[Mitteilungen aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium
in Wien.]

Zur Kenntnis der Mellithsäure, Pyromellithsäure und ihrer Entstehung bei der Oxydation von Kohle;

von *Ernst Philippi*.

(Eingelaufen am 24. Januar 1922.)

Den Anlaß zu den folgenden Arbeiten bot das Bedürfnis nach Pyromellithsäure, die ich zu meinen Arbeiten in der Dinaphthanthracenreihe sowie auch zu andern Synthesen benötigte. Kann man doch mit der Pyromellithsäure die meisten Reaktionen des Phthalsäureanhydrids, aber infolge der vier Carboxylgruppen doppelt ausführen. Zu der Zeit, als jene Arbeiten begonnen wurden (1911), war die Pyromellithsäure im Handel überhaupt nicht, im Laboratorium nur sehr umständlich und kostspielig beschaffbar.

Das Problem der Pyromellithsäuredarstellung ist aufs engste verwoben mit einer bequemen Zugänglichkeit der Mellithsäure; haben doch schon Erdmann¹⁾ und A. v. Baeyer²⁾ erstere aus letzterer durch Abspaltung von 2 Mol Kohlendioxyd gewonnen:

Bei dieser Darstellungsweise ist es im allgemeinen geblieben.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. (1) 52, 432 (1851).

²⁾ Ann. Suppl. 7, 1 (1870).

Für die Mellithsäure wiederum hat in älteren Zeiten der in der Natur vorkommende Honigstein als Ausgangsmaterial gedient, eine Quelle, die aber infolge der immer seltener gewordenen Funde bald versiegte. Dafür beobachtete man aber das Auftreten von Mellithsäure bei der Oxydation von Kohle mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorat, während sie bei der Oxydation mit Ozon, Sauerstoff oder Druckoxydation mit Luft nicht nachgewiesen werden konnte. Auch durch Oxydation der Seitenketten von tetra- und hexasubstituierten Benzolen mit den im Laboratorium gebräuchlichen Oxydationsmitteln wurde Mellithsäure und Pyromellithsäure wiederholt gewonnen, ohne daß dies zu einer einigermaßen brauchbaren Darstellungsmethode geführt hätte.

Unsere Untersuchungen sollten nun die bisher vorliegenden Literaturangaben nachprüfen, ergänzen und dadurch die Pyromellithsäure zu einer mit den gewöhnlichen Laboratoriumshilfsmitteln rasch und leicht zugänglichen Substanz machen. Da es an einer guten Methode zur Gewinnung von substituierten Pyromellithsäuren, die auf direktem Wege nicht erhältlich sind, fehlte, fiel auch dieses Ziel in den Bereich unserer Versuche.

Dementsprechend gliedert sich die folgende Abhandlung in das Studium der Oxydation von Kohle mit Salpetersäure, mit Schwefelsäure, die Ausarbeitung einer direkten Synthese der Pyromellithsäure aus technischem Xylol und endlich die Synthese von substituierten Pyromellithsäuren.

I.

Die Oxydation von Kohle mit Salpetersäure;

von *Ernst Philippi* und *Gertrud Rie*.

Zunächst galt es, nach einer möglichst einfachen und ergiebigen Darstellungsweise der Pyromellithsäure Umschau zu halten.

Sehr verlockend erschien das im Jahre 1911 an Read Holliday und O. Silberrad in Essex erteilte D.R.P.

Nr. 214252, dessen Anspruch dahin lautet, daß feingepulverte Holzkohle mit Salpetersäure so lange gekocht wird, bis eine gelbe bis rotbraune Lösung entstanden ist, und dann die Salpetersäure bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur abdestilliert wird. Der Trockenrückstand, im Gewichte etwas schwerer wie die angewandte Holzkohle, soll Mellithsäure von etwa 90 Proz. Reinheit sein. Die Nacharbeitung des Patentes durch den einen von uns bestätigte zwar die Angaben der beiden Engländer hinsichtlich Farbe und Menge des Rohproduktes; es gelang aber auf keine Weise daraus etwa durch Reinigung über verschiedene Salze Mellithsäure in nennenswerten Mengen zu erhalten. Ebenso wenig war dies mit einem von den beiden Herren bereitwilligst zur Verfügung gestellten Originalpräparat möglich.

Da erschienen im Jahre 1914 die Arbeiten von Hans Meyer: „Zur Frage der Konstitution des Kohlenstoffmoleküls“¹⁾, und H. Meyer und K. Steiner: „Über die Mellithsäure“²⁾, in denen ebenfalls die Oxydation von Holzkohle mit Salpetersäure beschrieben wurde. Das Verfahren dieser beiden Forscher unterscheidet sich von dem englischen im wesentlichen dadurch, daß die Salpetersäure nach Beendigung der Reaktion nicht bis zur Trockene des Rückstandes abdestilliert wird, sondern daß nach dem Verjagen nur eines Teiles der Salpetersäure aus der eingeengten Lösung eine erste reinere und dann noch eventuell eine zweite Krystallisation an Mellithsäure gewonnen wird. Zugabe von Vanadinsäure bei der Oxydation als Katalysator soll ebenfalls die Reaktion günstig beeinflussen. Was die Ausbeuten an dieser reineren, aber noch immer aschehältigen Mellithsäure betrifft, so gibt H. Meyer an, daß sie bei Anwendung von Fichtenholzkohle etwa 40 Proz., Buchenholzkohle 15 Proz. der angewandten Kohle erhielten. Im übrigen seien die Aus-

¹⁾ Monatsh. 35, 163 (1914).

²⁾ Monatsh. 35, 475 (1914).

beuten recht schwankend, von der Provenienz der Kohle stark abhängig und konvergierten bei verschiedenen Laubholzkohlen, Braunkohle und Steinkohle gegen Null. Was die Reinigung dieser Rohmellithsäure anlangt, so blieben infolge der Unmöglichkeit einer Reinigung über den Ester noch drei Wege übrig: die Reinigung über Salze (das Ammonsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, führt aber nur über das Baryt- oder Silbersalz zu stickstofffreien Produkten), die Krystallisation aus Salpetersäure, oder endlich die Überführung der Rohmellithsäure in ihr Trianhydrid, welch letztere Methode gelegentlich von Meyer und Steiner empfohlen wird. Aus den experimentellen Belegen geht aber deutlich hervor, daß die genannten Forscher die Hauptmenge ihres Rohproduktes über das Ammon- und Barytsalz reinigten. Von Interesse für die Beurteilung ihres Rohproduktes sind die von ihnen daraus erhaltenen Mengen an reinem Ammonsalz; sie berichten nämlich darüber folgendermaßen: 1 kg Fichtenholzkohle ergab 480 g Rohmellithsäure, aus der 240—320 g reines mellithsaures Ammonium erhalten wurden. Dies entspricht 120—160 g reiner krystallwasserfreier Mellithsäure, also 12—16 Proz. der angewandten Kohle. 1 kg Buchenholzkohle lieferte zwar auch 400 g Rohmellithsäure, aus der sie aber nur 80 g reines Ammonsalz, entsprechend 40 g Mellithsäure isolieren konnten. In beiden Fällen konnten noch beträchtliche Mengen roher Barytsalze aus den Mutterlaugen gewonnen werden, von denen aber nicht bewiesen ist, daß es sich tatsächlich um mellithsaures Barium handelte. Immerhin konnte daraus bei der Destillation mit Schwefelsäure und Bisulfat Pyromellithsäure in guter Ausbeute erhalten werden.

