

Kondensationsprodukte des Pyromellithsäureanhydrids¹

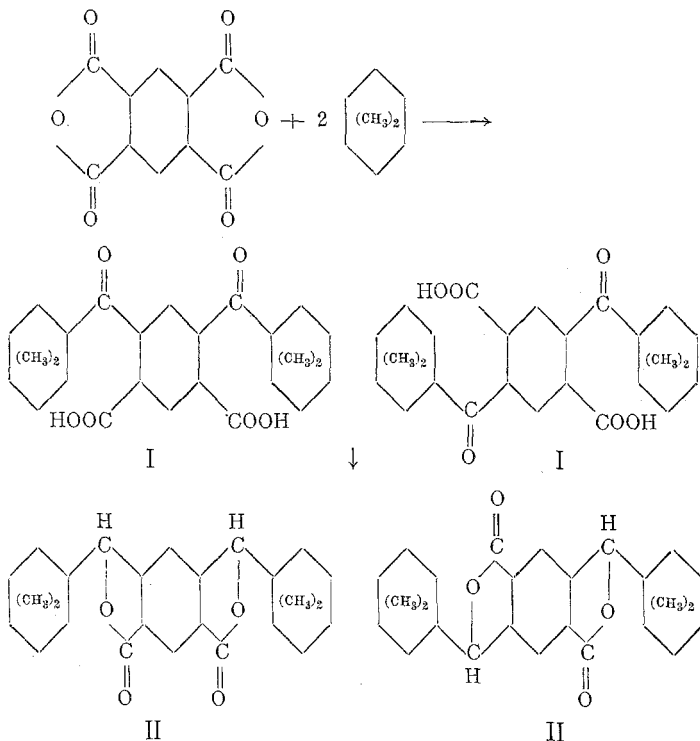
Von

Reinhard Seka, Oskar Schmidt und Karl Sekora²

(Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. November 1926)

Den Abschluß unserer gemeinsamen Untersuchungen in der Reihe der Dinaphthanthracendichinonderivate bildet die Beschreibung einiger Kondensationsprodukte des Pyromellithsäureanhydrids, die aber bis jetzt noch nicht zu den entsprechenden Dinaphthanthracendichinonkörpern kondensiert werden konnten.



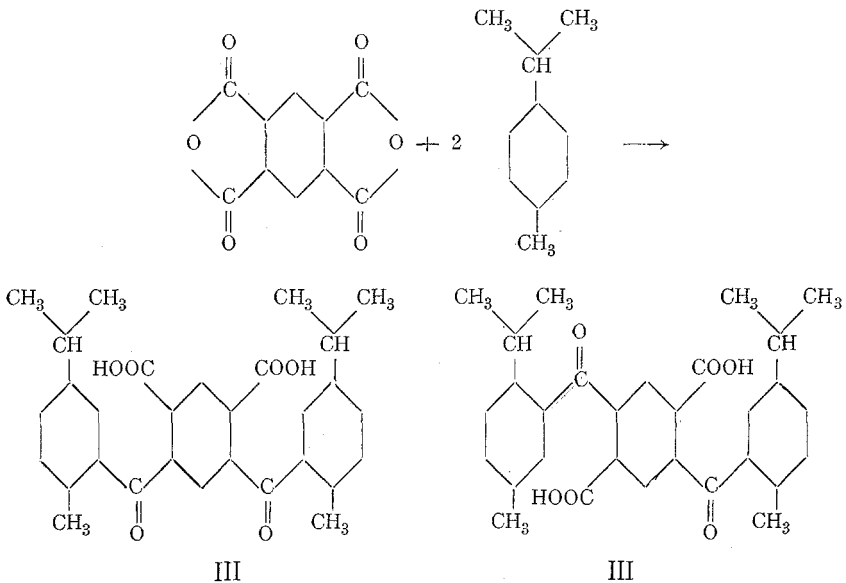
¹ XII. Mitteilung zur Kenntnis des Dinaphthanthracendichinons. Von Ernst Philippi und Reinhard Seka. XI, X., XI. Mitteilung gegenwärtig im Druck. Frühere Arbeiten in der Dinaphthanthracendichinonreihe: E. Philippi, M. 32, 631 (1911); M. 34, 705 (1913); M. 35, 375 (1914); E. Philippi und F. Ausländer, M. 42, 1 (1921); E. Philippi und R. Seka, M. 43, 613, 621 (1922); M. 45, 261, 267 (1924).

² Siehe Dissertationsarbeit K. Sekora, Wien, 1925, und die Dissertationsarbeit O. Schmidt, Wien, 1926.

