

## Über die Trimellit- und Isophthalsäure und ihre Ester

VON GERHARD DRECHSLER und WOLFGANG KIELE

### Inhaltsübersicht

Es wird über die Darstellung von Trimellit- und Isophthalsäure sowie einiger ihrer Ester berichtet.

Trimellit- und Isophthalsäure werden heute in zunehmendem Umfange zur Gewinnung von Polyestern (Alkydharzen) mit hervorragenden Eigenschaften eingesetzt. Über ihre einfachen Ester, die z. B. in gleicher Weise wie die Palatinole als Weichmacher Verwendung finden könnten, ist aber, vor allem bei der Trimellitsäure, erst wenig bekannt. Wir synthetisierten deshalb einige noch unbekannte Ester dieser beiden Säuren.

Für die labormäßige Herstellung der Säuren kommen vor allem folgende Methoden in Frage:

1. Trimellitsäure.
  - 1.1. Oxydation von Pseudocumöl mit Chromtrioxid und Eisessig<sup>1)</sup> oder besser Permanganat<sup>2)</sup>.
  - 1.2. Acetylierung von Xylofen, erschöpfende Seitenkettenchlorierung der erhaltenen Aceto-dimethyl-benzole und ihre alkalische Verseifung<sup>3)</sup>.
  - 1.3. Chlormethylierung von Toluol und Oxydation des erhaltenen Bis-chlormethyl-toluol-Gemisches oder des daraus abgetrennten 2,4-Bis-chlormethyl-toluols mit Permanganat<sup>4)</sup>.
  - 1.4. Chlormethylierung von p- oder m-Xylol oder auch des technischen Xylolgemisches<sup>5)6)</sup> und Oxydation des gewonnenen 1,4-Dimethyl-2-chlormethyl- bzw. 1,3-Dimethyl-4-chlormethyl-benzols oder des Mono-

<sup>1)</sup> G. SCHULTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 3604 (1909).

<sup>2)</sup> W. SCHULTZE, Liebigs Ann. Chem. **359**, 143 (1908).

<sup>3)</sup> F. FEIST, Liebigs Ann. Chem. **496**, 99 (1932).

<sup>4)</sup> E. PROFFT u. W. KRÜGER, D. P. (DDR) 10505; C 1956, 13 853.

<sup>5)</sup> J. v. BRAUN u. J. NELLES, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1094 (1934).

<sup>6)</sup> A. BENNING, H. FRÜHBUSS u. O. GROSSKINSKY, D. B. P. 30527 (1954), Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H., Dortmund-Eving.

- chlormethyl-xylol-Gemisches mit Permanganat oder zweistufig mit Salpetersäure bei normalem und anschließend nochmals höherem Druck<sup>6</sup>).
- 1.5. Chlorierung von Verbindungen wie Pseudocumol oder Mono-chlormethyl-xylol, bis alle Seitenketten Chlor enthalten, und Kochen mit Salpetersäure bei normalem Druck<sup>7</sup>).
  - 1.6. Katalytische Hydrierung eines 4-Nitro-phthalsäureesters zum 4-Aminophthalsäureester, SANDMEYER-Reaktion zum 4-Cyan-phthalsäureester und dessen Verseifung<sup>8</sup>).
2. Isophthalsäure.
    - 2.1. Oxydation von aus m-Xylol über das m-Xylylendichlorid gewonnenem Xylylenglykoldiäthyläther bzw. -diacetat mit Chromsäure<sup>9</sup>) bzw. Permanganat<sup>10</sup>).
    - 2.2. Direkte Oxydation von m-Xylol mit Permanganat<sup>11</sup>).
    - 2.3. Oxydation von m-Xylol mit Salpetersäure bei normalem und anschließend nochmals höherem Druck analog<sup>6</sup>).
    - 2.4. Halogenierung von m-Xylol in den Seitenketten und drucklose einstufige Salpetersäureoxydation analog 1.5.

Bis auf die Methoden 1.2., 1.6. und 2.2. wurden alle nachgearbeitet. Dabei erwiesen sich diejenigen als die schlechtesten, bei denen mit Chromsäure oxydiert wird.

