

# Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XXIII. Abhandlung:

Über Trimellithsäure

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., Heinrich Felix Perndanner  
und Otto Auspitzer.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1910.)

## Einleitung.<sup>1</sup>

Es schien von Interesse, die von mir aufgestellten Regeln für die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren auch an einer Tricarbonsäure zu prüfen. Am vielseitigsten konnte die Prüfung an einer Tricarbonsäure mit drei ungleichwertigen Carboxylen erfolgen, da dann drei Mono- und drei Diester-säuren möglich sind. Die Wahl fiel auf die Trimellithsäure (1,2,4-Benzoltricarbonsäure). Diese Wahl hat sich nicht als besonders zweckmäßig erwiesen. Zwar ist es schließlich auf Grund der Veresterungsregeln gelungen, alle möglichen Ester darzustellen; aber es haben sich große Schwierigkeiten eingestellt. Eine dieser Schwierigkeiten beruht darauf, daß die Carboxyle der Trimellithsäure (insbesondere die in den Stellungen 1 und 2) sich nicht sehr verschieden verhalten. Die Folge davon ist, daß die Reaktionen sehr unglatt verlaufen und man meistens alle möglichen Ester nebeneinander erhält. Die

---

<sup>1</sup> Von Rud. Wegscheider.

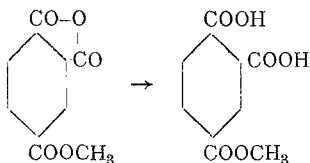
zweite Schwierigkeit besteht darin, daß die Methylester größtenteils Eigenschaften haben, die für die Trennung und Identifizierung sehr ungünstig sind, nämlich die Fähigkeit, in unerwartet großem Umfang Mischkrystalle zu bilden, und zum Teil sehr geringe Krystallisationsgeschwindigkeit.

Die Bildung von Mischkrystallen äußert sich z. B. in dem Fehlen deutlicher Schmelzpunkterniedrigungen bei Gemischen von Trimellithsäure, 1- und 2-Monomethylestersäure und in der Schwierigkeit, solche Gemische durch Umkrystallisieren zu trennen. Letzteres erschwert die Trennung der Produkte, ersteres die Identifizierung der bei den Trennungsoperationen erhaltenen Fraktionen. Infolge dieses Umstandes mußten z. B. die Fraktionen von 1- und 2-Monomethylestersäure immer durch Titration auf einen Gehalt an Trimellithsäure geprüft werden.

Geringe Krystallisationsgeschwindigkeit tritt insbesondere bei der 1,4- und 2,4-Diestersäure auf. Nach ihrer Zusammensetzung ist es wahrscheinlich, daß sie krystallisierende Stoffe von gar nicht sehr tiefem Schmelzpunkte sind. Die genannten Diester sind ja carboxylierter Tere- und Isophtalsäuredimethylester. Terephtalsäureester schmilzt bei 140°, Isophtalsäureester bei 68°. Durch Einführung des Carboxyls sollten die Schmelzpunkte eher steigen als fallen. Nichtsdestoweniger konnten die genannten Trimellithsäuredimethylester nur als Sirupe erhalten werden; nur zweimal ist vielleicht einer derselben krystallisiert erhalten worden.

#### Konstitution der Ester.

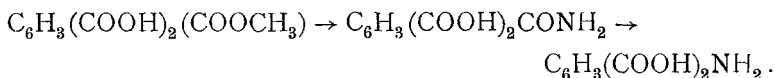
Die Konstitution der 4-Monoestersäure ergab sich daraus, daß sie aus dem Ester der Trimellithanhydrosäure, dessen Formel selbstverständlich ist, durch Wasser entstand:



Die Konstitution der beiden anderen Monoester ergab sich durch Überführung in die zugehörigen Amidsäuren,<sup>1</sup> welche

<sup>1</sup> Die dritte Trimellith(-4-)monoamidsäure haben wahrscheinlich Bogert und Renshaw (Chem. Zentr., 1908, II, 1026) in Händen gehabt.

durch die Einwirkung von Brom und Alkali in Aminoiso- und -terephthalsäure übergeführt wurden; letztere wurden in Form ihrer Dimethylester identifiziert:



Der Umstand, daß die 1-Estersäure eine substituierte Iso-phthalsäure, die 2-Estersäure eine substituierte Terephthalsäure ist, drückt sich auch darin aus, daß erstere in Wasser viel löslicher ist als letztere.

Die Konstitution der Diestersäuren ergibt sich aus ihrem Verhalten bei der Kohlendioxydabspaltung durch Erhitzen ihrer Kalisalze. Die 1,2-Diestersäure liefert (bei der Destillation unter Zusatz von Kalk) Phthalsäureanhydrid, die 2,4-Diestersäure *i*-Phthalsäureester, die 1,4-Diestersäure Terephthalsäureester.

Mit den so ermittelten Konstitutionsformeln steht im Einklang, daß die 1,2-Diestersäure unzersetzt destillierbar ist. Dagegen scheinen alle Estersäuren, in denen das Carboxyl in 4 verestert ist, Trimellithanhydrosäuremethylester zu geben. Die 1- und 2-Monomethylestersäure geben bei der Destillation Trimellithanhydrosäure.

### Verlauf der Veresterungen und Verseifungen.

Von den Carboxylen der Trimellithsäure sind die in 1 und 2 diejenigen, welche sogenannten »sterischen Hindernungen« ausgesetzt sind. Diese beiden haben auch wegen der gegenseitigen *o*-Stellung viel stärker saure Eigenschaften als das Carboxyl in 4. Untereinander unterscheiden sie sich nur wenig. Immerhin ist aber das Carboxyl in 1 das stärker saure, da die Carboxylgruppe in *p*-Stellung stärker negativierend wirkt als die in *m*-Stellung.<sup>1</sup>

Für die **Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithsäure** bei Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren sollten die »sterischen Hindernungen« bestimmend sein. Es ist daher zu erwarten, daß von den Monoestern die 4-Estersäure am reichlichsten auftritt, von den Diestersäuren der 1,4- und

<sup>1</sup> Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 290 (1902).

2,4-Diester. Eine ganz direkte Bestätigung dieser Erwartung durch die Versuche liegt nicht vor, weil gerade die zu erwartenden Stoffe nicht getrennt werden konnten. Es wurden immer die verhältnismäßig leicht zu isolierenden (1- und 2-) Monoester gefunden; aber in der Regel gingen zusammen höchstens 10% der Trimellithsäure in diese beiden Estersäuren über. Nur ein Versuch (Einwirkung von Methylalkohol ohne Katalysator bei 100°) lieferte einmal über 20% 1- und 2-Estersäure; aber eine Wiederholung hat eine viel kleinere Ausbeute geliefert und es muß daher als möglich erachtet werden, daß die hohe Ausbeute durch unvollständige Reinigung vorgetäuscht wurde.

Die Isolierung der 4-Estersäure scheint mit den bisher angewendeten Methoden nur möglich zu sein, wenn die Einwirkung so gelinde ist, daß nur wenig Diester entstehen. Es wurde nämlich durch Kochen von Trimellithsäure mit Methylalkohol im offenen Gefäß in 30prozentiger Ausbeute eine Fraktion erhalten, welche wahrscheinlich in der Hauptsache 4-Monoestersäure war, aber leider damals nicht genügend vollständig untersucht wurde.

Daß aber die Veresterung der Trimellithsäure in erster Linie überwiegend am Carboxyl 4 erfolgt, wird dadurch ziemlich sichergestellt, daß die Sirupe, welche man bei dieser Reaktion gewöhnlich als Hauptprodukt erhält, bei der Destillation reichliche Mengen von Trimellithanhydrosäureester geben. Ferner kann man sagen, daß diese Gemische 1,2-Diestersäure nur in untergeordneter Menge enthalten können. Denn sie konnte nicht abgeschieden werden, während dies aus an dieser Estersäure reichen Gemischen (wie sie durch Verseifung des Neutralesters erhalten werden) leicht gelingt.

Die **Veresterung der 1- und 2-Monoestersäure mit Methylalkohol** und Chlorwasserstoff beweist viel augenfälliger, daß in der Tat das Carboxyl 4 viel leichter verestert wird als die beiden anderen. Würde es umgekehrt sein, so müßte in beiden Fällen als Hauptprodukt 1,2-Diestersäure entstehen. Diese bildet sich aber nur in geringer Menge. Die Hauptprodukte sind die 1,4-, beziehungsweise 2,4-Diestersäure, die durch Veresterung in 4 entstehen. Auf diesem Überwiegen der

Veresterung in 4 beruhte überhaupt die Möglichkeit, die 1,4- und 2,4-Diestersäure rein darzustellen.

