

### 306. Über Pyromellitsäure- und Cumidinsäure-Derivate

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

von **H. Hopff** und **B. K. Manukian**

(11. IX. 63)

NEF<sup>2)</sup> hat als erster die Dinitro-pyromellitsäure (III) beschrieben. Diese Säure liess sich weder durch Oxydation von Dinitrodurol (V) mit Salpetersäure noch durch Nitrierung der Pyromellitsäure<sup>2) 3)</sup> erhalten. Nur durch längere Behandlung (8 Tage) von Dinitrodurylsäure (II) (durch Nitrierung von Durylsäure (I) dargestellt) mit alkalischer Permanganatlösung liess sich III in guter Ausbeute erhalten<sup>2)</sup>. Dieser Weg wurde auch später von WEGLER<sup>4)</sup> und SMITH & ABLER<sup>5)</sup> beschritten und verbessert.

Um die längere Oxydationszeit von II zu III zu verkürzen und in Anbetracht der Tatsache, dass sich arom. Methylgruppen unter Druck mit verd. Salpetersäure zu Carboxylgruppen oxydieren lassen, wurde – jedoch erfolglos – versucht, die Dinitro-durylsäure (II)<sup>6)</sup> oder die Dinitro- $\beta$ -cumidinsäure<sup>7)</sup> zur Dinitro-pyromellitsäure (III) zu oxydieren.

Aromatisch gebundene Chlor- bzw. Brommethyl-Gruppen lassen sich mit konz. Salpetersäure ebenfalls zu Carboxylgruppen oxydieren<sup>8)</sup>. Tatsächlich liefert z. B. die Oxydation von 1-Nitro-2,3,5,6-tetrakis-chlormethyl-benzol (VIII) mit konz. Salpetersäure in Gegenwart von katalytischen Mengen Natriumvanadat die Mononitro-pyromellitsäure (IX) in 47% Ausbeute. Mit 1,4-Dinitro-2,3,5,6-tetrakis-chlormethyl-benzol (VI) erhielt man jedoch nur eine ölige Masse, aus welcher sich nichts isolieren liess<sup>9)</sup>.

Wir haben nun diese Oxydationsmethodik auf 1,4-Dinitro-2,3,5,6-tetrakis-brommethyl-benzol (VII) angewendet, das durch Seitenkettenbromierung von Dinitrodurol (V)<sup>10)</sup> erhalten wurde. VII lieferte bei 18-stündiger Behandlung in siedender 65-proz. Salpetersäure die gesuchte Dinitro-pyromellitsäure (III) in ca. 20% Ausbeute. Die Säure wurde mit Diazomethan verestert und als Tetraester IV isoliert und identifiziert. Letzterer lieferte bei katalytischer Reduktion mittels RANEY-Nickel im Drehautoklav bei 118 atü Wasserstoff und bei Raumtemperatur die entsprechende Diaminoverbindung X in einer Ausbeute von über 50% d. Th.

<sup>1)</sup> IX. Teil: H. HOPFF, P. DOSWALD & B. K. MANUKIAN, *Helv.* **46**, 757 (1963).

<sup>2)</sup> J. U. NEF, *Liebigs Ann. Chem.* **237**, 1 (1887); **258**, 261 (1890).

<sup>3)</sup> E. PHILIPPI, *Liebigs Ann. Chem.* **428**, 309 (1922).

<sup>4)</sup> R. WEGLER, *J. prakt. Chem.* **148**, 135 (1937).

<sup>5)</sup> L. I. SMITH & R. L. ABLER, *J. org. Chemistry* **22**, 811 (1957).

