© 1960 by: Schweizerische Chemische Gesellschaft, Basel —
Société suisse de chimie, Bâle — Società svizzera di chimica, Basilea
Nachdruck verboten. — Tous droits réservés. — Printed in Switzerland

122. Über Pyromellitsäure- und Cumidinsäure-Derivate

I. Teil

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

(9. III. 60)

In einigen älteren Arbeiten ist die Chlorierung von Durol (I) beschrieben worden[1]). Wir haben diese Reaktion nachgeprüft und stellen ebenfalls fest, dass bei einer sehr kurzen Chlorierungsdauer in der Kälte, in Gegenwart von katalytischen Mengen Jod, primär das Monochlordurol (II) entsteht. Dieses liefert dann bei weiterer Chlorierung das bekannte Dichlordurol (III). Die Isolierung und Reindarstellung des Monochlordurols aus dem Reaktionsgemisch erwies sich als sehr schwierig. Nach mehrmaliger Umkristallisation erhielten wir ein Gemisch, welches 75% Monochlordurol aufwies[2]). Das Dichlordurol (III) dagegen fällt direkt aus der Reaktionslösung kristallin aus. Wird das Dichlordurol in Petroläther suspendiert und bei Tageslicht weiter chloriert, so geht es in kurzer Zeit in Lösung. Nach einer Weile fällt eine weisse, kristalline Masse der Bruttoformel $C_{10}H_{10}Cl_4$ aus. Das UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 1, Kurve c) sowie das Verhalten der beiden zusätzlichen Chloratome gegen Alkali lassen darauf schliessen, dass die letzteren in die Seitenkette eingetreten sind; sie lassen sich mit verd. Natronlauge quantitativ abspalten[3]). Für die Tetrachlorverbindung standen deshalb die drei Formeln a, b und IV zur Diskussion. Die Konstitution entsprechend IV wurde auf folgende Weise aufgeklärt:

Nach bekannter Methode wurden p-Xylol und m-Xylol chlormethyliert[4])[5])[6]). Die dabei erhaltenen Verbindungen X und XI wurden in Petroläther, in Gegenwart von katalytischen Mengen Jod, chloriert. Die aus 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-benzol (X) erhaltene neue Chlorverbindung ergab im Mischschmelzpunkt mit unserem tetrachlorierten Durol keine Depression. Sowohl die IR.- (Fig. 2) als auch die UV.-Absorptionsspektren der beiden Produkte waren identisch. Demnach handelt es sich bei unserem chlorierten Durol um das unbekannte 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol (IV). Erwartungsgemäss erhielt man bei der Chlorierung von 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethyl-benzol (XI) die ebenfalls unbekannte Verbindung XII.

---

[1]) A. Töhl, Ber. deutsch. chem. Ges. *25*, 1523 (1892); A. Töhl & O. Eberhard, *ibid. 26*, 2944 (1893); vgl. auch L. I. Smith & C. L. Moyle, J. Amer. chem. Soc. *58*, 1 (1936).

