

### 307. Hans Meyer und Harry Raudnitz: Über Mellitsäure und ihre Derivate.

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.]  
(Eingegangen am 7. Juli 1930.)

Seit der letzten Publikation von Hans Meyer und Steiner<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand wurde die Darstellung und Verarbeitung der Mellitsäure im chemischen Institut der deutschen Universität in Prag wiederholt behandelt.

Im folgenden sind die Resultate dieser Untersuchungen auszugsweise zusammengestellt.

#### Darstellung der Mellitsäure.

Aus Graphit (böhmischer Provenienz) konnte Mellitsäure mit einer Ausbeute von 10% erhalten werden, wenn das Präparat vorher in der Plausonschen Kolloidmühle zerkleinert worden war.

Die verschiedenen Graphitsäuren zeigten nachfolgendes Verhalten: Gelbe Graphitsäure (8.5 g enthaltend 1.3 g SiO<sub>2</sub> und 0.5 g Eisenhydroxyd) lieferte 6.8 g reines Ammoniummellitat, was einer Ausbeute an Mellitsäure von 50% entspricht. Staudenmayer'sche Pyrographitsäure<sup>2)</sup> ergab 35% Mellitsäure. Gewöhnliche Pyrographitsäure lieferte rund 35% Mellitsäure. Kolloidgemahlene Buchenholzkohle ergab 8% Mellitsäure, Tierkohle 6%, Zuckerkohle 26% Mellitsäure.

Ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Darstellung unserer Substanz bildet das Carboraffin des Aussiger Vereins für chemische und metallurgische Produktion.

Die nachfolgende Arbeitsvorschrift liefert verlässlich gute Resultate. 200 g Carboraffin werden in kleinen Portionen innerhalb zweier Stunden in 1600 ccm Salpetersäure ( $d = 1.5 - 1.52$ ) in der Kälte eingerührt. Es ist dafür zu sorgen, daß die eingetragene Kohle sofort unter der Oberfläche der Flüssigkeit verschwindet. Nach 2 Stdn. hat sich eine braunschwarze Suspension gebildet, und die Temperatur der Flüssigkeit ist auf 40° gestiegen. Das Reaktionsprodukt wird nun in einem geräumigen Kolben aus resistantem Glas, der ein Gasentbindungsrohr mit Asbest eingedichtet trägt, 24 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann werden 0.2% Vanadinsäure zugesetzt und 70—80 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. In die nunmehr rote Lösung werden weitere 100—200 ccm stärkster Salpetersäure eingetragen und weiter gekocht, bis eine hellgelbe Lösung resultiert. Falls die Flüssigkeit auch nach 20-stdg. Kochen nicht hell geworden sein sollte, werden noch 100 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt und weiter gekocht. Innerhalb 15—20 Stdn. ist sicher eine vollständige Aufhellung eingetreten. Die hellgelbe Lösung wird eingedampft und, falls keine Schwefelsäure benutzt worden war, der Trockenrückstand pulverisiert und bei 125° getrocknet, bis er salpetersäure-frei ist. War Schwefelsäure verwendet worden, so wird so lange eingedampft, bis die Masse zu schäumen beginnt. Man erhitzt vorsichtig weiter, bis das Schäumen wieder aufgehört hat, fällt durch Wasserzusatz die Mellitsäure aus und filtriert durch ein Glasfrittfilter. Die Ausbeute an roher Mellitsäure beträgt 170 bis 180 g. Daraus gewinnt man 110—140 g reines Ammoniummellitat, entsprechend 32—40% Mellitsäure (bei einem C-Gehalt der Kohle von 88%).

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. **35**, 482 [1914].

<sup>2)</sup> B. **32**, 2828, 2832 [1899].

Zur Darstellung der reinen Mellitsäure wird das Rohprodukt mit Carboraffin entfärbt und daraus das Ammoniumsalz dargestellt. Das reine mellitsaure Ammonium wird nun in kochendem Wasser gelöst und heiß in eine kochende Lösung der 5-fachen Menge Kupferacetat unter andauerndem Rühren eingetragen (je 1 Tropfen pro Sekunde). Es muß dafür gesorgt werden, daß immer ein Überschuß von Kupferacetat vorhanden ist, dadurch, daß man immer wieder Kupferacetat-Lösung zufließen läßt.

