



Doctoral Thesis

Ueber Nitroderivate der Cumidin- und Pyromellitsäuren

Author(s):

Maggi, Alessio

Publication Date:

1961

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000087817> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3126

Über Nitroderivate der Cumidin- und Pyromellitsäuren

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
ALESSIO MAGGI
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Cabbio (Tessin)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Hardegger

Juris-Verlag Zürich
1961

ZUSAMMENFASSUNG

1. Für die Bis-chlormethylierung von Xylofen wurde eine vereinfachte Methode ausgearbeitet, die gute Ausbeuten liefert.

2. Durch kurzzeitige Nitrierung von 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethylbenzol und 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethylbenzol in der Kälte wurden gute Ausbeuten von 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3-nitrobenzol und 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethyl-6-nitrobenzol erhalten.

3. Während die Herstellung des 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dinitrobenzols lediglich eine Verlängerung der Reaktionsdauer bei Zimmertemperatur verlangte, erfolgte der Eintritt der zweiten Nitrogruppe beim 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethyl-6-nitrobenzol in 3-Stellung erst bei erhöhter Temperatur. Die Ausbeuten sind gut.

4. Die Mono- und Dinitro-dimethyl-bis-chlormethylbenzole wurden mittels Natriummethylat in die entsprechenden Bis-methoxymethylverbindungen übergeführt.

5. Bei der Ueberführung der Mono- und Dinitro-dimethyl-bis-chlormethylbenzole in die entsprechenden Bis-hydroxymethyl-derivate konnte eine wesentliche Erschwerung der Verseifbarkeit dieser nitrosubstituierten Chlormethylbenzole festgestellt werden.

6. Die Nitrierung von 1,2,4,5-Tetrakis-chlormethylbenzol führte in ausgezeichneter Ausbeute zum 3-Nitro-1,2,4,5-tetrakis-chlormethylbenzol. Dagegen erfolgte die Herstellung des 3,6-Dinitro-derivates ausgehend sowohl von der nicht-nitrierten, als auch von der mononitrierten Verbindung nur in schlechter Ausbeute.

7. Die Oxydation des 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethyl-6-nitrobenzols mit konz. Salpetersäure bei Atmosphärendruck ergab die 3-Nitro- α -cumidinsäure in guter Ausbeute.

8. Bei der kurzzeitigen Oxydation des 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3-nitrobenzols mit konz. Salpetersäure entstand die 2,5-Dimethyl-3-nitro-4-chlormethylbenzoesäure. Bei längerer Reaktionsdauer entstand dagegen die 3-Nitro- β -cumidinsäure.

9. Zur Oxydation des 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dinitrobenzols mittels konz. Salpetersäure zur Dinitro- β -cumidinsäure musste ein Zweistufenverfahren angewendet werden. Die dabei erzielte Ausbeute ist sehr gut.

10. Die Zweistufenoxydation des 1,5-Dimethyl-2,4-bis-chlormethyl-3,6-dinitrobenzols mittels konz. Salpetersäure führte zur α ,3,6-Trinitro- α -cumidinsäure, wobei noch bedeutende Mengen 1,5-Dimethyl-2,4-bis-hydroxymethyl-3,6-dinitrobenzol entstanden. In Gegenwart von Natriumvanadat konnte dagegen durch Einstufenoxydation mittels konz. Salpetersäure die Dinitro- α -cumidinsäure erhalten werden.

11. Durch Oxydation von 3-Nitro-1,2,4,5-tetrakis-chlormethylbenzol mittels konz. Salpetersäure in Gegenwart von Natriumvanadat konnte in mässiger Ausbeute die Nitro-Pyromellitsäure hergestellt werden.

12. Durch Druckoxydation von 1,4-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl-3,6-dinitrobenzol mittels konz. Salpetersäure wurde die 1-Nitro-4-chlor-pyromellitsäure hergestellt. Die Kernchlorierung konnte durch Zusatz von Silbernitrat nicht verhindert werden.

13. Die 3-Nitro- α - und - β -cumidinsäuredimethylester wurden durch katalytische Druckreduktion mittels Raney-Nickel zu den entsprechenden 3-Amino- α - und - β -cumidinsäuredimethylestern übergeführt.

14. Durch Reduktion des Dinitro- β -cumidinsäuredimethylesters mittels Zink und Eisessig wurde der Diamino- β -cumidinsäuredimethylester hergestellt. Bei der Vakuumsublimation zersetzt sich die Diamino- β -cumidinsäure zum 2,5-Diaminop-xylol.

15. Durch Bestimmung der Dissoziationskonstanten wurde festgestellt, dass die hergestellten aromatischen Mono- und Dinitro-carbonsäuren stark saure Verbindungen sind.