Bei der **unvollständigen Verseifung des Neutralesters** sollen ebenfalls die »sterischen Hinderungen« bestimmend sein. Daher soll überwiegend zuerst das Carboxyl in 4 verseift werden und demgemäß 1,2-Diestersäure entstehen, die bei weiterer Verseifung 1- und 2-Monoestersäure liefern kann. Der Versuch steht damit im Einklang. Die Drittelverseifung des Neutralesters liefert in verhältnismäßig guter Ausbeute die 1,2-Diestersäure, allerdings (was ja zu erwarten ist) neben Sirupen, die wahrscheinlich noch weitere 1,2-Diestersäure neben den beiden anderen Diestersäuren enthalten. Ein nicht unerheblicher Teil des Neutralesters bleibt unverseift, während andererseits auch 1- und 2-Monoestersäure auftreten.

Die **Halbverseifung des 1,2-Diesters** gibt viel mehr 2-Monoestersäure als 1-Monoestersäure. Es wird also bei dieser Reaktion, bei der die sterische Hinderung keinen Ausschlag gibt, überwiegend das stärker saure Carboxyl verseift.

Bei der **Anlagerung von Methylalkohol an den Anhydridring** der Trimellithanhydrosäure ist wegen des geringen Unterschiedes im sauren Charakter der Carboxyle 1 und 2 Veresterung an beiden Stellen zu erwarten. Damit steht der Versuch im Einklang; allerdings scheint daneben auch 4-Estersäure entstanden zu sein, so daß also nicht bloß Aufspaltung des Anhydrids, sondern auch direkte Veresterung des freien Carboxyls stattgefunden hat. Es wäre ferner zu erwarten, daß die 1-Estersäure etwas vorwiegt. Indes sind die Trennungsmethoden nicht genau genug, um sagen zu können, ob der Versuch dieser Erwartung entspricht oder nicht.

Ganz ähnlich soll der Anhydroester mit Methylalkohol ein Gemisch von 1,4- und 2,4-Diestersäure geben. Dieser Vorhersage entspricht es, daß ein Sirup erhalten wurde, aus dem reine Substanzen nicht abgeschieden werden konnten.

Bei der **Einwirkung von Jodmethyl auf saure Silbersalze** ist ebenfalls die Bildung von 1- und 2-Monoestersäure zu erwarten (wobei die erstere etwas vorwiegen soll), wenn man Monosilbersalz anwendet, ferner die Bildung von 1,2-Diestersäure aus dem Disilbersalz. Auch hiermit stehen die Versuche

im Einklang. Insbesondere ist der Umstand, daß aus dem Reaktionsprodukt des Disilbersalzes die 1,2-Diestersäure überhaupt in größerer Menge isoliert werden konnte, ein Beweis dafür, daß sie gegenüber den beiden anderen Diestersäuren überwog.

Somit steht das Verhalten der Trimellithsäure, soweit dies bei der Schwierigkeit der Trennung ihrer Reaktionsprodukte beurteilt werden kann, mit den von mir aufgestellten Regeln im Einklang.

### Versuche.

Die Versuche sind von den Herren Perndanner und Auspitzer ausgeführt. Der Anteil der beiden Herren ist durch ein den betreffenden Abschnitten vorgesetztes P. oder A. gekennzeichnet.

Herr Perndanner konnte seine Versuche zum Teil mit Hilfe von Mitteln ausführen, die Herr Dr. J. Klimont dem einen von uns für solche Zwecke zur Verfügung gestellt hatte. Es sei daher Herrn Dr. Klimont hierfür bestens gedankt.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen schien, daß man unter den Reaktionsprodukten auch die Ester der Isophtalsäure antreffen könnte, wurden auch diese für Vergleichszwecke dargestellt.

### Methylester der Isophtalsäure.

(A.) Der bei 68° schmelzende Dimethylester ist bekannt.<sup>1</sup> Seinen Siedepunkt habe ich zu 124° (12 *mm*) gefunden.

Über die Methylestersäure liegt nur eine Angabe von H. Meyer vor,<sup>2</sup> der zufolge der Dimethylester durch Halbverseifung einen bei 126° schmelzenden sauren Ester geben soll. Eine Analyse ist nicht angegeben. Die Schmelzpunktangabe ist wohl ein Schreibfehler. Denn die *i*-Phtalmethylestersäure schmilzt bei 167 bis 169°. Sie kann sowohl durch Halbverseifung des Neutralesters als, wenn auch in schlechter Ausbeute, durch Veresterung der Säure erhalten werden.

Durch Halbverseifung wurde neben wenig unverändertem Neutralester durch Umkrystallisieren der sauren Reaktionsprodukte aus Benzol außer *i*-Phtalsäure und Mischfraktionen

<sup>1</sup> Ador und V. Meyer, Ber. Deutsch. ch. Ges., 4, 262 (1871); Baeyer, Ann. Chem. Pharm., 166, 340 (1873), Ber. Deutsch. ch. Ges., 31, 1404 (1898); Einhorn und Göttler, Ber. Deutsch. ch. Ges., 42, 4847 (1909).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 437 (1901).

eine Fraktion vom Schmelzpunkt 163 bis 167° erhalten, die sich bei der Titration als Estersäure erwies.

0·0925 g verbrauchten 5·4 cm<sup>3</sup> 0·09258n.-Kalilauge.

Äqu.-Gew. gef. 185, ber. für C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOCH<sub>3</sub>)(COOH) 180.

Die Veresterung der *i*-Phtalsäure führt sehr leicht zum Neutralester. Kocht man mit einem Methylalkohol, der in 20 cm<sup>3</sup> 1 g HCl enthält, so entsteht fast nur Neutralester. Als 10 g *i*-Phtalsäure mit Methylalkohol, der 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> HCl enthielt, eine halbe Stunde gekocht, dann der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Benzol gekocht wurde, blieb *i*-Phtalsäure ungelöst. Beim Erkalten krystallisierten 0·5 g Estersäure aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 167 bis 169° schmolz. Die Mutterlauge gab 7 g Neutralester.

0·1870 g der Fraktion 167 bis 169° gaben nach Zeisel 0·2393 g AgJ.

OCH<sub>3</sub> gef. 16·91, ber. für C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>) 17·23<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

### Darstellung der Trimellithsäure.

Die Darstellung geschah aus Kolophonium, im wesentlichen nach Schreder.<sup>1</sup>

(P.) Am zweckmäßigsten erwies sich folgendes Vorgehen. In einem Zehnliterkolben aus Jenaer Normalglas wurden 100 g fein zerriebenes Kolophonium französischer Herkunft<sup>2</sup> mit 2 l eines Gemisches von einem Raumteil Salpetersäure (Dichte 1·4) und zwei Raumteilen Wasser am Rundbrenner zum Kochen erhitzt. Die während der stürmisch eintretenden Reaktion<sup>3</sup> verdampfende Salpetersäure wurde durch einen Kühler oder ein langes Steigrohr zurückgehalten. Eine ausreichende Dichtung wurde in folgender Weise erzielt. Der Kolbenhals war am oberen Ende verdickt und flach abgeschliffen. Darauf wurde eine Asbestscheibe gelegt, welche an den aufliegenden Stellen mittels einer Feile rauh gemacht war. Durch die Scheibe war ein Loch gebohrt, welches enger war als das Steigrohr; in das Loch wurde das Steigrohr, welches 1 dm vom unteren Ende entfernt zu einer Kugel aufgeblasen war, so gesteckt, daß die Kugel auf der Asbestplatte auflag.

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm., 172, 94 (1874).

<sup>2</sup> Die Oxydation des gewöhnlichen käuflichen Harzes benötigte die doppelte Zeit und gab nur 3 bis 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Ausbeute.

<sup>3</sup> Das lästige Schäumen, welches sowohl hier wie beim schließlichen Einengen eintreten kann, läßt sich nach den Erfahrungen Auspitzer's durch Zusatz kleiner Mengen Paraffin größtenteils beseitigen.

War die stürmische Reaktion vorüber und das Kolophonium gelöst, so wurden Portionen von je 600  $cm^3$  Salpetersäure (sp. G. 1·4) und 100  $g$  Harz (und zwar die Salpetersäure vor dem Harz, nicht umgekehrt) zugegeben, bis im ganzen 1  $kg$  Kolophonium im Kolben war; das ist bei kräftiger Heizung in drei Tagen erreichbar. Diese Kolophoniumpartien zerschlägt man klein mit Rücksicht auf die Gefäße; feines Pulverisieren ist zwecklos, da die eingetragene Substanz auf der heißen Salpetersäure sofort zu einem dicken Brei schmilzt. Von Zeit zu Zeit wurde das Steigrohr entfernt, so daß Verdampfung eintrat und der Kolben nie mehr als zu zwei Dritteln gefüllt blieb. Es ist zweckmäßig, den Kolben über Nacht weiter zu erwärmen, da sich beim Abkühlen (besonders im Winter) leicht hartnäckig anhaftendes Harz am Boden absetzt, was bei neuerlichem Anwärmen ein Springen des Kolbens fast unvermeidlich macht.