Bei gut gelungenem Versuch ist das Kupfersalz ammoniak-frei, fein krystallinisch, hellgrün, sehr leicht filtrierbar und in getrocknetem Zustand feinpulverig. Bei Nichteinhaltung oben genannter Bedingungen erhält man einen blaugrünen, amorphen, schlammigen Niederschlag, der sich nur sehr schwer filtrieren läßt und getrocknet steinharte Klumpen bildet, die Ammoniak zu enthalten pflegen. Wenn das ganze Ammoniummellit at eingetragen ist, kocht man unter beständigem Rühren noch  $\frac{1}{2}$  Stde., filtriert und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser, bis im Filtrat kein Kupfer mehr vorhanden ist.

0.4546 g Sbst. (bei  $140^{\circ}$  getrocknet): 0.2087 g CuO.  
 $C_{12}O_{12}Cu_3$ . Ber. Cu 36.2. Gef. Cu 36.7.

Das Kupfersalz wird in möglichst wenig konz. Salzsäure gelöst, stark mit Wasser verdünnt und in der Hitze mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach Entfernung des Sulfids wird die Lösung zur Trockene gebracht, nochmals mit warmem Wasser aufgenommen, Schwefelwasserstoff eingeleitet, mit Tierkohle gekocht und dann konzentriert, bis die Mellitsäure auszukrystallisieren beginnt. Falls es notwendig sein sollte, wird die Säure nochmals aus einem Gemisch von Äther und Methylalkohol umkrystallisiert.

#### Phenol-mellitein.

Im Jahre 1871 schrieb Baeyer<sup>3)</sup>: „Mellitsäure und Pyromellitsäure wirken ähnlich wie die Phthalsäure auf Phenol ein“. Weiteres über dieses Thema scheint nicht gearbeitet worden zu sein. Im folgenden wird über die Darstellung des Phenol-melliteins berichtet. 5 g fein zerriebene Mellitsäure werden mit 10 g reinem Phenol und 25 g Zinntetrachlorid 12 Stdn. auf  $115-120^{\circ}$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt, anfangs rotviolett und schließlich braunrot, wird in heißes Wasser gegossen, das überschüssige Phenol abgetrieben und der feste Rückstand in Alkali gelöst, filtriert, mit Salzsäure neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand nach dem Abdampfen des Äthers wird in Alkohol gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht und mit Wasser gefällt. Diese Reinigungsmethode muß eventuell wiederholt werden.

Man erhält so ein rötlichgelbes, sandiges Pulver, das in Alkalien mit blutroter Farbe löslich ist. Die Intensität dieser Farbe ist noch stärker als die des Phenol-phthaleins, doch bietet es als Indicator keine Vorteile. In konz. Schwefelsäure ist die Substanz ebenso mit roter Farbe löslich und ebenfalls in Alkohol, Äther und Essigsäure-äthylester. Sie zeigt keinen Schmelzpunkt.

0.4286 g Sbst. (nach 4-stdg. Trocknen bei  $140^{\circ}$ ): 1.073 g  $CO_2$ , 0.172 g  $H_2O$ . —  
 0.5461 g Sbst.: 1.3701 g  $CO_2$ , 0.2012 g  $H_2O$ .

$C_{46}H_{36}O_{18}$ . Ber. C 67.7, H 4.3. Gef. C 68.3, 68.4, H 4.3, 4.1.

<sup>3)</sup> B. 4, 660 [1871].

Die Substanz ist also als Carbinolverbindung aufzufassen; denn daß 3 Moleküle Krystallwasser vorhanden seien, ist wegen der Beständigkeit beim Erhitzen unwahrscheinlich.

Bei der vergleichenden Untersuchung des Phenol-phthaleins und des Phenol-melliteins bezüglich ihrer Wirkung auf den überlebenden Katzedünn- und -dickdarm konnte Prof. Wiechowsky keinen Unterschied in der Intensität der Wirkung der beiden Stoffe feststellen.

