

rohes VI erhält, das durch Vakuumsublimation gereinigt wird. Ausb. 13.6 g (53.5% d. Th.). — 1.2:4.5:8.9-Tribenzpyren (VI) kristallisiert aus Xylol oder Trichlorbenzol in blaßgelben Nadeln, die bei 320–321° (Lit.-Schmp. 322–323° (unkorr.)<sup>3)</sup>) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur nur wenig mit grüner Farbe, beim Erwärmen besser mit roter Farbe lösen. Der Misch-Schmp. mit VI aus Picen<sup>3)</sup> gab keine Depression. Das UV-Absorptionsspektrum stimmt vollkommen mit dem des nach ZINKE<sup>3)</sup> synthetisierten VI überein. Desgleichen sind die IR-Spektren (KBr-Methode) identisch. UV-Absorptionsbanden (Benzol, ab 280 m $\mu$  Cyclohexan) in m $\mu$  mit log  $\epsilon$  in Klammern:  $\alpha$ , 418 (2.87);  $\rho$ , 388 (4.69), 368 (4.54), 349 (4.20);  $\beta$ , 324 (4.21);  $\beta'$ , 310 (4.69), 298 (4.89), 288 (4.67), 268 (4.68);  $\beta''$ , 227 (4.86).

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub> (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58 Gef. C 95.24 H 4.66

*Reinigung des verwendeten 1.2:5.6-Dibenzanthracens*<sup>7)</sup>: Dibenzanthracen wurde in heißes Maleinsäure-anhydrid eingetragen und die Lösung 1/2 Stde. im Sieden gehalten. Anschließend wurde die Schmelze noch heiß in Wasser gegeben und kurz aufgekocht. Das Addukt wurde abgesaugt, in wäßrigem Alkali gelöst, filtriert und aus der Lösung mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt. Das umgefällte Addukt wurde i. Vak. zersetzt und der absublimierte Kohlenwasserstoff aus Xylol umkristallisiert, Schmp. 263° (Lit.-Schmp. 262°). — Zur Reinheitsprüfung wurden das UV-Absorptionsspektrum und das Tieftemperatur-Phosphoreszenzspektrum<sup>8)</sup> gemessen. Letzteres gestattet, wie Vergleichsmessungen zeigten, weniger als 2% Picen im Dibenzanthracen sicher nachzuweisen. Unser Produkt erwies sich als vollkommen rein.

<sup>7)</sup> J. W. COOK, J. chem. Soc. [London] 1931, 3273.

<sup>8)</sup> E. CLAR und M. ZANDER, Chem. Ber. 89, 749 [1956].

## KARLHEINZ FRIEDRICH und HEINZ MIRBACH<sup>1)</sup>

### Über die Darstellung aromatischer Polyhydroxyverbindungen und Polyhydroxycarbonsäuren, IV<sup>2)</sup>

### Über die Einwirkung von Butyl-lithium auf Bromderivate der Gallussäure<sup>3)</sup>

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 6. Mai 1959)

Zum Studium der „Halogen-Metall-Austauschreaktion“<sup>4)</sup> werden durch Umsetzung einer Reihe bromierter Derivate der Gallussäure mit Butyl-lithium neue Polyhydroxycarbonsäuren und ihre Lactone sowie Methylierungsprodukte dargestellt.

Unter der Zahl der zur Verfügung stehenden Methoden zur Darstellung metallierter Gallussäuren erschienen uns nur zwei als aussichtsreich. Vor allem schied der sonst

<sup>1)</sup> Jetzige Anschrift: Marburg/Lahn, Chemisches Institut der Universität.

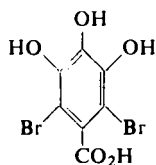
<sup>2)</sup> III. Mitteil.: K. FRIEDRICH und H. MIRBACH, Chem. Ber. 92, 2574 [1959].

<sup>3)</sup> Aus der Diplomarbeit H. MIRBACH, Humboldt-Univ. Berlin 1958.

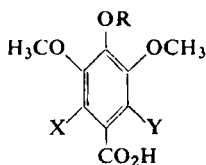
<sup>4)</sup> Übersicht bei R. G. JONES und H. GILMAN, Org. Reactions VI, 340 [1951].

bei Phenolen durchführbare, durch Aktivierung mittels *o*-ständiger Hydroxylgruppen bewirkte Austausch von Wasserstoff gegen unedles Metall wegen der desaktivierenden Wirkung der 4-ständigen Hydroxyl- und der Carboxylgruppe aus. Wegen der unübersichtlichen Bedingungen eines direkten Halogen-Metall-Austausches entschieden wir uns für die milden Bedingungen des Austausches des Halogens mittels Butyl-lithiums an den Bromderivaten, und zwar an der Mono- und Dibromgallussäure, Bromsyringasäure sowie an den entsprechenden Methylestern.