Soweit die Angaben von H. Meyer und Steiner. Wir entschlossen uns, ebenfalls diesen Weg zu beschreiten, und haben uns im Verlauf unserer Untersuchung etwa 3 kg Rohmellithsäure nach diesem Verfahren hergestellt. Als Kohle verwendeten wir die offizinelle „Carbo ligni

depuratus¹⁾ der österreichischen Heilmittelstelle, die laut Angaben der Pharmakopoea Austriaca aus Fichtenholzkohle besteht. Die einzige Abweichung gegenüber den Angaben von Meyer und Steiner bestand darin, daß wir an Stelle von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,51 mit solcher vom spez. Gew. 1,48—1,50 arbeiteten, da uns damals eine konzentriertere Säure in großen Mengen nicht zur Verfügung stand. Demgemäß war auch die Zeit bis zum Eintreten einer hellgelben Lösung etwas länger (nämlich statt 4 etwa 6—7 Tage) und wurde auch etwas mehr Säure hierzu benötigt. Unsere Ausbeuten an Rohmellithsäure (erste Krystallisation) betrugen im Mittel etwa 20—25 Proz. der angewandten Kohle, erreichten im günstigsten Falle 35 Proz. Aus den Mutterlaugen konnten wir noch beträchtliche Mengen, im Durchschnitt 10—15 Proz., Rohmellithsäure gewinnen. An den Rohprodukten, die hartnäckig Salpetersäure festhielten und in vacuo bei 160° getrocknet wurden, fiel uns vor allem der hohe Aschengehalt auf, sowie der Umstand, daß die erste Krystallisation nicht hygroskopisch, das Produkt aus den Mutterlaugen aber hygroskopisch war.

Eine orientierende Analyse ergab für die erste Krystallisation (I und II), sowie das Produkt aus den Mutterlaugen (III und IV) folgende Werte:

- I. 5,710 mg gaben 7,71 CO₂, 1,355 H₂O und 1,03 Asche.
 II. 31,93 mg „ 0,365 cm³ trocknes Stickgas bei 19° und 743 mm Druck.
 III. 5,272 mg gaben 8,085 CO₂, 0,71 H₂O und 0,60 Asche.
 IV. 11,14 mg „ 0,415 cm³ trocknes Stickgas bei 19° und 725 mm Druck.

	Ber. für	Gef.			
	C ₁₂ H ₆ O ₁₂	I	II	III	IV
C	42,11	36,86	—	41,84	—
H	1,77	2,65	—	1,50	—
N	—	—	1,31	—	2,42
Asche	—	18,04	—	11,51	—

¹⁾ Der volle Name der österr. Pharmakopöe lautet: Carbo ligni pini depuratus in frustis.

Die namentlich bei dem Produkt aus Mutterlaugen in die Augen fallende Tatsache, daß wir trotz eines Aschengehaltes von 11,5 Proz. und Stickstoffgehaltes von 2,4 Proz. innerhalb der üblichen Fehlergrenzen stimmende Werte für C und H erhielten, lehrt, daß unsere Produkte noch in beträchtlicher Menge Substanzen beigemischt enthalten, die wesentlich kohlenstoffreicher sind, als die Mellithsäure.

Wir gingen nun daran, die Reindarstellung der Mellithsäure aus dem Rohprodukt auf allen drei vorhin skizzierten Wegen zu versuchen, nämlich durch fraktionierte Fällung von Salzen, durch Umkrystallisieren aus Salpetersäure und über das Trianhydrid der Mellithsäure, das sich nach den Angaben von Meyer und Steiner auch aus mellithsaurem Natrium darstellen lassen sollte und bei dem daher keine Störung durch den hohen Aschengehalt zu erwarten war.

Die Reinigung über das Ammonsalz bzw. Barytsalz schlug vollkommen fehl. Wir erhielten zwar manchmal Krystalle des Ammonsalzes, aber stets nur in so geringer Menge, daß an ein Betreten dieses Weges für uns nicht zu denken war. Auch die wiederholte Krystallisation aus Salpetersäure führte uns nicht zum Ziele, nämlich zu einem Schmelzpunkts- und analysenreinen Präparat. Es ist uns unverständlich, daß Meyer und Steiner aus ihrem Rohprodukt durch Krystallisieren aus Salpetersäure direkt zu reinen Präparaten gelangten. Man erhält nämlich solche auch dann nicht, wenn man die Mellithsäure durch Oxydation von hexasubstituierten Benzolderivaten mittels Salpetersäure darstellt, wie wir im Falle der Oxydation von 1,3,5-Trimethyl-2,4-diäthyl-6-acetylbenzol¹⁾ und Freund und Fleischer bei ihren schönen Indandionarbeiten²⁾ beobachteten. Während die für Mellithsäure theoretisch geforderten Werte C:42,11 und H:1,77 sind, erhielten Freund und Fleischer bei ihren Analysen C:43,34, 43,97 und 43,42, H:2,86, 2,72,

¹⁾ Monatsh. 42, 7 (1921).

²⁾ Diese Annalen 414, 22 ff. (1918).

2,88, während wir bei unseren reinweißen, aber noch etwas zu tiefen Schmelzpunkt zeigenden Präparaten C:43,53, 43,07, 43,03, H:2,34, 2,12, 2,02 fanden. Erst die Reinigung über das Barytsalz lieferte uns ein schmelzpunktreines Produkt mit den Werten C:42,43, H:1,87. Wenn also schon die reinweißen Oxydationsprodukte aus definierten Benzolhexaderivaten sich durch Umkrystallisation aus Salpetersäure nicht reinigen lassen, um wieviel schlechter sind dann die Aussichten bei den gelben, stark verunreinigten Produkten aus Kohle und Salpetersäure!

Wir betraten daher den dritten Weg, nämlich die Anhydrisierung der Mellithsäure. Diesbezüglich geben Meyer und Steiner an, daß man durch Erhitzen der Rohmellithsäure mit Acetylchlorid auf 160° zum Trianhydrid (I), durch Erhitzen mit Thionylchlorid auf die gleiche Temperatur aber zum Dianhydrid (II) gelangt, das vermöge der Parastellung der beiden freien Carboxyle nicht mehr befähigt ist, ein Trianhydrid zu geben.