Nachdem alles eingetragen ist, wird unter stetem Ersetzen der durch das Steigrohr verdampfenden Salpetersäure durch konzentrierte so lange weitergekocht, bis bei eintretender Aufhellung der ursprünglich braunroten Lösung eine heiß in kaltes Wasser gegossene Probe keine flockige Harzausscheidung, sondern nur eine milchige Trübung gibt, die beim Umrühren nicht flockig wird.

Ist dieser Zeitpunkt erreicht, was bei ununterbrochenem Kochen in 7 bis 8 Tagen geschieht, so wird der Salpetersäureüberschuß durch ein mit Asbestscheibendichtung wie früher aufgesetztes absteigendes Rohr so lange abdestilliert, bis sich nur mehr 2000 bis 2500  $cm^3$  im Kolben befinden. Das Schäumen, welches Schreder als Zeichen für die Beendigung der Destillation benutzt, tritt häufig schon bei 4000  $cm^3$  ein. Dann gießt man den noch heißen Kolbeninhalt in 20  $l$  Wasser und läßt bis zur vollständigen Klärung (24 bis 36 Stunden) stehen. Die klare Lösung dampft man dann in einer Porzellanschale auf 1000 bis 1500  $cm^3$  ein. Beim Erkalten scheidet sich dann ein dicker Krystallbrei ab; nach dreitägigem Stehen ist die Krystallisation beendet. Stärkeres oder schwächeres Konzentrieren schädigt die Ausbeute; bei zu starker Konzentration erhält man einen zähen Sirup, der unvollständig krystallisiert und zudem schwer abzusaugen ist. Über gute Leinwand ist der stark saure Krystallbrei leicht abzusaugen; man stellt die Krystalle über angefeuchteten Kalk ins Vakuum, wodurch die Salpetersäure entfernt und das Aufstreichen auf Tonplatten entbehrlich wird.

Die Trennung des Gemisches von Trimellithsäure und *i*-Phtalsäure durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser ist nicht ganz vollständig; Fraktionen, die den richtigen Schmelzpunkt der Trimellithsäure zeigten, gaben bei der Titration bisweilen ein zu hohes Äquivalentgewicht.

0·2006  $g$  (Schmelzp. 216 bis 217°) verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator 0·1532  $g$  KHO.

Äqu.-Gew. gef. 73·5, ber. für  $\frac{1}{3}C_9H_6O_6$  70·0, für  $\frac{1}{2}C_8H_4O_4$  83·0.

Auch beim Behandeln solcher Fraktionen mit kaltem Wasser scheint mit der Trimellithsäure etwas *i*-Phtalsäure in



Lösung zu gehen, da die so behandelte Säure noch immer ein zu hohes Äquivalentgewicht zeigte.

Die Ausbeute an Trimellithsäure betrug 6 bis 7% des Kolophoniumgewichtes, entsprach also der von Schreder angegebenen. Außerdem wurden 1 bis 1.5% *i*-Phtalsäure erhalten.

(A.) Aus den sirupösen Mutterlaugen, welche nach dem Abfiltrieren der auskrystallisierenden rohen Trimellithsäure zurückbleiben,<sup>1</sup> läßt sich noch weitere Säure gewinnen, wenn man den Sirup in Ammoniak löst, wobei die Hauptmenge in Lösung geht, und nach dem Abfiltrieren des ungelöst bleibenden Harzes mit Bariumchlorid fällt. Beim Zersetzen des so erhaltenen Niederschlages mit verdünnter Salzsäure scheiden sich harzige Produkte ab; der in Lösung gebliebene Teil wurde ausgeäthert. Der erste Ätherauszug enthielt sirupöse Säuren; aus den folgenden läßt sich durch neuerliche Ausfällung des Bariumsalzes noch Trimellithsäure gewinnen, wodurch die Gesamtausbeute um etwa 20% steigt. Die Identifizierung dieser Säure geschah durch Titration und dadurch, daß sie dieselben Ester gab wie sonst.

Andere Versuche, Trimellithsäure darzustellen, gaben kein befriedigendes Ergebnis. Versuche des Herrn Perndanner, Kolophonium mit Kalium- oder Calciumpermanganat zu oxydieren, führten ebensowenig zum Ziele wie die vermutlich ungefähr gleichzeitig angestellten von Schultze.<sup>2</sup> Die Darstellung nach Rée<sup>3</sup> aus Naphtolgelb S, welches zum Teil von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, die es freigebig zur Verfügung gestellt hatte, zum Teil von Cassella stammte, gelang weder Herrn Perndanner noch Herrn Auspitzer. Es war schon nicht möglich, die  $\beta$ -Sulfophtalsäure mittels des Bariumsalzes abzuscheiden. Ob der Mißerfolg davon herrührt, daß die Versuchsbedingungen nicht genau genug beschrieben sind, oder ob ein anderes Naphtolgelb vorlag, muß dahingestellt bleiben; aus dem Rohprodukt der Oxydation konnte Herr Auspitzer durch die Formiatschmelze keine Trimellithsäure gewinnen.

Aus Pseudokumol ist Trimellithsäure von Krinos,<sup>4</sup> Schultze<sup>5</sup> und Schultze<sup>6</sup> dargestellt worden. Krinos hat die aus Pseudokumol mit Salpetersäure entstehende Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat oxydiert, Schultze und Schultze das Pseudokumol direkt, und zwar ersterer mit Kaliumpermanganat, letzterer mit Chromtrioxyd in Eisessig. Schultze hat mit Permanganat

<sup>1</sup> Vgl. Schreder, *Ann. Chem. Pharm.*, 172, 99 (1874).

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.*, 359, 133 (1908).

<sup>3</sup> *Lieb. Ann.*, 233, 217, 230 (1886); vgl. Graebe, *Ber. Deutsch. ch. Ges.*, 18, 1127 (1885).

<sup>4</sup> *Ber. Deutsch. ch. Ges.*, 10, 1494 (1877).

<sup>5</sup> *Lieb. Ann.*, 359, 143 (1908).

<sup>6</sup> *Ber. Deutsch. ch. Ges.*, 42, 3604 (1909).

eine vorzügliche Ausbeute erhalten; leider ist uns seine Arbeit erst nach Abschluß der Darstellung der Trimellithsäure bekannt geworden. Krinos gibt keine Ausbeute an. Als Herr Auspitzer das durch Oxydation des Pseudokumols nach Bentley und Perkin<sup>1</sup> mit Salpetersäure, jedoch unter Anwendung von 3 statt 2·5 Raumteilen Wasser erhaltene Säuregemisch in einem kleinen Überschuß von Natronlauge löste und mit Kaliumpermanganat oxydierte, erhielt er ganz überwiegend *i*-Phtalsäure und nur wenig Trimellithsäure. Die *i*-Phtalsäure wurde durch Titration, Verbrennung und Überführung in den Neutralester identifiziert, die Trimellithsäure durch Titration. Besser war die Ausbeute an Trimellithsäure, als das wie früher mit Salpetersäure gewonnene Säuregemisch zunächst in neutraler Lösung mit Calciumpermanganat zu den zweibasischen Säuren<sup>2</sup> und letztere nach Krinos in stark alkalischer Lösung oxydiert wurden. Aus 5 g des bei ungefähr 265° unter Schwärzung schmelzenden Gemisches der Methylphtalsäuren wurden 3·5 g *i*-Phtalsäure und 1·5 g Trimellithsäure erhalten. Hält man diese Ergebnisse mit dem von Schultz zusammen, so ergibt sich, daß für die Darstellung der Trimellithsäure die Einhaltung einer bestimmten, weder zu großen noch zu kleinen Alkalikonzentration wesentlich ist.

Bei der Oxydation des Pseudokumols nach Schultz mit Chromtrioxyd konnte Herr Auspitzer die von diesem angegebene Ausbeute nicht ganz erreichen. Mit den von Schultz angegebenen Mengenverhältnissen trat beim Erwärmen bisweilen stürmische Reaktion ein. Daher wurden auf 10 g Pseudokumol 60 g Eisessig angewendet und das Chromtrioxyd (33 g) in Teilen zu 1 g bei Wasserbadtemperatur eingetragen, wobei jedesmal die vollständige Auflösung des vorhergehenden Anteiles abgewartet wurde. Als zwei Drittel des Chromtrioxyds eingetragen waren, trat Entmischung ein, die durch Zusatz weiterer 20 g Eisessig behoben werden konnte. Auf diese Weise waren für die Oxydation 30 Stunden erforderlich. Beim Eingießen in Wasser schied sich ein Öl ab, welches beim Destillieren 2·25 g unverändertes Pseudokumol gab. Nach dem Ausfällen des Chroms mit Ammoniak fielen durch Ansäuern 2 g einer über 300° sublimierenden Substanz aus (wahrscheinlich *i*-Phtalsäure). Die Mutterlauge gab durch Ausäthern und Reinigung mittels des Bariumsalzes 2·4 g Trimellithsäure, die durch Schmelzpunkt und Titration identifiziert wurde. Bei einem anderen Versuch, bei dem ohne Ausfällung des Chroms ausgeäthert wurde, wurden 2·9 g Trimellithsäure gewonnen.

