

die Teilnahme an einem der Ferienkurse der BASF ermöglichte. Es gibt wohl keine bessere Gelegenheit als diese Kurse, um dem angehenden Chemiker einen klaren und objektiven Einblick in die Art seiner künftigen Arbeit in der Industrie zu vermitteln. Kunz' Interesse an der textilchemischen Forschung und an unserm Chemikernachwuchs veranlasste deshalb den SCHWEIZERISCHEN VEREIN DER CHEMIKER-COLORISTEN, den von Kreisen der schweizerischen Textilveredlungsindustrie kürzlich gestifteten Preis für Textilchemie nach MAX KUNZ zu benennen.

Überblickt man Leben und Werk von Max Kunz, so erkennt man, dass das Wesentliche von seinen Leistungen in seiner Persönlichkeit begründet war. Max Kunz bewies, dass vielseitige äussere Erfolge nur auf dem Fundament menschlicher Grösse wachsen können.

Ich danke den Herren Dr. F. EBEL, Ludwigshafen a. Rh., und Dr. R. M. KUNZ, Binningen, für persönliche Unterlagen über Leben und Werk von Max Kunz.

HEINRICH ZOLLINGER

## 153. Über Pyromellitsäure- und Cumidinsäure-Derivate

V. Teil<sup>1)</sup>

von H. Hopff, P. Doswald und B. K. Manukian

(12. V. 61)

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> berichteten wir über die Herstellung von Dichlorpyromellitsäure (IV). Dabei wurde Dichlordurol (I) bzw. 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol (II) mit verd. Salpetersäure im Autoklaven in hoher Ausbeute zu IV oxydiert. Da Bis-chlormethyl-Gruppen sich mit konz. Salpetersäure ohne Anwendung von Druck zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydieren lassen<sup>3) 4)</sup>, haben wir versucht, IV durch drucklose Oxydation der entsprechenden Tetrakis-chlormethyl-Verbindung III zu erhalten.

Wir konnten aus 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol (II) in heissem Tetrachlorkohlenstoff durch Behandlung mit Chlor unter Belichtung in über 40% Ausbeute das gewünschte 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetrakis-chlormethyl-benzol (III) vom Smp. 221–222° erhalten. Um sicher zu sein, dass III vorliegt, wurde die Verbindung mit Natriummethylat bzw. mit Kaliumacetat in die entsprechenden Methoxy- und Acetoxy-Verbindungen VI und VII übergeführt.

Das 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetrakis-chlormethyl-benzol (III) liess sich in die Dichlorpyromellitsäure (IV) durch «Zweistufen»-Oxydation<sup>3)</sup> überführen: III wurde vorerst 22 Std. mit wenig Silbervanadat in siedender 65-proz. Salpetersäure behandelt, dann wurde vorsichtig bis fast zur Trockne eingedampft und erneut mit siedender konz. Salpetersäure 30 Std. oxydiert. Die durch Ätherextraktion erhaltene rohe Di-

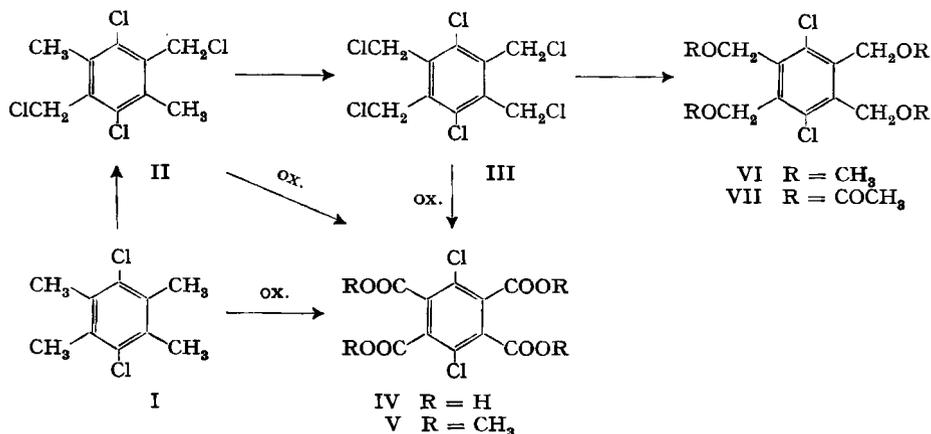
<sup>1)</sup> IV. Teil: H. HOPFF & B. K. MANUKIAN, *Helv.* 44, 700 (1961).