Die Reinigung des Trianhydrids sei schwierig, da es in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich nur aus Acetylchlorid unter Druck oder aus sehr viel siedendem Benzoylchlorid umkrystallisieren läßt. Bei Drucken unter 4 mm soll es sublimierbar sein. Unser Rohprodukt, mit Acetylchlorid im Rohr auf 160° erhitzt, ergab zwar glänzende Krystalle, die nach den Angaben mit trockenem Benzol gewaschen, sich aber als zum großen Teil anorganisch erwiesen. Jedenfalls gelang es nicht, daraus bei Drucken unter 4 mm ein Sublimat zu bekommen.

Wir wiederholten also unsere Versuche mit einwand-

frei reiner Mellithsäure, die wir uns auf einem anderen Wege dargestellt hatten.¹⁾ Je 2 g reine, im Vakuum bei 120° getrocknete Mellithsäure wurden mit 10 cm³ Acetylchlorid auf 150–160° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich viel Chlorwasserstoff, glänzende helle Krystalle waren entstanden, die mit Benzol, in dem sie unlöslich sind, gewaschen und bei 110° in vacuo getrocknet wurden. Die Analyse ergab folgendes:

- I. 6,863 mg gaben 11,82 CO₂ und 0,535 H₂O.
 II. 6,923 mg „ 12,217 CO₂ und 0,557 H₂O.

	Ber. für		Gef.	
	C ₁₂ O ₉	C ₁₂ H ₂ O ₁₀	I	II
C	50,0	47,06	46,97	48,15
H	—	0,65	0,87	0,90

Die gefundenen Werte deuten also auf ein Gemisch zwischen Di- und Trianhydrid hin, über deren Mengenverhältnis sich auf Grund der Elementaranalyse nicht viel aussagen läßt, da ja Zusätze von 10 Proz. der einen oder anderen Substanz noch innerhalb der üblichen Fehlergrenzen liegen. Wir suchten also ein rein chemisches Argument für die Auffassung unseres Produktes als Gemisch beizubringen, was wir dadurch bewerkstelligten, daß wir es nach Friedel-Crafts mit Aluminiumchlorid und einem Überschuß an Benzol in Reaktion brachten. Hierbei müßte aus dem Trianhydrid ein Gemisch von Tribenzoyltricarbonsäuren, aus dem Dianhydrid ein solches von Dibenzoyltetracarbonsäuren entstehen. Tatsächlich gelang es uns, unser Reaktionsprodukt durch fraktionierte Krystallisation in zwei Fraktionen zu zerlegen, die zwar noch nicht einheitlich waren, aber doch bei der Elementaranalyse Werte ergaben, die sich bei der leichter löslichen Fraktion (I, II) den für Dibenzoyltetracarbonsäure verlangten, bei der schwerer löslichen Fraktion (III, IV) den für Tribenzoyltricarbonsäure geforderten, näherten.

¹⁾ Monatsh. 42, 7 (1921).

- I. 5,405 mg gaben 13,207 CO₂ und 1,855 H₂O.
 II. 6,410 mg „ 14,88 CO₂ und 2,625 H₂O.
 III. 7,780 mg „ 18,84 CO₂ und 2,23 H₂O.
 IV. 5,800 mg „ 13,985 CO₂ und 2,145 H₂O.

	Ber. für		Gef.			
	C ₂₄ H ₁₄ O ₁₀	C ₃₀ H ₁₈ O ₉	I	II	III	IV
C	62,32	68,96	63,08	63,33	66,08	65,80
H	3,02	3,47	3,63	4,58	3,28	4,14

Eine Carboxylbestimmung durch Titration ergab ebenfalls Werte, die etwa in der Mitte zwischen den von Tri- und Tetracarbonsäuren verlangten lagen.

Wir glauben also damit den Beweis erbracht zu haben, daß beim Erhitzen von reiner Mellithsäure mit Acetylchlorid auf 150—160° im Rohprodukt beide Anhydride nebeneinander entstehen.

Mit diesen Feststellungen war aber noch immer das Problem der Reinigung der aus Kohle und Salpetersäure erhaltenen Rohmellithsäure nicht gelöst. Andererseits konnten wir die Angabe von Meyer und Steiner, daß man aus der Rohmellithsäure bei der Destillation mit Schwefelsäure und Bisulfat Pyromellithsäure in bis zu 30prozentigen Ausbeuten (also in fast ebenso großer Ausbeute wie aus reiner Mellithsäure) erhält, vollauf bestätigen. Dies gilt auch für das eingangs erwähnte, uns von Holliday und Silberrad zur Verfügung gestellte Produkt. Daß aber das rohe Oxydationsprodukt keineswegs Mellithsäure von 90prozentiger Reinheit, wie von Holliday und Silberrad behauptet wird, darstellt, ist sowohl durch unsere Versuche wie auch durch die Resultate Hans Meyers, der ja auch im allergünstigsten Falle nur 16 Proz. der angewandten Kohle an reiner Mellithsäure in Form ihres Ammonsalzes isolieren konnte, klar bewiesen. Bei der Buchenholzkohle sank diese Menge schon auf 4 Proz. herab und andere Kohlenarten gaben noch wesentlich schlechtere Ausbeuten. *Unsere Produkte ergaben überhaupt auf keine Weise irgendwie nennenswerte Mengen an reiner Mellithsäure und erwiesen sich dennoch bei der Verarbeitung auf Pyromellithsäure als vollwertig.*

Nach unserer Ansicht ist die einzig mögliche Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch die, daß das aus Kohle und Salpetersäure direkt erhältliche Rohprodukt eben keine Mellithsäure darstellt, sondern ein Gemenge von verschiedenen Benzolpolycarbonsäuren, vornehmlich Mellithsäure, Benzolpentacarbonsäure und Pyromellithsäure, eventuell auch in geringerer Menge noch andere niedrigere Benzolcarbonsäuren. Hierfür sprechen vor allem die bei unserem Rohprodukt gefundenen, in Anbetracht des Asche- und Stickstoffgehalts für Mellithsäure viel zu hoch liegenden Kohlenstoffwerte. Es ist auch ohne weiteres verständlich, daß ein Gemisch derartiger Säuren, die einander chemisch nahe stehen, durch fraktionierte Krystallisation, sei es der Salze oder der freien Säuren, nur schwer in einzelne reine Komponenten trennbar ist. Bei der Destillation mit Schwefelsäure und Bisulfat spalten aber die höheren Polycarbonsäuren, Mellithsäure und Benzolpentacarbonsäure, Kohlendioxyd unter Pyromellithsäurebildung ab und man erhält auf diesem Wege ein einheitliches Reaktionsprodukt. Die Widersprüche zwischen den Angaben von Meyer und Steiner und unseren Resultaten hinsichtlich der Reinigungsmöglichkeit des Rohproduktes erklären sich aber zwanglos durch die Annahme, daß das gegenseitige Mengenverhältnis der einzelnen Benzolpolycarbonsäuren variabel und durch geringfügige experimentelle Details bedingt ist, die wir gegenwärtig noch nicht meistern können. Meyer und Steiner hatten offenbar ein Rohprodukt in Händen, das an Mellithsäure reicher war wie unseres. Den Grund hierfür glauben wir aber weniger in der Art der angewandten Kohle suchen zu müssen, sondern wir denken, daß hierfür die Art der Ausführung der Oxydation, z. B. die Konzentration der Salpetersäure und damit die Temperatur verantwortlich sind, welche Ansicht durch die weiter unten beschriebene Oxydation von Kohle mit Schwefelsäure wesentlich gestützt wird.

