benzol (I).



Außerdem stellten wir V und sein Acetat IV aus dem von uns durch Bromierung von Durol gewonnenen Produkt her.

Die Konstitution des 1.4-Dibrom-2.5-bis-brommethyl-3.6-dimethyl-benzols (II), der zweiten bei der Bromierung von Durol in siedendem Eisessig gewonnenen Substanz, ergibt sich einmal daraus, daß nur 2 Bromatome mit Natriumacetat reagieren, also in der Seitenkette sitzen, zum anderen aus Beobachtungen A. v. Korczynskis⁶⁾, der feststellte, daß die normale Bromierung des Durols damit beginnt, daß 2 Bromatome in die Seitenketten treten, und zwar an die *p*-Methylgruppen, wie J. v. Braun und J. Nelles⁷⁾ später feststellten. In unserem Falle tritt nun das 3. und 4. Bromatom an die noch freien Stellen im Kern.

Die weitere Bromierung von I mit 4 Moll. Bromsuccinimid verläuft nicht übersichtlich. Wir hatten sie in der Hoffnung durchgeführt, das 1.2.4.5-Tetrakis-dibrommethyl-benzol zu erhalten, aus dem der gesuchte Aldehyd dann gemäß der von uns zur Synthese des Naphthalin-dialdehyds-(2.3)⁸⁾ herangezogenen Methode zweifellos leicht zugänglich gewesen wäre. Wir erhielten Isomerengemische mit weit auseinandergezogenem Schmelzpunkt und aus der Mutterlauge ein Heptabromdurol, das nicht weiter untersucht wurde.

B. Benzol-tetraaldehyd-(1.2.4.5)

Den Bis-selenigsäureester des oben beschriebenen 1.2.4.5-Tetrakis-hydroxymethyl-benzols (V) zersetzen wir in der Hitze zu Benzol-tetraaldehyd-(1.2.4.5), der in nur geringer Ausbeute und nicht analysenrein erhalten wurde. Wir führten ihn aus diesem Grunde mit Acetanhydrid in sein Oktaacetat über, das mit einer Probe derselben Verbindung, die nach einer uns von F. Weygand⁹⁾ mitgeteilten Vorschrift auf anderem Wege gewonnen wurde, identisch war.

Beschreibung der Versuche*)

1.2.4.5-Tetrakis-brommethyl-benzol (I): Zu 2.8 g in 50 ccm Tetrachlorkohlentstoff gelöstem Durol gibt man 14.4 g *N*-Brom-succinimid und 1 g Benzoylperoxyd. Nach einigen Minuten rückfließenden Kochens tritt unter lebhaftem Aufschäumen die

⁴⁾ Canad. J. Res., Sect. B 23, 106 [1945]. ⁵⁾ Helv. chim. Acta 30, 2035 [1947].

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 868 [1902]. ⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1094 [1934].

⁸⁾ W. Ried u. H. Bodem, Chem. Ber. 89, 708 [1956].

⁹⁾ Diplomarbeit K. Kinkel, Heidelberg 1953, unveröffentlicht. Privatmitteilung F. Weygand, für die wir an dieser Stelle bestens danken.

*) Schmelzpunkte unkorrigiert.

Reaktion ein. Erst nachdem sich die Mischung etwas beruhigt hat, erwärmt man weiter, bis sich das Succinimid in Brocken zusammenballt und sich auf der Lösung und an der Glaswand abzusetzen beginnt. Es wird heiß filtriert, mit heißem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und das Filtrat auf etwa 25–30 ccm eingengt. Im Eisschrank scheidet sich I in schönen Kristallen aus, die, aus Chloroform umkristallisiert, bei 160° schmelzen; Ausb. 2.4 g.

$C_{10}H_{10}Br_4$ (449.8) Ber. C 26.70 H 2.24 Gef. C 26.42 H 2.26

Bromierung von Durol in siedendem Eisessig: 25 g Durol werden mit 40 ccm Brom bei Bestrahlung mit einer 200-Watt-Lampe 2 Tage in Eisessig rückfließend gekocht. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle ab, die abfiltriert und aus Chloroform umkristallisiert werden. Hierbei kristallisiert zunächst das 1.4-Dibrom-2.5-bis-brommethyl-3.6-dimethyl-benzol (II) in weißen Nadelchen vom Schmp. 229° aus, während aus der Chloroform-Mutterlauge etwa 2 g 1.2.4.5-Tetrakis-brommethyl-benzol (I) in regelmäßigen Würfelchen vom Schmp. 160° gewonnen werden können.

II ist schwer löslich in Alkohol, Aceton und Petroläther und läßt sich aus Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Ligroin umkristallisieren. Aus letzterem wird es in schönen glänzenden harten Nadeln erhalten. Ausb. 2 g.

$C_{10}H_{10}Br_4$ (449.8) Ber. C 26.70 H 2.24 Gef. C 26.90 H 2.25

Bei 3stdg. Kochen von II mit 4 Moll. kristallwasserfreiem Natriumacetat in Alkohol erhält man 1.4-Dibrom-2.5-bis-acetoxymethyl-3.6-dimethyl-benzol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 178°.

$C_{14}H_{16}O_4Br_2$ (408.2) Ber. C 41.20 H 3.95 Gef. C 41.54 H 3.90

Die Verseifung dieses Diacetates mit 4 Moll. alkoholischer Natronlauge führt zu 1.4-Dibrom-2.5-bis-hydroxymethyl-3.6-dimethyl-benzol, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 219° schmilzt.