<sup>2)</sup> H. HOPFF & B. K. MANUKIAN, *Helv.* 43, 941 (1960).

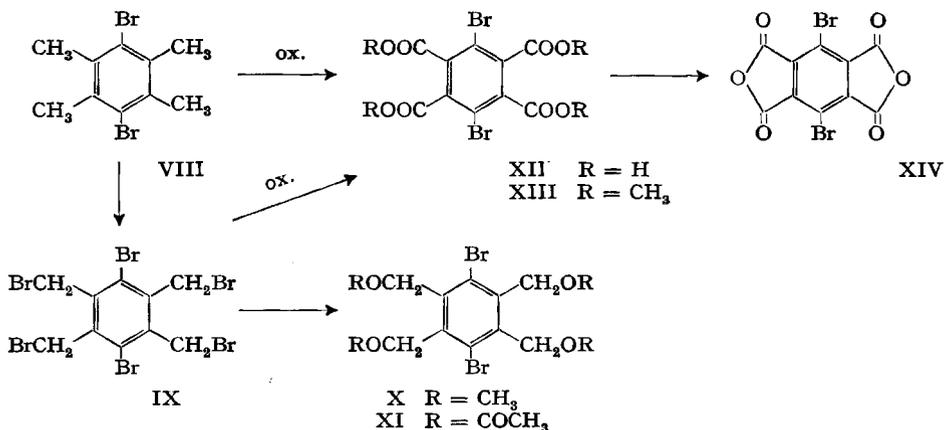
<sup>3)</sup> H. HOPFF, A. MAGGI & B. K. MANUKIAN, *Helv.* 44, 367 (1961).

<sup>4)</sup> H. HOPFF & K. WEBER, *Chimia* 10, 95 (1956); I. S. BENGELSDORF, *J. org. Chemistry* 23, 242 (1958); A. BENNING, *Angew. Chem.* 72, 574 (1960).

chlorpyromellitsäure (IV) wurde mit Diazomethan direkt in ihren Tetramethylester verwandelt. Das IR.-Absorptionsspektrum dieses Esters war mit dem Spektrum eines aus Dichlordurol (I) gewonnenen Tetraesters V identisch<sup>2)</sup>.



Unter analogen Bedingungen lieferte die Bromierung von Dibromdurol (VIII)<sup>5)</sup> das 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis-brommethyl-benzol (IX) in nahezu quantitativer Ausbeute. Letzteres liess sich ebenfalls in die entsprechenden Methoxy- und Acetoxy-Verbindungen X und XI überführen.



Die altbekannte Dibrompyromellitsäure (XII)<sup>6)</sup> wurde auf zwei Arten erhalten: a) durch Oxydation von Dibromdurol (VIII) mit verd. Salpetersäure im Autoklaven mit 65% Ausbeute; b) durch «Zweistufen»-Oxydation von 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis-brommethyl-benzol (IX) mit konz. Salpetersäure in Gegenwart katalytischer