#### Pyrogallol-mellitein.

10 g Mellitsäure und 25 g Pyrogallol wurden so lange (12—18 Stdn.) auf 160° erhitzt, bis die Masse fest wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Soda digeriert und die erhaltene braunrote Lösung mit Salzsäure gefällt. Die Lösung in Soda und Fällung mit Salzsäure wurde wiederholt. So wurde ein nach dem Trocknen bei 100° blauschwarzes, glänzendes, amorphes Pulver erhalten, das sich in Alkalien mit dunkel violetter Farbe löst. Es ist ferner löslich in heißem Wasser, Eisessig und Alkali, unlöslich in Benzol und Äther; in konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit tiefbrauner Farbe. Beim Erhitzen bildet sich Mellit-coerulein. Daß die Substanz als Mellit-gallein aufzufassen ist, geht aus ihrem Verhalten bei der Alkylierung hervor.

2 g Substanz wurden mit 20 g Dimethylsulfat  $\frac{1}{4}$  Stde. geschüttelt,  $\frac{1}{2}$  Stde. stehen gelassen und sodann unter beständigem Schütteln vorsichtig portionsweise mit einer Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 20 g Wasser versetzt. Nach Ablauf der stürmischen Reaktion wurde in Wasser gegossen, nach 3 Stdn. filtriert, gut gewaschen und die methylalkoholische Lösung mit Salzsäure fraktioniert gefällt. Man erhält so ein hellbraunes Pulver (nach dem Trocknen bei 100°), unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Äther, leicht in den Alkoholen und Benzol. In Schwefelsäure löslich mit brauner Farbe.

0.1967 g Sbst.: 0.5060 g AgJ.

$C_{60}H_{48}O_{21}$ . Ber. für 12 Methoxylgruppen 33.7. Gef.  $CH_3O$  34.0.

Die Substanz ist also als Hexapyrogallol-mellitein-dodekamethyläther oder Hexapyrogallol-mellitein-nonamethyläther-trimethylester anzusprechen.

#### Mellit-coerulein.

Die braune Lösung von 2.5 g Pyrogallol-mellitein in 50 g konz. Schwefelsäure wurde mehrere Stunden auf 190° erhitzt und das Reaktionsprodukt in viel Wasser ausgegossen. Getrocknet bildet es ein schwarzes, glänzendes Pulver, in verdünnten Säuren, Chloroform, Äther und Anilin ganz unlöslich, in den Alkoholen schwer löslich. Kalilauge nimmt mit schön kornblumenblauer Farbe auf.

#### Mellitsäure-trianhydrid.

Das Mellitsäure-trianhydrid  $C_{12}O_9$  wurde schon vor längerer Zeit von Hans Meyer und Steiner<sup>4)</sup> dargestellt. Philippi<sup>5)</sup> konnte auf dem beschriebenen Wege nicht zu einem reinen Produkt gelangen. Seither ist aber im Chemischen Institut der Deutschen Universität in Prag dieses Anhydrid wiederholt und ohne alle Schwierigkeit in großen Mengen dargestellt worden, und seine Gewinnung konnte auch noch etwas vereinfacht werden.

<sup>4)</sup> B. 45, 3676 [1912]; Monatsh. Chem. 35, 507 [1914].

<sup>5)</sup> A. 428, 292 [1922].

20 g reine Mellitsäure und 100 g frisch destilliertes Acetylchlorid werden im Einschlußrohr 10 Stdn. im Ölbad auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit trockenem Benzol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es ist dann schon vollkommen rein.

0.1989, 0.2122 g Sbst.: 0.3234, 0.3858 g CO<sub>2</sub>, 0.009, 0.013 g H<sub>2</sub>O. — 2.505 mg Sbst.: 4.548 mg CO<sub>2</sub>, 0.089 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 50.0, H 0.0. Gef. C 49.8, 49.6, 49.6, H 0.05, 0.06, 0.3.

Die erste Analyse wurde mit einem Anhydrid aus ganz reiner Mellitsäure ausgeführt, die zweite aus einer Mellitsäure, die nicht ganz weiß war, und die dritte mit einem durch Sublimation bei 2 mm Druck und 200° erhaltenen Produkt.

Daß die Mellitsäure und ihr Anhydrid sich vollkommen glatt titrieren lassen, wurde auch nochmals kontrolliert. Mellitsäure: 0.2742 g verbr. 47.85 ccm n<sub>10</sub>-KOH.

C<sub>12</sub>O<sub>12</sub>H<sub>6</sub>. Ber. Mol.-Gew. 342. Gef. Mol.-Gew. 343.

Trianhydrid: 0.0799 g verbr. 16.63 ccm n<sub>10</sub>-KOH.

C<sub>12</sub>O<sub>9</sub>. Ber. Mol.-Gew. 288. Gef. Mol.-Gew. 288.

Man kann die Mellitsäure auch durch 3-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid vollständig in das Trianhydrid überführen.

0.0358 g Sbst.: 0.0657 g CO<sub>2</sub>, 0.0 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 50.0. Gef. C 50.1.

#### Mellitsäure-dianhydrid.

Wie Hans Meyer und Steiner<sup>6)</sup> gezeigt haben, entsteht diese Verbindung bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Mellitsäure. Es hängt dabei von der Qualität des Thionylchlorids ab, bei welcher Temperatur die Reaktion beginnt. Sie geht auch unter extremen Bedingungen nicht über die Dianhydrid-Stufe hinaus. Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf der Reaktion unter Benutzung eines sehr sorgfältig gereinigten Thionylchlorids.

8-stdg. Kochen mit Thionylchlorid	.....	Mol.-Gew.	342
1- „ Erhitzen im Autoklaven auf 100°	...	„	343
1- „ „ „ „ „	150°	„	333
8- „ „ „ „ „	150°	„	307
16- „ „ „ „ „	150°	„	307
8- „ „ „ „ „	180°	„	306

Das Molekulargewicht des Dianhydrids C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>10</sub> ist 306.

Wenn man das Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nur 1/2 Stde. durchführt, erhält man ebenfalls das Dianhydrid (Mol.-Gew. gef. 302). Bei weiterem 3-stdg. Kochen geht dieses Anhydrid vollständig in das Trianhydrid über (Mol.-Gew. gef. 288).

Daß tatsächlich der Weg zum Trianhydrid über das Dianhydrid führt, konnte folgendermaßen gezeigt werden. Mellitsäure wurde 8 Stdn. mit Thionylchlorid im Autoklaven auf 150° erhitzt. Mol.-Gew. gef. 305.

0.1004 g Sbst. verbr. 19.75 ccm n<sub>10</sub>-KOH.

Hierauf wurde das Reaktionsprodukt 3 Stdn. mit Essigsäureanhydrid gekocht. Mol.-Gew. gef. 292.

0.1010 g Sbst. verbr. 20.7 ccm n<sub>10</sub>-KOH.

<sup>6)</sup> Monatsh. Chem. 85, 509 [1914].

Kondensation des Mellitsäure-trianhydrids  
mit Benzol nach Friedel und Crafts.

Wenn man von reinem Mellitsäure-trianhydrid ausgeht, erhält man entgegen den Resultaten von Philippi in glatter Reaktion die Tribenzoylbenzol-tricarbonensäure.

15 g Mellitsäure-anhydrid und 35 g frisch bereitetes Aluminiumchlorid werden in 100 g wasserfreiem Benzol suspendiert und rasch auf 90—95° erhitzt. Man hält bei dieser Temperatur 4—5 Stdn. Die Suspension färbt sich dunkelgrün, und es setzen sich Klumpen ab. Man läßt erkalten, trägt in eisgekühlte Salzsäure (1:5) ein, filtriert die nunmehr rotbraune Masse ab, wäscht und löst in 10-proz. Soda. Die Lösung wird von einem größtenteils anorganischen rotbraunen Rückstand abfiltriert und in eisgekühlte Salzsäure (1:5) eintropfen gelassen. Die ausgefallene gelblich gefärbte Tribenzoylbenzol-tricarbonensäure wird abgesaugt, mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Substanz bildet ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, das krystallwasserhaltig ist. Durch Kochen mit Chloroform läßt sich das Wasser entfernen. Die so zurückbleibende Säure ist feinschuppig, aber nicht deutlich krystallinisch. Um ein gut analysierbares Produkt zu erhalten, wurde die Substanz in das Chlorid übergeführt.

