

Zur Kenntnis der Dinaphthantracenerihe

VIII.

(Substituierte Pyromellithsäurederivate)

Von

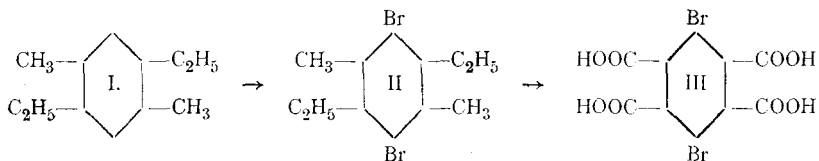
Ernst Philippi und Reinhard Seka

(Mitarbeitet von Wolfgang Bauer)

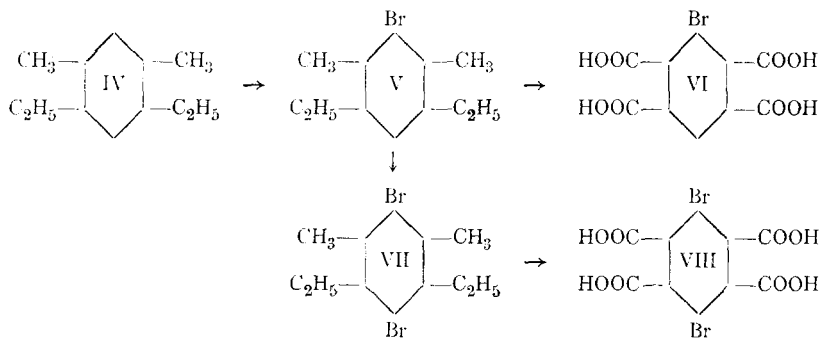
Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

Die Bromierung des Diparadimethyläthylbenzols hat uns in glatter Reaktion zum 1, 4-Dimethyl-2-5-Diäthyl-3-6-Dibrombenzol¹ und von diesem durch Oxydation mit Salpetersäure zur Dibrompyromellithsäure geführt.¹



Das Ausgangsmaterial zu dieser Darstellungsmethode der Dibrompyromellithsäure bildete also letzten Endes das *p*-Xylol, das durch stufenweise Acetylierung und Reduzierung in das Dimethyldiäthylbenzol der Formel I übergeführt wurde. Seither konnten wir aber zeigen², daß es, um zur Pyromellithsäure zu gelangen, durchaus nicht nötig ist, von reinem *p*-Xylol auszugehen, sondern daß man mittels der eben erwähnten Reaktionsfolge auch vom tech-

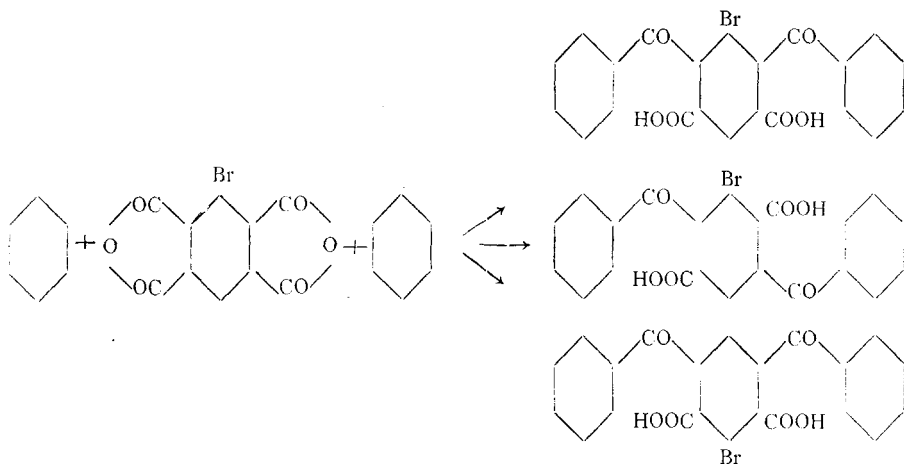


¹ Philippi, Seka und Robinson, Annalen 428, 306 (1922).

² Philippi, Seka und Froeschl, Annalen 428, 300 (1922).

nischen Xylol, das überwiegend aus *m*-Xylol besteht, zu Benzolkohlenwasserstoffen gelangt, die in 1, 2, 4, 5 Stellung substituiert sind. Nur erhält man dann nicht den Kohlenwasserstoff der Forme I, sondern die beiden Methyl- und Äthylgruppen befinden sich in *m*-Stellung (1, 5 Dimethyl-2-4-Diäthylbenzol, Formel IV).