Bei der Trimellitsäuregewinnung durch Permanganatoxydation, die an sich gut verläuft, ist von Nachteil, daß die leicht in Wasser lösliche Trimellitsäure dabei aus relativ großen Flüssigkeitsmengen ausgeäthert werden muß. Wird mit Salpetersäure oxydiert, so entfällt das Ausäthern. Die Lösungen brauchen dann nur eingeeengt zu werden. Salpetersäure vermag aber in nur einer Stufe, auch wenn höherer Druck angewandt wird, die Methylgruppen nicht quantitativ in Carboxylgruppen überzuführen. Deshalb ist die Arbeitsweise 1.5. besonders vorteilhaft, weil sie die einstufige Salpetersäureoxydation ermöglicht. Nach ihr wurde aus technischem Xylol über das Monochlormethyl-xylol-Gemisch im wesentlichen die für unsere Arbeiten erforderliche Trimellitsäure gewonnen. Die erzielte Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte technische Xylol, betrug im Durchschnitt etwa 25–30% der Theorie.

Eine Variante der Methode 1.5., bei der Chlor eingespart werden kann, besteht in der Voroxydation des Mono-chlormethyl-xylol-Gemisches mit Sal-

<sup>7</sup>) A. BENNING, H. FRÜHBUSS u. O. GROSSKINSKY, D. B. P. 36895 (1954), Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H., Dortmund-Eving.

<sup>8</sup>) J. GUT, Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 1648 (1956).

<sup>9</sup>) J. S. KIPPING, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 45 (1888).

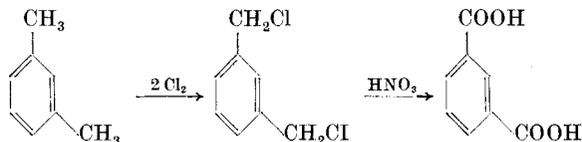
<sup>10</sup>) BAEYER u. VILLIGER, Liebigs Ann. Chem. **276**, 256 (1893).

<sup>11</sup>) F. ULLMANN u. J. B. UZBACHIAN, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1798 (1903).

petersäure, anschließenden Veresterung des Säuregemisches mit Methanol, Chlorierung des Estergemisches und nochmaliger druckloser Salpetersäureoxydation. Diese Methode ergibt aber schlechtere Ausbeuten, weshalb nicht weiter auf sie eingegangen werden soll.

Die anderen Darstellungsweisen lassen sich z. T. mit der Methode 1.5. kombinieren, wodurch bessere Ergebnisse erzielt werden können. So liefert z. B. die Kombination der Methode 1.3. mit 1.5., wie in einer anderen Arbeit<sup>12)</sup> dargelegt wird, in relativ guter Ausbeute besonders reine Trimellitsäure.

Für die Isophthalsäuregewinnung sind die Methoden 2.2. und 2.4. als die geeignetsten anzusehen. Da Isophthalsäure in Wasser schwer löslich ist, kann sie bei der Permanganatoxydation durch Ansäuern ohne Ausäthern gewonnen werden, so daß hier auch die Permanganatoxydation vorteilhaft ist. Wir bevorzugten aber die Arbeitsweise 2.4.:



Sie ist bei Dicarbonsäuren, allerdings z. T. in etwas anderer Form, bisher nur für die Terephthalsäuregewinnung<sup>13)7)</sup> beschrieben. Auch hier fällt die Isophthalsäure aus, so daß sie nur abgesaugt zu werden braucht.

Versuche zur Gewinnung von Isophthalsäure nach 2.4. aus technischem Xylol befriedigten nicht. Die Abtrennung der mitentstandenen Phthal- und Terephthalsäure brachte große Verluste mit sich.

Von den Estern der Trimellitsäure waren bisher nur der Trimethylester<sup>14)15)</sup> sowie einige partielle Methylester<sup>15)</sup> und der Triäthylester<sup>3)</sup> bekannt. Wir setzten daher zunächst durch säurekatalysierte Veresterung die homologe Reihe bis zum Tri-n-hexylester fort (s. Tab. 1). In gleicher Weise ließen sich auch der Tri-isobutyl- und -isoamylester gewinnen. Der Tri-n-heptyl- und Tri-isopropyl-ester konnten dagegen auf diesem Wege nicht rein erhalten werden. Sie wurden durch Umsetzung von Trimellitsäuretrichlorid<sup>16)</sup> mit den betreffenden Alkoholen dargestellt. Inzwischen ist eine

<sup>12)</sup> G. DRECHSLER u. St. SMAGIN, J. prakt. Chem., im Druck.

<sup>13)</sup> E. P. 739822 (1954), Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges., Wuppertal-Elberfeld; C 1956, 13852.

<sup>14)</sup> A. BAEYER, Liebigs Ann. Chem. **166**, 340 (1873).