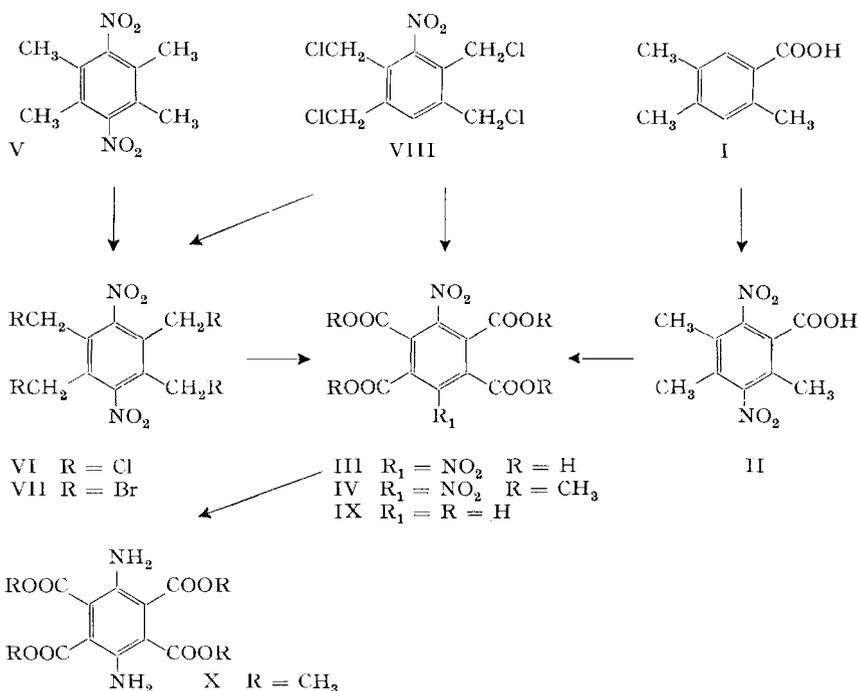
<sup>6)</sup> Vgl. TH. STALDER, *Dipl. Arbeit ETH Zürich*, WS 1959/60.

<sup>7)</sup> Vgl. A. MAGGI, *Diss. ETH Zürich* Nr. 3126, S. 34 (1961).

<sup>8)</sup> H. HOPFF & B. K. MANUKIAN, *Helv.* **43**, 941 (1960); **44**, 367, 1231 (1961).

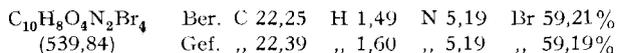
<sup>9)</sup> Vgl. *Lit.* <sup>7)</sup>, Seite 32 ff.

<sup>10)</sup> L. I. SMITH & F. W. DOBROWOLNY, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 1420 (1926).



**Experimentelles.** – Die Smp. wurden in offenen Glaskapillaren in einem Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. Für die Adsorptionschromatographie wurde neutrales Aluminiumoxid der Akt. III von der Firma WOELM (Eschwege) verwendet. Wenn nicht anders vermerkt, sind die Analysensubstanzen in evakuiertem Raume bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxid getrocknet worden. Die IR.-Absorptionsspektren wurden in Nujol mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21, aufgenommen.

1. *1,4-Dinitro-2,3,5,6-tetrakis-brommethyl-benzol* (VII). 15 g Dinitrodurol (V) wurden in 116 g Tetrachloräthan suspendiert und mit 64 g Brom, gelöst in 26 g Tetrachloräthan, unter Belichtung portionenweise innert 3 Std. versetzt. Es wurde 6 Tage unter Rückfluss bei gleichzeitiger Belichtung mit einer 150-W-PHILIPS-Lampe gekocht. Die im Rückflusskühler hinaufsteigenden Bromdämpfe wurden jeweils mit wenig Tetrachloräthan (total 75 ml) hinuntergespült. Die braunrote Lösung wurde im Rotationsverdampfer eingedampft und der feste Rückstand einmal aus Chloroform umkristallisiert: 14,1 g (39%)<sup>11)</sup> 1,4-Dinitro-2,3,5,6-tetrakis-brommethyl-benzol (VII) vom Smp. 243°. Eine Probe davon wurde noch einmal umkristallisiert und 2mal im Hochvakuum bei 199–202° sublimiert.