II.

Die Oxydation von Kohle mit Schwefelsäure;von *Ernst Philippi* und *Richard Thelen*.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle ist schon lange bekannt und diente zur Darstellung von schwefliger Säure; dabei wurde auch die Entstehung einer kleinen Menge einer „sublimierenden“ organischen Substanz beobachtet.¹⁾ Während aber die früheren Beobachter den hierbei verbleibenden, wenig einladenden schwarzen und kohligen Rückstand nicht näher untersucht hatten, beschäftigte sich als erster A. Verneuil²⁾ mit demselben. Es gelang ihm daraus in umständlicher und langwieriger Weise durch fraktionierte Krystallisation und Fällung Benzolpolycarbonsäuren zu isolieren, von denen er Mellithsäure, Benzolpentacarbonsäure und Pyromellithsäure in beträchtlicheren Mengen, nämlich von je 1—2 Proz. der angewandten Kohle nachweisen konnte. Was die Mengenverhältnisse von Kohle und Schwefelsäure anlangt, so verwendete er geringere Mengen Schwefelsäure als der summarischen Oxydationsgleichung

entspricht, nämlich statt 1633 g nur 1400 g auf je 100 g Kohle. Denn die Bildung der Polycarbonsäuren erscheint ihm abhängig von dem Mengenverhältnis der Schwefelsäure und von der Temperatur, bei der sich die Reaktion vollzieht. Die Hauptreaktion verläuft bis 280°, gegen Ende steigt die Temperatur auf 300°. Nach sechsständiger Oxydationszeit wiegt der Kolbeninhalt 90—100 g. Hält man diese Grenzen nicht ein, so hat dies ein Verbrennen des Produkts zur Folge und man erhält keine Benzolpolycarbonsäuren. Soweit die Angaben Verneuils.

Daß man beim Erhitzen von Kohle mit Schwefelsäure und darauffolgender Destillation mit Bisulfat kleiner Mengen

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 2, 413.

²⁾ Compt. rend. 118, 195 (1894); 132, 1342 (1901). Bull. soc. chim. 25, 684 (1901).

von Pyromellithsäure darstellen kann, hat auch schon Scholl beobachtet (Privatmitteilung), und H. Meyer erwähnt in seinen Arbeiten über die Pyromellithsäure (a. a. O.), daß man sich auf diesem Wege die Pyromellithsäure rasch und bequem in Ausbeuten von 1—2 Proz. der angewandten Kohle darstellen kann.

In Verfolgung des bereits in der vorangehenden Arbeit skizzierten Gedankenganges, nämlich daß alle drei erwähnten Benzolpolycarbonsäuren bei der Destillation in Pyromellithsäure übergehen und man dabei den Vorteil hat, ein einheitliches Reaktionsprodukt zu fassen, gingen wir daran, die Verneuilsche Reaktion näher zu studieren. Unser Ziel war, durch Variation der Verneuilschen Oxydationsbedingungen in bezug auf Menge und Konzentration der Schwefelsäure, Zeit und Temperatur, sowie Zugabe eines Katalysators auf rein empirischem Wege festzustellen, welche maximale Ausbeute an Pyromellithsäure sich eigentlich dabei erreichen ließe. Schon die ersten Versuchsreihen ergaben, daß als geeignetste Konzentration der Schwefelsäure eine Säure vom spez. Gew. 1,76—1,80 in Betracht kommt; stärkere Säure, etwa Oleum mit bedeutendem Anhydridgehalt, eignet sich nicht. Das von Verneuil angewandte Mengenverhältnis von Kohle 1:14 erwies sich als noch immer zu hoch. Die besten Ausbeuten wurden bei dem Verhältnis 1:12 erhalten. Über den Einfluß

Menge der Holzkohle	Schwefelsäure		Katalysator	Gesamtdauer der Oxydation in Stunden	Erreichte maximale Temperatur	Ausbeute an Pyromellithsäure (Exsiccator trocken)
	Menge	spez. Gew.				
100 g	1200 g	1,785	—	6 ³ / ₄	300°	4,9 g
100 g	1200 g	1,785	—	6	315°	6,6 g
100 g	1200 g	1,785	Hg	6 ¹ / ₂	300°	6,3 g
100 g	1200 g	1,785	Hg	5 ¹ / ₂	315°	8,2 g

der Temperatur und der Zugabe eines Tropfens Quecksilber als Katalysator orientiert am besten ein Blick auf vorstehende kleine Tabelle.

Damit war es gelungen, ein Verfahren zur Darstellung von Pyromellithsäure auszuarbeiten, das an Ausbeuten in bezug auf die angewandte Kohle ungefähr dasselbe leistete, wie die Oxydation mit Salpetersäure, jener gegenüber aber bedeutende Vorzüge in bezug auf Raschheit, Bequemlichkeit und Säureersparnis besitzt. Man braucht für je 100 g Kohle nur 1200 g rohe konz. Schwefelsäure gegenüber fast 2000 g rauchender Salpetersäure und gelangt statt in 4—7 Tagen schon nach einem Tage zum Ziel. Außerdem vermeidet man die recht unangenehme Entfernung hartnäckig anhaftender Salpetersäure durch Trocknen im Vakuum bei 160° , wobei es zur Entzündung und Verpuffen einzelner Chargen kommt, was natürlich die Gesamtausbeute stark beeinträchtigt.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurden im hiesigen Laboratorium einige hundert Gramm Pyromellithsäure von verschiedenen Experimentatoren hergestellt und damit seine allgemeine Brauchbarkeit erwiesen. Hierbei zeigte sich, daß die Ausbeute von etwa 8 g zwar öfters erreicht, aber nie wesentlich überschritten wurde und die Durchschnittsausbeuten bei einiger Übung 6—7 g betragen.

Darstellung von Pyromellithsäure.

