

Zur Darstellung von Trimelliteinen und 5'-Carboxyfluoresceinen

VON GERHARD DRECHSLER und STANISLAW SMAGIN

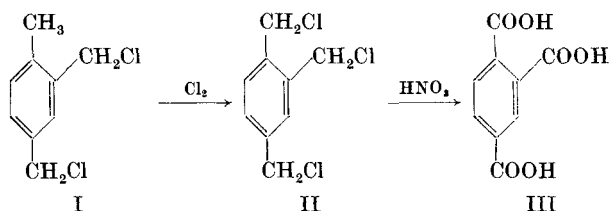
Inhaltsübersicht

Es wird eine Methode zur Gewinnung von Trimellitsäure sowie die Darstellung von Trimelliteinen und 5'-Carboxyfluoresceinen aus Anhydrotrimellitsäure und die Umsetzung von Anhydrotrimellitsäurechlorid mit Phenol und Anilin beschrieben.

Die o-Stellung zweier Carboxylgruppen in der Trimellitsäure ermöglicht die Synthese von Farbstoffen vom Typus des Phenolphthaleins, Fluoresceins und Rhodamins mit jeweils noch einer freien Carboxylgruppe.

Uns interessierte, in welcher Weise das Vorhandensein dieser Carboxylgruppe die Eigenschaften der Phthaleine und Fluoresceine verändert. Wir synthetisierten deshalb eine Reihe solcher 5-Carboxy-phthaleine (Trimellit-eine) (V) und 5'-Carboxyfluoresceine (VI).

Die als Ausgangsprodukt benutzte Trimellitsäure (III) wurde durch Chlorierung von 2,4-Bis-chlormethyl-toluol (I)¹⁾²⁾ und Oxydation des Chlorierungsproduktes (II) mit Salpetersäure³⁾ gewonnen:



Da sich 2,4-Bis-chlormethyl-toluol durch Umkristallisation leicht reinigen läßt, kann Trimellitsäure auf diesem Wege besonders rein und frei von Hemi-mellitsäure erhalten werden.

¹⁾ E. PROFFT u. W. KRÜGER, D. P. (DDR) 10505; Chem. Zbl. 1956, 13853.

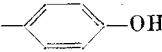
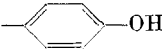
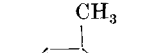
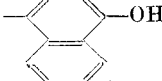
²⁾ G. DRECHSLER u. E. PROFFT, D. P. (DDR) 26084.

³⁾ A. BENNING, H. FRÜHBUSS u. O. GROSSKINSKY, DBP. 36895 (1954) Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik GmbH, Dortmund-Eving.

Die Ausbeute ist zudem größer als bei der Gewinnung der Säure durch Chlormethylierung von Xylol und anschließende Salpetersäureoxydation⁴⁾. Sie betrug im Durchschnitt 75–80% d. Th., bezogen auf 2,4-Bis-chlor-methyl-toluol, bzw. 40–45%, bezogen auf eingesetztes Toluol. Durch Vakuumdestillation läßt sich die Säure in Anhydrotrimellitsäure (IV) überführen.

Die Umsetzung von Anhydrotrimellitsäure (IV) mit Phenolen ergab die in Tab. 1 aufgeführten Trimelliteine (V). Der in der Tabelle ebenfalls angegebene Phenylester des Phenoltrimelliteins (X) wurde durch Umsetzung von Anhydrotrimellitsäurechlorid (VII)⁵⁾ mit Phenol dargestellt.