Trotz der weitgehenden Analogie der beiden Substanzen I und IV war ihr Verhalten bei der Bromierung doch verschieden. Während I bei der Bromierung mit Schwefelbromür in der Kältemischung schon das Dibromprodukt gibt, wird bei IV sowohl nach der Schwefelbromürmethode wie bei der Einwirkung von Brom und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur nur das Monobromderivat erhalten. Lediglich Bromierung im Einschmelzrohr bei 110° führte zum Dibromprodukt. Wir erblicken in diesem Verhalten ein neues Beispiel der Reaktionsbehinderung durch größere oder geringere Raumerfüllung benachbarter Gruppen und schreiben unserem Monobromderivat die Konstitution eines 1, 5-Dimethyl-2-, 4-Diäthyl-6-Brombenzols zu.



Im weiteren Verlaufe unserer Arbeit wurde durch Oxydation dieses Körpers die bisher noch nicht beschriebene Monobrompyromellithsäure und ihr Anhydrid dargestellt und die Kondensation des letzteren mit Benzol und Paraxylol nach Friedel-Crafts studiert. Hierbei ist ein Gemenge dreier isomerer Dicarbonsäuren im Sinne der Formelbilder zu erwarten. Tatsächlich konnten wir auch ein Reaktionsprodukt erhalten, dessen Zusammensetzung sowohl im Falle des Benzols als auch des *p*-Xylols den erwarteten Dicarbonsäuren entsprach, und zwar enthielten beide 2 Mol. Wasser, von denen beim Trocknen im Vakuum bei 40° nur eines entferbar war. Eine Kondensation unter Wasserabspaltung und Ringschluß zum Dinaphthanthracenderivat war aber bis jetzt in beiden Fällen nicht durchführbar, was um so mehr befremden muß, als gerade im

Falle des Kondensationsproduktes von Pyromellithsäure mit *p*-Xylol sich dieser Ringschluß besonders glatt bewerkstelligen ließ.

Es scheint also das Brom im mittleren Ring die Ursache des Versagens der Wasserabspaltung zu sein.

Versuche.

Bromierung des 1,5-Dimethyl-2,4-Diäthylbenzols in der Hitze.

5 g Substanz werden mit 5 g Brom in einem Einschmelzrohr zusammengebracht und 1 bis 2 Tage unter Feuchtigkeitsabschluß sich selbst überlassen. Dann wird zugeschmolzen und einen Tag auf 110° erhitzt. Neben etwas verkohlter Substanz resultierte ein tiefdunkelgefärbtes Öl, das auch beim Digerieren mit Wasser nicht erstarrte.

Es wurde in Äther aufgenommen, mit Soda gewaschen, getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Hierbei gingen bei 11 mm Druck zwischen 150 bis 170° 5 g eines schwach gelblichen Öles über.

Dieses wurde im Einschmelzrohr mit Salpetersäure oxydiert, wobei die Bombe wiederholt geöffnet und der Druck herausgelassen sowie frische Salpetersäure zugegeben wurde. Die Temperatur der Oxydation wurde allmählich bis 220° gesteigert.

Aus dem dunklen, teilweise verkohlten Bombeninhalte konnte in schlechter Ausbeute (0.25 g aus 2 g) eine farblose, kristallisierte Substanz isoliert werden, die sich bei der Analyse als Dibrompyromellithsäure erwies.

5.51 mg gaben: 5.91 mg CO₂, 0.57 mg H₂O.

Ber. für C₁₀ H₄ O₃ Br₂: C = 29.14%, H = 0.97%;

gef. C = 29.26%, H = 1.15%.

Bromierung des 1,5-Dimethyl-2,4 Diäthylbenzols mit Schwefelbromür.

12 g Substanz werden in 200 cm³ Ligroin (K. P. 50 bis 70°) gelöst und mit 200 cm³ Salpetersäure (D 1,4) unterschichtet. Dann werden im Verlaufe von 3 Stunden 150 g Schwefelbromür zutropfen gelassen, wobei zu Beginn der Reaktion gelinde erwärmt, später in Kältemischung gekühlt wurde. Am nächsten Tag werden noch 50 g Schwefelbromür zugesetzt, abermals stehen gelassen, dann die Ligroinschicht abgetrennt, mit Wasser und schwefeliger Säure gewaschen, getrocknet und nach dem Verjagen des Ligroins im Vakuum destilliert. Hierbei gingen bei 9 mm Druck und 141°, 14.5 g eines farblosen Öles über, das auch bei längerem Stehen nicht erstarrt, wohl aber sich dunkel färbt.

0.1144 gaben 0.0909 g Ag Br.

Ber. für C₁₂ H₁₇ Br.: Br. = 33.16%;

gef. Br. = 33.81%.

Bromierung des 1,5-Dimethyl-1,4-Diäthylbenzols mit Brom und Eisessig.