1200 g rohe konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,76 bis 1,80) werden mit 100 g fein gepulverter Holzkohle „Carbo ligni depuratus“ auf 315° in einem Rundkolben erhitzt. Ein mit einer Schutzhülse umgebenes Thermometer, welches in den Kolben taucht, zeigt die Temperatur während des ganzen Oxydationsvorganges an. Als Katalysator wird ein Tropfen metallischen Quecksilbers zugesetzt. Die Temperatur wird innerhalb 3 Stunden allmählich bis gegen 250° gesteigert. Nach der dritten Stunde wird sie bis 315° erhöht und zwar so, daß inner-

halb einer Stunde 290—300° erreicht werden. Maßgebend für die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung ist der mitunter recht heftige Verlauf der stark schäumenden Reaktion, wobei ein Übersäumen verhindert werden muß. Auf der Temperatur 310—315° wird so lange gehalten, bis das nunmehr ruhige, kleine Bläschen bildende Schäumen einem starken Spritzen, Blasenwerfen und Aufblähen der Reaktionsmasse Platz macht. Am Kolbenhals beginnen sich dann weiße, nadelförmige Kristalle von Pyromellithsäureanhydrid anzusetzen. Die Reaktion im Kolben wird nun unterbrochen, der Kolbeninhalt mit möglichst wenig Wasser in eine Retorte gespült und 30—40 g Kaliumbisulfat hinzugefügt. Hierauf destilliert man die Pyromellithsäure in eine mit Wasser gefüllte Vorlage über. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 6—7 g Pyromellithsäure (im Exsiccator getrocknet).

Anhang.

Herr Heinrich Butterweck hat am hiesigen Institut die Verneuilsche Reaktion auch noch auf andere Substanzen übertragen. Er untersuchte natürliche Braunkohlen und Steinkohlen und stellte fest, daß sie bei der Oxydation mit Schwefelsäure annähernd die gleichen Ausbeuten an Pyromellithsäure lieferten wie Holzkohle. Auch „Schwefelsäurekohlen“, die er durch Erhitzen von rein aliphatischen Körpern, wie Cellulose, Stärke, Paraffin und Glycerin mit Schwefelsäure darstellte, verhielten sich ebenso. Dies spricht dafür, daß für das endliche Auftreten von Benzolpolycarbonsäuren keine präformierten Ringsysteme nötig sind. Graphit, Tierkohle und Kienruß erwiesen sich gegen Schwefelsäure derart widerstandsfähig, daß auch nach längerem Kochen mit Schwefelsäure schließlich fast das ganze Ausgangsmaterial und die ganze Schwefelsäure wiedergewonnen werden konnten.

Eine Ergänzung zu diesem Kapitel bilden endlich.

die Beobachtungen H. Schrötters¹⁾, daß auch aus Cholesterin, Cholalsäure und Terpenen beim Erhitzen mit Schwefelsäure Benzolpentacarbonsäure gebildet wird.

III.

Synthese der Pyromellithsäure aus technischem Xylol;

von *Ernst Philippi, Reinhard Seka und Norbert Froeschl.*

Während die vorangegangenen Abschnitte die Entstehung von Mellithsäure und Pyromellithsäure bei der Oxydation von Kohle durch Salpetersäure und Schwefelsäure zum Gegenstand haben, soll im folgenden über Versuche berichtet werden, die zu einer Synthese der Pyromellithsäure aus technischem Xylol führten. Versuche, die Pyromellithsäure durch Oxydation der Seitenketten von entsprechend konstituierten tetrasubstituierten Benzolen zu gewinnen, sind schon öfter, z. B. mit dem Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) gemacht worden. In neuerer Zeit haben Freund und Fleischer²⁾ eine neue Darstellungsweise der Pyromellithsäure veröffentlicht, die vom p-Xylol ausging, das, acetyliert, zum 1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol reduziert, hierauf in 5-Stellung neuerlich acetyliert und schließlich mit Salpetersäure im Rohr zu Pyromellithsäure oxydiert wurde. Diese Synthese hat aber den Nachteil der Schwerzugänglichkeit bzw. des hohen Preises von reinem p-Xylol. Ihre Übertragung auf das technische Xylol, das bekanntlich zum allergrößten Teile aus m-Xylol und nur zu etwa 5—10 Proz. p- und 2—6 Proz. o-Xylol besteht, war von den genannten Autoren offenbar deshalb nicht versucht worden, weil sich in der Literatur eine von Victor Meyer³⁾ stammende Angabe findet, daß bei der Acetylierung von m-Xylol nach Friedel-Crafts außer dem 1,3-Dimethyl-4-acetylbenzol noch ein in 2-Stellung acetyliertes Diacetyl-

¹⁾ Monatsh. 29, 245, 395, 749 (1908).

²⁾ Diese Annalen 414, 5 ff. (1918).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2566 (1896).

xylol als Nebenprodukt entstehen soll, während aus theoretischen Gründen vermöge des nach o- oder p-Stellung orientierenden Einflusses der Substituenten bei den drei isomeren Xylole vorstehender Reaktionsverlauf bei der stufenweisen Acetylierung zu erwarten ist.

Es müßten also unter der Voraussetzung dieses Reaktionsverlaufes schließlich alle drei isomeren Dimethyläthylacetylbenzole als einheitliches Oxydationsprodukt Pyromellithsäure liefern.

Wir untersuchten zuerst den Reaktionsverlauf beim m-Xylol. Er entsprach tatsächlich unseren Erwartungen und es resultierte als einziges Oxydationsprodukt Pyromellithsäure, die außer durch den Schmelzpunkt und die Analyse, noch durch Überführung in ihr Anhydrid charakterisiert wurde. Hierbei stellten wir fest, daß die Acetylierung beim m-Xylol wesentlich leichter verläuft wie beim p-Xylol und daß daher auch auf diesem Wege eine Anreicherung des p-Xylols im technischen Xylol erreicht werden kann. Auch das technische Xylol ergab uns schließlich als einziges Oxydationsprodukt Pyromellithsäure. Die Untersuchung des Acetylierungsverlaufes an reinem o-Xylol steht noch aus, und es bleibt daher vorläufig die Frage offen, ob das alleinige Auftreten der Pyromellithsäure im Falle des technischen Xylols durch einen Reaktionsverlauf im Sinne obiger Formelbilder bedingt ist, oder ob sich anders konstituierte, aus dem o-Xylol stammende Substitutionsprodukte infolge ihrer geringen Menge nicht bemerkbar machen.

Versuche.

1,3-Dimethyl-4-acetylbenzol (aus reinem m-Xylol von Kahlbaum).