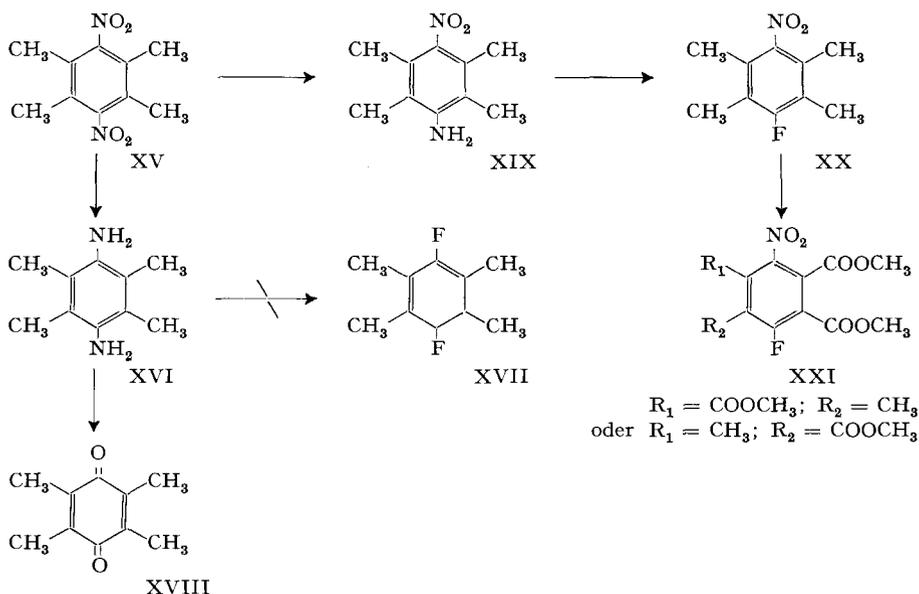
<sup>5)</sup> Dargestellt nach L. I. SMITH & C. L. MOYLE, J. Amer. chem. Soc. 55, 1681 (1933); vgl. auch A. PICTET & M. BOUVIER, Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 3352 (1913); A. v. KORCZYNSKI, *ibid.* 35, 869 (1902).

<sup>6)</sup> E. PHILIPPI, R. SEKA & W. BAUER, Mh. Chem. 45, 267 (1924); Liebigs Ann. Chem. 428, 313 (1922).

Mengen Natriumvanadat<sup>7)</sup>. Die Ausbeute ist beim zweiten Verfahren im allgemeinen abhängig von der Oxydationsdauer und dem Überschuss der zur Anwendung gelangenden Salpetersäure. Bei der Sublimation gibt XII unter Wasserabspaltung das zitronengelbe Dianhydrid XIV.

Über die Fluorderivate von Pyromellitsäure und Cumidinsäure wurde unseres Wissens noch nichts berichtet. Wir haben deshalb auch auf diesem Gebiete neue Derivate zu erhalten gesucht; im Folgenden berichten wir kurz über die entsprechenden Vorversuche.

Nach den Veröffentlichungen scheint die Einführung eines Fluors in den Benzolkern *via* Aminogruppe am aussichtsreichsten zu sein<sup>8)</sup>. Durch Diazotieren von 1,4-Diaminodurolo (XVI) (nach ADAMS & NELSON hergestellt<sup>9)</sup>) in 100-proz. Flußsäure in der Kälte und gewohnter Aufarbeitung<sup>10)</sup> erhielten wir aber nicht das gewünschte 1,4-Difluordurolo (XVII), sondern das bekannte Durochinon (XVIII)<sup>11)</sup> in hoher Ausbeute. Ebenso misslangen unsere Versuche, XVI mit Borfluorwasserstoffsäure<sup>12)</sup> in schwefelsaurer oder in salzsaurer Lösung in Difluordurolo überzuführen; wir erhielten nur Durochinon (XVIII) in Ausbeuten zwischen 60 und 80%.



<sup>7)</sup> Die Oxydation von IX mit verd. Salpetersäure im Autoklaven lieferte ebenfalls die Dibrompyromellitsäure.

<sup>8)</sup> A. ROE, in R. ADAMS, *Org. Reactions* Vol. 5, 193–228 (1949), J. Wiley & Sons, N. Y.; *Org. Syntheses* Vol. 13, 46 (1933), J. Wiley & Sons, N. Y.

<sup>9)</sup> R. ADAMS & N. K. NELSON, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 132 (1950).

<sup>10)</sup> PH. OSWALD & O. SCHERER (I. G. FARBEN), *DRP.* 600706 (1933).

<sup>11)</sup> L. RUGHEIMER & M. HANKEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 2171 (1896); L. I. SMITH & R. O. DENYES, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 304 (1936); siehe auch R. T. ARNOLD & R. LARSON, *J. org. Chemistry* 5, 250 (1940).