<sup>15)</sup> R. WEGSCHEIDER, H. F. PERNDANNER u. O. AUSPITZER, Mh. Chem. **31**, 1253 (1910).

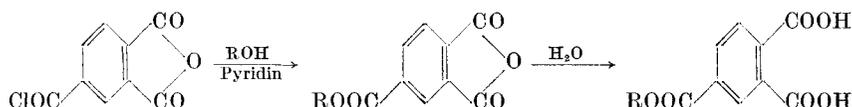
<sup>16)</sup> G. DRECHSLER u. S. HEIDENREICH, J. prakt. Chem. [4] **27**, 152 (1965).

Arbeit<sup>17)</sup> erschienen, die die Gewinnung der höheren Trialkylester (vom Trioctyl- bis zum Tritetrakosylester) beschreibt.

In letzter Zeit haben Thioester aromatischer Carbonsäuren größere Bedeutung erlangt, so der Terephthalsäure-S,S'-diäthylthioester<sup>18)</sup> und der Dithiolisophthalsäurediäthylester (Etisul)<sup>19)20)</sup> als Mittel gegen Tuberkulose bzw. Lepra.

Von der Trimellitsäure sind solche Ester u. W. noch nicht bekannt. Wir synthetisierten daher einige von ihnen. Die dargestellten Thioester zersetzten sich bei der Destillation ziemlich leicht, so daß nur der Trimellit-säuretrimethyl- und -triäthyltrithioester (Tab. 1, Verbindungen 9 und 10) in analysenreiner Form gewonnen werden konnten. Der Tripropyltrithioester und die Umsetzungsprodukte mit Isomercaptanen ließen sich nicht genügend reinigen.

Interessante Möglichkeiten bietet die vorsichtige Umsetzung von Anhydrotrimellitsäurechlorid<sup>16)</sup> mit Alkoholen nach EINHORN<sup>21)</sup>, wobei Anhydrotrimellitsäureester erhalten werden (Beispiele s. Tab. 1, Verbindungen 11 und 12). Diese gehen durch Aufnahme von Wasser leicht in die Trimellit-4-monoalkylestersäuren über:



Das Anfangsglied der Reihe, der Anhydrotrimellitsäuremethylester, wurde bereits von WEGSCHEIDER, PERNDANNER und AUSPITZER<sup>15)</sup> auf anderem Wege gewonnen und durch Eindampfen mit Wasser in die Trimellit-4-monomethylestersäure übergeführt. Die Autoren isolierten den Ester aus den bei der Umsetzung von Trimellitsäure mit Methanol entstandenen Esteremischen.

Von der Isophthalsäure ist schon eine größere Zahl definierter Ester bekannt. Wir synthetisierten daher zur Ergänzung nur noch einige Ester mit Isoalkoholen (Tab. 1, Verbindungen 13, 14 und 15). Da die normale säurekatalysierte Veresterung Schwierigkeiten bereitete, wurde auch hier der Weg über das Säurechlorid beschritten.

<sup>17)</sup> F. L. BREUSCH u. F. BAYKUT, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. C **26**, Nr. 1, 6—11 (1961); C. 1963, 17284.

<sup>18)</sup> F. P. 1 107 521 (1954), Imperial Chemical Industries Ltd., England; C 1957, 205.

<sup>19)</sup> G. W. DRIVER u. A. TAYLOR, E. P. 791 734 (1954), Imperial Chemical Industries Ltd., London; C 1960, 3631.

<sup>20)</sup> T. F. DAVEY, Leprosy Rev. **30**, 141 (1959), C 1960, 6576.

<sup>21)</sup> A. EINHORN u. F. HOLLANDT, Liebigs Ann. Chem. **301**, 95 (1898).