2. *Dinitro-pyromellitsäure-tetramethylester* (IV). 4,2 g 1,4-Dinitro-2,3,5,6-tetrakis-brommethyl-benzol (VII) wurden mit 120 ml 65-proz. Salpetersäure<sup>12)</sup>, nach ca.  $\frac{1}{2}$  Std. Aufheizungszeit, 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Die sich bildenden nitrosen Gase wurden von Zeit zu Zeit herausgeblasen. Nach der Oxydation wurde die saure Lösung im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Natriumhydrogencarbonatlösung (Lösung schwach alkalisch) aufgenommen. Die filtrierte Lösung wurde mit wenig Salzsäure angesäuert und wieder

<sup>11)</sup> Für Verbesserung der Ausbeute s. P. DOSWALD, Diss. ETH Zürich (im Druck).

<sup>12)</sup> Von der Firma E. MERCK (Darmstadt).

eingedampft. Der saure Rückstand wurde in Methanol-Methylenchlorid aufgeschlämmt und mit einer ätherischen Diazomethanolösung versetzt. Nach ca. 2 Std. Stehen wurde die Suspension eingedampft, der Rückstand wiederum in Methanol-Methylenchlorid aufgeschlämmt und nochmals mit frischer Diazomethanolösung versetzt. Nach 15 Min. Stehen wurde in viel Äther-Methylenchlorid aufgenommen, neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Methylenchlorid-Methanol erhielt man 594 mg (19,1%) kristallinen Dinitro-pyromellitsäure-tetramethylester (IV). Zur Analyse wurde noch 3mal umkristallisiert und  $3\frac{1}{2}$  Tage getrocknet. Smp. 183–184°. Misch-Smp. mit einem über Dinitro-durylsäure (II) hergestellten Tetraester IV<sup>5)</sup> ohne Depression. IR.-Absorptionsspektren waren identisch. Charakteristische Banden bei 1740, 1550  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_2$  (400,2) Ber. C 42,01 H 3,02 N 7,00% Gef. C 42,24 H 2,82 N 6,95%

3. *Diamino-pyromellitsäure-tetramethylester (X)*. Die Suspension von 1,44 g Dinitro-pyromellitsäure-tetramethylester (IV) in 90 ml Äthanol mit etwas RANEY-Nickel wurde in den Glaseinsatz eines 500 ml fassenden Drehautoklaven gegeben. Nach genügender Spülung des Autoklaven mit Wasserstoff wurden 118 atü Wasserstoff eingepresst. Die Reduktion wurde bei Zimmertemperatur während 17 Std. durchgeführt. Nach der Filtration wurde die orange-rote Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Methylenchlorid-Methanol gelöst und mit wenig ätherischer Diazomethanolösung versetzt. Nach einigem Stehen wurde die Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgelöst und an einer Aluminiumoxid-Säule (100 g Alox, mit Benzol aufgezogen, Säulendimension  $d = 2,7$  und  $l = 17$  cm) chromatographiert. Mit Methylenchlorid liess sich eine orange Zone eluieren. Umkristallisation des Abdampfrückstandes aus Methanol (enthaltend sehr wenig Methylenchlorid) lieferte 630 mg (51,5%) orange-kristallines X. Eine Probe wurde noch 6mal fraktioniert umkristallisiert und 2 Tage getrocknet. Smp. 145–146° (Lit. 150°)<sup>5)</sup>. Misch-Smp. mit einer nach <sup>5)</sup> hergestellten Probe (Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig) ohne Depression. IR.-Absorptionsspektren waren identisch.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$  (340,3) Ber. C 49,41 H 4,74 N 8,23% Gef. C 49,31 H 4,82 N 8,15%

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

#### SUMMARY

The oxidation of 1,4-dinitro-2,3,5,6-tetrakis-brommethyl-benzene (VII) with conc. nitric acid gave dinitro-pyromellitic acid (III) in small yield.

Technisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich