

Karl Dimroth, Karl Vogel¹⁾ und Werner Krafft²⁾

Arylierte Benzoesäuren aus Pyryliumsalzen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 29. Dezember 1967)

Die Synthese arylierter aromatischer Nitroverbindungen aus Pyryliumsalzen und Nitromethan wird auf Aryl-carboxy-pyryliumsalze übertragen, die zu diesem Zwecke synthetisiert werden. Es entstehen arylierte Nitrobenzoesäuren, die auch durch Oxydation von [4-Methoxyphenyl]-aryl-nitrobenzolen erhalten werden. Die Konstitution der von *Vorländer* aus 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol erhaltenen Diphenyl-nitrobenzoesäuren und Phenyl-nitrobenzoldicarbonsäuren wird durch die neuen Synthesen richtiggestellt. Durch Decarboxylieren erhält man Phenyl- bzw. Diphenyl-nitrobenzole in großer Reinheit. Die Synthesen eignen sich für die Darstellung isotop markierter Benzol-Derivate.

2.4.6-Trisubstituierte oder höher substituierte Pyryliumsalze haben sich als Ausgangsverbindungen zur Synthese vieler, sonst nicht zugänglicher aromatischer Verbindungen bewährt³⁾. Da es sowohl durch das meist über die Nitromethan-Kondensation eingeführte, die NO₂-Gruppe tragende Kohlenstoffatom C-1, als auch durch die Synthese der Pyryliumsalze in wohldefinierten Schritten möglich ist, jedes einzelne der 6 C-Atome des Benzolrings durch ein C-Isotop zu markieren⁴⁾, dürfte dieser Weg der derzeit beste zur Herstellung isotop markierter Benzol-Derivate sein.

Für die Synthese von 2.6- bzw. 2.4-disubstituierten oder gar in 2- oder 4-monosubstituierten Nitrobenzol-Derivaten läßt sich die Pyryliumsalz-Nitromethan-Kondensation nicht unmittelbar verwenden, da solche Pyryliumsalze mit Nitromethan in anderer Weise reagieren⁵⁾. Um zu diesen niedriger substituierten Nitrobenzol-Derivaten zu gelangen, haben wir zwei Wege eingeschlagen.

1. Wir gingen von 2.4.6-trisubstituierten Pyryliumsalzen mit ein, zwei oder drei oxydierbaren Resten aus, die nach Umwandlung in die trisubstituierten Nitrobenzol-Derivate zu den entsprechenden Nitrocarbonsäuren oxydiert wurden. Diese können zu den Aromaten decarboxyliert werden.

Seltsamerweise wird eine Methyl- oder Isopropylgruppe in *o*-Stellung zur Nitrogruppe oxydativ nicht von Chromsäure/Eisessig, Kaliumpermanganat und anderen Oxydationsmitteln angegriffen⁶⁾. Der 4-ständige Benzolring wird leichter oxydativ

¹⁾ K. Vogel, Dissertat., Univ. Marburg/Lahn 1966.

²⁾ W. Krafft, Dissertat., Univ. Marburg/Lahn 1962.

³⁾ K. Dimroth, *Angew. Chem.* **72**, 331 (1960); K. Dimroth und K. H. Wolf, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Vol. III. Academic Press, New York 1964.

⁴⁾ K. Dimroth, A. Berndt und R. Volland, *Chem. Ber.* **99**, 1040 (1966).

⁵⁾ K. Dimroth und G. Neubauer, *Angew. Chem.* **69**, 720 (1957); K. H. Wolf, Dissertat., Univ. Marburg 1961; F. Kröhnke und K. Dickore, *Chem. Ber.* **92**, 46 (1959).

⁶⁾ K. Dimroth, W. Krafft und K. H. Wolf, *Nitro compounds*, Proc. Internat. Symp., Warszawa, S. 361 ff., Ed. by T. Urbansky, Pergamon Press 1964.