Tabelle I  
Trimellitsäure-, Anhydrotimellitsäure- und Isophthalsäureester

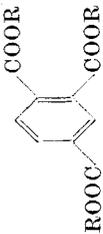
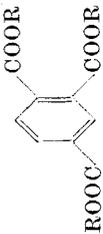
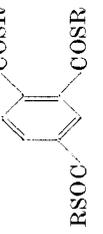
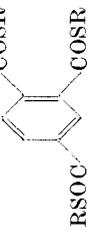
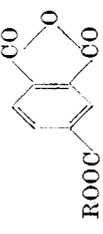
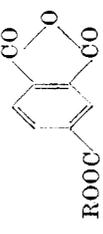
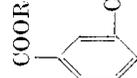
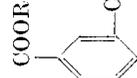
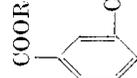
Verb. Nr.	Formel	R	Methode	Siedepunkt °C/Torr	Brechung $n_D^{20}$	Ausbeute		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
						roh %	rein %		ber. %	gef. %
1		$C_3H_7$	A	200/3	1,5002	71,0	23,2	$C_{18}H_{24}O_6$ (336,4)	C 64,27 H 7,19	64,22 7,13
2		$i-C_3H_7$	C	166—168/2	1,4979	66,3	35,9	$C_{18}H_{24}O_6$ (336,4)	C 64,27 H 7,19	63,94 7,08
3		$C_4H_9$	A	230—233/4	1,4949	73,2	23,4	$C_{21}H_{30}O_6$ (378,5)	C 66,64 H 7,99	66,97 7,84
4		$i-C_4H_9$	B	198—200/3	1,4929	69,6	23,0	$C_{21}H_{30}O_6$ (378,5)	C 66,64 H 7,99	66,20 7,85
5		$C_3H_{11}$	A	238—240/2,5	1,4902	69,2	24,1	$C_{24}H_{36}O_6$ (420,5)	C 68,54 H 8,63	68,04 8,48
6		$i-C_5H_{11}$	B	218—220/4	1,4890	71,6	21,6	$C_{24}H_{36}O_6$ (420,5)	C 68,54 H 8,63	68,30 8,41
7		$C_6H_{13}$	A	260—262/4	1,4878	65,2	19,5	$C_{27}H_{42}O_6$ (462,7)	C 70,10 H 9,15	70,49 9,21
8		$C_6H_{15}$	C	280—282/3	1,4903	53,6	23,8	$C_{30}H_{48}O_6$ (504,7)	C 71,39 H 9,59	71,38 9,63
9		$CH_3$	—	235—237/5	1,6372	47,6	23,8	$C_{12}H_{12}O_3S_3$ (300,4)	C 47,98 H 4,02	48,25 4,05
10		$C_2H_5$	—	230—232/2	1,6041	50,2	25,1	$C_{15}H_{18}O_3S_3$ (342,5)	C 52,60 H 5,30	52,37 5,29
11		$C_4H_9$	—	179—181/3	1,5301	50,0	31,8	$C_{13}H_{12}O_5$ (248,2)	C 62,90 H 4,87	63,10 5,16
12		$C_3H_{11}$	—	195—197/4	1,5258	46,6	21,1	$C_{14}H_{14}O_5$ (262,3)	C 64,12 H 5,38	64,04 5,56

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	Formel	R	Methode	Siedepunkt °C/Torr	Brechung $n_D^{20}$	Ausbeute		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
						roh %	rein %		ber. %	gef. %
13	COOR 	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	146—148/4	1,4961	67,3	31,2	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (250,3)	C 67,18 H 7,25	66,70 6,99
14	COOR 	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	163—265/4	1,4935	69,3	36,7	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> (278,3)	C 69,04 H 7,97	68,71 7,85
15	COOR 	i-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	—	186—188/3	1,4922	65,1	31,3	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> (306,4)	C 70,56 H 8,55	70,66 8,41

Als Weichmacher geeignet sind vor allem wasserunlösliche Stoffe mit polaren Gruppen und einem Molgewicht zwischen 200 und 500<sup>22)</sup>. Dabei sind die n-Alkylester wirksamer als die i-Alkylester<sup>23)</sup>. Diese Bedingungen werden gut vom Trimellitsäure-tripropyl-, tributyl- und triamylester (Verbindungen 1, 3 und 5) erfüllt. Auch die Löslichkeiten entsprechen den an Weichmacher zu stellenden Anforderungen, so daß ihre diesbezügliche Verwendbarkeit als möglich erscheint.

### Beschreibung der Versuche

#### Trimellitsäure aus Mono-chlormethyl-xylol nach 1.5

a) Gewinnung des Mono-chlormethyl-xylol-Gemisches aus technischem Xylol (vgl.<sup>5)</sup> und<sup>7)</sup>)