Auch ein von Herrn Auspitzer gemachter Versuch, Trimellithsäure aus *as-m*-Xylidin über das dazugehörige Dimethylbenzonnitril<sup>3</sup> zu erhalten, verlief nicht glatt. Er wurde übrigens nicht weiter verfolgt.

<sup>1</sup> J. ch. soc. (Transactions), 71, 166 (1897).

<sup>2</sup> Hierbei entstand in beträchtlicher Menge eine leichter lösliche Säure, die vermutlich Trimellithsäure enthielt, aber leider nicht aufgearbeitet wurde.

<sup>3</sup> S. Hinrichsen, Ber. Deutsch. ch. Ges., 21, 3082 (1888).

### Reinigung der Trimellithsäure.

(P.) Reine Trimellithsäure erhält man durch Ausfällen als Bariumsalz,<sup>1</sup> Auflösen des letzteren in verdünnter Salzsäure und Ausäthern.

I. 0·2020 g brauchten 28·4 cm<sup>3</sup> 0·1023 n.-Kalilauge.

II. 0·2002 g (nochmals unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert) brauchten 28·0 cm<sup>3</sup> obiger Kalilauge.

Äqu.-Gew. gef. I. 69·55, II. 69·9; ber. für  $\frac{1}{3}$ C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> 70·0.

Die Identität der Trimellithsäure wurde durch eine Verbrennung nachgewiesen.

0·2566 g bei 130° getrockneter Substanz gaben 0·4814 g CO<sub>2</sub>, 0·0656 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 51·17, H 2·86%; ber. für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> C 51·41, H 2·88%.

(A.) Zweckmäßig ist es bei der aus Kolophonium hergestellten Säure, sie vor der Umwandlung in das Bariumsalz mit Benzol oder Xylol auszuziehen, wodurch ölige Verunreinigungen in Lösung gehen.

Die Befreiung der Trimellithsäure von *i*-Phtalsäure kann auch durch Verwandlung in den Neutralester und Vakuumdestillation erfolgen. Der neutrale Methylester der Trimellithsäure geht (nach Perndanner) unter 12 mm Druck bei 194°, der der *i*-Phtalsäure bei 124° über. Es empfiehlt sich jedoch, die Destillation bei 140° zu unterbrechen und den Trimellithsäureester nicht überzudestillieren, da unter Umständen starke Verkohlung eintreten kann.

### Eigenschaften der Trimellithsäure.<sup>2</sup>

Für den Schmelzpunkt der Trimellithsäure geben die meisten Autoren zwischen 216 und 218° liegende Zahlen.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Schreder, Ann. Chem. Pharm., 172, 98 (1874).

<sup>2</sup> Literatur über Trimellithsäure siehe in Beilstein's Handbuch und Ergänzungsband; ferner Boes, Ber. Deutsch. ch. Ges., 35, 1762 (1902); Schultze, Lieb. Ann., 359, 129 (1908); Bogert und Renshaw, Chem. Zentr., 1908, II, 1026; Schultz, Ber. Deutsch. ch. G., 42, 360 (1909).

<sup>3</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII, 40 (1870); Schreder, Ann. Chem. Pharm., 172, 94 (1874); Krinos, Ber. Deutsch. ch. Ges., 10, 1494

Nur vereinzelt finden sich höhere Angaben, so bei Réé<sup>1</sup> 219°, bei Ekstrand<sup>2</sup> 228°, bei Baeyer und Villiger<sup>3</sup> 224 bis 225°. Diese Abweichungen erklären sich daraus, daß der Schmelzpunkt der Trimellithsäure ebenso wie der vieler anderer unter Zersetzung schmelzender Stoffe von den Versuchsbedingungen in sehr hohem Maße abhängt. Bei langsamem Erhitzen in offener Kapillare sinterte eine Probe bei ungefähr 210° unter leichter Bräunung und schmolz bei 214 bis 221° korr.; dieselbe Probe zeigte in geschlossener Kapillare erst bei 230° eine schwache Bräunung und schmolz bei 239 bis 243·5° korr. Nach einer Beobachtung des Herrn Auspitzer schmolz reinste Trimellithsäure beim Eintauchen in ein bereits auf 200° vorgewärmtes Bad im offenen Rohr bei 215 bis 217°, im geschlossenen bei 229 bis 234° unkorr.

(P.) Die gereinigte Säure ist weiß, zeigte aber in wässriger Lösung noch immer einen Stich ins Gelbe. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich, schwer löslich in Aceton, fast unlöslich in Benzol und seinen Homologen, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

(A.) In der 20fachen Menge Eisessig ist die Trimellithsäure bei Siedehitze löslich; beim Erkalten krystallisierte nur ein kleiner Teil aus. Dagegen trat in der 10fachen Menge Eisessig in der Hitze keine vollständige Lösung ein; die Krystallisation beim Erkalten war ziemlich reichlich.

Durch halbstündiges Kochen mit Xylol wird die Trimellithsäure nicht merklich verändert. Es ging nur eine Spur in Lösung; das Ungelöste zeigte keine Änderung des Schmelzpunktes.

Versetzt man eine Trimellithsäurelösung mit einer Silbernitratlösung, die mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Silberoxyds versetzt ist, und erwärmt zwei Stunden, so tritt keine oder keine erhebliche Silberabscheidung ein.

---

(1877); Hammerschlag, ebendort, 11, 88 (1878); Effront, ebendort, 17, 2338 (1884); Ahrens, ebendort, 19, 1635 (1886); ferner Schultze, Bogert und Renshaw, Schultz.

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 233, 230 (1886).

<sup>2</sup> J. pr. Ch. (2), 43, 427 (1891).

<sup>3</sup> Ber. Deutsch. ch. Ges., 32, 2445 (1899).

### Salze der Trimellithsäure.

(P.) Zweiprozentige Lösungen des neutralen Ammonsalzes werden durch Mercuri-, Cadmium-, Blei-, Ferri-, Aluminium-, Uranyl- und Silbersalze gefällt. Die Fällung durch Aluminiumsalze erfordert nach einer Beobachtung des Herrn Auspitzer konzentrierte Lösungen des Aluminiumsalzes. Dagegen geben die Salze des Kupfers, Nickels, Kobalts, Chroms, Mangans, Magnesiums, Bariums, Strontiums und Calciums keine Fällung.

(A.) Zinknitrat und Ferrosulfat geben nur in konzentrierten Lösungen des trimellithsauren Ammons schwache Fällungen.

Baeyer und Villiger<sup>1</sup> haben auch mit Calcium- und Bariumchlorid schwer lösliche Salze erhalten (wahrscheinlich in konzentrierter Lösung oder durch Einkochen). Dementsprechend wurde in einer 20 prozentigen, mit Ammoniak neutralisierten Trimellithsäurelösung mit Chlorbarium ein Niederschlag erhalten (Unterschied von 1- und 2-Monoester-säure).

Eine Lösung von 0.1 g Trimellithsäure in 0.45 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol gibt bei tropfenweisem Neutralisieren mit alkoholischem Ammoniak einen Niederschlag, der ungefähr die Hälfte der Trimellithsäure enthält. Wenn nunmehr 0.3 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugefügt werden, so löst sich der Niederschlag. Aus dieser Lösung fällt alkoholisches Chlorcalcium etwa 70% der Trimellithsäure.

(P.) Saure Silber- und Bariumsalze sind im folgenden beschrieben. Die neutralen Salze sind bereits bekannt.<sup>2</sup> Die Trimellithsäure gehört zu den nicht sehr zahlreichen organischen Säuren, aus denen saure Silbersalze ohne Schwierigkeit erhalten werden können.

**Zweifachsaures Silbersalz.** 1 g Trimellithsäure wurde in 20 cm<sup>3</sup> Wasser, welches die zur Bildung des zweifachsauren Salzes nötige Ammoniakmenge enthielt, gelöst und mit 20 cm<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ber. Deutsch. ch. Ges., 32, 2445 (1899).

<sup>2</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm., Suppl. Z, 42 (1870); Schröder, Ann. Chem. Pharm., 172, 98 (1874).

0·238-n.-Silbernitratlösung gefällt. Der weiße Niederschlag wurde mit wenig warmem Wasser gewaschen. Er verfärbt sich am Licht nicht, auch nicht bei 100° und krystallisiert aus heißem Wasser in feinen Nadelchen. Das Salz ist krystallwasserfrei.