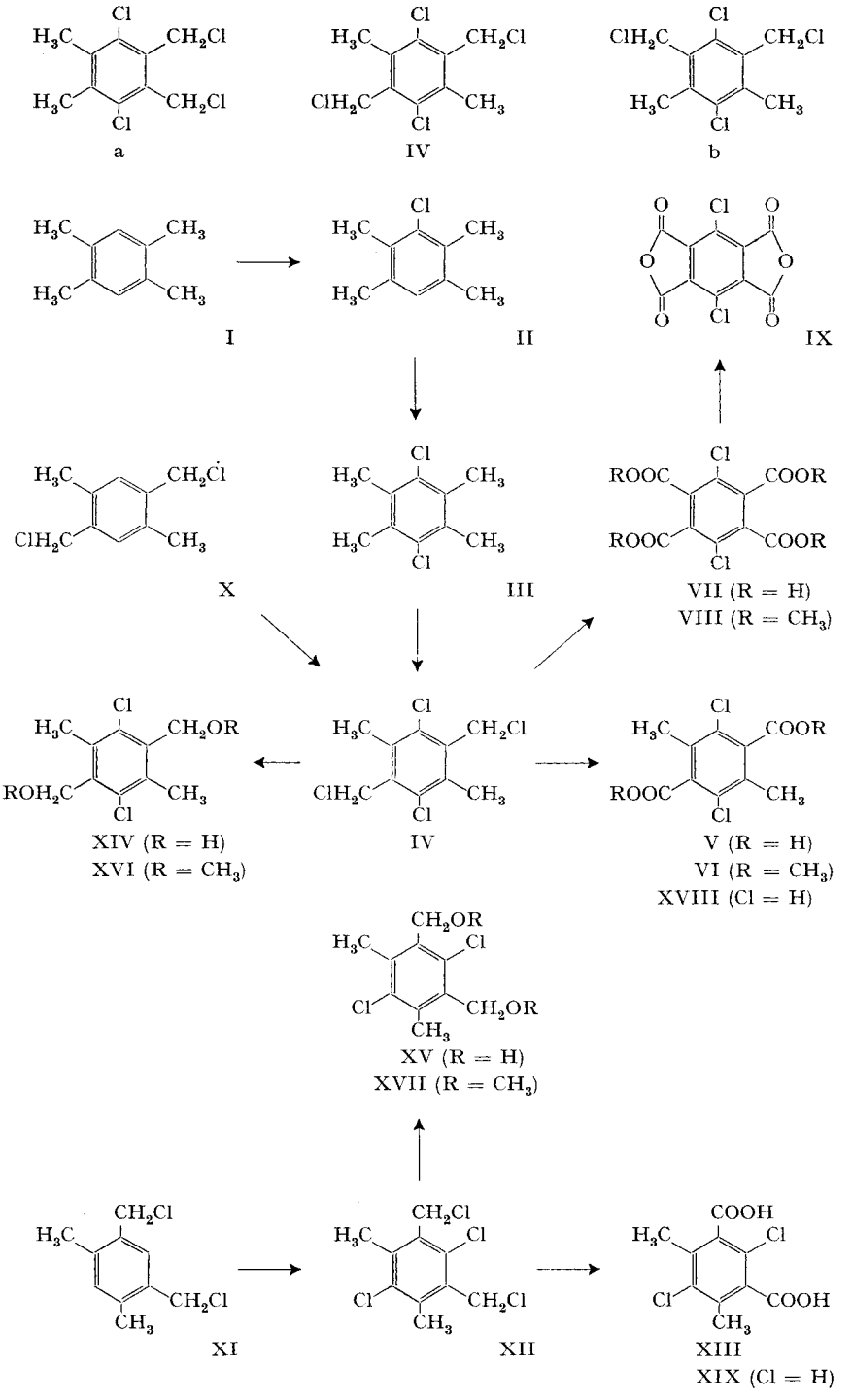
[2]) Die Mengenbestimmung des Monochlordurols erfolgte auf gaschromatographischem Wege. Das nicht ganz reine Monochlordurol hatte einen Smp. von 43° (Lit. 48°)[1]).

[3]) Bekanntlich können seitenchlorierte aromatische Verbindungen mit Natronlauge hydrolysiert werden. Kernchlorierte Verbindungen dagegen sind gegenüber gelösten Alkalien stabil.

[4]) H. Hopff & K. Weber, Chimia *10*, 95 (1956); K. Weber, Diss. ETH Zürich, Nr. 2573 (1956).

[5]) G. Blanc, Bull. Soc. chim. France [4] *33*, 316 (1923); E. Tschunken & Fr. Eichler, DRP 509149 (Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. *17*, 426 (1930)); J. H. Wood, M. A. Perry & C. C. Tung, J. Amer. chem. Soc. *72*, 2989 (1950).