Die durch Erwärmen von 700 g (23,4 Mol) Paraformaldehyd in 9550 g konz. Salzsäure (D 1,19) auf 60—70° unter Rühren hergestellte Lösung wurde mit 1910 g (18 Mol) techn. Xylol versetzt und durch 10stündiges Einleiten von Chlorwasserstoff bei 60—70° unter lebhaftem Rühren chlormethyliert. Aus der gewaschenen organischen Schicht fielen beim Einstellen in Eis 205 g Bis-chlormethyl-xylol, Fp. 92,5—94°, aus. Das Filtrat wurde ohne Trocknung im Vakuum destilliert. (Beim Trocknen mit Calciumchlorid trat wiederholt Verharzung ein.) Nach einem geringen Vorlauf ging beim Kp.<sub>12</sub> 97—135° das Gemisch der drei isomeren Mono-chlormethyl-xylene über (1485 g = 53,3% d. Th.; nach nochmaliger Destillation: 1374 g = 49,4% d. Th.). Im Kolben hinterblieb etwas Bis-chlormethyl-xylol. Einschließlich der ausgefrorenen Kristalle wurden insgesamt 706 g (19,3% d. Th.) Bis-chlormethyl-xylol vom Fp. 92,5—95,5° und 89 g (2,4%) Bis-chlormethyl-xylol-Gemisch vom Fp. 74—78° als Nebenprodukte gewonnen.

<sup>22)</sup> W. M. MÜNZIGER, Weichmachungsmittel für Kunststoffe und Lacke, Konradin-Verlag Stuttgart 1959, S. 19—20.

<sup>23)</sup> F. WÜRSTLIN u. H. KLEIN, Makromolekulare Chem. 16, 1 (1955); C 1960, 17 628.

## b) Chlorierung

In 618 g (4 Mol) des Mono-chlormethyl-xylol-Gemisches wurden bei 100–135° (bei über 160° trat Verharzung ein; es mußte hier, anders als bei der analogen Chlorierung von m-Xylol, eine niedrigere Temperatur eingehalten werden) unter UV-Bestrahlung 398 g Chlor eingeleitet (berechnete Menge: 320 g). Es wurden 1016 g rohes Chlorierungsprodukt erhalten, das ohne vorherige Destillation zur Oxydation eingesetzt wurde.

c) Oxydation mit Salpetersäure nach<sup>8)</sup>

Das rohe Chlorierungsprodukt wurde in 3 Portionen zu je 335 g mit jeweils 2500 g 40proz. Salpetersäure 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei fielen bei jedem Teilansatz etwa 30–70 g Kristalle, zusammen 135 g, aus, die unscharf und höher als Trimellitsäure (z. T. über 300°) schmolzen. Außerdem blieb immer etwas Öl unangegriffen, das abgetrennt wurde, insgesamt 112 g. Die Kristalle wurden abgesaugt und die Mutterlösungen eingeeengt. Dabei fielen insgesamt 433 g (51,5% d. Th.) Trimellitsäure aus, Fp. 210–233°.

Nochmaliges Kochen der hochschmelzenden Kristalle mit 40proz. Salpetersäure erhöhte den Schmelzpunkt noch mehr und führte schließlich zu unschmelzbaren Produkten.

Die nochmalige Oxydation der 112 g Öl ergab dagegen noch 32 g schmierige Trimellitsäure vom Fp. 187–191°, die durch Waschen mit einem Aceton-Benzol-Gemisch 1:5 noch 18,5 g trockene Trimellitsäure vom Fp. 205–208° lieferte. Bei dieser Oxydation blieben wieder 58 g Öl unangegriffen, aus denen durch erneute Oxydation nochmals 8 g Trimellitsäure vom Fp. 205–209° gewonnen werden konnten. Aus 618 g Monochlormethyl-xylol-Gemisch wurden somit 459,5 g (54,7% d. Th.) Trimellitsäure vom Fp. 205–233° gewonnen.

Gesamtausbeute an Trimellitsäure, bezogen auf eingesetztes Xylol: 1020 g (27% d. Th.).

## Isophthalsäure aus m-Xylol nach 2.4

## a) Chlorierung

In 1060 g (10 Mol) handelsübliches m-Xylol (VEB Laborchemie Apolda) wurde bei Siedetemperatur (138–203°) im Sonnenlicht bzw. unter zeitweiser UV-Bestrahlung ( $\sim 2/3$  der gesamten Reaktionszeit von 44 Stunden) Chlor eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 780 g betrug (erforderliche Zunahme: 690 g) und das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert.

## b) Oxydation

Alle Fraktionen (zusammen 1744 g, Kp.<sub>12</sub> 75–155°) ergaben beim dreistündigen Kochen unter Rückfluß mit jeweils der  $7\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge 40proz. Salpetersäure<sup>8)</sup> Isophthalsäure mit Schmelzpunkten zwischen 314 und 320°. Auf die Fraktionierung kann daher verzichtet werden. Die Isophthalsäure fiel aus und wurde abgesaugt, mit Wasser und anschließend einem Gemisch aus Aceton und Benzol im Volumenverhältnis 1:1 angeteigt, erneut abgesaugt, mit Benzol allein gewaschen und getrocknet: 1256 g (75,5% d. Th.).