- I. 0·2982 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·1006 g Ag.  
 II. 0·3323 g (aus Wasser umkrystallisiert) gaben 0·1132 g Ag.  
 III. 0·3157 g von einer anderen Darstellung gaben 0·1082 g Ag.  
 Ag gef. I. 33·74, II. 34·07, III. 34·27 0/0; ber. für  $C_9H_5O_6Ag$  34·03 0/0.

(A.) Das gleiche Salz erhält man bei Anwendung konzentrierterer Lösungen (3 g Trimellithsäure, 15  $cm^3$  Wasser, 1·1  $cm^3$  Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0·917, dann 2·43 g Silbernitrat in 10  $cm^3$  Wasser; Fällung 4·1 g oder 90 0/0 der theoretischen Ausbeute).

- I. 0·2680 g gaben 0·0895 g Ag.  
 II. 0·2652 g gaben 0·0890 g Ag.  
 Ag gef. I. 33·40, II. 33·57 0/0; ber. 34·03 0/0.

Versuche, die Ausbeute an Monosilbersalz durch Aufarbeitung der Mutterlauge zu verbessern, schlugen fehl. Nur bisweilen gelang es, durch mäßiges Einengen des Filtrats noch eine kleine Fraktion des Silbersalzes zu bekommen. Bei stärkerem Eindampfen (auch im Vakuum) bildete sich ein schwarzer Niederschlag. Als nun behufs Wiedergewinnung der Trimellithsäure versucht wurde, das Silber aus den Mutterlauge durch Erwärmen mit Natronlauge auszufällen, bildete sich neben Silberoxyd ein Silberspiegel. Aus dem Filtrat konnte durch Ansäuern und Ausäthern keine reine Trimellithsäure gewonnen werden. Ob dies die Folge einer Anreicherung der der Trimellithsäure von der Darstellung her noch anhaftenden Verunreinigungen war, muß dahingestellt bleiben.

Der Silberspiegel entsteht wahrscheinlich dadurch, daß zunächst Silbernitrid  $NAg_3$ <sup>1</sup> gebildet wird, welches dann unter Abscheidung des metallischen Silbers zerfällt. Dies geht daraus hervor, daß beim Erwärmen einer Lösung von Trimellithsäure und Silbernitrat in überschüssigem Ammoniak mit Natronlauge einmal Explosion eintrat, ein anderes Mal reines Silber erhalten wurde und daß Lösungen von Silbernitrat in Ammoniak (ohne Trimellithsäure) beim Erwärmen mit Natronlauge ebenfalls reines Silber gaben.

(P.) **Einfachsaures Silbersalz.** 1 g Trimellithsäure wurde in 30  $cm^3$  Wasser, welches die zur Bildung des einfachsauren Salzes nötige Ammonmenge enthielt, gelöst und mit 30  $cm^3$  0·317-n.-Silbernitratlösung versetzt. Der mit Wasser gewaschene

<sup>1</sup> Vgl. Raschig, Lieb. Ann., 233, 93 (1886); Stock, Ber. Deutsch. ch. Ges., 39, 2002 (1906).

Niederschlag zeigte wie das zweifachsaure Salz keine besondere Neigung, sich zu verfärben.

0·2983 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0·1510 g AgJ.

Ag gef. 50·63, ber. für  $C_9H_4O_6Ag_2$  50·91 $\frac{0}{0}$ .

Das einfachsaure Salz ist nicht so sicher zu erhalten wie das zweifachsaure. Bisweilen wurden Niederschläge mit kleinerem Silbergehalt (47·7 $\frac{0}{0}$ ) erhalten. Beim Fällen der Lösung des einfachsauren Ammonsalzes mit überschüssigem Silbernitrat fällt überwiegend neutrales Salz aus (gef. 57·4, ber. für  $C_9H_3O_6Ag_3$  61·0 $\frac{0}{0}$  Ag). Es soll daher die Möglichkeit, daß das einfachsaure Salz ein Gemisch ist, nicht als ausgeschlossen betrachtet werden. Jedenfalls wird es beim Auskochen mit heißem Wasser in neutrales und zweifachsaures Salz zerlegt (Ag-Gehalt des Ungelösten 59·4 $\frac{0}{0}$ ).

**Einfachsaures Bariumsalz.** Es entsteht beim Kochen einer wässerigen Lösung von Trimellithsäure mit der berechneten Bariumcarbonatmenge (für 1 g Trimellithsäure 0·936 g  $BaCO_3$  und 30  $cm^3$  Wasser). Nach längerem Erhitzen wurde kalt filtriert. Das Filtrat war fast reines Wasser; bei Bildung des neutralen Bariumsalzes hätte Trimellithsäure in Lösung bleiben müssen. Das Ungelöste entwickelte mit Salzsäure kein Kohlendioxyd.

Das bei 100° getrocknete Salz erleidet nicht bis 150°, wohl aber zwischen 190 und 235° eine erhebliche Gewichtsabnahme, die schließlich wieder zu konstantem Gewicht führt. Verfärbung tritt nicht ein. Ob dabei Krystallwasser abgespalten wurde, bleibt dahingestellt. Wenn Krystallwasser vorlag, so war der Bariumgehalt etwas zu hoch.

0·5042 g bei 100° getrocknetes Salz verloren bei 235° 0·0259 g oder 5·14 $\frac{0}{0}$ ;

ber. für Abspaltung von 1  $H_2O$  aus  $C_9H_4O_6Ba \cdot H_2O$  5·22 $\frac{0}{0}$ .

0·5042 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0·3353 g  $BaSO_4$ .

Ba gef. 39·13, ber. für  $C_9H_4O_6Ba$  39·78, für  $C_9H_4O_6Ba \cdot H_2O$  37·80 $\frac{0}{0}$ .

### Trimellith-1-monomethylestersäure.

Sie entsteht meist in kleiner Menge beim Erhitzen von Trimellithsäure mit Methylalkohol im offenen Gefäß oder bei 100°, ebenso bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure bei Gegenwart von Mineralsäuren, ferner bei der Drittelverseifung des Neutralesters oder bei der Halbverseifung der 1,2-Diestersäure. Zur Darstellung scheint die Einwirkung von Jodmethyl auf das Monosilbersalz der Trimellithsäure am

besten geeignet zu sein, vielleicht auch die Einwirkung von Methylalkohol auf die Trimellithanhydrosäure; doch haben bei letzterer Reaktion die Ausbeuten stärker geschwankt. Neben ihr bildet sich wohl immer die 2-Monoestersäure.

(A.) Gewöhnlich wird die 1-Estersäure zusammen mit Trimellithsäure erhalten. Bei der Aufarbeitung der Rohprodukte findet, wie Herr Perndanner gefunden hat, eine gewisse Trennung des Esters von der Säure schon dadurch statt, daß bei Gegenwart von Diestern die 1-Estersäure in Chloroform leicht löslich ist, was bei Trimellithsäure nicht in gleichem Maße der Fall ist. Die vollständige Trennung von Trimellithsäure ist aber schwierig. Durch Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther, Chloroform oder Benzol oder durch Umkrystallisieren aus Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff mit Methylalkohol oder Äther mit Benzol geht die Trennung nicht gut. Immerhin hat Herr Perndanner bisweilen durch Fällung aus Aceton mit Benzol eine leidliche Trennung erhalten; zuerst fällt überwiegend Trimellithsäure, dann etwa vorhandene 2-Estersäure, während 1-Estersäure größtenteils in der Mutterlauge bleibt. Wie mangelhaft aber gewöhnlich solche Trennungen (wahrscheinlich infolge Bildung von Mischkrystallen) sind, zeigt folgendes Beispiel. Beim Auflösen eines Gemisches von Trimellithsäure und 1-Estersäure in Äther blieb ein Teil ungelöst. Drei weitere Anteile wurden durch gebrochene Fällung der Lösung mit Petroläther erhalten, ein weiterer durch Einengen, der letzte durch völliges Abdampfen. Die Äquivalentgewichte waren der Reihe nach 77, 79, 82, 96, 78, 109 (ber. für Säure 70, für Estersäure 112). Noch weniger geeignet ist Umkrystallisieren aus Essigäther oder Wasser. Auch der Löslichkeitsunterschied der Ammonsalze in alkoholischer Lösung führt nicht zu einer guten Trennung.

Gut brauchbar ist dagegen gebrochenes Ausäthern der wässrigen Lösung, da die Estersäure viel leichter in Äther geht als die freie Säure; bei mehrmaliger Wiederholung bekommt man (allerdings unter Verlusten) reine Estersäure.