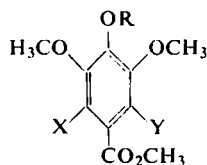
Bedeutungsvoll war die Frage nach dem primären Angriff der lithiumorganischen Verbindung bei halogenierten Carbonsäuren. H. GILMAN und C. E. ARNTZEN<sup>5)</sup> konnten die 2-Brom-benzoesäure durch Umsetzung mit Butyl-lithium in ätherischer Lösung bei  $-70^\circ$  und anschließende Carboxylierung in Phthalsäure überführen und damit zeigen, daß die Halogen-Metall-Austauschreaktion<sup>4)</sup> in diesem Fall abläuft, bevor die Carboxylgruppe angegriffen wird (abgesehen natürlich von der Salzbildung an der Carboxylgruppe).



VII

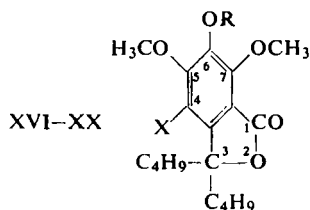


I, II, VI, VIII-X



III-V, XI-XV

	X	Y	R		X	Y	R
I:	H	Br	CH <sub>3</sub>	III:	H	Br	CH <sub>3</sub>
II:	Br	Br	CH <sub>3</sub>	IV:	Br	Br	CH <sub>3</sub>
VI:	H	Br	H	V:	H	Br	H
VIII:	H	CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>	XI:	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
IX:	Br	CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>	XII:	H	CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>
X:	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>	XIII:	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
				XIV:	Br	CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>
				XV:	Br	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>



	X	R
XVI:	H	CH <sub>3</sub>
XVII:	Br	CH <sub>3</sub>
XVIII:	CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>
XIX:	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
XX:	H	H

Wir konnten zeigen, daß auch Brom- und Dibromtrimethyläthergallussäure (I, II) wie die 2-Brom-benzoesäure reagieren und daß sogar die Methylester (III, IV) dieser beiden Verbindungen zuerst ein Bromatom gegen Lithium austauschen, wenn nur 1 Mol. Butyl-lithium angeboten wird. Bei höherer Konzentration greift die lithiumorganische Verbindung die Carbomethoxygruppe unter Bildung eines Aryldibutylcarbinols an. In voller Übereinstimmung mit den bei der Einführung von Brom in die 2- und 6-Stellung der Gallussäure und ihrer Derivate beobachteten Regelmäßigkeiten

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 69, 1537 [1947].

erfolgt umgekehrt die Eliminierung des zweiten Bromatoms erst nach Abschluß der „aufbauenden Hydrierung“ zum tertiären Carbinol. Unseren oben dargestellten Überlegungen entspricht auch, daß der Bromsyringasäure-methylester (V) sich trotz einer freien phenolischen Gruppe glatt mit Butyl-lithium umsetzen ließ, während Bromsyringasäure (VI) und Dibromgallussäure (VII) unverändert zurückgewonnen wurden. Für die Beteiligung anderer Reaktionsmechanismen spricht das Auftreten verharzter Produkte bei der Umsetzung von VII. Über die gewonnenen Produkte gibt Tab. 1 Auskunft.

Tab. 1. Übersicht über die Metallierungsprodukte der bromierten Tri- bzw. Dimethyläthergallussäure-Derivate I–IV bzw. V

Ausgangsprodukt	Molzahl $C_4H_9Li$	Reaktionsprodukt	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C
a) I	2	3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure (VIII)	32	167–169 <sup>6)</sup>
b) II	3.3	6-Brom-3.4.5-trimethoxy-phthalsäure (IX), sowie VIII und Gemisch, das nach Tab. 2 verarbeitet wurde	20	143
c) III	1	3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure-1-methylester (XII)	35	135–137 <sup>7)</sup>
d) III	2	XII und XVI	—	—
e) III	3	5.6.7-Trimethoxy-3.3-di-n-butyl-phthalid (XVI)	32	88
f) IV	1	6-Brom-3.4.5-trimethoxy-phthalsäure-1-methylester (XIV)	18.5	108–110
g) IV	2	XIV und 4-Brom-5.6.7-trimethoxy-3.3-di-n-butyl-phthalid (XVII)	19 35	108–110 60–62
h) IV	3	XVII und 5.6.7-Trimethoxy-3.3-di-n-butyl-4-carboxy-phthalid (XVIII)	10	167–169
i) IV	4	XVII und XVIII	37 15	61–62 167–169
k) V	5	6-Hydroxy-5.7-dimethoxy-3.3-di-n-butyl-phthalid (XX)	44	112.5–113