[6]) I. von Braun & J. Nelles, Ber. deutsch. chem. Ges. *67*, 1094 (1934).


a
IV
b
I
II
IX
X
III
VII (R = H)
VIII (R = CH3)
XIV (R = H)
XVI (R = CH3)
IV
V (R = H)
VI (R = CH3)
XVIII (Cl = H)
XV (R = H)
XVII (R = CH3)
XI
XII
XIII
XIX (Cl = H)

Bekanntlich lassen sich Chlormethylgruppen, die an einen aromatischen Kern gebunden sind, mit konz. Salpetersäure zu Carboxylgruppen oxydieren[4)7]. Methylgruppen dagegen werden unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Unsere Ver-

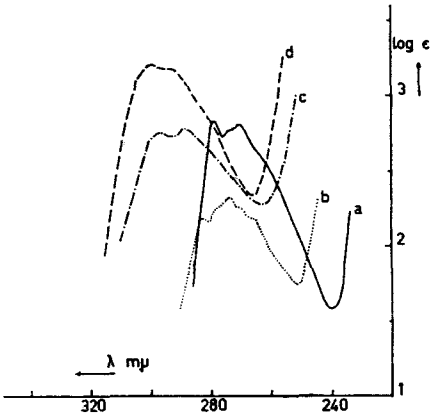


Fig. 1. *UV.-Absorptionsspektra in Cyclohexan*

a) Durol
b) Dichlordurol
c) 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol
d) 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol

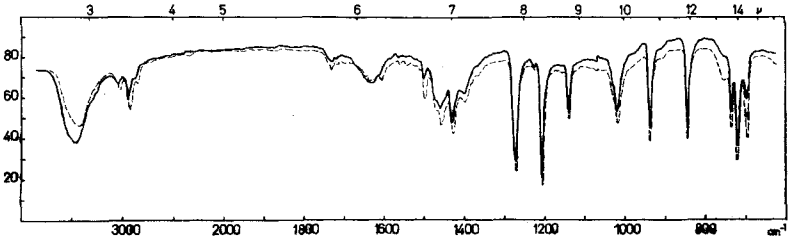


Fig. 2. *1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlorbenzol (IV)*

(———) erhalten aus Durol
(– – – –) erhalten aus der Verbindung X
} in KBr

bindungen IV und XII, die zwei Chlormethylgruppen besitzen, wurden mit Salpetersäure in guter Ausbeute zu den unbekannten Dichlor-β- (V) und Dichlor-α-cumidinsäuren (XIII) oxydiert. Deren Ester wurden auf übliche Weise mit Diazomethan hergestellt.

Oxydiert man nun das 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol (IV) oder das Dichlordurol (III) nach bekannter Methode[4)8)] unter Druck mit verd.

[7)] I. S. BENGELSDORF, J. org. Chemistry 23, 242 (1958).

[8)] BOFORS AG, FP 979063 (1943) (Gr. 14, Cl. 1); L. A. BURROWS, *et al.*, E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co. FP 961030 (1948) (Gr. 14, Cl. 8); E. B. BENGTSSON, Acta chem. scand. 7, 774 (1953); D. I. J. LEGGE, J. Amer. chem Soc. *69*, 2088 (1947); I. N. NAZZAROV *et al.*, Doklady Akad. Nauk SSSR, *99*, 1003 (1954).

Salpetersäure, so erhält man in beiden Fällen in guter Ausbeute die unbekannte Dichlorpyromellitsäure (VII). Die Ausbeute ist im allgemeinen abhängig von der Oxydationsdauer und dem Überschuss der zur Anwendung gelangenden verd. Salpetersäure. Die Säure VII gibt bei der Sublimation zwei Molekeln Wasser ab und liefert das entsprechende Dianhydrid IX.

Tabelle. *Scheinbare Dissoziationskonstanten einiger arom. Polycarbonsäuren*

	pK^*_{MCS}	ΔpK^*_{MCS}	Äquiv.-Gew. MCS	
			Gef.	Ber.
Pyromellitsäure	4,00[a])		67	63,5
	8,40[a])			
Dichlorpyromellitsäure	5,17[b])	(+1,17)	82,4	80,7
		(−3,25)		
Benzoesäure . . . . . [12])	6,63			
o-Chlorbenzoesäure . . . . [12])	5,70	−0,93		
m-Chlorbenzoesäure	5,99	−0,64		
p-Chlorbenzoesäure	6,13	−0,50		
α-Cumidinsäure	6,77[b])		96	97
Dichlor-α-cumidinsäure	4,75	−2,02	133	131,5
β-Cumidinsäure	5,87		98	97
	7,49			
Dichlor-β-cumidinsäure	4,16	−1,71	132	131,5
	5,72	−1,77		

[a]) Mittelwert aus 4 Messungen. [b]) Mittelwert aus 2 Messungen.

Nach der Literatur[4])[6])[9]) gibt 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethyl-benzol bei der Behandlung mit Kaliumacetat in siedendem Eisessig die entsprechende Diacetylverbindung, die sich mit Alkali leicht zum 2,4-Di-hydroxymethyl-1,5-dimethyl-benzol verseifen lässt. Dieses etwas zeitraubende Verfahren konnten wir abkürzen: durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wurden die beiden «Tetrachlor»-durole IV und XII direkt in die entsprechenden neuen Hydroxymethyl-Verbindungen XIV und XV übergeführt. Ferner lieferten die Verbindungen IV und XII bei längerem Kochen mit Natriummethylat die erwarteten neuen Diäther XVI und XVII.

Vollständigkeitshalber wurden von uns auch die α- und die β-Cumidinsäure (XVIII bzw. XIX) nach bekannter Vorschrift[4]) hergestellt. Ihre pK*-Werte wurden mit den Werten unserer Dichlordicarbonsäuren V und XIII verglichen[10]). In der Literatur ist der Einfluss der Einführung von Chloratomen bei aliphatischen und einfachen aromatischen Säuren[11])[12]) eingehend untersucht worden, dagegen fehlen Angaben darüber bei arom. Dicarbonsäuren. Eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte (siehe Tabelle) zeigt den eindeutigen Abfall der pK*-Werte der α- bzw. β-

[9]) B. Helferich *et al.*, J. prakt. Chem. [2] *151*, 251 (1938).

[10]) Methodik nach W. Simon, E. Kováts, L. H. Chopard-dit-Jean & E. Heilbronner, Helv. *37*, 1872 (1954).

[11]) E. A. Braude & F. C. Nachod, Determination of Org. Structure by Physic. Methods, Academic Press 1955, S. 567.

[12]) W. Simon *et al.*, Helv. *38*, 508 (1955); *40*, 1918 (1957); *41*, 1835 (1958).

Cumidinsäure um 2,0 bzw. 1,7 Einheiten beim Übergang zu den entsprechenden, im Kern dichlorierten Säuren. Ferner fanden wir bei der Pyromellitsäure zwei pK*-Werte (4,0 und 8,4), dagegen liess sich bei der entsprechenden dichlorierten Säure nur ein pK*-Wert (5,2) feststellen. Dieser Abfall zeigt die starke Erhöhung der sauren Eigenschaften der entsprechenden aromatischen Dicarbonsäuren durch die doppelte Kernchlorierung.

Die in der Literatur sehr häufig gemachte Beobachtung, wonach ein Chloratom in Nachbarstellung zur Carboxylgruppe dessen sauren Charakter verstärkt, ist damit bei der o-Chlorierung aromatischer Polycarbonsäuren bestätigt.

Experimenteller Teil[13])

1. 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol (IV). – a) *Ausgehend von Durol (I).* In eine Lösung von 25 g techn. Durol (I) und 3,34 g Jod in 625 ml Petroläther (Siedebereich 60–90°) wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur Chlor eingeleitet. Die anfänglich rotviolette Farbe der Lösung ging nach kurzer Zeit in hellrot über, wobei die Lösung sich gleichzeitig erwärmte; der Kolben wurde deshalb zeitweise mit Eiswasser abgekühlt. Nach $1^1/_2$ Std. Chlorierung wurde die Lösung auf 10° gebracht, mit 1,35 g frischem Jod versetzt und weitere 10 Min. mit Chlor behandelt. Nun tauchte man den Kolben vollständig in Eiswasser ein, wobei in kurzer Zeit das Chlorierungsprodukt von Durol kristallin ausfiel. Nach 1 Std. Stehen in der Kälte wurde das weisskristalline Produkt abgenutscht, zuerst mit Petroläther und dann mit wenig Äthanol gewaschen. Ausbeute 34,4 g (68,0% d. Th.).

Das 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol (IV) ist löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Aceton, Äther, Dioxan, Pyridin, schlecht löslich in Methanol und Äthanol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Zur Analyse gelangte ein 3mal aus Chloroform umkristallisiertes und anschliessend zweimal bei 107° im Hochvakuum sublimiertes Produkt vom Smp. 180°. UV.-Absorptionsspektrum (Cyclohexan): Fig. 1, Kurve c. IR.-Absorptionsspektrum (KBr): Fig. 2.

$C_{10}H_{10}Cl_4$ (272,0) Ber. C 44,15 H 3,71 Cl 52,14% Gef. C 44,00 H 3,66 Cl 51,50%

b) *Ausgehend von 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-benzol (X).* In eine Suspension von 15 g 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-benzol in 600 ml Petroläther und 2 g Jod wurde während $^3/_4$ Std. trockenes Chlor eingeleitet. Dabei ging die Substanz in Lösung. Bei weiterem Einleiten fiel ein kristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und einmal aus Chloroform umkristallisiert wurde. Ausbeute an reinem 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlorbenzol (IV) 7 g (35%). Zur Analyse gelangte eine fünfmal aus Chloroform umkristallisierte und 5 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknete Probe vom Smp. 180–181°.

$C_{10}H_{10}Cl_4$	Ber.	C 44,15	H 3,71	Cl 52,14	2 Cl (Seitenketten)	26,07%
(272,0)	Gef.	,, 44,09	,, 3,75	,, 52,05	2 ,, ,,	26,10%[14])

Dieses 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol zeigte genau die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie die aus Durol erhaltene Tetrachlor-Verbindung. Misch-Smp. beider Substanzen ohne Depression. Die IR.-Absorptionsspektren beider Verbindungen in KBr waren identisch (vgl. Fig. 2).

2. Dichlordurol (III). – In eine Lösung von 30 g Durol (I) und 4 g Jod in 500 ml Petroläther (Siedebereich 30–50°) wurde unter starkem Rühren bei Zimmertemperatur trockenes Chlor ein-

[13]) Die Smp. sind unkorrigiert. Alle UV.-Absorptionsspektren wurden mit einem BECKMAN-Recording-Spectrophotometer (Model DK 1) aufgenommen, alle IR.-Absorptionsspektren mit einem PERKIN-ELMER-Double-Beam-Recording-Spectrophotometer (Model 21).

[14]) 277,2 mg Substanz wurden in 10 ml Dioxan gelöst und mit 10 ml 1 N Natronlauge 2 Std. unter Rückfluss gekocht (Blindprobe gleichzeitig angesetzt). Dann wurde die Lösung abgekühlt, im Äther aufgenommen und letzterer zweimal mit dest. Wasser ausgewaschen. Die Wasserauszüge wurden mit 1 N Schwefelsäure neutralisiert (pH 6–7). Jede der beiden Lösungen wurde mit 1 ml 5-proz. Na_2CrO_4-Lösung als Indikator mit 0,1 N Silbernitrat titriert. Verbrauch an $AgNO_3$: 22,5 ml (Hauptprobe) – 2,1 ml (Blindprobe) = 20,4 ml.

geleitet. Nach ca. 15 Min. fiel das kristalline Dichlordurol aus. Ausbeute 23,6 g (52%). (Wird das ausgefallene Dichlordurol nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt, sondern wird weiter Chlor eingeleitet, so geht die Reaktion weiter und führt, wie oben beschrieben, zum 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlorbenzol (IV).) Zur Analyse wurde das Dichlordurol zweimal aus Chloroform und zweimal aus Methylenchlorid umkristallisiert und 15 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet. Smp. 191°. UV.-Absorptionsspektrum (Cyclohexan): Fig. 1, Kurve b.

$C_{10}H_{12}Cl_2$ (203,1) Ber. C 59,13 H 5,96 Cl 34,91% Gef. C 59,28 H 5,80 Cl 34,76%

3. Dichlorpyromellitsäure (VII). – a) *Aus 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlorbenzol (IV).* In einem 500 ml fassenden Drehautoklaven (V_4A-Stahl) mit Pyrex-Glaseinsatz wurden 4,8 g 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol (IV) und 119,3 ml 25-proz. Salpetersäure innerhalb von 2 Std. auf 170° erhitzt und die Temperatur anschliessend 4 Std. bei 175° gehalten. Der Druckunterschied vor und nach der Oxydation betrug bei 170° ca. 21 atü. Nach vollständiger Abkühlung wurden die nitrosen Gase abgeblasen; die ausgefallene Säure wurde abgenutscht und einmal aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 3,9 g (68,4%). Zur Analyse wurde eine Probe viermal aus Wasser umkristallisiert und 8 Std. bei 20° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. IR.-Absorptionsspektrum (KBr): 830, 1715 cm^{-1}. $pK^*_{MCS} = 5,17$; Äquiv.-Gew.$_{MCS} = 82,4$ (ber. 80,7).

$C_{10}H_4O_8Cl_2$ (323,0) Ber. C 37,18 H 1,25% Gef. C 37,09 H 1,47%

b) *Aus Dichlordurol (III).* 5 g III wurden wie unter a) beschrieben mit 100 ml 25-proz. Salpetersäure oxydiert. Innerhalb von 2 Std. wurde der Autoklav auf 180° erwärmt und anschliessend 3 Std. konstant auf 180–185° gehalten. Der Druckunterschied vor und nach der Oxydation betrug bei 180–185° ca. 30 atü. Ausbeute an roher Dichlorpyromellitsäure 6,1 g. Eine Probe davon wurde mit Diazomethan verestert. Der kristalline Tetramethylester schmolz bei 175°. Misch-Smp. mit einem über IV gewonnenen Dichlorpyromellitsäure-tetramethylester (VIII) ohne Depression.

Dichlorpyromellitsäure-tetramethylester (VIII). 187 mg Dichlorpyromellitsäure (VII) wurden in 200 ml Äther mit ätherischem Diazomethan verestert. Die filtrierte, eingedampfte Lösung hinterliess 216 mg (98,6%) kristallinen Tetramethylester. Eine Probe wurde viermal aus Aceton umkristallisiert und $2^1/_2$ Tage bei 20° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet. Smp 174–175°. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): 1735 cm^{-1}.

$C_{14}H_{12}O_8Cl_2$ (379,15) Ber. C 44,35 H 3,19% Gef. C 44,62 H 3,24%

Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (IX). Durch Sublimation der Dichlorpyromellitsäure bei 190–210° erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz noch viermal bei ca. 170° sublimiert. Smp. ab 265–270° (Zers.). UV.-Absorptionsspektrum (Dioxan): $\lambda_{max} = 333$ mμ, $\log \varepsilon = 3,46$; $\lambda = 360$ mμ, $\log \varepsilon = 2,94$ (Schulter). IR.-Absorptionsspektrum (KBr): 1855, 1805, 1775 cm^{-1}.

$C_{10}O_6Cl_2$ (287,01) Ber. C 41,84 H 0,00 Cl 24,71% Gef. C 41,47 H 0,00 Cl 24,83%

4. Dichlor-β-cumidinsäure (V). – Eine Suspension von 10 g 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol in 200 ml 60-proz. Salpetersäure wurde langsam erhitzt. Bei ca. 160° setzte starke Entwicklung von nitrosen Gasen ein. Nach $6^1/_2$ Std. Kochen unter Rückfluss wurde die braune Lösung abgekühlt und über Nacht stehengelassen. Die ausgefallene weisskristalline Masse wurde abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen, in 2N Natronlauge gelöst, mit Aktivkohle aufgekocht und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Man erhielt 6,9 g Dichlor-β-cumidinsäure (71,5%). Zur Analyse gelangte eine dreimal bei 182° sublimierte Probe mit einem Smp. über 300°. $pK^*_{MCS} = 4,16$; 5,72; Äquiv.-Gew.$_{MCS} = 132$ (ber. 131,5).

$C_{10}H_8O_4Cl_2$ (263,1) Ber. C 45,65 H 3,07 Cl 26,95% Gef. C 45,31 H 3,04 Cl 26,87%

Dichlor-β-cumidinsäure-dimethylester (VI). Aus Dichlor-β-cumidinsäure in Äther mit Diazomethan erhalten. Aus heissem Methanol umkristallisiert. Smp. 127°.