Noch besser ist es, zuerst den größten Teil der Trimellithsäure mit Chlorbarium auszufällen. Man stellt eine ungefähr 20-prozentige Lösung der Substanz her, neutralisiert sie mit Ammoniak und fällt mit Chlorbarium. Die Estersäure bleibt im Filtrat und wird daraus durch Ansäuern und unvollständiges Ausäthern gewonnen. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation war die Estersäure rein.

0·1175 g verbrauchten 10·7 cm<sup>3</sup> 0·09863-n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef. 111·4, ber. 112·0.

(P.) Die 1-Monoestersäure ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich (sie krystallisiert nicht aus der zehnfachen Menge Wasser und kann dadurch von der 2-Estersäure getrennt werden), ferner leicht löslich in Äther und Methylalkohol, im reinen Zustand schwer löslich in Chloroform, sehr



schwer löslich in Benzol oder Petroläther. Nach Beobachtungen des Herrn Auspitzer wird bei Gegenwart von Diestern auch die Löslichkeit in Benzol etwas vermehrt; aus diesen Lösungen läßt sich die 1-Estersäure durch Fällen aus Äther mit Petroläther gewinnen.

(A.) In Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff ist die Estersäure wenig löslich. 1 g ist in 10  $cm^3$  heißen Eisessigs in der Hitze leicht löslich. In der Kälte fällt wenig aus (Unterschied von Trimellithsäure und 2-Estersäure). Beim Umkristallisieren aus Eisessig sank das Äquivalentgewicht auf 106 (entsprechend einem Gehalt von 10% Trimellithsäure); es scheint also teilweise Verseifung einzutreten.

(P.) Die Methoxybestimmung einer aus Trimellithanhydro-säure dargestellten Probe stimmte auf eine Trimellithmonoestersäure.

0·3049 g gaben nach Zeisel 0·3230 g AgJ.

$OCH_3$  gef. 13·99, ber. für  $C_{10}H_8O_6 = C_9H_5O_3(OCH_3)$  13·85%.

Die Substanz schmilzt teilweise von 177° an, wird über 179° wieder fast völlig fest und schmilzt dann bei 203·5 bis 205·5°. Dieser doppelte Schmelzpunkt beruht auf Dimorphie. Wenn die Substanz 45 Minuten auf 190° erhitzt wird, zeigt sie dann den Schmelzpunkt 196 bis 200° ohne vorhergehendes Weichwerden. Auch sonst bleibt der untere Schmelzpunkt nicht selten aus. Fällt man die erhitzte Substanz aus Äther mit Benzol, so stellt sich nur bisweilen das teilweise Erweichen bei 178° wieder ein.

Beide Formen zeigen bei Fällungsreaktionen das gleiche Verhalten und unterscheiden sich von der 2-Estersäure insbesondere durch die Löslichkeit in Wasser, sowie zum Teil durch Fällungsreaktionen.

Zweiprozentige Lösungen werden nach dem Neutralisieren mit Ammoniak gefällt durch die Nitrate des Eisenoxyds, Silbers und Bleies, dagegen nicht durch die des Kupfers, Aluminiums, Nickels, Chroms, Magnesiums, Strontiums und Calciums. Mercurinitrat gibt eine schwache Fällung.

(A.) Eine 20-prozentige Lösung wird nach dem Neutralisieren mit Ammoniak durch Chlorbarium, Ferrosulfat, Zinknitrat,

Mangansulfat, Kobaltnitrat und verdünnte Alaunlösung nicht gefällt, durch Cadmiumsalze höchstens in geringem Maße (Unterschied von Trimellithsäure). Konzentrierte Alaunlösung gibt einen ziemlich reichlichen Niederschlag.

Die Lösung von 0·1 g 1-Estersäure in 0·45  $cm^3$  Alkohol wird durch alkoholisches Ammoniak nicht gefällt. Aus der neutralisierten Lösung fällt durch alkoholisches Chlorcalcium etwa 70<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Estersäure aus.

(P.) Mit der 2-Estersäure gibt die 1-Estersäure keine oder keine erhebliche Schmelzpunktserniedrigung; es trat bei 176° keine erhebliche Verflüssigung, wohl aber ein deutliches Sintern, bei 204·5 bis 205·5 klares Schmelzen ein. Auch mit Trimellithsäure gibt die 1-Estersäure nach Beobachtungen Auspitzer's keine oder höchstens eine unbedeutende Schmelzpunktserniedrigung.

Bei längerem Erhitzen auf 200° oder bei der Vakuumdestillation geht sie in Trimellithanhydrosäure über.

Einmal wurde bei sechsständigem Erhitzen auf 200° Trimellithanhydroester erhalten. Dieses Ergebnis konnte aber nicht wiedererhalten werden. Es muß daher unentschieden bleiben, ob und durch welche Ursachen eine solche Umlagerung möglich ist.

### Trimellith-2-monomethylestersäure.

Sie bildet sich bei den gleichen Reaktionen wie die 1-Estersäure. Erhebliche Unterschiede liegen darin, daß die 2-Estersäure bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Monosilbersalz in der Hitze in wesentlich geringerer Menge entsteht, dagegen bei der Halbverseifung der 1,2-Diestersäure in wesentlich größerer. Letztere Reaktion wurde für die Darstellung bevorzugt. Daneben kommen für die Darstellung vielleicht noch die Einwirkung des Methylalkohols auf die Anhydrosäure und die von Jodmethyl auf das Monosilbersalz bei Zimmertemperatur in Betracht; doch gestatten die Versuche diesbezüglich kein abschließendes Urteil.

(P.) Die 2-Estersäure bildet ein weißes Pulver, ist in Äther ziemlich leicht (aber schwerer als die 1-Estersäure), in heißem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich (wesentlicher Unterschied und Trennungsmethode von der 1-Monoestersäure),

in Chloroform (beste Trennung von den Diestern), Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff fast unlöslich.

Auch bei Gegenwart von Trimellithsäure krystallisiert die Estersäure aus wenig Wasser ziemlich vollständig aus, weshalb sie von der Säure durch Wasser getrennt werden kann. Bei raschem Arbeiten tritt keine beträchtliche Verseifung ein. Es wird zweckmäßig zehnmal so viel Wasser als Substanz verwendet.

(A.) Nur wenn die Estersäuremenge sehr gering ist, versagt dieses Verfahren. Man kann sie dann (durch wenig Trimellithsäure verunreinigt) aus der wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit wenig Äther erhalten. Wenn *i*-Phthal-säure beigemischt ist, so kann sie von der 2-Estersäure durch Auflösen in der zehnfachen Menge Methylalkohols und Fällen mit dem doppelten Volum Wasser getrennt werden. Für die Trennung der 1- und 2-Estersäure ist, wie schon erwähnt, das Umkrystallisieren aus Wasser geeignet.

1 g 2-Estersäure ist in 10 cm<sup>3</sup> kochenden Eisessigs vollständig löslich, krystallisiert aber beim Erkalten größtenteils aus. Hierbei scheint in geringem Maße Verseifung einzutreten, da der Schmelzpunkt etwas sinkt.

(P.) 1 g Estersäure löst sich heiß in weniger als 10 cm<sup>3</sup> Wasser, krystallisiert aber in der Kälte noch aus 50 cm<sup>3</sup> größtenteils aus.

Die 2-Estersäure schmilzt bei 208° und gibt mit Trimellithsäure keine auffallende Schmelzpunktserniedrigung (Mischschmelzpunkt 204 bis 215°).

Die lufttrockene Substanz ist krystallwasserfrei.

- I. 0·2582 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2615 g AgJ.
- II. 0·2623 g gaben 0·5157 g CO<sub>2</sub>, 0·0897 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0·2002 g brauchten 18·6 cm<sup>3</sup> 0·09936-n.-Kalilauge.

Gef. OCH<sub>3</sub> 13·38, C 53·62, H 3·82%, Äqu.-Gew. 108; ber. für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O(COOH)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>) OCH<sub>3</sub> 13·85, C 53·57, H 3·60%, Äqu.-Gew. 112.

Die Analyse I wurde mit einer aus Trimellithsäure und Methylalkohol im Einschmelzrohr, II und III mit einer aus Trimellithanhydrosäure und Methylalkohol dargestellten Probe ausgeführt.

(A.) Eine Lösung von 0·1 g 2-Estersäure in 0·45 cm<sup>3</sup> Alkohol gibt beim Neutralisieren mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak einen Niederschlag, der etwa 50% der Estersäure enthält (Unterschied von 1-Estersäure). Werden zu diesem Gemisch 0·3 cm<sup>3</sup> Wasser gegeben, so löst sich der Niederschlag. Bei Zusatz von alkoholischer Chlorcalciumlösung fallen dann etwa 80% der Estersäure aus.

20-prozentige wässrige Lösungen des neutralen Ammonsalzes werden durch konzentrierte Alaunlösung gefällt, dagegen nicht durch verdünnte. Cadmiumnitrat gibt nur einen geringen Niederschlag, Bariumchlorid, Ferrosulfat, Mangansulfat, sowie die Nitrate von Zink und Kobalt keinen Niederschlag.