Tabelle 1
Trimelliteine (5-Carboxy-phthaleine)

Trimellitein	Formel	Ph	Schmelzpunkt °C	Farbe	Ausbeute %	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
							ber. %	gef. %
Phenol-	V		155–156	grau-braun	91,2	C ₂₁ H ₁₄ O ₆ (362,3)	C 69,61 H 3,87	69,58 3,88
Phenylester des Phenol- trimelliteins	X		198–201	schwarz	71,8	C ₂₇ H ₁₈ O ₆ (438,4)	C 73,97 H 4,11	73,76 4,12
o-Kresol-	V		137–138	grau-braun	87,1	C ₂₃ H ₁₆ O ₆ (390,4)	C 70,77 H 4,61	70,84 4,91
α-Naphthol- ⁶⁾	V		190–191	braun-schwarz	68,4	C ₂₉ H ₁₈ O ₆ (462,5)	C 75,43 H 3,90	76,79 ⁶⁾ 4,24

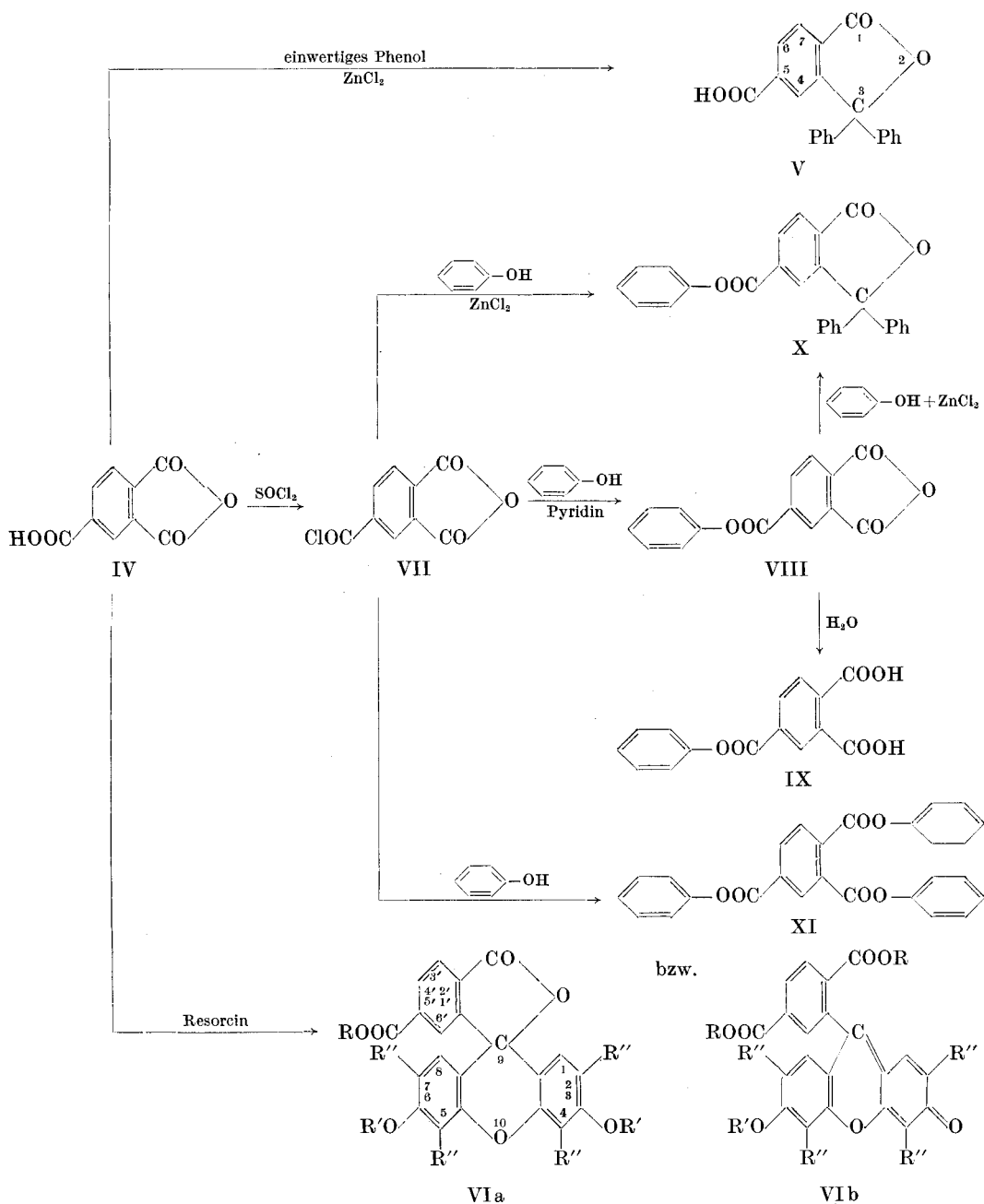
Die Eigenschaften der Trimelliteine ähneln weitgehend denen der entsprechenden Phthaleine. Sie lösen sich in Alkalien ebenfalls mit tiefvioletter bzw. grüner Farbe. Wie Tab. 2 zeigt, liegen die Schmelzpunkte der Carboxy-phthaleine beträchtlich und die pH-Umschlagspunkte etwas unter denen der entsprechenden unsubstituierten Phthaleine.

Durch Kondensation von Anhydrotrimellitsäure mit Resorcin wurde 5'-Carboxy-fluorescein dargestellt (s. Tab. 3). Es ließ sich in die Diacetylverbindung überführen, aber selbst weder direkt noch über das Diacetat völlig rein gewinnen. Die Bromierung des 5'-Carboxy-fluoresceins ergab 5'-Carb-

⁴⁾ G. DRECHSLER u. W. KIELE, J. prakt. Chem. [4] 27, 231 (1965).

⁵⁾ G. DRECHSLER u. S. HEIDENREICH, J. prakt. Chem. [4] 27, 152 (1965).

⁶⁾ Trotz ausgedehnter Reinigungsversuche nicht analysenrein erhalten.



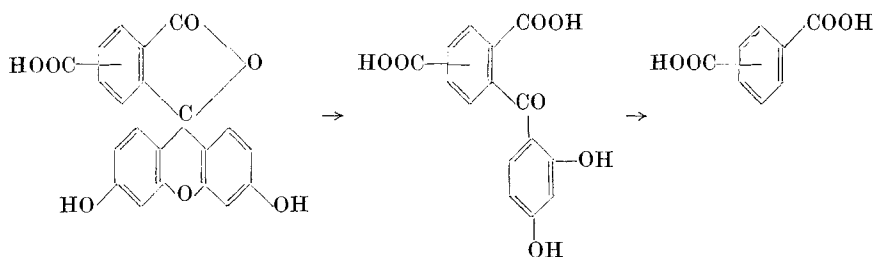
(Die Bedeutung der Reste Ph, R, R' und R'' geht aus den zugehörigen Tab. 1 und 3 hervor.)

Tabelle 2
pH-Umschlagsbereiche einiger Trimelliteine und der entsprechenden
Phthaleine

Verbindung	Schmelzpunkt °C	pH-Umschlagsbereich		
Phenolphthalein	250—253	farblos	8,2—10,0	rot
Phenoltrimellitein	155—156	farblos	7,9— 9,6	violett
Phenylester des Phenoltrimelliteins	198—201	farblos	7,6— 9,4	violett
o-Kresolphthalein	213—214	farblos	8,2— 9,8	violett
o-Kresoltrimellitein	137—138	farblos	8,0— 9,6	violett
α -Naphtholphthalein	253—255	rosa	7,3— 8,7	grün
α -Naphtholtrimellitein	190—191	gelb	7,1— 8,6	grün

oxy-tetrabromfluorescein und dessen Natriumsalz (Tab. 3). Auch diese beiden Verbindungen konnten nicht in Analysenreinheit erhalten werden. Dagegen ließen sich Diester des 5'-Carboxy-tetrabromfluoresceins (Tab. 3) ohne weiteres in reiner Form darstellen.

Der Beweis der 5- bzw. 5'-Stellung der Carboxylgruppe in den Trimellit-einen (V) bzw. Carboxyfluoresceinen (VI) wurde durch Alkalischemelze erbracht. BAEYER⁷⁾ hatte auf diese Weise Fluorescein über das Monoresorcin-phthalein zu Benzoesäure abgebaut. Bei den Umsetzungsprodukten der Anhydrotrimellitsäure mit Phenolen kann die Carboxylgruppe nur in 5- oder 6-Stellung am Phthaleingrundgerüst (V) bzw. in 4'- oder 5'-Stellung am Fluoresceingrundgerüst (VI a bzw. b) stehen, und demzufolge sind beim Ab-bau nur Isophthalsäure oder Terephthalsäure zu erwarten:



Wir erhielten, entsprechend der 5- bzw. 5'-Stellung, nur Terephthalsäure, die als Dimethylester charakterisiert wurde.

Durch Umsetzung von Anhydrotrimellitsäurechlorid⁵⁾ (VII) mit Phenol in Pyridin analog⁴⁾ wurde der Anhydrotrimellitsäurephenylester (VIII) dargestellt. Als Nebenprodukt wurde dabei Trimellit-4-monophenylester-säure (IX) isoliert. Beim einfachen Erhitzen von Anhydrotrimellitsäure-

7) A. BAEYER, Liebigs Ann. Chem. **183**, 1—74 (1876).

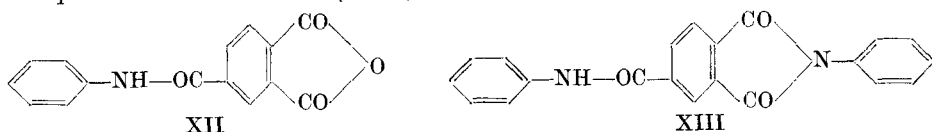
Tabelle 3
5'-Carboxy-fluoresceine

Verbindung	Formel	R	R'	R''	Schmelzpunkt °C	Farbe	Ausbeute %	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse ber. %	Analyse gef. %
5'-Carboxy-fluorescein	VIa	H	H	H	schmilzt nicht bis 360°	gelb	98,0	$C_{21}H_{12}O_7$ (376,3)	C 67,02 H 3,19	65,91 ⁶⁾ 3,26
5'-Carboxy-diacetyl-fluorescein	VIa	H	OCCH ₃	H	152—153	gelb	60,6	$C_{28}H_{16}O_9$ (460,4)	C 65,22 H 3,48	64,95 3,56
5'-Carboxy-tetramethylfluorescein	VIa	H	H	Br	252—254	hellrot	86,4	$C_{21}H_9Br_4O_7$ (691,9)	C 36,42 H 1,16	37,54 ⁶⁾ 1,90
Trinatriumsalz des 5'-Carboxytetramethylfluoresceins	VIb	Na	Na	Br	schmilzt nicht bis 360°	braunrot m. metall. Glanz	66,7	$C_{21}H_9Br_4Na_3O_7$ (757,9)	C 33,24 H 0,66	32,04 ⁶⁾ 1,73
5'-Carboxy-tetramethylfluorescein-dimethylester	VIb	CH ₃	H	Br	199—202		92,1	$C_{23}H_{13}Br_4O_7$ (720,0)	C 38,33 H 1,67	38,31 1,76
-diäthylester	VIb	C ₂ H ₅	H	Br	148—149	hell- bis	89,7	$C_{25}H_{15}Br_4O_7$ (748,1)	C 40,11 H 2,14	40,19 2,00
-dipropylester	VIb	C ₃ H ₇	H	Br	124—127	dun- kelrot	84,4	$C_{27}H_{17}Br_4O_7$ (776,1)	C 41,75 H 2,58	42,01 2,59
-dibutylester	VIb	C ₄ H ₉	H	Br	111—113		86,2	$C_{29}H_{19}Br_4O_7$ (804,2)	C 43,28 H 2,99	43,37 2,91
-diamylester	VIb	C ₅ H ₁₁	H	Br	85—87		83,3	$C_{31}H_{21}Br_4O_7$ (832,2)	C 44,71 H 3,37	44,70 3,48

chlorid (VII) mit 1 Mol Phenol entstand nicht VIII, sondern der Trimellitsäuretriphenylester (XI). Wurde diese Reaktion mit 4 Molen Phenol durchgeführt und nach der Beendigung der HCl-Entwicklung noch mit Zinkchlorid weitererhitzt, so bildete sich der Phenylester des Phenoltrimelliteins (X). Der Ester X ließ sich auch durch weitere Umsetzung von Anhydrotrimellitsäurephenylat (VIII) mit Phenol in Gegenwart von Zinkchlorid gewinnen.