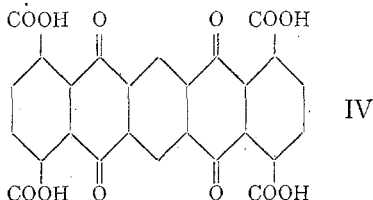
Die Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit technischem Xylol verläuft unter Bildung des Gemisches der isomeren Dixyloylbenzoldicarbonsäuren (I) in befriedigender Ausbeute (65·9⁰/₁₀₀ der Theorie).

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig konnten sie in die entsprechenden Dilaktone (II) verwandelt werden. Die Kondensation mit Schwefelsäure führte zwar zum Auftreten einer schwachen Küpenfärbung, doch konnten bis jetzt noch nicht größere Mengen eines Kondensationsproduktes, die uns die Durchführung einer Analyse ermöglicht hätten, isoliert werden.

Auch die Kondensation des Pyromellithsäureanhydrids mit Cymol nach Friedl-Crafts führte in befriedigender Ausbeute (52·53⁰/₁₀₀) zu dem Gemisch der isomeren Di-*p*-cymoylbenzoldicarbonsäuren (III), die bis jetzt noch nicht in das entsprechende Dinaphthanthracendichinonderivat verwandelt werden konnten.



Auch die schon früher beschriebene 5,7,12,14-Dinaphthanthracendichinon-1,4,8,11-tetracarbonsäure (IV)¹ wurde schließlich



¹ E. Philippi und R. Seka, Monatshefte für Chemie, 43, 571 (1922).

noch einer neuerlichen Untersuchung unterzogen. Bei dem Versuche verschiedene Derivate dieser Säure darzustellen, konnte gezeigt werden, daß es nur durch energischste Behandlung mit Phosphor-pentachlorid gelingt, zu dem entsprechenden Säurechlorid zu gelangen, durch dessen Umsetzung mit absoluten Alkoholen die entsprechenden Ester gewonnen werden können, von denen der Tetramethyl- und der Tetraäthylester zur Darstellung gebracht wurden. Als nun darangegangen wurde, aus den Estern durch Umsetzung mit Ammoniak und Hydrazin die entsprechenden Amide, beziehungsweise Hydrazide darzustellen, ergaben sich zwar tiefdunkel gefärbte Reaktionsprodukte, die aber, da infolge ihrer Unlöslichkeit an eine Reinigung nicht gedacht werden konnte, hier nicht näher beschrieben werden sollen.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit technischem Xylol nach Friedl-Crafts.

5 g Pyromellithsäureanhydrid wurden unter Rührung und Feuchtigkeitsabschluß in 90 g technischem Xylol suspendiert, am Wasserbad erwärmt und vorsichtig mit 10 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen versetzt. Nachdem die Chlorwasserstoffabspaltung nachgelassen hatte, wurde noch 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbad auf Temperaturen zwischen 90 und 100° erhitzt. Nach dem Versetzen mit zerkleinertem Eis und dem Ansäuern mit Salzsäure wurde das Gemisch der isomeren Dixyloylbenzoldicarbonsäuren als gelblicher Niederschlag isoliert, die durch Umfällen — Auflösen in Sodalösung, Behandlung mit Tierkohle und Ausfällen mit Salzsäure — gereinigt werden konnten. Sie sind leicht löslich in heißem Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, wenig löslich in heißem Äther und Chloroform, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute betrug 6.5 g (i. e. 65.9% der Theorie). Durch Umkrystallisieren aus Eisessig gelingt es, das Gemisch in zwei Fraktionen zu teilen, von denen die leichter lösliche sich in der Mutterlauge anreicherte. Die schwerer lösliche zeigte den Fp. 312°, während die leichter lösliche Fraktion einen bei 283° liegenden Schmelzpunkt aufwies.

Analyse:

3.68 mg Substanz gaben 9.82 mg CO₂, 1.75 mg H₂O.

Ber. f. C₂₀H₂₂O₆: C 72.60, H 5.100%;

gef.: C 72.77, H 5.350%.

Titration:

0.1396 g Substanz verbrauchen 6.9 cm³ n/10 norm. NaOH
C₂₀H₂₂O₆ entsprechen als Dicarbonsäure aufgefaßt . . 6.6 n/10 » »

Reduktion der Dixyloylbenzoldicarbonensäuren.

3 g des Gemisches der isomeren Dixyloylbenzoldicarbonensäuren wurden in 90 cm^3 Eisessig gelöst und mit 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. Sodann wurde unter allmählicher Zugabe von 10 cm^3 Salzsäure (Dichte 1.19) am Rückflußkühler 5 bis 6 Stunden bis zum Sieden erhitzt, wobei die anfangs schwach rötliche Flüssigkeit sich hellgelb färbte. Nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Zinkstaub wurde das noch warme Filtrat vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfiel, der nach der Isolierung und dem Trocknen im Vakuum bei 100° (10 mm) in einer Ausbeute von 2.5 g (zirka 90.0% der Theorie) vorlag. Er zeigte einen zwischen 105 bis 110° liegenden Schmelzpunkt, ist sehr leicht löslich in heißem Äthylalkohol, Äther, Essigsäureanhydrid, Benzol und Nitrobenzol, gut löslich in heißem Eisessig, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig löslich in Wasser. Zur Analyse wurde die Substanz aus Eisessig unter Zusatz von Wasser umgelöst und nach dem Waschen mit Wasser bei 60° getrocknet.