<sup>12)</sup> G. BALZ & G. SCHIEMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 60, 1186 (1927); G. SCHIEMANN & R. PILLARSKY, *ibid.* 62, 3039 (1929); vgl. auch G. SCHIEMANN, *J. prakt. Chem.* [2] 140, 97 (1934).

Darauf stellten wir aus Dinitrodurol (XV) das 1-Nitro-4-amino-durol (XIX) her<sup>13)</sup> (dabei konnte die Ausbeute verbessert werden). Durch Diazotieren von XIX in 100-proz. Flußsäure in der Kälte erhielten wir nach Aufarbeitung das von GRASSINI, ILLUMINATI & MARINO beschriebene 1-Nitro-4-fluor-durol (XX)<sup>14)</sup> in hoher Ausbeute. Aus den Oxydationsprodukten von XX mit verd. Salpetersäure im Autoklaven liess sich nach Veresterung mit Diazomethan eine schön kristallisierende Verbindung  $C_{13}H_{12}O_8NF$  vom Smp. 93° isolieren. Im IR.-Absorptionsspektrum fanden wir neben der Esterbande bei 1745  $cm^{-1}$  auch eine Nitrobande bei 1540  $cm^{-1}$ . Es handelt sich demnach höchstwahrscheinlich um einen unbekanntenen Methyl-1-nitro-4-fluor-benzol-tricarbonsäure-trimethylester (XXI).

Die Untersuchungen in dieser Reihe gehen weiter.

### Experimenteller Teil<sup>15)</sup>

1. *Halogenierung.* – a) *1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetrakis-chlormethyl-benzol (III)*. Eine heisse Lösung von 4,1 g 1,4-Dichlor-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dimethyl-benzol (II) in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 60–70° unter Belichtung mit einer 750-W-Wolframlampe, während 2 Std. mit einem mässigen Strom Chlor behandelt. Anschliessend wurde bei abgestellter Heizung und Chlorzufuhr noch eine Std. weiter belichtet. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Nach dreimaliger Umkristallisation des Rückstandes aus Benzol erhielt man 2,2 g (43%) 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetrakis-chlormethyl-benzol (III). Zur Analyse wurde das Produkt noch 4mal aus Benzol umkristallisiert und 3 Tage getrocknet. Smp. 221–222°.

$C_{10}H_8Cl_6$  (340,9) Ber. C 35,23 H 2,36 Cl 62,40% Gef. C 35,38 H 2,28 Cl 62,40%

b) *1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis-brommethyl-benzol (IX)*. Die Lösung von 5 g Dibromdurol (VIII) in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Schütteln innert  $\frac{1}{2}$  Std. tropfenweise mit 11 g Brom, gelöst in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff, versetzt. Dabei entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff. Gegen Ende der Bromzugabe wurde die braunrote Flüssigkeit mit einer 750-W-Wolframlampe bis zur Entfärbung belichtet. Der beim Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute: 9,5 g (91%) 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis-brommethyl-benzol (IX). Eine Probe wurde 2mal aus Chloroform umkristallisiert und anschliessend 2mal bei 203° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 262–263°.

$C_{10}H_8Br_8$  (607,66) Ber. C 19,76 H 1,33 C-CH<sub>3</sub> 0,00% Gef. C 19,57 H 1,25 C-CH<sub>3</sub> 0,00%

2. *Tetrakis-methoxymethyl-Verbindungen VI und X.* – a) *1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetrakis-methoxymethyl-benzol (VI)*. 1 g 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetrakis-chlormethyl-benzol (III) wurde mit 45 ml wasserfreiem Methanol überschichtet. Dazu wurde die Lösung von 0,58 g Natrium in 45 ml absolutem Methanol gegeben. Nach 62 Std. Kochen unter Rückfluss wurde die Lösung auf halbes Volumen eingengt und auf Eis gegossen. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wurde der ausgefallene Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und einmal aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 0,65 g (69%) 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetrakis-methoxymethyl-benzol (VI). Zur Analyse wurde eine Probe noch 2mal aus Methanol/Wasser und 2mal aus Methanol umkristallisiert und 3 Tage getrocknet. Smp. 103–104°.