(P.) Schon in der 2-prozentigen, mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Estersäure geben die Nitrate von Quecksilberoxyd, Blei, Eisenoxyd und Silber Niederschläge, dagegen nicht die von Kadmium, Aluminium (beides Unterschiede von Trimellithsäure), Nickel, Chrom, Magnesium, Strontium und Calcium. Kupferniträt gibt nach einiger Zeit eine Fällung.

Das saure Silbersalz dieser Estersäure ließ sich nicht darstellen. Beim Versetzen einer Lösung der Estersäure mit der zur Bildung des sauren Salzes nötigen Ammoniak- und Silbernitratmenge fiel nicht ganz reines Disilbersalz aus, gleichgültig, ob die Lösung eine rein wässrige war oder nach Zusatz der Reagenzien 50% Methylalkohol enthielt.

I. 0·2095 g (aus rein wässriger Lösung, bei 100° getrocknet) gaben 0·1000 g Ag.

II. 0·1907 g (aus Methylalkohol enthaltender Lösung) gaben 0·0897 g Ag. Ag gef. I. 47·7, II. 47·0%; ber. für  $C_{10}H_6O_6Ag_2$  49·3%.

Bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Vakuumdestillation geht die 2-Estersäure in Trimellithanhydrosäure über. Das Destillat erstarrt langsam in Warzen und schmilzt dann bei 132 bis 140°. Bei 12stündigem Stehen an der Luft oder beim Behandeln mit Wasser geht es in Trimellithsäure über (Schmelzpunkt 216°, Identifizierung durch Titration).

#### Trimellith-4-monomethylestersäure.

Sie wurde fast nur aus dem Trimellithanhydrosäureester rein dargestellt, bildet sich aber jedenfalls auch bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithsäure und wahrscheinlich auch auf Anhydrosäure.

(P.) 0·4585 g Trimellithanhydrosäuremethylester wurden mit Wasser im Trockenschrank bei 100° eingedampft. Hierbei trat eine Gewichtszunahme von 0·0435 g oder 9·5% ein, während sich für den Eintritt von 1 H<sub>2</sub>O in C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> 8·7% berechnen. Der Rückstand ist in Wasser ziemlich leicht löslich

und schmilzt bei 145 bis 147°. Beim Fällen aus Äther mit Petroläther ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Die Substanz bildet aus Wasser wohl ausgebildete derbe Blättchen, die bald trüb werden. Alkohol verhindert die Krystallisation der 4-Estersäure.

0·2010 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2061 g AgJ.  
OCH<sub>3</sub> gef. 13·55, ber. für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>(OCH<sub>3</sub>) 13·85%.

Mit dem Anhydroester gab die 4-Estersäure den Mischschmelzpunkt 97 bis 130°.

Bisweilen wurde sie direkt durch Destillation der bei der Veresterung der Trimellithsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff entstehenden Sirupe erhalten; sie wurde dann durch Verreiben mit Äther unter Zusatz von Petroläther sowie durch Aufstreichen auf Tonplatten gereinigt.

0·2021 g gaben 0·2216 g AgJ.  
OCH<sub>3</sub> gef. 14·48, ber. 13·85%.

Sie entstand aber auch in diesem Fall jedenfalls aus dem überdestillierten Anhydroester durch nachträgliche Einwirkung von Wasserdampf.

Zweiprozentige Lösungen ihres neutralen Ammonsalzes werden durch die Nitrate von Quecksilberoxyd und Eisenoxyd gefällt, geben mit Silbernitrat ein Opalisieren und werden nicht gefällt durch die Nitrate von Kupfer, Cadmium, Aluminium, Zink, Nickel, Kobalt, Chrom, Mangan, Magnesium, Barium, Strontium und Calcium.

### Trimellithanhydrosäuremethylester.

Derselbe wurde bei der Vakuumdestillation von Sirupen erhalten, welche bei verschiedenen Veresterungsreaktionen, sowie bei der Drittelverseifung des Neutralesters entstanden und wahrscheinlich 1,4- und 2,4-Diestersäure, sowie 4-Monoestersäure enthielten. Für die Darstellung erwiesen sich insbesondere die Sirupe als geeignet, welche bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithsäure mit oder ohne Katalysator entstehen.

(P.) Bei der Vakuumdestillation solcher Sirupe geht bei 180 bis 200° (12 *mm*) ein Öl über, das bei einigem Stehen, namentlich beim Betupfen mit absolutem Äther, rasch krystallisiert. Anwendung von Alkohol verhindert die Krystallisation und verwandelt bereits gebildete Krystalle in einen Sirup. Das Destillat wurde durch Verreiben mit wenig Äther gereinigt und zeigte dann den Schmelzpunkt 94 bis 99°. Aus 2 g eines aus Trimellithsäure und Methylalkohol im Einschmelzrohr bei 100° erhaltenen Sirups wurden 1·3 g Anhydroester gewonnen.

Die Analyse zeigte, daß der Methylester der Trimellithanhydrosäure vorlag.

0·2248 g gaben nach Zeisel 0·2512 g AgJ.

OCH<sub>3</sub> gef. 14·77, ber. für C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>) 15·06%.

Der Anhydridring wird sehr leicht aufgespalten. Dies geht daraus hervor, daß sich der Ester in kaltem verdünntem Ammoniak ziemlich rasch löst und noch mehr daraus, daß er bei längerem Stehen in die 4-Estersäure übergeht, sogar im Exsikkator.

### Trimellith-1, 2-dimethylestersäure.

Sie wird am besten durch Drittelverseifung des Neutralesters dargestellt. Außerdem bildet sie sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Disilbersalz der Trimellithsäure, in kleiner Menge auch bei der Veresterung der 1- oder 2-Monoestersäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff.

(P.) Dieser Diester kann aus Tetrachlorkohlenstoff, besser aus wenig Benzol und noch besser aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert werden. Zur Trennung von anderen Diestern ist gebrochene Fällung aus Äther mit Petroläther geeignet.

Die Substanz bildet zu Warzen gruppierte Nadeln, die bei 108° ein undeutliches Erweichen zeigen und bei 115·5 bis 117° größtenteils schmelzen. Bei langsamem Weitererhitzen scheint wieder teilweises Erstarren einzutreten, worauf bei 121° eine klare Schmelze entsteht. Dagegen zeigt die wiedererstarnte Schmelze glatt den Schmelzpunkt 119 bis 121°. Wahrscheinlich liegt Polymorphie vor. Die Analyse einer aus

dem Neutralester dargestellten Probe stimmte auf eine Diestersäure.

0·2055 g gaben 0·3967 g AgJ.

$\text{OCH}_3$  gef. 25·50, ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_4\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2$  26·06%.

Dieser Diester destilliert unter 12 mm Druck bei etwas über 200° unzersetzt. Das sofort erstarrende Destillat schmilzt bei 119 bis 121° und wird durch Wasser nicht verändert. Dies läßt darauf schließen, daß die orthoständigen Carboxyle verestert sind.

(A.) 10-prozentige Lösungen geben nach dem Neutralisieren mit Ammoniak mit Kupfer- und Cadmiumsulfat ziemlich reichliche Niederschläge, dagegen mit Alaunlösung nur eine Spur eines Niederschlages. Die beiden anderen Diester geben unter gleichen Umständen mit Cadmiumsulfat keinen oder nur einen geringen Niederschlag.

*Abspaltung von Kohlendioxyd.* 0·2 g 1,2-Diestersäure wurden durch Eintragen in wenig Wasser, Neutralisieren mit Ammoniak, Versetzen mit der berechneten Menge Silbernitratlösung und Absaugen des Niederschlages in das Silbersalz verwandelt und dieses bei 12 mm Druck zu destillieren versucht. Bis 280° Badtemperatur ging nichts über; aus dem größtenteils verkohlten Rückstand ließ sich durch Methylalkohol eine kleine Menge Öl ausziehen, die auch nach der Verseifung ölig blieb. Eine Wiederholung des Versuches, bei der die Destillation bei 220° unterbrochen wurde, ergab dasselbe; nur war die Verkohlung etwas geringer, die Ausbeute an dem öligen Körper etwas größer.

Es wurde hierauf das Kaliumsalz der 1,2-Diestersäure durch Neutralisieren der methylalkoholischen Lösung des Esters mit methylalkoholischem Kali und Verdunstenlassen am Wasserbad hergestellt. Eine Destillation bei 12 mm Druck lieferte dasselbe Ergebnis wie bei Anwendung des Silbersalzes.