80 g Aluminiumchlorid werden mit Schwefelkohlenstoff überschichtet und im Verlauf von $\frac{3}{4}$ Stunden ein Gemisch von 100 g m-Xylol und 75 g Acetylchlorid zugegeben. Die Reaktion tritt entweder von selbst ein

oder wird bei absolut trockenem Aluminiumchlorid (wie dies bei einem Präparat von den Wacker-Werken in Burghausen bisweilen vorkam) durch Zugabe eines Tropfens Wasser in Gang gebracht. Bisweilen war die Reaktion auch so heftig, daß gekühlt werden mußte. Hierauf wurden unter Umschütteln noch 20 g Aluminiumchlorid allmählich eingetragen. Nach längstens $1\frac{1}{2}$ Stunden muß die Reaktion unterbrochen werden, da sonst Verharzung eintritt. Nun erfolgt die Aufarbeitung in normaler Weise, wobei man beachten muß, daß bei der Wasserdampfdestillation mit dem unveränderten m-Xylol auch nicht unbeträchtliche Mengen des Ketons (6—8 g) übergehen. Das Rohprodukt geht zwischen $225\text{--}240^\circ$ über, bei nochmaliger Destillation siedet es bei $227\text{--}230^\circ$. Es erstarrt noch nicht bei -20° . Die Konstitution wurde bereits durch Klaus¹⁾ durch die Oxydation zur m-Xylylsäure als 1,3-Dimethyl-4-acetylbenzol bewiesen.

5,90 mg gaben 17,52 CO₂ und 4,42 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O	Gef.
C	81,03	81,01
H	8,17	8,38

Ausbeute 64 g reines Keton aus je 100 g m-Xylol.

1,3-Dimethyl-4-äthylbenzol.

Die Reduktion des obigen Ketons erfolgte nach Clemmensen²⁾, die Aufarbeitung in normaler Weise. Das Rohprodukt siedet zwischen $180\text{--}200^\circ$, das reine bei 184° (unkorr.)

5,47 mg gaben 17,91 CO₂ und 5,39 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₄	Gef.
C	89,52	89,33
H	10,48	11,03

Ausbeute 25 g reiner Kohlenwasserstoff aus 30 g Keton, d. i. 88 Proz. d. Th.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 19, 230 (1886).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1837 (1913).

1,3-Dimethyl-4-äthyl-6-acetylbenzol.

Die Acetylierung erfolgte in derselben Weise wie beim m-Xylol; die Mengenverhältnisse waren diesmal 50 g Dimethyläthylbenzol, 30 g Acetylchlorid und im ganzen 50 g Aluminiumchlorid. Das Rohprodukt ging bei 20 mm Druck von 130—170° über, bei wiederholter Destillation unter demselben Druck bei 140—150°. Bei starkem Abkühlen erstarrte es zu farblosen Nadeln, die nach dem Abpressen auf Ton bei 27° schmolzen.

5,79 mg gaben 17,38 CO₂ und 4,88 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₆ O	Gef.
C	81,76	81,91
H	9,15	9,31

Ausbeute 22 g reines Produkt, d. i. 64 Proz. d. Th.

1,3-Dimethyl-4,6-diäthylbenzol.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte aus Gründen, die im Abschnitt IV der Arbeit angegeben werden. Die Reduktion erfolgte wieder nach Clemmensen. Das Rohprodukt zeigte bei 15 mm Druck den Siedep. 100—110°, das reine beim selben Druck 105°. Es erstarrte nicht bei -20°.

5,78 mg gaben 18,77 CO₂ und 5,84 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₈	Gef.
C	88,82	88,59
H	11,18	11,31

Ausbeute 11,5 g Kohlenwasserstoff aus 20 g Keton, d. i. 62 Proz. d. Th.

*Oxydation des 1,3-Dimethyl-4-äthyl-6-acetylbenzols zu
Pyromellithsäure.*

Je 2 g Keton wurden mit 7 cm³ Salpetersäure (spez. Gew. 1,32) und 2 cm³ Wasser 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 130° erhitzt. Nach dem Verjagen der Salpetersäure durch Eindampfen mit Wasser verblieb ein in Wasser fast unlöslicher Rückstand. Nach dem Umkry-

stallisieren aus Eisessig zeigte er den Schmelzp. 266° (unkorr.), der sich auch nach dem Sublimieren nicht änderte. Die Analyse deutet auf eine 1,3-Dimethyl-4,6-benzoldicarbonsäure hin.

I. 6,065 mg gaben 13,69 CO_2 und 3,04 H_2O .

II. 6,32 mg (sublimiert) gaben 14,27 CO_2 und 2,60 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	I	Gef. II
C	61,84	61,58	61,60
H	5,19	5,80	4,61

Daraus geht hervor, daß die angewandten Reaktionsbedingungen noch nicht energisch genug waren, um die totale Oxydation zur Pyromellithsäure zu bewirken. Es wurden daher auf je 2 g Keton 10 cm³ Salpetersäure (spez. Gew. 1,32) unverdünnt angewandt und die Temperatur bis 200° gesteigert. Nun resultierte ein in Wasser lösliches Reaktionsprodukt, das sich als Pyromellithsäure erwies. Der Identitätsnachweis wurde außer durch den Schmelzpunkt und die Analyse auch noch durch die Überführung in das Pyromellithsäureanhydrid erbracht, um jede Verwechslung mit isomeren Benzoltetracarbonsäuren auszuschließen.

Analyse des aus Wasser umkrystallisierten Produktes vom Schmelzp. 264° :

6,62 mg gaben 11,42 CO_2 und 1,98 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$	Gef.
C	47,25	47,06
H	2,38	3,22

Analyse nach der Anhydrierung mit Essigsäureanhydrid:

5,925 mg gaben 11,95 CO_2 und 0,73 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$	Gef.
C	55,05	55,02
H	0,92	1,37

Ausbeute im Durchschnitt 2,3 g Pyromellithsäure aus 2 g Keton, d. i. etwa 80 Proz. d. Th.

Technisches Xylol.

Das käufliche Xylol wird fraktioniert und das von 137—142° übergehende Destillat verwendet. Es empfiehlt sich die Acetylierung derartig zu bewerkstelligen, daß man an stelle des Schwefelkohlenstoffes als Verdünnungsmittel einen Überschuß des Xylols verwendet. Da das m-Xylol von allen drei Isomeren am leichtesten acetyliert wird, so erreicht man dadurch, daß man im wesentlichen nur das Acetylprodukt des m-Xylols erhält. Die Trennung vom überschüssigen Xylol bei der Aufarbeitung erfolgt durch Destillation, wobei die Siedepunkte der einzelnen Acetylxylole folgendermaßen liegen: m-Acetylxylol 228°, p- bei 224—225¹⁾ und o- nach den Angaben von Claus²⁾ bei 243°.

Die Reduktion und zweite Acetylierung verläuft vollkommen analog wie beim m-Xylol, ebenso die Oxydation mit Salpetersäure. Die Pyromellithsäure wurde in Form ihres Anhydrids vom Schmelzp. 283° analysiert.