10 g Säure werden mit 50 g Thionylchlorid zum Sieden erhitzt, bis Lösung eingetreten ist. Dann wird die Hauptmenge des Thionylchlorids abdestilliert und der Rückstand in den Exsiccator über Ätzkali und Chlorcalcium gebracht. Nach dem Aufnehmen des braunschwarzen Rückstands in trockenem Benzol krystallisiert die Substanz im Exsiccator über Paraffin in feinen, mikroskopisch kleinen Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man ein ganz farbloses Produkt vom konstanten Schmelzpunkt 239°. Auch durch sorgfältiges Fraktionieren konnte keine zweite Substanz abgetrennt werden, woraus auch auf die Einheitlichkeit der Tricarbonensäure selbst geschlossen werden kann.

0.0446, 0.0173 g Sbst. verbr. 4.58, 1.76 ccm  $n_{20}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_{30}H_{18}O_6Cl_3$ . Ber. Cl 18.4. Gef. Cl 18.7, 18.4.

Die Substanz ist als das Pseudochlorid aufzufassen. Das echte Chlorid, mit Phosphorpentachlorid erhalten, bildet ein braunes, zähes Öl.

Der in üblicher Weise aus dem Chlorid dargestellte Tribenzoylbenzol-tricarbonensäure-trimethylester wurde als amorphes Pulver erhalten.

Nach dem Trocknen bei 120° ergab die Methoxyl-Bestimmung:

0.1438 g Sbst.: 0.1712 g AgJ. —  $C_{33}H_{24}O_6$ . Ber. CH<sub>3</sub>O 16.5. Gef. CH<sub>3</sub>O 16.2.

Es gelang nicht, die Tribenzoylbenzol-tricarbonensäure zur Ringschließung zu zwingen. Wenn man dagegen Mellitsäure-trianhydrid mit Hydrochinon und Natrium-Aluminiumchlorid verschmilzt, so gelangt man zu einem Hexa-oxy-anthratrichinon.

5 g Mellitsäure-anhydrid und 12 g Hydrochinon werden in eine auf 200° erwärmte Schmelze von Natrium-Aluminiumchlorid (14 g NaCl, 70 g AlCl<sub>3</sub>) eingetragen und so lange gerührt, bis eine Probe sich in Wasser mit tiefblauer Farbe löst. Nach dem Erkalten wird in Wasser aufgenommen und so viel Kalilauge zugesetzt, bis das ausgefallene Aluminiumhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist. Dabei schlägt die Farbe von dunkelblau in blaugrün um. Man fällt nunmehr in der Kälte mit Salzsäure, filtriert die ausgeschiedenen dunkelbraunen Flocken ab, wäscht und trocknet. Da sich für die

Substanz kein Lösungsmittel fand, wurde das Fällen der alkalischen Lösung wiederholt. Die so erhaltene Substanz ist zwar noch nicht ganz aschenfrei, aber nach ihren Eigenschaften und der Analyse als Hexaoxy-anthra-trichinon anzusprechen. Sie bildet ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzt wird.

In Schwefelsäure-Borsäure ist das Produkt mit blauer Farbe löslich und zeigt charakteristische Absorptionsstreifen: 665, 605, 565.

0.0892 g Sbst.: 0.0196 g Rückstand, gef. 0.1588 g CO<sub>2</sub>, 0.0216 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>O<sub>12</sub>. Ber. C 63.8, H 2.1. Gef. C 62.2, H 3.5.

Die Substanz gibt ein bräunlich gelbes Acetylderivat, das aber nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

#### Phenol-pyromellitein.

50 g wasserfreie Pyromellitsäure wurden mit 100 g Phenol und 120 g Zinntetrachlorid 6—7 Stdn. auf 115—120° erhitzt. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wurde durch Wasserdampf-Destillation von Phenol befreit, der Rückstand 2-mal mit Sodalösung ausgelaugt und mit Schwefelsäure fraktioniert gefällt. Auf diese Art wurde ein undeutlich kristallines, schwach rosa gefärbtes Pulver erhalten, das bei 140° annähernd 2 Moleküle Krystallwasser bindet. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 180° und verhält sich gegen Alkalien und Schwefelsäure wie das Phenol-phthalein. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und verd. Säuren.

0.1721 g Sbst.: 0.4556 CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 73.1, H 3.9. Gef. C 72.2, H 4.0.

Die Substanz ist danach als Phenol-pyromellitein zu betrachten. Diese Annahme wird durch die Darstellung von Derivaten gestützt, die allerdings auch nicht kristallisiert erhalten werden konnten.