$C_{14}H_{20}O_4Cl_2$  (323,21) Ber. C 52,03 H 6,24 Cl 21,94%  
Gef. „ 51,88; 52,17 „ 6,26; 6,32 „ 22,00; 22,16%

<sup>13)</sup> C. E. INGHAM & G. C. HAMPSON, J. chem. Soc. 1939, 981; R. H. BIRTLES & G. C. HAMPSON, *ibid.* 1937, 13.

<sup>14)</sup> G. GRASSINI, G. ILLUMINATI & G. MARINO, Gazz. chim. ital. 86, 1138 (1956).

<sup>15)</sup> Die Smp. sind unkorrigiert. Die für die Oxydation verwendete Salpetersäure war von der Firma E. MERCK, Darmstadt. Wenn nicht anders vermerkt, sind alle Substanzen zur Analyse in evakuiertem Raum bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet worden. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Double-Beam-Recording-Spectrophotometer (Modell 21) aufgenommen, das UV.-Absorptionsspektrum mit einem BECKMAN-Recording-Spectrophotometer (Modell DK 1).

b) 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis-methoxymethyl-benzol (X). 1,29 g 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakisbrommethyl-benzol (IX) wurden mit einer Lösung von 0,55 g Natrium in 100 ml abs. Methanol 62 Std. unter Feuchtigkeitsausschluss unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung wie im Fall 2a). Ausbeute: 0,66 g (75,5%) 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis-methoxymethyl-benzol (X). Eine Probe wurde 4mal aus Methanol umkristallisiert und  $3\frac{1}{2}$  Tage getrocknet. Smp. 113–114°.

$C_{14}H_{20}O_4Br_2$  (412,13) Ber. C 40,78 H 4,89 Br 38,78% Gef. C 40,84 H 4,96 Br 39,02%

3. Tetrakis-acetoxymethyl-Verbindungen VII und XI. – a) 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetrakis-acetoxymethyl-benzol (VII). 1 g 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetrakis-chlormethyl-benzol (III) wurde mit 2,3 g wasserfreiem Kaliumacetat in 150 ml Eisessig 62 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde die essigsäure Lösung auf halbes Volumen eingeeengt und auf Eis gegossen. Durch Zugabe von 600 ml Wasser wurden 1,2 g (94%) 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetrakis-acetoxymethyl-benzol (VII) ausgefällt. Eine Probe wurde einmal aus Benzol/Aceton und 4mal aus Aceton umkristallisiert und 4 Tage getrocknet. Smp. 192–193°.

$C_{18}H_{20}O_8Cl_2$  (435,25) Ber. C 49,67 H 4,63 Cl 16,29%  
Gef. „ 49,79; 49,80 „ 4,68; 4,66 „ 16,26; 16,19%

b) 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis-acetoxymethyl-benzol (XI). 6,1 g IX und 5 g wasserfreies Kaliumacetat wurden in 150 ml Eisessig 27 Std. unter Rückfluss gekocht und anschließend zur Trockne eingedampft. Der mit Wasser gewaschene Rückstand ergab, aus Benzol/Aceton umkristallisiert, 4,1 g (78%) XI. Eine Probe wurde 3mal aus Benzol/Aceton umkristallisiert und 3mal bei 180–190° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 205–206°.