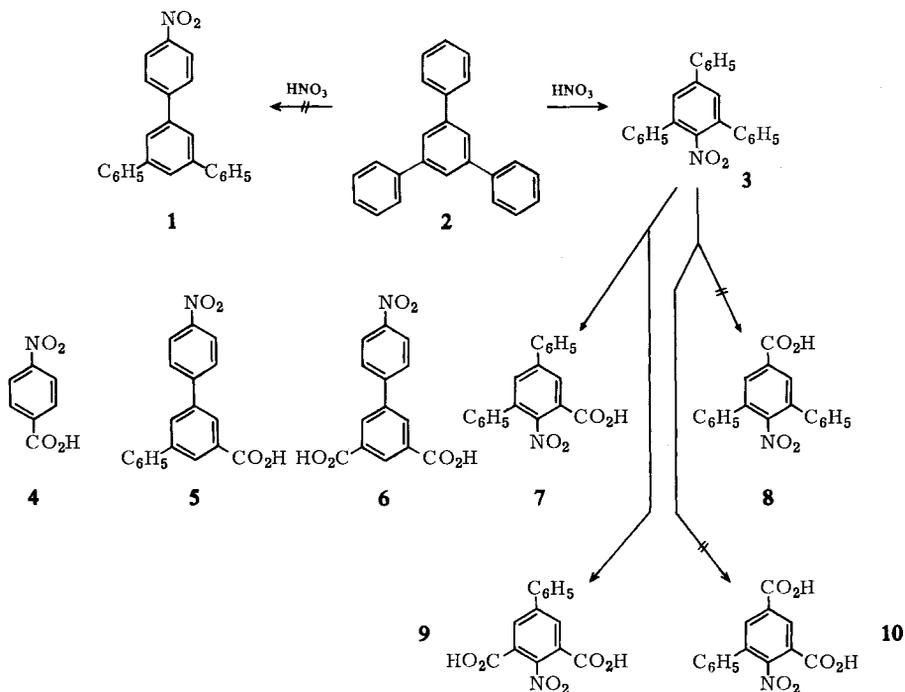
gespalten, so daß man in Ausbeuten von jeweils 55% 4-Nitro-3-methyl-5-phenylbenzoesäure bzw. 4-Nitro-3-isopropyl-5-phenylbenzoesäure durch Oxydation von 6-Methyl-2,4-diphenyl-nitrobenzol bzw. von 6-Isopropyl-2,4-diphenyl-nitrobenzol erhält. Dagegen lassen sich 4-Methoxy-phenyl-Reste in 2-, 4- und 6-Stellung gut oxydieren.

2. Wir kondensierten unmittelbar Carboxy-pyryliumsalze mit Nitromethan zu den entsprechenden, leicht decarboxylierbaren Nitrobenzoesäuren.

Für beide Verfahren geben wir einige Beispiele:

Nitrobenzoesäuren durch Oxydation

Den Ausgangspunkt bildete eine Arbeit von *Vorländer* und Mitarbb.⁷⁾ über die Nitrierung von 2,4,6-Triphenyl-benzol (**2**) zu einem Mononitro-Derivat, dem sie auf Grund der Ergebnisse der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig die Konstitution **1** zuschrieben. Tatsächlich entsteht aber **3**⁸⁾.

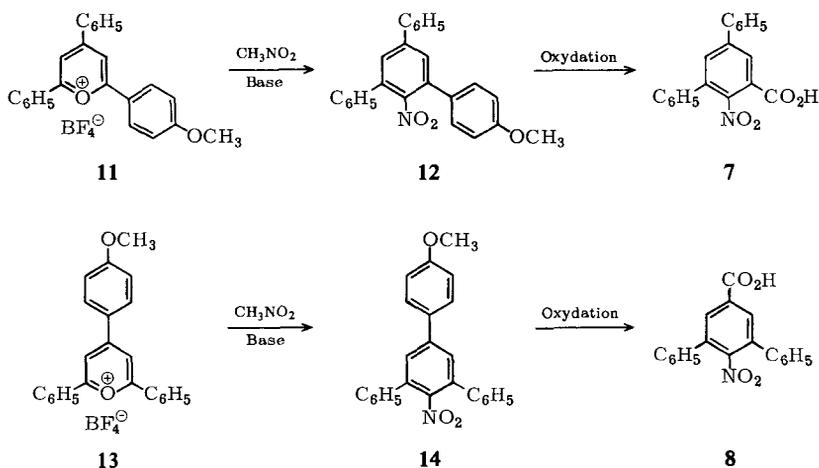


Bei der Oxydation wurden neben CO_2 und Benzoesäure (14%) erhalten: 4-Nitrobenzoesäure (**4**) (64%), eine Mono-Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{12}(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (20%) und eine Di-Säure $\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{NO}_2)(\text{CO}_2\text{H})_2$ (2%), die nach *Vorländer* die Konstitution **5** bzw. **6** besitzen. Beide Formeln müssen falsch sein, da nach der Richtigestellung der Kon-

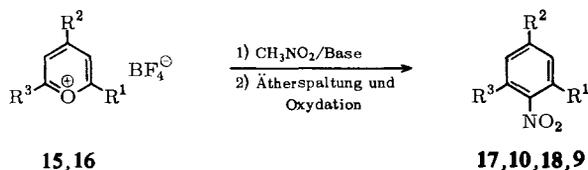
⁷⁾ D. *Vorländer*, H. *Wille* und E. *Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2836 (1929).

⁸⁾ K. *Dimroth* und G. *Bräuniger*, Angew. Chem. **68**, 519 (1956); K. *Dimroth*, G. *Bräuniger* und G. *Neubauer*, Chem. Ber. **90**, 1634 (1957).

stitution der Mononitro-Verbindung (Formel 3 anstatt 1)⁸⁾ die Mono-Säure nur die Formel 7 oder 8, die Di-Säure nur die Formel 9 oder 10 haben kann. Die Entscheidung ist durch Oxydation geeigneter, nach der Pyryliumsalz-Methode hergestellter Nitroaromaten leicht möglich. Hierzu haben wir die Pyryliumsalze 11 bzw. 13 synthetisiert, diese in die Nitrobenzol-Derivate 12 bzw. 14 übergeführt³⁾ und durch Oxydation mit Chromsäure/Eisessig, bei der im wesentlichen nur der methoxylierte Phenylrest angegriffen wird, die Diphenyl-monocarbonsäuren 7 bzw. 8 erhalten. 7 erwies sich als identisch mit der *Vorländer'schen* Monocarbonsäure.



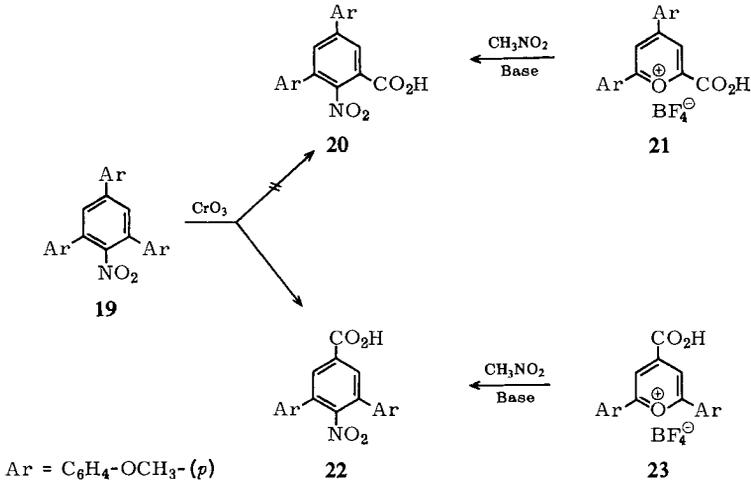
In der gleichen Weise ließen sich aus 2,4-Bis-[4-methoxy-phenyl]-6-phenyl-pyrylium-tetrafluorborat (15) die Nitroverbindung 17³⁾ und daraus nach Hydrolyse der Methoxylgruppe mit Pyridin-hydrochlorid zur Phenolgruppe durch Oxydation 4-Nitro-5-phenyl-isophthalsäure (10) sowie aus 2,6-Bis-[4-methoxy-phenyl]-4-phenyl-pyrylium-tetrafluorborat (16) die Nitroverbindung 18 und hieraus 2-Nitro-5-phenyl-isophthalsäure (9) erhalten:



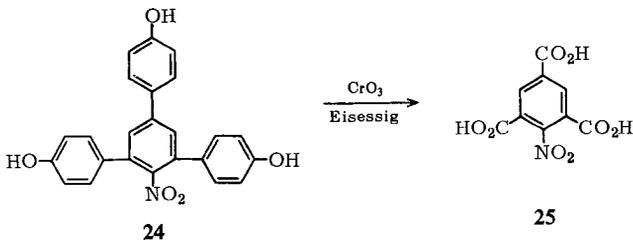
	R ¹	R ²	R ³
15	C ₆ H ₄ -OCH ₃ - (p)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ - (p)	C ₆ H ₅
16	C ₆ H ₄ -OCH ₃ - (p)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ - (p)
17	C ₆ H ₄ -OCH ₃ - (p)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ - (p)	C ₆ H ₅
10	CO ₂ H	CO ₂ H	C ₆ H ₅
18	C ₆ H ₄ -OCH ₃ - (p)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ - (p)
9	CO ₂ H	C ₆ H ₅	CO ₂ H

Die Dicarbonsäure **9** ist auf Grund des direkten Vergleichs, insbes. der IR-Spektren, identisch mit der *Vorländer'schen* Di-Säure, Formel **6** ist also durch Formel **9** zu ersetzen.