#### Tetraacetyl-phenol-pyromellitein.

Die Substanz wurde in üblicher Weise mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat dargestellt. Sie löst sich nicht in Sodalösung, wohl aber in konz. Kalilauge beim Erwärmen (unter Verseifung). Nach dem Reinigen aus Alkohol mit Tierkohle und fraktionierten Fällungen mit Wasser wurde sie in Form eines farblosen Pulvers erhalten, das sehr leicht in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in den Alkoholen, schwer löslich in Benzol ist.

0.4244 g Sbst. neutralisiert nach Wenzel 2.50 ccm n<sub>10</sub>-Lauge.  
Ber. für ein Tetraacetyl-Derivat C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub> CH<sub>3</sub>.CO 23.7; gef. CH<sub>3</sub>.CO 25.4.

#### Phenol-pyromellitein-tetramethyläther.

Mittels Dimethylsulfats dargestellt und aus der methylalkoholischen Lösung mit Wasser fraktioniert gefällt, bildet es ein amorphes, gelblichweißes Pulver, das unter 100° schmilzt, in Wasser und Alkalien unlöslich, in den Alkoholen leicht löslich ist und von konz. Schwefelsäure rasch verseift wird.

0.1646 g Sbst.: 0.2486 g AgJ.  
Ber. für den Tetramethyläther C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> CH<sub>3</sub>O 20.2; gef. CH<sub>3</sub>O 20.0.

Der durch Kochen mit Kalilauge und Äthylbromid dargestellte Äthyläther bildet ein amorphes, gelbliches Pulver von ähnlichen Eigenschaften wie das Methyläther.

0.2321 g Subst.: 0.3169 g AgJ.

$C_{42}H_{28}O_8$ . Ber.  $C_2H_5O$  26.8. Gef.  $C_2H_5O$  26.2.

#### Oktabrom-phenol-pyromellitein.

Zu einer siedenden Lösung von 5 g Phenol-pyromellitein in 25 g Alkohol wurde langsam eine Lösung von 10 g Brom in 10 g Eisessig eintropfen gelassen. Nach einstündigem Stehen wurde in Wasser gegossen und das Produkt durch Lösen in Alkohol, Digerieren mit Tierkohle und fraktioniertes Fällen mit Wasser gereinigt. Die Substanz bildet ein undeutlich krystallines, schwach gelbliches Pulver, das sich sehr leicht mit veilchenblauer Farbe in Alkalien, mit roter Farbe in Schwefelsäure löst. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Äther, schwerer in den Alkoholen, fast unlöslich in Benzol.

0.1932 g Subst.: 0.2424 g AgBr.

$C_{34}H_{14}O_8Br_8$ . Ber. für 8 Br 53.7; gef. Br 53.4.

Mit überschüssigem Brom wurde ein in Alkohol leichter lösliches Derivat erhalten, das annähernd die Werte für 16 Brom gab.

0.2458 g Subst.: 0.3387 g AgBr. — Ber. Br 70.2. Gef. Br 67.3.

Die Substanz bildet beim langsamen Ausfällen ein gelbliches, krystallines Pulver.

#### Molekularverbindungen des Mellitsäure-tri- und -dianhydrids.

Schon im Jahre 1914 haben Hans Meyer und Steiner<sup>7)</sup> angegeben, daß das Mellitsäure-anhydrid mit hochsiedenden Lösungsmitteln intensive Färbungen gibt, die auf das Vorliegen von Molekülverbindungen zurückgeführt wurden: 1926 haben Seka und Sedlatschek<sup>8)</sup> ähnliche Komplexverbindungen des Pyromellitsäure-anhydrids beschrieben, aber die oben erwähnte Arbeit nicht zitiert. Ebenso wenig ist dieselbe in Pfeiffers bekanntem Buch über die organischen Molekülverbindungen erwähnt. Wir haben seither eine große Anzahl von Molekülverbindungen des Mellitsäure-trianhydrids dargestellt und auch konstatieren können, daß das Mellitsäure-dianhydrid solche Verbindungen liefert, die allerdings als solche nur erkannt werden können, wenn das Lösungsmittel (wie Nitro-benzol) keinen zu hohen Siedepunkt besitzt. Im anderen Falle geht das Dianhydrid in Trianhydrid über und zeigt infolgedessen beim Kochen die Reaktionen des letzteren. Wir haben uns durch diese Farbenreaktionen auch davon überzeugen können, daß die Mellitsäure selbst beim Erhitzen mit genügend hoch siedenden Flüssigkeiten teilweise anhydriert wird. Die erhaltenen Molekülverbindungen sind ebenso wie die entsprechenden Derivate der Pyromellitsäure im Verhältnisse 1:1 der Komponenten zusammengesetzt. Im Folgenden wird zunächst eine Übersicht der mit den verschiedenen organischen Substanzen und Mellitsäure-trianhydrid erhaltenen Färbungen berichtet und dann einzelne der isolierten Doppelverbindungen näher besprochen.