$C_{12}H_{12}O_4Cl_2$ (291,1) Ber. C 49,50 H 4,15 Cl 24,36% Gef. C 49,38 H 4,09 Cl 24,32%

5. 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol (XII). – In eine Lösung von 14 g 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethyl-benzol (XI) und 2 g Jod in 500 ml Petroläther wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur Chlor eingeleitet. Nach ca. $^1/_2$ Std. fiel XII in feinen Nadeln

aus. Ausbeute 47%. Das viermal aus Methylenchlorid umkristallisierte Produkt schmolz bei 148–149°. UV.-Absorptionsspektrum (Cyclohexan): Fig. 1, Kurve d.

$C_{10}H_{10}Cl_4$ (272,0) Ber. C 44,15 H 3,71 Cl 52,14% Gef. C 44,50 H 3,72 Cl 51,81%

6. Dichlor-α-cumidinsäure (XIII). – 4 g 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethyl-3,6-dichlorbenzol (XII) wurden mit 75 ml 65-proz. Salpetersäure langsam erhitzt. Bei ca. 145–150° setzte starke Entwicklung von nitrosen Gasen ein. Nach $4^1/_2$ Std. Kochen unter Rückfluss bei 150–172° wurde stark abgekühlt und das ausgefallene Produkt abgenutscht. Es wurde mit kaltem Wasser gewaschen, in 2 N Natronlauge aufgelöst, mit wenig Aktivkohle aufgekocht und abfiltriert. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit konz. Salzsäure fielen 2,98 g (77%) Dichlor-α-cumidinsäure aus. Eine Probe wurde zweimal aus Methylenchlorid-Äther umkristallisiert und anschliessend dreimal bei 185° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 245°. $pK^*_{MCS} = 4{,}75$; Äquiv.-Gew.$_{MCS} = 133{,}0$ (ber. 131,5).

$C_{10}H_8O_4Cl_2$ (263,09) Ber. C 45,65 H 3,07 Cl 26,95% Gef. C 45,76 H 2,90 Cl 26,70%

7. Di-hydroxymethyl-Verbindungen XIV und XV. – a) *1,4-Dimethyl-2,5-di-hydroxymethyl-3,6-dichlor-benzol* (*XIV*). 4 g 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol (IV) wurden in einem Gemisch von 360 ml Dioxan und 200 ml 2 N Natronlauge $2^1/_2$ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der Abkühlung wurde die Lösung mit Benzol-Äther-(1:1) extrahiert, der Extrakt neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus Aceton erhielt man 1,6 g 1,4-Dimethyl-2,5-di-hydroxymethyl-3,6-dichlor-benzol, Smp. 203–204°.

$C_{10}H_{12}O_2Cl_2$ (235,1) Ber. C 51,09 H 5,15 Cl 30,17% Gef. C 51,21 H 5,35 Cl 29,64%

b) *1,5-Dimethyl-2,4-di-hydroxymethyl-3,6-dichlor-benzol* (*XV*). In gleicher Weise wurde aus 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol (XII) die entsprechende Dihydroxymethyl-Verbindung XV in 35,2% Ausbeute erhalten. Nach dreimaliger Umkristallisation Smp. 197°.

$C_{10}H_{12}O_2Cl_2$ (235,1) Ber. C 51,09 H 5,15% Gef. C 50,89 H 5,11%

8. Bis-methoxymethyl-Verbindungen XVI und XVII. – a) *1,4-Dimethyl-2,5-bis-methoxymethyl-3,6-dichlor-benzol* (*XVI*). In zwei Rundkolben wurden einerseits 0,5 g blankes Natrium und anderseits 2 g 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol (IV) in je 100 ml absolutem Methanol unter Feuchtigkeitsausschluss aufgelöst. Nun wurden beide Lösungen zusammengegeben und unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss 22 Std. gekocht. Beim Erkalten fiel die kristalline Dimethoxyverbindung XVI aus. Die Aufarbeitung ergab 1,9 g XVI (98%). Die aus Aceton dreimal umkristallisierte Verbindung vom Smp. 143–144° wurde zur Analyse 6 Tage bei 20° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet.

$C_{12}H_{16}O_2Cl_2$ (263,16) Ber. C 54,77 H 6,13% Gef. C 54,82 H 6,05%

b) In gleicher Weise wurde die *Bis-methoxymethyl-Verbindung XVII* aus 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethyl-3,6-dichlor-benzol (XII) erhalten. Ausbeute 95%. Eine Probe wurde dreimal aus Aceton umkristallisiert und 3 Tage bei 20° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet. Smp. 113–114°.