Schließlich kann man das 2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-pyryliumsalz in **19** überführen. Bei dessen Oxydation entsteht jedoch nicht Nitro-trimesinsäure (**25**), sondern eine Bis-[4-methoxy-phenyl]-nitro-benzoessäure. Deren Konstitution wurde nach dem zweiten Verfahren durch direkte Synthese von **20** und **22** aus den entsprechenden Carboxy-pyrylium-tetrafluorboraten **21** und **23** zugunsten der Formel **22** entschieden.



Hydrolysiert man jedoch vor der Oxydation die drei Methoxygruppen von **19** zum 2.4.6-Tris-[4-hydroxy-phenyl]-nitrobenzol (**24**) und oxydiert dann mit Chromsäure in Eisessig, so erhält man Nitro-trimesinsäure (**25**).



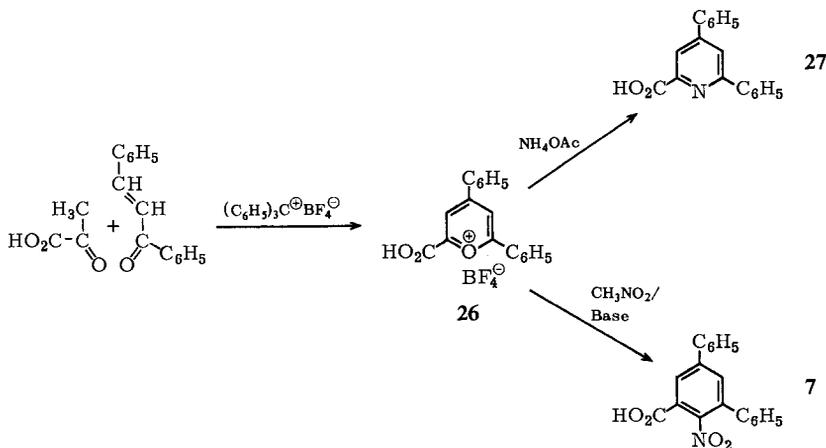
Nitrobenzoensäuren durch direkte Synthese aus Carboxy-pyryliumsalzen

Es schien uns reizvoll, die isomeren Carbonsäuren **7** und **8** auch durch Nitromethan-Kondensation arylierter Carboxy-pyryliumsalze zu synthetisieren.

2.6-Diphenyl-4-carboxy-pyryliumsalz, von *Siamiatycki* und *Fugnitto*⁹⁾ durch alkalische Kondensation von Glyoxylsäure und Acetophenon dargestellt, überführten wir mit Nitromethan in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat mit etwa 58% Ausbeute in 4-Nitro-3,5-diphenyl-benzoessäure (**8**), die mit der durch Oxydation auf dem Wege **14** → **8** erhaltenen Verbindung identisch ist.

⁹⁾ *M. Siamiatycki* und *R. Fugnitto*, Bull. Soc. chim. France **32**, 1944 (1965); **28**, 1, 538 (1961).

Zur Synthese von 2,4-Diphenyl-6-carboxy-pyrylium-tetrafluorborat (**26**) werden Benzalacetophenon, Brenztraubensäure und Triphenylcarbonium-tetrafluorborat in Eisessig gekocht (Ausb. nur 18%). Mit Ammoniumacetat erhält man in 85proz. Ausbeute 2,4-Diphenyl-6-carboxy-pyridin (**27**), mit Nitromethan in 75proz. Ausbeute die Nitrobenzoesäure **7**, identisch mit dem *Vorländer'schen* Oxydationsprodukt $C_{18}H_{12}(NO_2)CO_2H$ und der aus **12** durch Oxydation erhaltenen „Monosäure“ **7**.



In ganz ähnlicher Weise wurden die oben beschriebenen Carboxy-pyryliumsalze **21** und **23** hergestellt und zu den entsprechenden Diaryl-nitrobenzoesäuren **20** und **22** umgesetzt.

Betrachtet man nochmals die Ergebnisse der Oxydationsversuche, so ergibt sich das überraschende Resultat⁶⁾, daß in 2-alkyl-substituierten 4,6-Diphenyl-nitrobenzolen zuerst der 4-ständige Benzolring angegriffen wird. Die *Alkyl-* wie auch die *Aryl-*Gruppe in *o,o'*-Stellung zur NO_2 -Gruppe bleibt dagegen weitgehend von der Oxydation verschont.