$C_{18}H_{20}O_8Br_2$  (524,17) Ber. C 41,24 H 3,85 Br 30,49% Gef. C 41,28 H 3,85 Br 30,40%

4. Dichlorpyromellitsäure (IV). 1 g 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetrakis-chlormethyl-benzol (III) wurde 22 Std. mit 75 ml 65-proz. Salpetersäure und 100 mg Silbervanadat am Rückflusskühler bei gleichzeitigem Luftdurchleiten gekocht. Dann wurde die Lösung eingedampft und der noch feuchte Rückstand nochmals mit 75 ml 65-proz. Salpetersäure bei Luftdurchleiten 30 Std. unter Rückfluss oxydiert. Nun wurde die Lösung wiederum eingedampft, der Rückstand mit 2N heisser Natriumhydrogencarbonat-Lösung behandelt, die Lösung mit Aktivkohle kurz aufgeköcht und heiss filtriert. Das erkalte Filtrat wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Extrakt wurde einmal mit ganz wenig kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und auf ein kleines Volumen eingeeengt. Die eingeengte Lösung wurde mit ätherischem Diazomethan versetzt, 2 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen und aufgearbeitet. Nach einmaliger Umkristallisation des Rückstandes erhielt man 412 mg (37%) Dichlorpyromellitsäure-tetramethylester (V) vom Smp. 174–176°. Eine Probe wurde noch 2mal aus Aceton umkristallisiert und 2 Tage getrocknet. Smp. 176–177°; Misch-Smp. mit einem über Dichlordurol (I) gewonnenen Dichlorpyromellitsäure-tetramethylester (V)<sup>2)</sup> ohne Depression.

$C_{14}H_{12}O_8Cl_2$  (379,15) Ber. C 44,35 H 3,19 Cl 18,70% Gef. C 44,35 H 3,07 Cl 18,91%

5. Dibrompyromellitsäure (XII). – a) Aus Dibromdurol (VIII). In einem 500 ml fassenden Drehautoklaven ( $V_4A$ -Stahl) mit Pyrex-Glaseinsatz wurden 6,5 g VIII mit 125 ml 25-proz. Salpetersäure innerhalb von 6 Std. auf 175° erhitzt und 3 Std. bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlung und Abblasen der nitrosen Gase wurde die Flüssigkeit abfiltriert und auf ca. 1/3 ihres Volumens im Dünnschichtverdampfer eingeeengt. Beim Abkühlen (Eis-Kochsalz-Mischung) kristallisierten 5,9 g (64,5%) Dibrompyromellitsäure (XII) aus. Zur Analyse wurde eine Probe 4mal aus kaltem Wasser umkristallisiert und 24 Std. getrocknet. Smp. ab ca. 245° (Zers.).  $pK_{MCS}^{16)} = 3,55; 5,81 (4,74) (5,81) (6,92)$ ; Äquiv.-Gew.<sub>MCS</sub> = 106 (ber. 103).

$C_{10}H_4O_8Br_2$  (411,96) Ber. C 29,15 H 0,98% Gef. C 29,05 H 0,99%

Dibrompyromellitsäure-tetramethylester (XIII). Eine Probe Dibrompyromellitsäure (XII) wurde in wenig Methanol/Äther aufgelöst, mit ätherischem Diazomethan verestert und wie gewohnt aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Smp. 190–191°. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 1735, 1720  $cm^{-1}$ .

$C_{14}H_{12}O_8Br_2$  (468,06) Ber. C 35,92 H 2,58 Br 34,15% Gef. C 35,77 H 2,59 Br 34,25%

<sup>16)</sup> Methodik nach W. SIMON *et al.*, Helv. 37, 1872 (1954).

*Dibrompyromellitsäure-dianhydrid* (XIV) wurde durch Sublimation der Säure XII bei ca. 200° im Hochvakuum erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz 4mal bei 208° sublimiert. Zitronengelbe Kristalle vom Smp. 270–275° (Zers.). UV.-Absorptionsspektrum (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$ : 357 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3,49$ ), 372 (3,47) (Schulter). IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 1845, 1800, 1770 cm $^{-1}$ .