6,87 mg gaben 13,85 CO₂ und 0,88 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₂ O ₆	Gef.
C	55,05	55,12
H	0,92	1,47

IV.

Synthese von substituierten Pyromellithsäuren;

von *Ernst Philippi, Reinhard Seka und Lilly Robinson.*

Die Pyromellithsäure hat die Eigenschaft, sich an den beiden noch am Benzolkern haftenden Wasserstoffen nicht direkt substituieren zu lassen. Wenigstens konnten wir in der Literatur keine diesbezüglichen Angaben finden. Der einzige, der substituierte Derivate der Pyromellithsäure beschrieben hat, war I. U. Nef³⁾, der über Nitro-, Amino- und Chinonderivate dieser Säure berichtet.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1856 (1885).

²⁾ Journ. prakt. Chem. 41, 409 (1890).

³⁾ Diese Annalen 237, 19 ff. (1889).

Sein Ausgangsmaterial war die Dinitropyromellithsäure, die er durch Nitrieren von Durol bzw. Durylsäure und darauffolgende Oxydation der Seitenketten erhielt; infolge der Schwerzugänglichkeit des Durols kommt aber dieser Synthese wohl keinerlei praktische Bedeutung zu. Die im Vorangehenden beschriebene stufenweise Acetylierung des Xylols, die schließlich zum Dimethyldiäthylbenzol führt, schien uns geeignet, diesen Übelstand zu beseitigen und auch die substituierten Pyromellithsäuren relativ leichter zugänglich zu machen.

Als Grundlage für unsere Versuche wählten wir das 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzol bzw. das 1,4-Dimethyl-2,5-diäthylbenzol, die auf dem von Freund und Fleischer¹⁾ angegebenen Wege dargestellt wurden. Bei der Nitrierung dieser Substanzen stießen wir aber auf unerwartet große experimentelle Schwierigkeiten, die sich auch dadurch nicht beheben ließen, daß wir die größtenteils öligen, inhomogenen Nitrierungsprodukte gleich weiter zu den nitrierten Pyromellithsäuren oxydierten. Wohl konnten wir das symmetrische 1,4-Dinitro-2,5-dimethyl-3,6-diäthylbenzol, die Mononitro- und die Dinitropyromellithsäure isolieren, doch war die Reinigung der einzelnen Substanzen und die schließlichen Ausbeuten derart unerfreulich, daß wir diesen Weg aufgaben. Wir erklären diesen Mißerfolg damit, daß auch bei Anwendung möglichst starker Salpetersäure und einer -10° nicht übersteigenden Temperatur stets neben der Nitrierung schon gleichzeitig teilweise Oxydation der Seitenketten erfolgt. Parallel mit dem Auftreten von Carboxylgruppen wird aber wieder die Nitrierung erschwert, die ja bei der Pyromellithsäure selbst überhaupt nicht zu erzwingen ist.

Wesentlich erfreulicher gestaltete sich aber die Bromierung von 1,4-Dimethyl-2,5-diäthylbenzol, die uns glatt zur Dibrompyromellithsäure führte, wobei wir auch

¹⁾ Diese Annalen **414**, 5 (1918).

den Reaktionsmechanismus der Oxydation im Sinne folgender Formelbilder verfolgen konnten:

Versuche.

Nitrierung von 1,4-Dimethyl-2,5-diäthylbenzol.

Bei den ersten Versuchen, bei denen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 verwendet, teils nur unter Wasserkühlung, teils bei -10° gearbeitet wurde, resultierten bloß ölige Produkte, aus denen sich krystallisierte Substanzen nicht isolieren ließen. Folgende Arbeitsweise führte schließlich allerdings in sehr schlechter Ausbeute zu symmetrisch konstituierten 1,4-Dinitro-2,5-dimethyl-3,6-diäthylbenzol.

2 g Kohlenwasserstoff wurden unter Wasserkühlung zu 10 g Salpetersäure (D. 1,49) eintropfen gelassen und dann noch 8 g der gleichen Salpetersäure hinzugefügt. Schließlich wurde 3 Stunden am Wasserbad erhitzt. Auf Eis gegossen fällt das Nitrierungsprodukt in gelben Flocken aus, die abfiltriert, auf Ton abgepreßt und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Schließlich resultierte ein Produkt vom Schmelzp. 100° (unscharf unter Verfärbung nach vorangehendem Erweichen).

4,310 mg gaben $0,441 \text{ cm}^3$ trocknes Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$	Gef.
N	11,11	11,60

Nitrierung von 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzol.

Diese führte trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht zu einheitlichen, definierten Körpern. Es gelang zwar, krystallisierte Produkte zu fassen und ihren Schmelzpunkt durch häufiges Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln bis 159 bis 162° hinaufzutreiben. Die Elementaranalysen ergaben aber stets Werte, die mit keiner rationellen Bruttoformel in Einklang zu bringen waren.

Mononitro- und Dinitropyromellithsäure

durch Nitrierung von 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzol und unmittelbare Oxydation des Rohproduktes mit Salpetersäure unter Druck.

Unsere zahlreichen Versuche in dieser Richtung wollen wir in Anbetracht ihres dürftigen Ergebnisses nur kurz wiedergeben. Sie führten zur Erkenntnis, daß gleichzeitig mit der Nitrierung stets auch schon Oxydation der Seitenketten erfolgte und daher keine einheitlichen Produkte entstehen.

Nitriert man mit der fünffachen Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und geht bei der Oxydation im Rohr bis 160 — 170° , so läßt sich nach der Reinigung über das Kalksalz und wiederholtem Umkrystallisieren eine Substanz isolieren, deren Analyse auf Mononitropyromellithsäure hinweist:

I. 7,62 mg gaben $10,88 \text{ CO}_2$ und $1,30 \text{ H}_2\text{O}$.

II. 5,58 mg „ $0,196 \text{ cm}^3$ trocknes Stickgas bei 22° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_5O_{10}N$	Gef.
C	40,14	38,95
H	1,69	1,91
N	4,68	4,01

Die Schmelzpunkte lassen sich als Kriterium der Reinheit nicht verwenden, da, wie auch I. U. Nef (a. a. O.) angibt, nitrierte Pyromellithsäure sich bei 208° unter Verfärbung allmählich zersetzt.

Zur Darstellung der Dinitropyromellithsäure ist ein großer Überschuß an Salpetersäure (die 10—12fache Menge der zu nitrierenden Substanz) erforderlich, und die Temperatur muß zur Oxydation bis 190° gesteigert werden. Hierbei ist wiederholtes Herauslassen des enormen Druckes erforderlich. Unter Verlust eines großen Teiles der Substanz tritt tiefgreifende Zersetzung ein. Schließlich erhielten wir die Dinitropyromellithsäure als schwach gelbes Krystallpulver, das beim Erhitzen von 190 — 200° unter Zersetzung schmolz, während I. U. Nef 208 — 225° als Zersetzungspunkt angibt.