Durch Eindampfen der Aceton-Benzol-Waschlösung wurden noch 222 g schmieriger Rückstand vom Fp. 150–163° erhalten, dessen erneute Oxydation noch 94 g Isophthalsäure vom Fp. 311–314° ergab. Gesamtausbeute an Isophthalsäure: 1350 g (81% d. Th., bezogen auf eingesetztes m-Xylol), Fp. 311–320°.

Wird das Chlorierungsprodukt vor der Oxydation nicht destilliert, so ist die resultierende Isophthalsäure bräunlich gefärbt. Nach vorangegangener Destillation fällt sie dagegen weiß aus.

### Trimellitsäuretrialkylester

Methode A: (Verbindungen 1, 3, 5 und 7). Das Gemisch aus 15 g (0,07 Mol) Trimellitsäure, 75 ml des betreffenden Alkohols, 50 ml Benzol und 2 ml konz. Schwefelsäure wurde 4 Stunden unter Rückfluß mit Wasserabscheider gekocht, mit kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung entsäuert, nach Abdestillieren des Benzol-Alkohol-Gemisches gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Methode B: (Verbindungen 4 und 6) wie A, aber mit 1 ml konz. Schwefelsäure und 1,85 g p-Toluolsulfonsäure als Katalysator; Reaktionszeit 6 Stunden.

Methode C: (Verbindungen 2 und 8) 13,3g (0,05 Mol) Trimellitsäuretrichlorid<sup>16)</sup> wurden in 0,5 Mol des betreffenden Alkohols gelöst (Selbsterwärmung). Es wurde 10 Stunden rückfließend gekocht, der überschüssige Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und destilliert.

Alle dargestellten Trialkylester sind farblose Flüssigkeiten; sehr leicht löslich in Äther, leicht löslich in Äthanol, Benzol, Dimethylformamid und Chloroform, praktisch unlöslich in Wasser.

Trithioltrimellitsäuretrialkylester (Verbindungen 9 und 10): Zur eisgekühlten Lösung von 6 ml trockenem Pyridin und 25 ml Chloroform wurden unter Rühren 18,6 g (0,07 Mol) Trimellitsäuretrichlorid<sup>16)</sup> getropft. Dann wurde Methylmercaptan (aus 70 g S-Methylisothioharnstoffsulfat und 100 ml 5 n NaOH<sup>24)</sup>) eingeleitet bzw. das betreffende flüssige Alkylmercaptan (0,2 Mol) tropfenweise zugegeben. Nach 4–5stündigem Stehen im Eisbad und weiterem 10–12stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde mit Wasser versetzt, die Chloroformschicht abgetrennt, mit 10proz. Schwefelsäure, Bicarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Gelbe Öle von unangenehmem Geruch; leicht löslich in Äther, Äthanol, Dimethylformamid, Benzol und Chloroform, praktisch unlöslich in Wasser.

Anhydrotrimellitsäureester (Verbindungen 11 und 12): Zur Lösung von 0,09 Mol des betreffenden Alkohols in 0,9 Mol wasserfreiem Pyridin wurde unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz innerhalb von 1½ Stunde die Lösung von 18,9 g (0,09 Mol) Anhydrotrimellitsäurechlorid<sup>16)</sup> in wasserfreiem Chloroform getropft. Nach 5–6stündigem Stehen im Kältebad und 10–12stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde in die 3–4fache Menge Wasser gegossen, das Öl abgetrennt, gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Schwach gelbliche Flüssigkeiten; löslich in Äther, Äthanol, Benzol, Dimethylformamid und Chloroform, praktisch unlöslich in Wasser.

### Isophthalsäuredialkylester

16,9 g (0,083 Mol) Isophthaloylchlorid<sup>25)</sup> wurden mit 1 Mol des betreffenden wasserfreien Alkohols 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Farblose Flüssigkeiten; leicht löslich in Äther, Äthanol, Benzol, Dimethylformamid und Chloroform, praktisch unlöslich in Wasser.

<sup>24)</sup> HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. IX. S. 15.

<sup>25)</sup> F. REINDEL u. F. SIEGEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1554 (1923).

Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 1964.