$C_{10}O_6Br_2$  (375,93) Ber. C 31,95 H 0,00% Gef. C 32,24 H 0,00%

b) *Aus 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis-brommethyl-benzol* (IX). 1 g IX wurde mit 200 mg Natriumvanadat und 50 ml 65-proz. Salpetersäure 12 Std. unter Rückfluss gekocht; anschliessend wurde die Lösung im Dünnschichtverdampfer fast eingedampft und der noch feuchte Rückstand wiederum mit 50 ml frischer 65-proz. Salpetersäure 12 Std. oxydiert. Nun wurde die Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 2N Natriumhydrogencarbonat-Lösung in der Wärme behandelt, diese Lösung mit Aktivkohle kurz aufgeköcht und heiss filtriert. Das erkaltete Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und 5mal mit je 100 ml Äther extrahiert. Nach der Trocknung mit Natriumsulfat wurde die ätherische Lösung eingeengt, mit ätherischem Diazomethan versetzt und aufgearbeitet. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus Methanol erhielt man 430 mg (55,7%) Dibrompyromellitsäure-tetramethylester (XIII). Smp. 191°; Misch.-Smp. mit einem über Dibromdurol (VIII) gewonnenen Tetraester XIII ohne Depression. Deckungsgleiches IR.-Absorptionsspektrum mit 5a).

6. *1-Nitro-4-amino-durol* (XIX). Zu einer heissen Lösung von 20 g Dinitrodurol (XV) in 500 ml Äthanol wurde unter Rühren bei 70° eine heisse, frisch zubereitete Lösung von 70 g Natriumsulfid und 9 g Schwefel in 200 ml Wasser langsam gegeben. Nach 6 Std. Rühren bei ca. 75° liess man über Nacht auf Zimmertemperatur erkalten. Die Lösung wurde bei vermindertem Druck auf ein kleines Volumen eingeengt, mit Wasser versetzt, abgekühlt und filtriert. Das abfiltrierte Produkt wurde in heisser, verdünnter Salzsäure digeriert, die Lösung von den nicht gelösten Anteilen abfiltriert und in der Wärme mit Ammoniak alkalisch gemacht. Das beim Abkühlen ausgefallene, orange Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen und getrocknet. Rohausbeute: 15,9 g (91,7%) 1-Nitro-4-amino-durol (XIX) (Lit. 80%). Zur Analyse wurde das Produkt 3mal aus Methylenchlorid Methanol umkristallisiert und 2 $\frac{1}{2}$  Tage bei 60° getrocknet. Smp. 161°.

$C_{10}H_{14}O_2N_2$  (194,22) Ber. C 61,83 H 7,27 N 14,42% Gef. C 61,68 H 7,57 N 14,59%

7. *1-Nitro-4-fluor-durol* (XX). Eine mit Aceton-Trockeneis gekühlte Lösung von 5,82 g 1-Nitro-4-amino-durol (XIX) in 20 ml 100-proz. Flußsäure wurde langsam portionenweise mit 2,07 g Natriumnitrit versetzt. Dann wurde die Lösung auf Zimmertemperatur erwärmt (dabei schäumte das Reaktionsgemisch leicht auf), vorsichtig zu einem Brei eingeengt, mit 10 ml Wasser verdünnt und kalt filtriert. Die so erhaltene Substanz wurde mit Wasser gut gewaschen und anschliessend 2mal aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 4,35 g (73,5%) 1-Nitro-4-fluor-durol (XX) (Lit. 59%). Eine Probe wurde noch 4mal aus Äthanol umkristallisiert und 2mal im Hochvakuum bei 50° sublimiert. Smp. 96–97°.

$C_{10}H_{12}O_2NF$  (197,20) Ber. C 60,90 H 6,13 F 9,63% Gef. C 60,92 H 5,93 F 9,46%

8. *Durochinon* (XVIII). – Wie im Fall 7) wurde 1 g Diaminodurol (XVI) in 10 ml 100-proz. Flußsäure in der Kälte mit 0,91 g Natriumnitrit diazotiert und aufgearbeitet. Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Methanol erhielt man 0,86 g Durochinon in gelben Kristallen vom Smp. 112–113° (Lit. 110–111°). Eine Probe wurde noch 3mal im Hochvakuum bei 80° sublimiert.