Diese Reaktion ist interessant. Sie eröffnet die Möglichkeit, Monoester der Trimelliteine darzustellen, bei denen die Carboxylgruppe nicht mit dem an der Trimelliteinbildung beteiligten Phenol, sondern einem anderen Phenol oder Alkohol verestert ist.

Die analoge Umsetzung des Anhydrotrimellitsäurechlorids (VII) mit Anilin führte nicht zum Anhydrotrimellitsäureanilid (XII), sondern zum entsprechenden Anilanilid (XIII):



Verbindung XIII ließ sich, wie zu erwarten, mit Phenol nicht kondensieren. Es trat auch keine Veresterung unter Aufspaltung des Phthalanilringes oder Verdrängung des Anilidrestes ein.

Beschreibung der Versuche

Trimellitsäure (III)

In 567 g (3 Mol) 2,4-Bis-chlormethyl-toluol¹⁾²⁾ wurden unter UV-Bestrahlung und Rühren bei 95–100° 190 g Chlor (berechnete Menge 103 g) eingeleitet (Dauer: 3 Stunden). Nach 30 Minuten langem Durchleiten von Stickstoff wurde destilliert. Die bei 120–175°/0,6 Torr übergehenden Fraktionen (756 g, also praktisch das gesamte Destillat) wurden in 4 Portionen zu je ~190 g mit jeweils etwa 1100 ml 40proz. Salpetersäure unter Rühren und Rückfluß 8 Stunden im schwachen Sieden gehalten³⁾. Das Nichtgelöste (insgesamt 96 g 4-Methylisophthalsäure, Fp. 305–319°) wurde heiß abgesaugt. Beim Eindampfen des Filtrats hinterblieben insgesamt 495 g (78,5% d. Th., bezogen auf 2,4-Bis-chlormethyl-toluol) Trimellitsäure, Fp. 215–219°. Es war nicht nötig, die Trimellitsäure durch Waschen mit einem Benzol–Aceton-Gemisch⁴⁾ von schmierigen Anteilen zu befreien oder umzukristallisieren. Sie konnte nach dem Trocknen sofort verwendet werden.

Anhydrotrimellitsäure⁸⁾ (IV)

Durch 2stündiges Erhitzen von Trimellitsäure auf 220° im Wasserstrahlvakuum und anschließende Destillation. Ausbeute über 80%, Kp.₈ 243–248°, Fp. 157°.

Phenoltrimellitein (V)

1,9 g (0,01 Mol) Anhydrotrimellitsäure, 2,8 g (0,03 Mol) Phenol und 4 g wasserfreies Zinkchlorid wurden 2½ Stunden im Ölbad auf 140–145° erwärmt. Die tiefrote Schmelze

⁸⁾ A. BAEYER, Liebigs Ann. Chem. **166**, 340 (1873).

wurde noch heiß in stark verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das Lösen in Natronlauge und Fällen mit Säure wurde noch dreimal wiederholt. Rohausbeute: 3,21 g (91,2% d. Th.). Das Produkt wurde mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung hinterließ das Phenoltrimellitein beim Verdunsten in grünen Krusten.

Graubraunes kristallines Pulver, Fp. 155—156°; löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer Farbe; leicht löslich in Äthanol, Aceton und Eisessig; löslich in Cyclohexan, Pyridin und Nitrobenzol; nicht merklich löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, n-Hexan und Wasser.

o-Kresoltrimellitein

Wie Phenoltrimellitein, aber mit 3,2 g (0,03 Mol) o-Kresol. Die heiße Schmelze wurde in Wasser gegossen, durch einstündiges Kochen vom o-Kresol befreit, das Produkt in verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Rohausbeute: 3,4 g (87,1%). Durch nochmaliges Umfällen mit Natronlauge und Salzsäure und Extrahieren mit Äther wurde das Trimellitein in braunen Krusten erhalten.