Analyse:

3.807 mg Substanz gaben 10.96 mg CO_2 , 1.95 mg H_2O .

Ber. f. $C_{26}H_{22}O_4$: C 78.40, H 5.57%;

gef.: C 78.54, H 5.74%.

Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit *p*-Cymol.

3 g Pyromellithsäureanhydrid werden unter Feuchtigkeitsabschluß und Rührung in 53 g *p*-Cymol suspendiert, am Wasserbad erwärmt und in drei Portionen mit 11 g fein pulverisiertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Nach vierstündigem Rühren wurde die Reaktion unterbrochen, mit zerkleinertem Eis zersetzt, mit Salzsäure angesäuert, vom Reaktionsprodukt abfiltriert und zuerst durch Umfällen — Auflösen in Sodafösung, Behandeln mit Tierkohle und Ausfällen mit Salzsäure — dann durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Die Ausbeute betrug 3.5 g (52.5% der Theorie). Das Gemisch der isomeren Di-*p*-cymolbenzoldicarbonensäuren ist leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Methylalkohol, Essigester, Eisessig, wenig löslich in Benzol. Es zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren den Fp. 295°.

Analyse:

5.537 mg Substanz gaben 15.08 mg CO_2 , 3.025 mg H_2O .

Ber. f. $C_{30}H_{30}O_6$: C 74.10, H 6.22%;

gef.: C 74.28, H 6.11%.

Titration:

143.2 mg Substanz verbrauchen 5.92 cm^3 n/10 norm. NaOH

$C_{30}H_{30}O_6$ verbrauchen als zweibasische Säure

aufgefaßt 5.88 n/10 » »

Dinaphthanthracendichinon-1, 4, 8, 11-tetracarbonsäure-tetramethylester.

1 g der nach dem schon früher beschriebenen Verfahren dargestellten Dinaphthanthracendichinon-1,4,8,11-tetracarbonsäure wurde in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohr unter Feuchtigkeitsabschluß in einem Ölbad auf Temperaturen zwischen 160 bis 170° erhitzt, wobei anfangs das gebildete Phosphoroxychlorid entwich, dann aber das überschüssige Phosphorpentachlorid im Rohr heraufsublimierte, während am Boden des Rohres ein orangebrauner Körper verblieb. Dieser zurückbleibende Körper wurde neuerdings mit Phosphorpentachlorid verrieben und bis zum Wegsublimieren des überschüssigen Pentachlorids erhitzt, ein Vorgang, der noch zweimal wiederholt wurde. Der nun verbleibende Rückstand wurde bei 120° im Vacuum (10 mm) bis zum völligen Heraussublimieren unverbrauchten Phosphorpentachlorids sowie etwaiger Reste von Phosphoroxychloriden erhitzt. Die Ausbeute an dem Chlorid betrug zirka 1 g. Es zeigte den Zp. 320° (im zugeschmolzenen Rohre). 1 g des Säurechlorids wurde in 150 cm³ absoluten Methylalkohols suspendiert und unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß zirka 12 Stunden zu Sieden erhitzt. Aus der erkalteten Lösung ließ sich bereits eine ziemlich reine Hauptfraktion des Esters als ungelöster Anteil zur Abscheidung bringen, das Filtrat ergab nach dem Eindampfen ein weniger reines Produkt. Er ist sehr leicht löslich in heißem Eisessig und Nitrobenzol, gut löslich in heißem Benzol, Essigsäureanhydrid, sehr wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Zur Reinigung wurde der Ester aus Alkohol umkrystallisiert. Er zeigte den Zp. 370°. In alkalischer Lösung gibt Hydrosulfit eine blauviolette Färbung, die sich später in eine rotbraune verwandelt.

Analyse:

4·4625 mg Substanz gaben 10·37 mg CO₂, 1·362 mg H₂O.

Ber. f. C₃₀H₁₈O₁₂: C 63·16, H 3·180/0;

gef.: C 63·34, H 3·410/0.

Durch die Behandlung des Säurechlorids mit absolutem Äthylalkohol konnte in analoger Weise der entsprechende Äthylester der Dinaphthanthracendichinon-1, 4, 8, 11-tetracarbonsäure gewonnen werden.