<sup>7)</sup> Monatsh. Chem. **35**, 514—515 [1914].

<sup>8)</sup> Monatsh. Chem. **47**, 511 [1926].

Farbreaktionen des Mellitsäure-anhydrids.

<i>p</i> -Dibrom-benzol	lichtgrün	<i>N</i> -Dimethyl-anilin	dunkelblau
<i>p</i> -Xylol	gelb	<i>o</i> -Chlor-anilin	gelborange
Hexaäthyl-benzol	lichtgrün	<i>p</i> -Nitranilin	rotgelb
Benzophenon	smaragdgrün	Diphenylamin	dunkelbraun
Zimtsäure	rotbraun	$\alpha$ -Naphthylamin	hellbraun
Cumarin	smaragdgrün	$\beta$ -Naphthylamin	braun
Diphenyl	hellgelb	Chinolin	violett
Dixylyl	gelb	Carbostyryl	hellbraun
Dimesityl	orange	Carbazol	braunrot
Dibenzyl	braunrot	Benzanilid	grün
Stilben	braunrot	Acetanilid	dunkelbraun
<i>p, p</i> -Dichlor-stilben	orange	Thiocarbanilid	orangegelb
Benzil	olivgrün	Phenol	rotgelb
Naphthalin	carminrot	Brenzcatechin	gelbrot
Tetralin	gelb	Hydrochinon	gelbrot
$\alpha$ -Methyl-naphthalin	gelbrot	<i>p</i> -Kresol	gelb
$\beta$ -Methyl-naphthalin	rot	1.3.5-Xylenol	braun
2.6-Dimethyl-naphthalin	rot	$\alpha$ -Naphthol	rotviolett
Fluoranthen	braunrot	$\beta$ -Naphthol	sepiarot
$\alpha, \alpha$ -Dinaphthyl	rot	Tetralol	braunrot
$\beta, \beta$ -Dinaphthyl	bordeauxrot	Anisol	gelb
Dinaphthylendioxyd	olivgrün	Phenetol	orange
$\beta$ -Dinaphthyläther	bordeauxrot	Veratrol	dunkelbraun
Phenanthren	rot	Hydrochinon-dimethyläther	rotviolett
Reten	carminrot	$\beta$ -Naphthol-methyläther	weinrot
Anthracen	blauviolett	Dimethyl-anthracen	grünblau
Dianthracen	farblos	Perylen	grün
Dihydro-anthracen	blaßgelb	Chrysen	bordeauxrot
$\beta$ -Isopropyl-anthracen	blauviolett	Dimethyl-xanthen	weinrot
Anilin	rotorange	Fluoren	rotbraun
<i>N</i> -Methyl-anilin	gelbrot	Campher	meergrün

Einzelne Farbreaktionen wurden in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid ausgeführt.

Nachfolgende Zusammenstellung zeigt den bathochromen Effekt, den die Vermehrung der Anhydridgruppen ausübt.

	<i>N</i> -Dimethyl-anilin	Anthracen
Maleinsäure-anhydrid	orange	gelb
Phthalsäure-anhydrid	orange	gelb
Pyromellitsäure-anhydrid	rot	dunkelrot
Mellitsäure-anhydrid	violett	blauviolett

Mit Nitro-benzol färbt sich Mellitsäure-dianhydrid rosa, das Trianhydrid grün.

Naphthalin und Mellitsäure-anhydrid.