Nach FEIST und DSCHU<sup>7)</sup> erhält man ein analoges Ergebnis bei Umsetzung von III mit Magnesium in kochendem Äther, wobei XII verständlicherweise in wesentlich geringerer Ausbeute entsteht.

Die dargestellten Substanzen mit freien Hydroxy- oder Carboxylgruppen lieferten mit Diazomethan die Verbindungen der Tab. 2.

Die Isolierung und Charakterisierung der durch Metallierung und Carboxylierung von II zu erwartenden Trimethoxy-hemimellitsäure (X) gelang zunächst bei der freien Tricarbonsäure nicht, wohl aber nach der Methylierung mit Diazomethan als Trimethylester (XI). Die eindeutige Charakterisierung der beiden Dicarbonsäuren VIII und IX durch den Schmp. mißlang, weil der Schmp. infolge der leichten Anhydridbildung von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängt. Für VIII war das schon von TSCHITSCHIBABIN<sup>6)</sup> gefunden worden. Aus diesem Grunde wurden VIII und IX durch Erhitzen in das 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure-anhydrid und ihr 6-Bromderivat über-

<sup>6)</sup> A. E. TSCHITSCHIBABIN und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **469**, 122 [1929].

<sup>7)</sup> K. FEIST und G. L. DSCHU, Festschrift für A. TSCHIRSCH, Leipzig 1926, S. 23 ff.

geführt. Zur quantitativen Kenntnis des Metallierungsgrades der Mono- und Dibromverbindung I und II setzten wir mit überschüssigem Butyl-lithium um und hydrolysierten. Die erhaltene Ausbeute von 63 bzw. 84% d. Th. an 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure ist nur mit einem weitgehenden Ersatz der Bromatome unter Bildung von Lithiumgallussäuretrimethyläther zu erklären, die man unter den gegebenen Verhältnissen als fast quantitativ bezeichnen kann.

Tab. 2. Übersicht über die mittels Diazomethans gewonnenen Methylierungsprodukte verschiedener Gallussäure-Derivate

Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt	Schmp. °C
a) XII	3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure-dimethylester (XIII)	72–73 <sup>8)</sup>
b) VIII	3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure-dimethylester (XIII)	73 <sup>8)</sup>
c) XIV	6-Brom-3.4.5-trimethoxy-phthalsäure-dimethylester (XV)	flüssig, $n_D$ 1.5346
d) IX	6-Brom-3.4.5-trimethoxy-phthalsäure-dimethylester (XV)	flüssig, $n_D$ 1.5341
e) Gemisch nach Tab. 1, b	Trimethoxy-hemimellitsäure-trimethylester (XI)	60–61
f) XX	5.6.7-Trimethoxy-3.3-di-n-butyl-phthalid (XVI)	86–87
g) XVIII	5.6.7-Trimethoxy-3.3-di-n-butyl-4-carbomethoxy-phthalid (XIX)	49

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Einer filtrierten äther. Lösung von *Butyl-lithium* (Gehaltsbestimmung nach l.c.<sup>4)</sup>) wurde bei –75° das jeweilige *Bromgallussäurederivat* (I–V) in Äther unter heftigem Rühren ziemlich schnell zugesetzt. 15 Min. später wurde die Lösung mit trockenem CO<sub>2</sub> gesättigt und dann aus dem Kältebad entfernt. Sodann wurde Wasser zugegeben und die äther. Phase abgetrennt. Die Aufarbeitung dieser Ätherlösung ergab bei Umsetzung von III, IV und V mit einem Butyl-lithium-Überschuß die Lactone XVI, XVII und XX. Alle übrigen Stoffe wurden durch Extraktion der angesäuerten wäßr. Schicht mit Äther im Apparat nach KUTSCHER-STEUDEL gewonnen (siehe Tab. 1).