$C_{10}H_{12}O_2$  (164,19) Ber. C 73,15 H 7,36% Gef. C 72,97 H 7,19%

9. *Verbindung XXI* (?). In einem 500 ml fassenden Drehautoklaven (V $_4$ A-Stahl) mit Pyrex-Glaseinsatz wurden 4,4 g 1-Nitro-4-fluor-durol (XX) und 75 ml 25-proz. Salpetersäure innerhalb von 2 Std. auf 180° erhitzt und dann noch 5 Std. bei 180–190° gehalten. Der Druckunterschied vor und nach der Oxydation betrug bei 180° ca. 37 atü. Nach vollständiger Abkühlung liess man die nitrosen Gase abblasen, machte die saure Lösung alkalisch und filtrierte sie. Das Filtrat wurde in einem Dünnschichtverdampfer auf 1/3 Volumen eingeengt, mit konz. Salzsäure angesäuert und bis fast zur Trockne eingedampft. Der feuchte Rückstand wurde mit Äther erschöpfend extrahiert (ca. 2 l) und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft (Vorsicht: nitrose Gase). Der Rückstand wurde in wenig Methanol-Äther gelöst und mit ätheri-

schem Diazomethan verestert. Nach üblicher Aufarbeitung und einmaliger Umkristallisation des erhaltenen Produktes aus Methanol erhielt man 2,3 g Substanz vom Smp. 91°. Eine Probe wurde noch 4mal aus Methanol umkristallisiert und 4 Tage getrocknet. Smp. 93°. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 1745, 1620, 1540  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{NF}$	Ber. C 47,43	H 3,68	N 4,26	F 5,78%
(329,22)	Gef. „ 47,52	„ 3,78	„ 4,37	„ 6,11%

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Labor (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

## SUMMARY

1. Chlorination of 1,4-dimethyl-2,5-bis-chloromethyl-3,6-dichloro-benzene (II) gave 1,4-dichloro-2,3,5,6-tetrakis-chloromethyl-benzene (III).

2. Bromination of dibromodurene (VIII) gave 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrakis-bromomethyl-benzene (IX).

3. The compounds III and IX were transformed into the corresponding tetrakis-methoxymethyl and tetrakis-acetoxymethyl derivatives.

4. The oxidation of 1,4-dibromodurene (VIII) with dil. nitric acid in an autoclave as well as oxidation of compound IX with conc. nitric acid at atmospheric pressure yielded dibromopyromellitic acid (XII).

5. The oxidation of 1,4-dichloro-2,3,5,6-tetrakis-chloromethyl-benzene (III) with conc. nitric acid at atmospheric pressure gave dichloropyromellitic acid (IV).

6. Treatment of diaminodurene (XVI) with nitrite in hydrofluoric acid gave duroquinone (XVIII) and not difluorodurene (XVII).

7. Esterfication of the oxidation product of 1-nitro-4-fluoro-durene gave, presumably, the compound XXI.

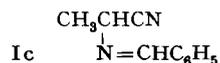
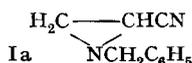
Technisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 154. Darstellung und Eigenschaften N-alkylierter Cyanäthylenimine<sup>1)</sup>

von Th. Wagner-Jauregg

(10. V. 61)

In Fortführung früherer Arbeiten<sup>2)</sup> über am Stickstoff alkylierte, funktionelle Derivate des Äthylenimins war es von Interesse, auch die den N-alkylierten Äthylen-carbonsäuren entsprechenden Nitrile herzustellen. Da angegeben wurde<sup>3)</sup>, dass  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionitril mit Benzylamin und Triäthylamin in siedendem Benzol nicht das erwartete 1-Benzyl-2-cyan-äthylenimin (Ia) liefert, sondern  $\alpha$ -N-Benzyliminopropionitril (Ib), das sich beim Erhitzen mit festem Triäthylamin auf 100° weitgehend in das



<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung: TH. WAGNER-JAUREGG, *Angew. Chem.* 72, 493 (1960).

<sup>2)</sup> TH. WAGNER-JAUREGG und Mitarb., a) *J. Amer. chem. Soc.* 75, 5045 (1953); b) *Helv.* 40, 1652 (1957).

<sup>3)</sup> K.-D. GUNDERMANN & H. J. ROSE, *Angew. Chem.* 72, 110 (1960).