$C_{12}H_{16}O_2Cl_2$ (263,16) Ber. C 54,77 H 6,13 Cl 26,95% Gef. C 54,80 H 6,08 Cl 26,96%

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Labor unter der Leitung von Herrn U. Wyss ausgeführt. Die elektrometrischen Titrationen führte Herr Dr. W. Simon aus. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Frl. V. Klopfstein und Herrn R. Dohner aufgenommen. Für diese wertvolle Mithilfe möchten wir den Genannten unseren besten Dank aussprechen.

Der Tennessee Eastman Company, Division of Eastman Kodak Company, in Kingsport (Tenn., USA) danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

1. Chlorination of durene (I) gave 1,4-dimethyl-2,5-bis-chloromethyl-3,6-dichlorobenzene (IV), and chlorination of compound XI gave 1,5-dimethyl-2,4-bis-chloromethyl-3,6-dichlorobenzene (XII).

2. The bis-chloromethyl compounds were transformed into the corresponding bis-methoxymethyl and dihydroxymethyl derivatives.

3. The oxidation of dichlorodurene (III) or of compound IV with dil. nitric acid in an autoclave yielded dichloropyromellitic acid (VII), and oxidation of compounds IV and XII with conc. nitric acid gave the unknown dichloro-β-cumidic and dichloro-α-cumidic acids.

4. The influence of nucleus chlorination on the apparent pK*-values of several aromatic acids has been examined.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

---

123. Etudes de composés d'addition des acides de LEWIS. XII. Structure, spectre infrarouge et polarisation moléculaire du composé d'addition dioxanne-1,4—diiodacétylène[1])

par **Pierre Gagnaux** et **Bernard P. Susz**

(22 III 60)

La structure des composés d'addition formés entre un donneur carbonylé ou nitré et un acide de LEWIS a été étudiée par les méthodes de l'absorption infrarouge et du moment de dipôle: l'existence dans de nombreux cas d'une liaison de coordination oxygène-métal semble maintenant bien établie[2]). LINDQVIST & BRÄNDÉN ont prouvé récemment[3]) par diffraction des rayons X la présence d'une liaison O–Sb de longueur égale à 2,18 Å dans $POCl_3$, $SbCl_5$ cristallisé, ce qui ne paraît pas supérieur de beaucoup à la somme des rayons covalents, même corrigée pour tenir compte des différences d'électronégativité. HASSEL[4]) a relevé d'autre part l'intérêt que présente d'une manière générale l'étude de la structure cristalline des composés donneurs-accepteurs et a montré, également par l'emploi des rayons X, que dans le composé dioxanne-1,4–Br_2 la molécule de brome, peu déformée, est voisine des atomes d'oxygène de deux molécules de dioxanne, mais avec une distance O–Br supérieure d'environ 50% à la somme des rayons covalents.

Il nous a donc paru intéressant de combiner, pour étudier de telles liaisons, les techniques de l'absorption infrarouge et de la polarisation diélectrique avec la diffraction des rayons X, pour tenter une généralisation des résultats déjà obtenus. Nous nous sommes tout d'abord adressés au composé cristallisé bien défini dioxanne-1,4–diiodacétylène; une synthèse de PATTERSON nous a permis d'entreprendre, avec la connaissance de la position des atomes de l'iode, une détermination de la densité électronique par photosommation, suffisante pour établir que la distance oxygène-iode est de 2,65 Å, soit d'environ 40% supérieure à la valeur calculée pour la liaison covalente normale, qui est de 1,90 Å.

---

[1]) XI[e] communication: Helv. *43*, 852 (1960).

[2]) P. GAGNAUX, D. JANJIC & B. SUSZ, Helv. *41*, 1322 (1958); B. SUSZ & P. CHALANDON, Helv. *41*, 1332 (1958); B. SUSZ, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *248*, 2569 (1959).

[3]) I. LINDQVIST & C.-I. BRÄNDÉN, Acta crystallogr. *12*, 642 (1959).

[4]) O. HASSEL, Proc. chem. Soc. London *1957*, 250.