- I. 8,035 mg gaben $10,24$ CO_2 und $1,00$ H_2O .
 II. 5,845 mg „ $7,55$ CO_2 und $1,05$ H_2O .
 III. 2,785 mg „ $0,206$ cm^3 trocknes Stickgas bei 26° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_4O_{12}N_2$	Gef.		
		I	II	III
C	34,88	34,94	35,24	—
H	1,17	1,39	2,01	—
N	8,16	—	—	8,46

Endlich möchten wir noch erwähnen, daß wir im Verlaufe unserer Untersuchung auch eine Substanz erhielten, welche die von I. U. Nef für seine Dinitropyromellithsäure angegebene Zersetzungstemperatur zeigte. Weder diese Zersetzungstemperatur noch die elementare Zusammensetzung dieser Substanz änderte sich durch wiederholtes Umkrystallisieren oder Erhitzen mit Salpetersäure unter Druck auf 160 — 170° . Die Elementaranalysen der einzelnen Fraktionen lieferten stets an-

nähernd konstante Werte (C 42,14 Proz., 41,71 Proz., 42,21 Proz.; H 2,03 Proz., 1,66 Proz., 3,38 Proz.; N 7,78 Proz., 7,04 Proz., 6,92 Proz., 6,83 Proz.), die wir aber mit keiner einigermaßen befriedigenden Strukturformel in Einklang zu bringen vermögen.

1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-3,6-diäthylbenzol.

100 cm³ Salpetersäure, D. 1,4, werden mit 100 cm³ Ligroin, Siedep. 80°, in dem 6 g Dimethyldiäthylbenzol gelöst sind, überschichtet, in einer Eis-Kochsalzkältemischung gekühlt und 60 g Schwefelbromür hinzutropfen gelassen. Anfangs mußte die Reaktion durch Eintauchen in lauwarmes Wasser eingeleitet, dann aber bald durch Kühlen auf -15° gemäßigt werden; nach 2½ stündiger Einwirkung wurden die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt, das Ligroin durch Schütteln mit Alkalilauge vom überschüssigen Brom befreit, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es resultierte eine gelbliche Lösung, die neben dem Bromkörper noch Schwefel und Bromkalium enthielt. Das Ligroin wurde verjagt und die hinterbleibende, gelbe Krystallmasse nach folgender Methode gereinigt. Zuerst wurde aus Eisessig umkrystallisiert; das nunmehr erhaltene Produkt, das noch immer Kaliumbromid und Schwefel enthielt, von diesen durch wiederholtes Aufnehmen in absoluten Äther befreit. Nach dem Eindunsten des Äthers erhielten wir schließlich das 1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-3,6-diäthylbenzol in langen, weißen, schwach riechenden Nadeln. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Äther, Ligroin leicht löslich; aus Eisessig umkrystallisiert, zeigte es den Schmelzpt. 81—82° (unkorr.).

6,765 mg gaben 11,23 CO₂ und 3,02 H₂O.

5,44 mg „ 6,415 AgBr.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₆ Br ₂	Gef.
C	45,02	45,29
H	5,03	5,00
Br	49,95	50,13

*Oxydativer Abbau des 1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-
3,6-diäthylbenzols.*

1 g Dibromdimethyldiäthylbenzol wird in einem Einschmelzrohr mit 4 cm³ Salpetersäure (spez. Gew. 1,35) 2 Stunden auf 140° erhitzt; der starke Druck nach dem Abkühlen herausgelassen, hierauf 4 Stunden auf 160° erhitzt. Beim Öffnen zeigt es sich, daß die Substanz in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln ausgefallen ist, die in Wasser unlöslich sind. Es werden noch 2 cm³ Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) hinzugefügt und neuerdings 2 Stunden auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird durch dreimaliges Eindunsten am Wasserbad von der Salpetersäure befreit. Es hinterbleibt eine weiße Masse, deren Aufarbeitung folgendermaßen vor sich ging: es wird mit Wasser aufgeköcht und vom Ungelösten abfiltriert.

Der ungelöste Rückstand, eine schwach gelblich gefärbte, in Nadeln krystallisierte Substanz, wird aus Äther umkrystallisiert; sie zeigt nach dem Trocknen im Vakuum bei 120° keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt sich von 180° an unter Zersetzung dunkel zu färben. Wie aus den Analysen hervorgeht, ist es die *1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol-3,6-diessigsäure*.

- I. 6,09 mg gaben 8,41 CO₂ und 1,41 H₂O.
 II. 6,615 mg „ 9,38 CO₂ und 1,87 H₂O.
 III. 7,09 mg „ 6,99 AgBr.

	Ber. für		Gef.	
	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ Br ₂	I	II	III
C	87,91	37,67	38,88	—
H	3,19	2,59	3,18	—
Br	42,07	—	—	41,95

Das Filtrat von der in Wasser unlöslichen 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol-3,6-diessigsäure zeigte nun folgende Eigenschaften: Beim Abkühlen fiel ein Öl aus, das durch mehrmaliges Ausäthern extrahiert werden konnte. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung fielen beim Einengen des Äthers feine Krystallnadeln

aus. Sie wurden aus Äther umkrystallisiert und zeigten den Schmelzp. 232° (unkorr.). Es ist die 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol-3,6-diketocarbonsäure.

6,355 mg gaben 8,27 CO_2 und 1,01 H_2O .

5,93 mg „ 5,45 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{Br}_2$	Gef.
C	35,30	35,50
H	1,98	1,78
Br	39,19	39,12

Die wäßrige Lösung wird nach dem Ausäthern eingedampft: es hinterbleibt ein weißer, hygroskopischer Rückstand, der bei 105° im Vakuum getrocknet wurde. Zur Reinigung wurde er mit wenig Wasser aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert und im Vakuum eindunsten gelassen; hierbei schieden sich stark hygroskopische, leicht zerfließliche, rosettenartige Krystalle ab. Zur weiteren Reinigung wird in Äther gelöst, abfiltriert, der Äther eingedunstet und im Vakuum bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schmelzpunkt: bei 170° beginnt unter Dunkelfärbung eine Veränderung vor sich zu gehen, zwischen 215 und 220° wird die Substanz unter Verkohlung flüssig, um sich über 230° unter lebhafter Gasentwicklung zu zersetzen.

Die Analyse erweist diesen Körper als *Dibrompyromellithsäure*:

6,310 mg gaben 6,80 CO_2 und 0,71 H_2O .

5,65 mg „ 5,105 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6\text{Br}_2$	Gef.
C	29,14	29,40
H	0,97	1,00
Br	38,80	38,45