In 10 g geschmolzenes Naphthalin werden 2 g Mellitsäure-anhydrid eingerührt. Es wird 10 Min. weiter erhitzt, nach dem Erkalten die gepulverte Schmelze mit Chloroform extrahiert und der Filtrerrückstand wiederholt mit Petroläther gewaschen. Das Reaktionsprodukt bildet feine, orangerote Nadeln. Ausbeute 3 g. Gewogene Mengen der Substanz, die unter dem Mikroskop einheitlich erschien, wurden mit kochendem Wasser zersetzt und die entstandene Mellitsäure titriert.

0.1757 g Sbst. verbr. 24.19 ccm  $n_{10}$ -KOH.

Entsprechend 66.1% Mellitsäure-anhydrid.

Ber. für das Verhältnis 1:1 69% Mellitsäure-anhydrid.



### Anthracen und Mellitsäure-anhydrid.

In gleicher Weise gewonnen, bildet die Substanz dunkelblaue Nadeln. Ausbeute 4 g aus 10 g Anthracen und 2 g Mellitsäure-anhydrid. Löslich in Toluol, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0.0291 g Sbst. verbr. nach der Zersetzung mit Wasser 3.35 ccm  $n_{10}$ -KOH.

Entsprechend 56.4% Mellitsäure-anhydrid. Ber. für das Verhältnis 1:1 60% Mellitsäure-anhydrid.

### Phenanthren und Mellitsäure-anhydrid.

In gleicher Weise erhalten, bildet das Reaktionsprodukt ziegelrote Kristalle. Ausbeute 3.5 g aus 10 g Phenanthren und 2 g Mellitsäure-anhydrid. In Xylol und Toluol löslich.

0.0801 g Sbst. verbr. 10.35 ccm  $n_{10}$ -KOH.

Entsprechend 61.9% Mellitsäure-anhydrid.

Ber. für das Verhältnis 1:1 60% Mellitsäure-anhydrid.

### Veratrol und Mellitsäure-anhydrid.

In die nahezu siedende Lösung von Veratrol wurde das Mellitsäure-anhydrid eingetragen, kurze Zeit gekocht, erkalten gelassen, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Hellbraune Kristalle.

0.105 g Sbst. verbr. 14.8 ccm  $n_{10}$ -KOH.

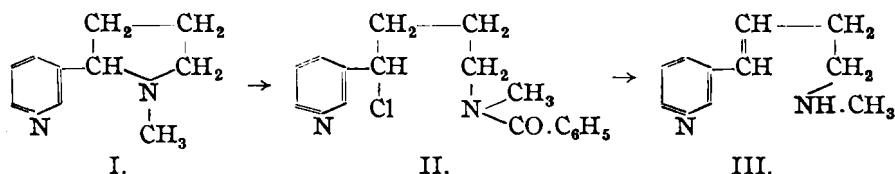
Für das Verhältnis 1:1 Mellitsäure-anhydrid ber. 67.6%, gef. 68.0%.

## 308. Julius v. Braun und Karl Weißbach: Entalkylierung tertiärer Amine durch organische Säuren, II. Mitteilung: Nicotin.

[Aus d. Chem. Institut d. Univers. Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 16. Juli 1930.)

Aus dem in der I. Mitteilung<sup>1)</sup> veröffentlichten Beobachtungsmaterial ließ sich der Schluß ziehen, daß das *N*-Methyl-pyrrolidin beim Erhitzen mit organischen Säuren nicht wie bei der Behandlung mit Bromcyan fast ausschließlich eine Sprengung des Ringes erleiden, sondern vorwiegend, wenn nicht ausschließlich die *N*-Methylgruppe gegen den Säurerest austauschen würde. Das gleiche Verhalten war beim Nicotin (I) zu erwarten, das mit Bromcyan lediglich im Pyrrolidin-Ring geöffnet wird und das auch mit Benzoylchlorid eine gleichsinnige, zu *N*-Methyl-*N*-benzoyl- $[\beta$ -pyridyl]-chlor-butylamin (II) und weiterhin zu Metanicotin (III) führende Veränderung erleidet<sup>2)</sup>.



<sup>1)</sup> B. 63, 489 [1930].

<sup>2)</sup> Pinner, B. 27, 1058, 2863 [1894]; Löffler u. Kober, B. 42, 3431 [1909].