Decarboxylierung der Aryl-nitrobenzol-Derivate

Beim Erhitzen der arylierten Nitrobenzol-carbonsäuren in Chinolin in Gegenwart von Kupferbronze ergeben alle hier beschriebenen Verbindungen meist in Ausbeuten über 50% die entsprechenden Arylnitrobenzol-Derivate. Als Beispiel beschreiben wir die Darstellung von **28**–**31**. Die meisten der Arylnitrobenzole waren bekannt, nicht jedoch 2,6-Diphenyl-nitrobenzol (**29**). 2,4-Diphenyl-nitrobenzol (**28**) scheint noch nicht rein dargestellt worden zu sein.

	R ¹	R ²	R ³	% Ausb.
28	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	64
29	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	58
30	H	H	C ₆ H ₅	44
31	H	C ₆ H ₅	H	50

Dem *Fonds der Chemie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie der *Adolf-Haeuser-Stiftung* der Universität Marburg danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

I. Piryliumsalze

1) *2.6-Diphenyl-4-carboxy-pyrylium-tetrafluoroborat*⁹⁾: 2.96 g (10 mMol) *1.5-Diphenyl-3-carboxy-pentandion-(1.5)* und 3.6 g (10 mMol) *Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat* werden in 25 ccm Eisessig 15 Min. unter Rückfluß erwärmt. Es wird kurz abgekühlt und anschließend mit Äther versetzt. Ein gelbes Produkt scheidet sich ab, das man in Aceton aufnimmt. Nach Filtrieren wird mit Äther langsam das Pirylium-tetrafluoroborat ausgefällt. Ausb. 3.1 g (85%), Schmp. 265°.

2) *2.4-Diphenyl-6-carboxy-pyrylium-tetrafluoroborat (26)*: 8.3 g (40 mMol) *Benzalacetophenon*, 3.56 g (40 mMol) *Brenztraubensäure* und 13.2 g (40 mMol) *Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat* werden in 50 ccm Eisessig 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Versetzen mit Äther scheidet sich gelbgrünes **26** ab. Lösen in Aceton und Füllen mit Äther liefert 2.6 g (18%) vom Zers.-P. 135°.

3) *2.6-Bis-[4-methoxy-phenyl]-4-carboxy-pyrylium-tetrafluoroborat (23)*: 3.56 g (10 mMol) *1.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3-carboxy-pentandion-(1.5)* und 3.6 g (10 mMol) *Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat* werden in 25 ccm Eisessig 15 Min. unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wird das rote *Piryliumsalz* mit Äther abgeschieden. Ausb. 3.6 g (85%), Zers.-P. 135°.

4) *2.4-Bis-[4-methoxy-phenyl]-6-carboxy-pyrylium-tetrafluoroborat (21)*: 13.4 g (50 mMol) *ω-[4-Methoxy-benzyliden]-4-methoxy-acetophenon*, 4.4 g (50 mMol) *Brenztraubensäure* und 16.5 g (50 mMol) *Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat* werden in 70 ccm Eisessig gelöst. Nach kurzem Erwärmen färbt sich das Reaktionsgemisch rot. Es wird ca. 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich auf Zusatz von Äther ein dunkelviolett Produkt ab. Ausb. 7 g (34%), Zers.-P. 160°.

II. Pyridin-Derivate

2.4-Diphenyl-6-carboxy-pyridin (27): 3.6 g (10 mMol) **26** in 20 ccm Eisessig werden mit 6 g *Ammoniumacetat* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wird in HCl/Eiswasser (20 ccm) eingegossen, wobei sich ein bräunliches Produkt abscheidet; dieses wird schnell abfiltriert. Das nach weiterem Zusatz von Wasser über Nacht abgeschiedene Produkt wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (85%), Schmp. 150°.

$C_{18}H_{13}NO_2$ (275.3) Ber. C 78.53 H 4.76 N 5.09 Gef. C 78.75 H 4.85 N 5.14

III. Nitrobenzol-Derivate aus Piryliumsalzen

1) *4-Nitro-3.5-diphenyl-benzoesäure (8)*: 20 ccm trockenes *Nitromethan* werden unter kräftigem Rühren mit 34 ccm 1 *m Kalium-tert.-butylat*-Lösung versetzt. Der farblose Niederschlag wird auf dem Wasserbad auf 50–60° erhitzt. Nun gibt man schnell 3.6 g (10 mMol) *2.6-Diphenyl-4-carboxy-pyrylium-tetrafluoroborat* zu, erhitzt 15 Min. unter Rückfluß und filtriert heiß.

a) Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und das klare Filtrat mit wenig konz. Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedenen braunen Flocken werden abgesaugt.

b) Das Filtrat des Reaktionsgemisches wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgekocht und das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedene bräunliche Masse wird abgesaugt, mit dem in a) durch Ansäuern isolierten Produkt vereinigt

und mehrmals aus Toluol umkristallisiert: Farblose Nadeln, die bei 223° schmelzen und wieder erstarren, um bei 227° endgültig zu schmelzen. Ausb. 1.86 g (58%).

$C_{19}H_{13}NO_4$ (319.3) Ber. C 71.46 H 4.11 N 4.39 Gef. C 71.34 H 4.14 N 4.14

2) 2-Nitro-3.5-diphenyl-benzoesäure (7): 3.6 g (10 mMol) **26** werden nach 1) mit Nitromethan umgesetzt. Rohausb. 3 g, aus Toluol farblose Blättchen. Bei 225° erfolgt teilweise Zersetzung, bei 235° Sublimation und bei 240–242° liegt der Schmp. der Substanz. Ausb. 2.4 g (75%).

$C_{19}H_{13}NO_4$ (319.3) Ber. C 71.46 H 4.11 N 4.39 Gef. C 71.41 H 4.16 N 4.27

3) 2-Nitro-3.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-benzoesäure (20): 4.2 g (10 mMol) **21** werden nach 1) mit Nitromethan umgesetzt. Farblose Kristalle aus Benzol. Ausb. 1.1 g (37%), Schmp. 220–225°.

$C_{21}H_{17}NO_6$ (379.4) Ber. C 66.49 H 4.52 N 3.69 Gef. C 67.19 H 4.79 N 3.71

4) 4-Nitro-3.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-benzoesäure (22): 4.2 g (10 mMol) **23** werden nach 1) mit Nitromethan umgesetzt. Farblose Kristalle aus Äthanol. Ausb. 2.1 g (54%), Schmp. 248–252°.

$C_{21}H_{17}NO_6$ (379.4) Ber. C 66.49 H 4.52 N 3.69 Gef. C 66.84 H 4.66 N 3.56

IV. Chromsäure-Oxydation

1) 2-Nitro-3.5-diphenyl-benzoesäure (7): Zu einer Lösung von 14.0 g **12** in 150 ccm Eisessig gibt man im Verlauf von 4 Stdn. unter kräftigem Rühren bei 80–90° teilweise 60 g Chromsäure. Die dunkelgrüne Reaktionslösung rührt man anschließend langsam in überschüss. 2 n Na_2CO_3 -Lösung ein und erhitzt zum Sieden. Vom Niederschlag wird abfiltriert und die gelbe Mutterlauge mit konz. Salzsäure stark angesäuert (Niederschlag N_1). Der $Cr(OH)_3$ -Rückstand wird mit überschüss. Salzsäure gelöst, wobei eine weiße Masse (N_2) zurückbleibt. N_1 und N_2 werden aus Toluol umkristallisiert: Ausb. 5.3 g (45%). Die farblosen Blättchen sublimieren bei etwa 235°, Schmp. 242–244°.

$C_{19}H_{13}NO_4$ (319.3) Ber. C 71.46 H 4.11 N 4.39 Gef. C 71.70 H 4.02 N 4.31

2) 4-Nitro-3.5-diphenyl-benzoesäure (8): Wie vorstehend aus 8.0 g **14**, 55 ccm Eisessig und 37 g Chromsäure bei 80–95° in 4 Stdn.; Ausb. 5.7 g (85%). Die farblosen Nadeln schmelzen bei 220°, erstarren wieder, schmelzen bei 227°.

$C_{19}H_{13}NO_4$ (319.3) Ber. C 71.46 H 4.11 N 4.39 Gef. C 71.66 H 4.12 N 4.34

3) 4-Nitro-3.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-benzoesäure (22): 8.5 g 2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-nitrobenzol (**19**) werden in 80 ccm Eisessig bei ca. 80° teilweise mit 22 g Chromsäure oxydiert. Unter Aufbrausen erfolgt die Reaktion. Es wird zur Trockne eingedampft und mehrmals mit Benzol ausgerührt. Die Benzolphase hinterläßt ein braunes Öl, das schließlich kristallisiert: Ausb. 1.8 g (25%), Schmp. 248–250° (aus Äthanol).

$C_{21}H_{17}NO_6$ (379.4) Ber. C 66.49 H 4.52 N 3.69 Gef. C 66.71 H 4.55 N 3.60

Allgemeine Vorschrift für die Spaltung von Phenoläthern¹⁰⁾

Ein Gewichtsteil Phenoläther wird mit fünf Gewichtsteilen Pyridin-hydrochlorid 6 Stdn. unter Rückfluß auf 220° erhitzt. Beim Eingießen in ca. 2 l kaltes Wasser scheiden sich die Phenole sofort schmutzig-weiß ab. Die abfiltrierten Phenole werden mit Wasser ausgekocht, dann weiter gereinigt.

¹⁰⁾ V. Prey, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1219 (1941).

1) *2-Nitro-5-phenyl-isophthalsäure* (9): 30 g Methoxyl-Verbindung 18 werden in 21 g reines *4-Phenyl-2.6-bis-[4-hydroxy-phenyl]-nitrobenzol* übergeführt. Aus Eisessig Ausb. 21 g (74%), Schmp. 238–240° (ab 115° trüben sich die Kristalle). Zu 21 g *Chromsäure* in 15 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig läßt man bei ca. 80° eine Lösung von 4.5 g des *Phenols* in 70 ccm Eisessig tropfen. Die Lösung nimmt eine bräunliche Farbe an. Danach wird noch 2 Stdn. auf 90° erhitzt, anschließend bis zum Erkalten gerührt, das grüne Reaktionsgemisch in gesättigte Na_2CO_3 -Lösung eingetragen, nach Filtration die Mutterlauge mit konz. Salzsäure angesäuert, das ausgeschiedene braune Produkt in Äther aufgenommen und mit Petroläther die gesuchte Säure ausgefällt. Ausb. 2 g, Schmp. 300°.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_6$ (287.2) Ber. C 58.54 H 3.16 N 4.88 Gef. C 58.39 H 3.15 N 4.95

2) *4-Nitro-5-phenyl-isophthalsäure* (10): 50 g Methoxy-Verbindung 17 werden in 46 g *6-Phenyl-2.4-bis-[4-hydroxy-phenyl]-nitrobenzol* übergeführt. Für die Analyse wird das *Phenolacetat* dargestellt. Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 155–156°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (467.5) Ber. C 71.94 H 4.53 N 3.00 Gef. C 71.78 H 4.56 N 2.94

Zu 77 g *Chromsäure* in 55 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig tropft man bei 70° in 3 Stdn. eine Lösung von 15 g des *Phenols* in 120 ccm Eisessig. Danach wird noch 2 Stdn. bei 90° gerührt, abgekühlt, in überschüss. gesätt. Na_2CO_3 -Lösung gegeben und unter gutem Rühren zum Sieden erhitzt, wobei $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ausfällt. Es wird heiß filtriert und das braune Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei sich ein amorpher Niederschlag bildet. Nach Aufbewahren im Kühlschrank wird das ausgeschiedene farblose Produkt in $2n$ Na_2CO_3 -Lösung gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt: 7.2 g (64%). Kleine gelbliche Kristalle (aus Wasser) die ab 230° ihre Kristallform ändern und bei 290–295° schmelzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_6$ (287.2) Ber. C 58.54 H 3.16 N 4.88 Gef. C 58.50 H 3.24 N 4.91

3) *Nitro-trimesinsäure* (25): 40 g *2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-nitrobenzol* (19) werden in 30 g *2.4.6-Tris-[4-hydroxy-phenyl]-nitrobenzol* (24) übergeführt. Dessen *Triacetat* schmilzt, aus Benzol umkristallisiert, bei 253°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{NO}_8$ (525.5) Ber. C 68.57 H 4.41 N 2.66 Gef. C 68.97 H 4.33 N 2.76

In das auf 70° erwärmte Gemisch von 32 g *Chromsäure*, 30 ccm Wasser und 30 ccm Eisessig tropft man in 2 Stdn. 4.5 g 24 in 70 ccm Eisessig und rührt weitere 4 Stdn. bei 95°; die anfänglich braune Lösung färbt sich grün. Es wird in gesätt. Na_2CO_3 -Lösung eingetragen, zum Sieden erwärmt, dann heiß filtriert, das bräunliche Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert und bis auf $\frac{1}{4}$ des Ausgangsvolumens eingengt. Nun setzt man etwa 100 ccm Methanol zu, um die restliche Chromsäure zu reduzieren, und kocht ca. 1 Stde. Danach wird bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in gesätt. Na_2CO_3 -Lösung aufgenommen und kurz aufgekocht; restliche Cr^{3+} -Ionen werden als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gefällt. Nach Filtrieren säuert man mit konz. Salzsäure nochmals an und engt etwas ein. Danach wird mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein bräunliches Produkt, aus Eisessig Zers.-P. 280–295°, Ausb. 1.7 g.