10 g Substanz wurden in wenig Eisessig aufgenommen und bei 0° mit 6 cm³ Brom tropfenweise versetzt, wobei energische Bromwasserstoffabspaltung stattfand. Nach eintägigem Stehen wurden weitere 2 cm³ Brom hinzugefügt. Am nächsten Tage wurde im Wasser aufgenommen, ausgeäthert, mit schwefeliger Säure und Soda gewaschen, getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers ging das Reaktionsprodukt bei 11 mm und 158 bis 160° als hellgelbes Öl über. Die Analyse erwies es als noch nicht ganz reines Monobromprodukt.

0.1098 g Substanz gaben: 0.0898 g AgBr.

Ber. für C₁₂H₁₇ Br.: 33.16% Br.;

gef. 34.81% Br.

Oxydation des 1,5-Dimethyl-2,4-Diäthyl-6-Brombenzols zur Monobrompyromellithsäure.

Hiebei kommt es auf genaue Einhaltung der Salpetersäuremenge und Konzentration sowie der Temperatur an. Je 2 g Substanz (sowohl von der Bromierung mit Schwefelbromür wie auch aus der direkten Bromierung mit Brom und Eisessig) wurden in Jenenser Einschmelzröhren mit 8 cm³ Salpetersäure (D 1,3) 10 Stunden lang auf 170 bis 190°, allmählich steigend, erhitzt. Das Reaktionsprodukt, eine schwach grüngelbe gefärbte Lösung, mehrmals am Wasserbade mit Wasser eingedampft. Schließlich resultierte die Brompyromellithsäure als farblose Nadeln, unscharf zwischen 240 bis 265° unter Zersetzung schmelzend. Sie kann aus wenig Wasser umkrystallisiert werden. Ausbeute 1.2 g; aus der Mutterlauge konnten weitere 0.7 g gewonnen werden.

5.49 mg Substanz gaben: 7.15 mg CO₂, 0.85 mg H₂O.

5.19 mg > > 6.99 mg CO₂, 0.67 mg H₂O.

Ber. für C₁₀H₅O₈ Br.: 36.05% C, 1.51% H;

gef. 35.53% C, 1.73% H.

36.74% C, 1.50% H.

Monobrompyromellithsäureanhydrid.

Zur Anhydrierung der Brompyromellithsäure ist der Weg der Vakuumsublimation bei 260 bis 280° (äußerer Temperatur) oder die Einwirkung von Essigsäureanhydrid gangbar. Letzterer möchten wir den Vorzug geben. Die Brompyromellithsäure wird in der zur Lösung eben erforderlichen Menge Essigsäureanhydrid heiß gelöst und über Ätzkali im Vakuum eingedunstet. Hiebei scheidet sich das Anhydrid in schönen farblosen Nadeln von F. P. 286° (unkorr. ab.)

5·12 mg Substanz gaben: 7·70 mg CO₂, 0·19 mg H₂O.

0·1668 g » » 0·1053 mg AgBr.

Ber. für C₁₀HO₆Br., 40·43% C, 0·33% H, 26·92% Br.;

gef.: 40·90% C, 0·41% H, 26·86% Br.

Kondensation von Monobrompyromellithsäureanhydrid mit Benzol.

Die Friedel-Craftsche Reaktion wurde in der üblichen Weise in der Rührapparatur ausgeführt. Die Ausbeute an Dicarbonsäure betrug 1·45 g aus 3 g Anhydrid. Das durch Umfällen gereinigte Produkt zeigte den F.-P. unscharf um 140°, die Löslichkeitsverhältnisse ließen kein Umkrystallisieren, sondern nur Umfällen aus Soda und Salzsäure zu.

5·51 mg Substanz gaben: 10·88 mg CO₂, 1·98 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₃O₆ Br. + 2 H₂O: 53·97% C, 3·99% H;

gef.: 53·87% C, 4·02% H.

Nach längerem Trocknen bei 40° im Vakuum ergab die Analyse das Vorhandensein eines Produktes mit einem Molekül Wasser.

5·17 mg Substanz ergaben: 10·73 mg CO₂, 1·41 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₃O₆ Br. + H₂O, 56·06% C, 3·18% H;

gef.: 56·62% C, 3·05% H.

Die Kondensation von Monobrompyromellithsäureanhydrid mit *p*-Xylol

wurde in ganz analoger Weise ausgeführt. Ausbeute 1·51 g Rohprodukt aus 2 g Anhydrid. F.-P. unscharf zwischen 130 bis 168°. Auch hier ließen die Löslichkeitsverhältnisse kein Umkrystallisieren zu.

5·125 mg Substanz ergaben: 10·77 mg CO₂, 1·98 mg H₂O.

Ber. für C₂₆H₂₁O₆ Br. + 2 H₂O: 57·23% C, 4·62% H;

gef.: 57·34% C, 4·32% H.