Die Reinigung der erhaltenen Produkte erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan, dem die kleinste zur völligen Auflösung notwendige Acetonmenge zugegeben wurde. Für einige Substanzen eigneten sich auch Wasser und Alkohol/Wasser-Gemische zur Reinigung.

2. Die zu methylierenden Substanzen (0.5–1 g) (s. Tab. 2) wurden in Äther gelöst; bei schlechter Löslichkeit in Äther wurde Methanol hinzugegeben. Sodann wurde überschüssige äther. Diazomethanlösung zugefügt und i. Vak. eingedampft.

3. Die Darstellung der Anhydride der 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure (VIII) und der 6-Brom-3.4.5-trimethoxy-phthalsäure (IX) erfolgte durch Erhitzen der Säuren i. Vak. über Phosphor(V)-oxyd auf 200°. Dann wurde aus einem Aceton/Cyclohexan-Gemisch umkristallisiert. Die Ausbeute war praktisch quantitativ.

Sämtliche nach diesen beschriebenen Verfahren hergestellten Verbindungen und ihre physikalischen Konstanten finden sich in Tab. 3.

<sup>8)</sup> FEIST und DSCHU<sup>7)</sup> sowie J. HERZIG, Liebigs Ann. Chem. **421**, 287 [1920], fanden 64–65° aus Äther.

Tab. 3. Analytische und physikalische Daten der hergestellten Verbindungen

Verbindung	Summenformel Mol.-Gew.	C	H	OCH <sub>3</sub>	Schmp. (°C)
3,4,5-Trimethoxy-phthalsäure	(VIII) C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> 256.2	Ber. 51.57 Gef. 51.74	4.72 4.63	36.3 36.2	167—169 <sup>6)</sup>
3,4,5-Trimethoxy-phthalsäure-anhydrid	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> 238.2	Ber. 55.47 Gef. 55.27	4.23 4.57	— —	144—145 <sup>6)</sup>
6-Brom-3,4,5-trimethoxy-phthalsäure	(IX) C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> BrO <sub>7</sub> 335.1	Hydrat			143 (Zers.)
6-Brom-3,4,5-trimethoxy-phthalsäure-anhydrid	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> BrO <sub>6</sub> 317.1	Ber. 41.66 Gef. 41.91	2.86 3.25	29.4 29.5	131—132
Trimethoxy-hemimellitsäure-trimethylester	(XI) C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub> 342.3	Ber. 52.63 Gef. 52.69	5.30 5.43	— —	60—61
3,4,5-Trimethoxy-phthalsäure-1-methylester	(XII) C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> 270.2	Ber. 53.33 Gef. 53.40	5.22 5.08	45.9 45.1	135—137 <sup>7)</sup>
3,4,5-Trimethoxy-phthalsäure-dimethylester	(XIII) C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> 284.3	Ber. 54.93 Gef. 54.84	5.67 5.86	54.6 55.2	73 <sup>8)</sup>
6-Brom-3,4,5-trimethoxy-phthalsäure-1-methylester	(XIV) C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> BrO <sub>7</sub> 349.1	Ber. 41.28 Gef. 41.36	3.75 3.85	— —	108—110
6-Brom-3,4,5-trimethoxy-phthalsäure-dimethylester	(XV) C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> BrO <sub>7</sub>				flüssig, n <sub>D</sub> 1.5346
5,6,7-Trimethoxy-3,3-di-n-butyl-phthalid	(XVI) C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> 336.4	Ber. 67.83 Gef. 67.51	8.39 8.56	27.7 27.9	87—88
4-Brom-5,6,7-trimethoxy-3,3-di-n-butyl-phthalid	(XVII) C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> BrO <sub>5</sub> 415.3	Ber. 54.95 Gef. 54.96	6.55 6.71	22.4 22.6	61—62
5,6,7-Trimethoxy-3,3-di-n-butyl-4-carboxy-phthalid	(XVIII) C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub> 380.4	Ber. 63.15 Gef. 63.12	7.42 7.46	24.5 24.6	167—169
5,6,7-Trimethoxy-3,3-di-n-butyl-4-carbomethoxy-phthalid	(XIX) C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>7</sub> 394.5	Ber. 63.94 Gef. 63.67	7.67 7.58	— —	49—50
6-Hydroxy-5,7-dimethoxy-3,3-di-n-butyl-phthalid	(XX) C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> 322.4	Ber. 67.06 Gef. 66.90	8.13 8.32	19.2 19.1	112.5—113