Graubraunes kristallines Pulver, Fp. 137—138°; löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer Farbe; leicht löslich in Äthanol und Eisessig; löslich in Aceton und Äther; praktisch unlöslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.

α -Naphtholtrimellitein

Wie Phenoltrimellitein, aber mit 3,2 g (0,025 Mol) α -Naphthol und bei nur 110°. Die Schmelze wurde gelb, grün, braun und schließlich schwarz. Sie wurde vor dem Ausziehen mit Natronlauge mit Wasser ausgekocht. Rohausbeute: 3,16 g (68,4%). Das Produkt wurde in Äthanol gelöst, mit Aktivkohle gekocht, heiß filtriert und mit Wasser wieder gefällt.

Braunschwarzes kristallines Pulver, Fp. 190—191°; löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe; leicht löslich in Äthanol, Eisessig und Aceton, löslich in Pyridin, praktisch unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan und Wasser.

5'-Carboxy-fluorescein (VIa)

9,6 g (0,05 Mol) Anhydrotrimellitsäure wurden mit 11 g (0,12 Mol) Resorcin innig verrieben und im Nickeltiegel auf 190° und nach dem Aufhören des Schäumens auf 210° erhitzt, bis die Schmelze fest geworden war (Dauer: 2—3 Stunden). Das zerkleinerte rote Reaktionsprodukt wurde wiederholt in verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, gewaschen und bei 120° getrocknet. Rohausbeute: fast quantitativ.

Zur Reinigung wurde das 5'-Carboxy-fluorescein in die Diacetylverbindung übergeführt (s. u.), durch alkoholische Kalilauge wieder in Freiheit gesetzt, wiederholt aus Äthanol umkristallisiert und bei 120° getrocknet.

Gelbrotes kristallines Pulver, schmilzt bis 360° nicht; leicht löslich in Äthanol und Eisessig; löslich in Aceton; nicht merklich löslich in Benzol, Dichloräthan und Tetrachlorkohlenstoff.

Alkalischemelze des 5'-Carboxy-fluoresceins

5'-Carboxy-fluorescein wurde mit der vierfachen Gewichtsmenge eines Gemischs aus Kalium- und Natriumhydroxid (1:1) 12 Stunden geschmolzen, wobei die Temperatur allmählich von 180 auf 300° erhöht wurde. Beim Lösen der Schmelze in Wasser und Ansäuern fiel Terephthalsäure aus. Sie wurde durch mehrmaliges Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Schwefelsäure gereinigt, sublimierte bei \sim 300° und ergab durch Kochen mit absolutem Methanol und Schwefelsäure den Dimethylester, Fp. 140—141°.

5'-Carboxy-diacetylfluorescein

5 g 5'-Carboxy-fluorescein wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Diacetylverbindung wurde in Äthanol gegossen und, da sie nicht ausfiel, sondern nur eine schwache Trübung ergab, bis fast zur Trockne eingeeengt. Das Lösen in Äthanol und Einengen wurde zur restlosen Beseitigung des Essigsäureanhydrids mehrmals wiederholt. Dann wurde das Reaktionsprodukt dreimal aus 50proz. Äthanol umkristallisiert und bei 120° getrocknet. Ausbeute: 3,7 g (60,6%).

Gelbe Blättchen, Fp. 152—153°; löslich in Eisessig, Aceton und Äthanol; nicht merklich löslich in Äther, Benzol und Wasser.

5'-Carboxy-tetrabromfluorescein

In die Suspension von 24 g 5'-Carboxy-fluorescein in 120 ml Äthanol wurden unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 15—20 Minuten 18 ml Brom getropft. Nach vorübergehender Lösung schied sich das Bromierungsprodukt kristallin aus. Es wurde nach 2 Stunden abgesaugt, mit stark verdünntem Äthanol gewaschen und getrocknet. Rohausbeute: 38 g (86,4%).

Rote kristalline Substanz, Fp. 252—254°; leicht löslich in Aceton, Eisessig und Essigester; löslich in Äthanol; unlöslich in Dichloräthan, Benzol, Chloroform und Wasser.

Trinatriumsalz

5 g 5'-Carboxy-tetrabromfluorescein wurden mit 1,2 g Natriumcarbonat vermischt, mit wenig Alkohol durchfeuchtet und nach Zusatz von 4,5 ml Wasser unter Rückfluß gekocht, bis die Kohlendioxidentwicklung aufgehört hatte. Nach 5 Stunden wurde die entstandene Lösung mit 16 ml Äthanol versetzt, zum Sieden erhitzt, heiß abgesaugt und mehrere Tage stehen gelassen. Der Niederschlag wurde mit Äthanol gewaschen, noch mehrmals aus 35proz. Äthanol umkristallisiert und bei 120° getrocknet. Ausbeute: 3,65 g (66,7%).

Braunrote Kristalle mit metallischem Glanz, leicht löslich in Wasser, löslich in Dimethylformamid, Eisessig und Äthanol, nicht merklich löslich in Benzol und Essigester.

Diester des 5'-Carboxy-tetrabromfluoresceins

2,5 g 5'-Carboxy-tetrabromfluorescein wurden mit 5 ml des betreffenden Alkohols und 2,5 ml konzentrierter Schwefelsäure unter Rühren 4 Stunden auf siedendem Wasserbad erwärmt. Dann wurde in kaltes Wasser gegossen, einige Zeit stehen gelassen, das ausgefallene Produkt abgesaugt und mehrmals mit Wasser und anschließend mit wenig Äthanol gewaschen. Der jeweilige Diester wurde zweimal aus Dichloräthan umkristallisiert.

Die Diester sind rote kristalline Pulver; löslich in Aceton, Eisessig, Essigester und heißem Dichloräthan; wenig löslich in heißem Xylol und Chloroform; unlöslich in Wasser, Ligroin und Cyclohexan. Sie unterscheiden sich in ihren Löslichkeiten im allgemeinen nur wenig voneinander. Eine deutliche Zunahme der Löslichkeit von Dimethyl- zum Diamylester wurde aber bei Verwendung von Dichloräthan als Lösungsmittel beobachtet.

Anhydrotrimellitsäurephenylat (VIII) und Trimellit-4-monophenylestersäure (IX)

Die Lösung von 9,4 g (0,1 Mol) Phenol in 79 g wasserfreiem Pyridin wurde unter Rühren bei etwa -20° tropfenweise mit der Lösung von 21 g (0,1 Mol) Anhydrotrimellitsäurechlorid⁵⁾ (VII) in 50 ml getrocknetem Chloroform versetzt. Es wurde noch 6 Stunden bei -20° gerührt, über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und abgesaugt: 13,2g

(49,2% d. Th.) weiße Substanz, Fp. 128–133°; daraus durch Lösen in Aceton und Fällen mit Wasser und anschließendes mehrmaliges Umkristallisieren aus Xylol ~4 g reines Anhydrotrimellitsäurephenylat (VIII).

$C_{15}H_8O_5$ (268,2) ber.: C 67,17; H 3,00;
gef.: C 67,21; H 3,14.

Weißer Substanz, Fp. 150–151°, leicht löslich in heißem Aceton, löslich in warmem Äthanol, schwer löslich in kaltem Aceton, Äthanol, Äther und Benzin.

Aus der Pyridin–Chloroform-Lösung wurde durch Destillieren noch 1,1 g VIII (Fp. 111–124°) erhalten. Beim Einengen der acetonisch-wäßrigen Mutterlösung fielen 1,2 g (4,2% d. Th.) Trimellit-4-monophenylestersäure (IX), Fp. 182–185°, aus; daraus durch Umkristallisation aus Wasser 0,8 g reine Estersäure.

$C_{15}H_{10}O_6$ (286,2) ber.: C 62,94; H 3,52;
gef.: C 62,83; H 3,52.

Weißer Substanz, Fp. 193–194°, leicht löslich in Aceton, Äthanol, Dioxan und Dimethylformamid, löslich in heißem Wasser, nicht merklich löslich in kaltem Wasser, Benzin, Benzol, Chloroform und Äther.

Phenylester des Phenoltrimelliteins (X)

a) 2,1 g (0,01 Mol) Anhydrotrimellitsäurechlorid (VII) und 3,8 g (0,04 Mol) Phenol wurden unter Rühren 90 Minuten im Ölbad auf 135–140° erwärmt, bis die HCl-Entwicklung aufgehört hatte. Nach Zugabe von 4 g wasserfreiem Zinkchlorid wurde noch 2 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 140–145° erhitzt, in kochendes Wasser gegossen und so lange gekocht, bis der Geruch nach Phenol verschwunden war. Der Ester wurde in heißem Alkohol gelöst, filtriert und in Wasser gegossen. Die Lösung trübte sich und schied nach einigem Stehen Kristalle ab. Rohausbeute: 3,15 g (71,8%).

Für die Analyse wurde X durch Lösen in Äthanol, Aufkochen mit Aktivkohle und Fällen mit Wasser nach dem Filtrieren gereinigt.

Graue bis schwarze Substanz, Fp. 198–201°, leicht löslich in Äthanol, Aceton und Eisessig, löslich in Pyridin und Nitrobenzol, praktisch unlöslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.

b) Zur Schmelze von 1,3 g Anhydro-trimellitsäurephenylat (VIII) mit 1,4 g Phenol wurden bei 140° 2 g wasserfreies Zinkchlorid gegeben. Nach 1 $\frac{1}{2}$ stündiger Reaktion bei 140–145° wurde aufgearbeitet, wie bei a) beschrieben: 1,8 g (84,8% d. Th.) X, Fp. 183 bis 185°, nach Umfällen aus Äthanol/Wasser: Fp. 197–200°, Mischschmelzpunkt mit nach a) erhaltener Substanz: ohne Depression.

Trimellitsäuretriphenylester (XI)

2,1 g geschmolzenes Anhydrotrimellitsäurechlorid (VII) (Fp. 67–68°) wurden unter weiterer allmählicher Erwärmung auf 130° innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde portionsweise mit 1 g Phenol versetzt. Nach weiteren 2 $\frac{1}{2}$ Stunden unter allmählicher Erhöhung der Temperatur auf 145° war die HCl-Entwicklung nur noch schwach. Das nach dem Erkalten feste Reaktionsprodukt (2,7 g) wurde mit 20 ml Äthanol vermischt. 0,6 g weiße Substanz vom Fp. 148–150,5° blieben ungelöst und ergaben nach wiederholter Umkristallisation aus Aceton 0,3 g XI vom konstanten Fp. 154–155°.

$C_{27}H_{18}O_6$ (438,4) ber.: C 73,96; H 4,14;
gef.: C 74,13; H 4,27.

Leicht löslich in Chloroform und Dimethylformamid, löslich in heißem Aceton, Äthanol und Benzol, nicht merklich löslich in kaltem Aceton, Äthanol, Benzol, Benzin und Wasser.

5-Carboxy-phthalanil-anilid (XIII)

Die Lösung von 3,7 g (0,04 Mol) Anilin in 15,8 g (0,2 Mol) entwässertem Pyridin (KOH) wurde unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz tropfenweise innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden mit der Lösung von 4,2 g (0,02 Mol) Anhydrotrimellitsäurechlorid in wasserfreiem Chloroform (P_2O_5) versetzt. Nach 6stündigem Stehenlassen im Kühlbad und weiteren 10–12 Stunden bei Raumtemperatur wurde die Lösung in die 4fache Menge Wasser gegossen, das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert: 5 g ($\sim 73\%$ d. Th.).

$C_{21}H_{14}N_2O_3$ (342,4) ber.: C 73,58; H 4,09; N 8,19;
gef.: C 74,00; H 3,85; N 8,44.

Weißer Nadeln, Fp. 270–271°, leicht löslich in Dimethylformamid, löslich in heißem Aceton und Eisessig, praktisch unlöslich in Äther, Äthanol, Benzol und Wasser.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Mai 1964.