$C_{10}H_{12}O_2Br_2$ (324.0) Ber. C 37.06 H 3.73 Gef. C 36.88 H 3.92

Heptabromdurol: 1.4 g I werden mit 2.2 g *N*-Brom-succinimid und 0.2 g Benzoylperoxyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff bis zur vollständigen Bromierung gekocht. Nach dem Abfiltrieren vom Succinimid läßt man die Flüssigkeit abkühlen. Das hierbei anfallende Kristallgemisch schmilzt über ein Intervall von 100° und läßt sich nicht reinigen. Durch Einengen der Mutterlauge auf wenige ccm dagegen gewinnt man kleine Würfelchen, die, aus Chloroform umkristallisiert, bei 196–197° schmelzen und deren Analyse auf ein Heptabromdurol schließen läßt.

$C_{10}H_7Br_7$ (686.6) Ber. C 17.49 H 1.03 Gef. C 17.65 H 1.02

1.2.4.5-Tetrakis-chlormethyl-benzol (III): Bei der Darstellung nach Kulka⁴⁾ ist es nicht notwendig, die Reaktionsmischung zu destillieren; das Tetrachlordurol scheidet sich schon beim Stehenlassen über Nacht in schimmernden Blättchen ab.

1.2.4.5-Tetrakis-acetoxymethyl-benzol (IV): 5 g III oder 9 g I und 7 g wasserfreies Natriumacetat werden in Eisessig gekocht. Nach einiger Zeit färbt sich die Lösung gelb, und Natriumchlorid fällt aus. Man kocht noch etwa 1/2–1 Stde. weiter, gießt in Eiswasser und filtriert das hierbei ausfallende Tetraacetat ab. Rohausbeute 5.6 g (84% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man feine weiße Nadeln vom Schmp. 97°.

$C_{18}H_{22}O_8$ (366.4) Ber. C 59.01 H 6.05 Gef. C 59.05 H 6.20

1.2.4.5-Tetrakis-hydroxymethyl-benzol (V): 5.5 g IV – es kann das Rohprodukt verwendet werden – werden in der eben notwendigen Menge Alkohol heiß gelöst und langsam mit einer alkohol. Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd versetzt. Die sich dunkelfärbende Lösung wird 9 Stdn. rückfließend gekocht. Im Eisschrank scheidet sich V in Nadeln ab, die aus verd. Alkohol umkristallisiert werden; Schmp. 193°. Die Verbindung löst sich merklich in Wasser, gut in Äther, weniger gut in Aceton und nicht in Benzol und Petroläther. Ausb. 86% d. Theorie.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.86 H 7.20

Kleine Proben von V, die nur von 1.2.4.5-Tetrakis-chlormethyl-benzol ausgehend gewonnen wurden, führten wir in I über, das wir mit der bei der Bromierung von Durol mit *N*-Brom-succinimid erhaltenen Substanz verglichen; V wird hier einmal mit über-

schüss. Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr erhitzt und das entstandene Tetrakisbrommethylbenzol aus Chloroform umkristallisiert, oder in gekühltes Phosphortribromid eingetragen, die lebhaftere Reaktion abgewartet, noch etwas auf dem Wasserbad erwärmt. In Eiswasser wird das überschüssige Phosphortribromid zersetzt, das ausfallende Tetrakisbrommethylbenzol abfiltriert, getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert. In beiden Fällen erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 160°, die identisch sind mit denen, die bei der Bromierung des Durols mit *N*-Bromsuccinimid erhalten werden.

Benzol-tetraaldehyd-(1.2.4.5): 3 g V, man verwendet das Rohprodukt, das ungefähr bei 183° schmilzt, und 3.4 g sublimiertes Selendioxyd werden gut getrocknet, fein pulverisiert, innig vermischt und im Ölbad unter Durchleiten von Stickstoff durch Erhitzen auf 185° gerade zum Schmelzen gebracht. Auf dieser Temperatur hält man, bis kein Wasser mehr entweicht. Dann erst wird die Temperatur langsam gesteigert. Bei etwa 189° tritt eine leichte momentane Zersetzung ein, wobei sich etwas rotes Selen an den in den Kolben führenden Glasröhren absetzt. Nach einer Weile sublimieren kleine gelbe Blättchen. Der Kolben wird nun aus dem Bad genommen, der schlackenartige Inhalt fein pulverisiert und in ein Glasrohr übergeführt, von dem ein Ende mit einer Kapillare, durch die Stickstoff in das Rohr eintreten kann, versehen, das andere Ende mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden ist. Unter Durchströmen eines trockenen, sauerstofffreien Stickstoffstromes wird die Substanz bei etwa 40–50 Torr in einem elektrischen Ofen auf etwa 140–160° erhitzt. Es sublimieren weiße, dicke Nadelchen, die sich unter Lichteinwirkung gelb färben. Aus diesem Grunde wird der aus dem Ofen herausragende Teil des Rohres mit einem schwarzen Karton umgeben. Nach 5–6 Stdn. hat sich etwa 1 g des rohen Aldehyds angesammelt. Er wird mehrmals aus Petroläther umkristallisiert und schmilzt schließlich bei 167–175°. Die Reinigung ist sehr verlustreich; wegen der offenbaren Zersetzlichkeit des Aldehyds konnte kein analysenreines Produkt erhalten werden.

Benzol-tetraaldehyd-(1.2.4.5)-oktaacetat: 100 mg Benzol-tetraaldehyd-(1.2.4.5) werden bei 0° in 1 ccm Acetanhydrid gelöst und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung färbt sich rot. Sie wird über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und dann in Eiswasser gegossen. Es fällt ein gut filtrierbarer, kristalliner Niederschlag des Oktaacetates, der aus Eisessig umkristallisiert wird. Schmp. 226–229°. Die Verbindung ist identisch mit dem nach F. Weygand⁹⁾ auf anderem Wege gewonnenen Produkt (Mischprobe).