Mit *Diazomethan* wird der *Nitrotrimesinsäure-trimethylester* dargestellt. Farblose Kristalle vom Schmp. 107° aus Methanol.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_8$ (297.2) Ber. C 48.49 H 3.73 N 4.71 Gef. C 48.80 H 3.80 N 4.74

V. Decarboxylierungsreaktionen

1) *2.6-Diphenyl-nitrobenzol* (29): 2 g *4-Nitro-3.5-diphenyl-benzoesäure* (8) in 140 ccm *Chinolin* und etwa 15 g *Cu-Bronze* werden $3\frac{1}{2}$ Stdn. bei 205° gehalten. Nach Filtrieren wird die *Cu-Bronze* mehrmals mit *Chinolin* gewaschen, die *Chinolinlösung* bis zur deutlich

sauren Reaktion mit konz. Salzsäure versetzt und mit Wasser auf etwa das Doppelte verdünnt. Es wird kurze Zeit gerührt, dann vom Niederschlag abfiltriert und der feste Rückstand 2—3 mal mit Benzol unter Rückfluß behandelt. Den Rückstand der benzolischen Auszüge chromatographiert man an basischem Al_2O_3 mit Benzol: 1 g farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 130—132°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (275.3) Ber. C 78.53 H 4.76 N 5.09 Gef. C 78.58 H 4.76 N 4.86

2) *2,4-Diphenyl-nitrobenzol* (**28**): Ebenso aus 2.0 g *2-Nitro-3,5-diphenyl-benzoesäure* (**7**), 140 ccm *Chinolin* und etwa 15 g *Cu-Bronze* in 3 Stdn. Die benzolische Lösung wird zunächst an basischem, dann an saurem Al_2O_3 mit Benzol chromatographiert. Das Eluat wird eingengt. Nochmals wird an SiO_2 chromatographiert. Mit n-Hexan eluiert man zuerst eine gelbliche Verunreinigung. Anschließend erhält man mit Benzol **28**. Farblose Kristalle aus Äthanol. Ausb. 1.1 g, Schmp. 58°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (275.3) Ber. C 78.53 H 4.76 N 5.09 Gef. C 78.64 H 4.85 N 5.19

Das in der Lit.¹¹⁾ beschriebene Öl ist offenbar ein Gemisch.

3) *4-Nitro-biphenyl* (**31**): Analog Vorschrift 1) aus 3 g *2-Nitro-5-phenyl-isophthalsäure* (**9**), 200 ccm *Chinolin* und 75 g *Cu-Bronze* in 10 Stdn. Das Filtrat wird angesäuert und mit Wasser auf das doppelte Volumen aufgefüllt. Über Nacht wird im Kühlschrank aufbewahrt, anschließend filtriert, der Rückstand mehrmals mit Benzol ausgekocht und das Filtrat 3—4 mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzolischen Lösungen werden eingengt und an Al_2O_3 (neutral) mit Benzol vorgereinigt. Die Lösung wird eingengt und nochmals an Al_2O_3 (neutral) mit n-Hexan chromatographiert. Mit n-Hexan wird ein farbiges Produkt eluiert. **31** erscheint beim Eluieren mit Benzol. Farblose Kristalle aus Äthanol. Ausb. 1 g, Schmp. 113° (Lit.¹²⁾: 113°).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$ (199.2) Ber. C 72.35 H 4.55 N 7.03 Gef. C 72.37 H 4.52 N 7.10

4) *2-Nitro-biphenyl* (**30**): Analog Vorschrift 1) aus 3 g *4-Nitro-5-phenyl-isophthalsäure* (**10**), 200 ccm *Chinolin* und 75 g *Cu-Bronze* in 6 Stdn. Farblose Kristalle aus Äthanol. Ausb. 0.9 g (44%), Schmp. 37° (Lit.¹³⁾: 37°).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$ (199.2) Ber. C 72.35 H 4.55 N 7.03 Gef. C 71.81 H 4.27 N 6.86

¹¹⁾ A. Lüttringhaus und G. Wagner-v. Sääf, Liebigs Ann. Chem. **557**, 44 (1947).

¹²⁾ O. Kühling, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 42 (1895).

¹³⁾ H. Hübner, Ber. dtsh. chem. Ges. **8**, 871 (1875).