Als dagegen das Kaliumsalz mit der gleichen Menge Kalk gemischt wurde, erhielt man bei 12 mm Druck und 250 bis 280° Badtemperatur eine geringe Menge eines Sublimats in Form von Nadelchen vom Schmelzpunkt 127°; durch Kochen mit Wasser und Eindampfen wurde daraus Phtalsäure erhalten (Schmelzpunkt 211 bis 212°, Mischschmelzpunkt mit bei 213° schmelzender Phtalsäure 211 bis 212°). Es war also bei der Destillation der Estersäure unter gleichzeitiger Verseifung Phtalsäureanhydrid entstanden.

### Trimellith-1,4-dimethylestersäure.

Sie bildet sich neben anderen Diestersäuren bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithsäure oder Trimellithanhydrosäure, in geringerer Menge wahrscheinlich auch bei anderen Veresterungs- und Verseifungsreaktionen, bei denen saure sirupöse Substanzen erhalten wurden (z. B. bei der Drittelverseifung des Neutralesters). Ihre Isolierung (ebenso wie die der 2,4-Diestersäure) war aber nicht möglich. Für ihre Reindarstellung konnte sich daher nur eine Reaktion eignen, bei der die stark überwiegende Bildung dieser Estersäure zu erwarten war. Eine solche Reaktion ist die Veresterung der 1-Monoestersäure mit Methylalkohol, da nach allen Analogien die Veresterung in 4 viel leichter eintreten mußte als in 2, also das Vorwiegen der 1,4-Estersäure zu erwarten war. Zudem war bei dieser Reaktion die Bildung der 2,4-Estersäure von vornherein ausgeschlossen. Auf diesem Wege ist denn auch die Reindarstellung gelungen. Die Analyse und sonstigen Beweise dafür sind bei dem betreffenden Versuch angegeben.

(A.) Die 1,4-Diestersäure wurde als ein Sirup erhalten. Die 10-prozentige Lösung des neutralen Ammonsalzes gibt mit Kupfersulfat einen Niederschlag (weniger reichlich als die 2,4-Diestersäure; bei Verdünnung auf das Dreifache nicht mehr auftretend), mit Alaun nur eine Spur eines Niederschlages, mit Cadmiumsulfat keine Fällung (Unterschied von der 1,2-Diestersäure). Es wurden jedesmal  $0.5 \text{ cm}^3$  der Esterlösung und  $0.2 \text{ cm}^3$  konzentrierte Metallsalzlösung verwendet.

### Trimellith-2,4-dimethylestersäure.

Bezüglich ihrer Bildung ist dasselbe zu sagen wie bei der 1,4-Diestersäure. Nur erfolgt die Darstellung natürlich nicht aus der 1-, sondern aus der 2-Estersäure.

(A.) Sie wurde als Sirup erhalten, der bei längerem Stehen allmählich amorph erstarrte. In Eisessig ist sie leicht löslich. Die 10-prozentige Lösung des neutralen Ammonsalzes gibt mit Kupfersulfat einen reichlichen Niederschlag (auch noch bei Verdünnung auf das Dreifache), mit Alaun einen geringen



(aber immerhin reichlicher als bei den anderen Diestersäuren), mit Cadmiumsulfat eine Spur ( $0.5 \text{ cm}^3$  Esterlösung,  $0.2 \text{ cm}^3$  konzentrierte Metallsalzlösung). Der Kupferniederschlag ist schwerer löslich als der der 1, 4- und 1, 2-Diestersäure.

### Trimellithsäuretrimethylester.

Er wird am besten durch energische Veresterung der Trimellithsäure mit Methylalkohol und Mineralsäuren (zweckmäßig mit Schwefelsäure) dargestellt. Er bildet sich aber auch beim Erhitzen von Trimellithsäure mit Methylalkohol ohne Katalysator auf  $100^\circ$  und bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Mono- oder Disilbersalz der Trimellithsäure. Aus Trimellithsäure entsteht er schon in nicht unbeträchtlicher Menge, wenn man sie mit ungefähr 0.8-prozentigem methylalkoholischem Chlorwasserstoff fünf Stunden bei Zimmertemperatur stehen läßt. Selbstverständlich entsteht er auch bei selbst gelinder Veresterung der 1- oder 2-Monoestersäure.

(P.) Der Trimellithsäuretrimethylester wird als dickflüssiges Öl von schwach stechendem Geruch erhalten, welches in einer Kältemischung von  $-13^\circ$  glasig erstarrt. Der Ester siedet unzersetzt bei  $194^\circ$  korr. ( $12 \text{ mm Hg}$ ).

I.  $0.2382 \text{ g}$  gaben  $0.4973 \text{ g CO}_2$ ,  $0.1024 \text{ g H}_2\text{O}$ .

II.  $0.2340 \text{ g}$  gaben  $0.4908 \text{ g CO}_2$ ,  $0.1043 \text{ g H}_2\text{O}$ .

III.  $0.1199 \text{ g}$  gaben  $0.3340 \text{ g AgJ}$ .

Gef. C I. 56.94, II. 57.20; H I. 4.81, II. 4.99;  $\text{OCH}_3$  36.79%. Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$  C 57.12, H 4.80,  $\text{OCH}_3$  36.93%.

Baeyer<sup>1</sup> beschreibt den Ester als eine schmierige Masse; Analysen sind nicht angegeben.

### Trennung der Ester.

Es seien hier die wichtigsten Methoden zusammengestellt, die sich zur Trennung der Ester nach den bisherigen Erfahrungen am besten eignen. Sie kamen nicht bei allen im folgenden beschriebenen Versuchen zur Anwendung, da sie erst im Lauf der Arbeit ausgearbeitet wurden.

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm., 166, 340 (1873).

Zunächst kann der Neutralester durch Ausäthern bei Gegenwart von wenig freiem Alkali entfernt werden. Die sauren Substanzen werden durch Ausäthern der angesäuerten Lösung wiedergewonnen und dann zunächst mit Chloroform gekocht. Hierbei bleiben, wie Herr Perndanner gefunden hat, freie Trimellithsäure und 2-Estersäure ungelöst, die durch Umkrystallisieren aus Wasser getrennt werden können. Zwar ist auch die reine 1-Estersäure in Chloroform schwer löslich. Aber bei Gegenwart von Diestern, die bei Veresterungsversuchen nie fehlen, wird sie meistens vom Chloroform ziemlich vollständig aufgenommen; nur bei Versuchen, die wenig Diestersäuren geliefert hatten, blieben auch erhebliche Mengen 1-Estersäure im durch Chloroform Ungelösten.

Das in Chloroform Lösliche wird dann mit Benzol gekocht. Hierbei bleibt 1-Estersäure und etwas Trimellithsäure ungelöst; über die Trennung dieser zwei Stoffe ist das Nötige bei der 1-Estersäure angegeben worden. Daß beim Ausziehen mit Benzol die 4-Estersäure aufgelöst wird, ist ebenfalls durch die Gegenwart der Diestersäuren bedingt; reine 4-Monoestersäure ist in Benzol ziemlich schwer löslich.

Die benzolische Lösung enthält dann noch die 4-Monoestersäure und die Diestersäuren, aber auch kleine Mengen von Trimellithsäure, 1- und 2-Monoestersäure.

Diese lassen sich zum Teil (insbesondere, wenn sie teilweise auskrystallisieren und der Sirup dadurch trüb geworden ist) durch vorsichtiges Behandeln mit Benzol oder Chloroform, besser aber durch gebrochene Fällung der ätherischen Lösung mit Petroläther entfernen, wobei sie in die ersten Anteile gehen. Trimellithsäure kann, wie Herr Auspitzer fand, noch besser durch Fällung mit Chlorbarium entfernt werden oder auch dadurch, daß die wässrige Lösung unvollständig ausgeäthert wird, wobei die Trimellithsäure in der wässrigen Lösung bleibt.

Was die Trennung der Hauptbestandteile des benzollöslichen Sirups anbelangt, so kann die 1,2-Estersäure aus den beiden anderen Diestersäuren durch Fällen aus Äther mit Petroläther weggeschafft werden, wobei sie in der Mutterlauge bleibt.

Dagegen ist es bisher nicht gelungen, eine gute Methode für die Trennung der 1,4- und 2,4-Diestersäure ausfindig zu machen, und ebensowenig für die Entfernung der 4-Monoestersäure aus einem Diestergemisch. Versucht wurden u. a. die meisten gebräuchlichen Lösungsmittel (Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Ligroin) teils

für sich, teils in Form gebrochener Fällungen (z. B. aus Äther oder Benzol mit Petroläther), die fraktionierte Fällung der Ammonsalze mit Kupfersulfat oder Eisenchlorid, das gebrochene Ansäuern der Lösung der Ammonsalze mit jedermaligem Ausäthern, das Umkrystallisieren der Strontiumsalze mit Wasser. Bei der gebrochenen Fällung mit Kupfersulfat wäre wenigstens zu erwarten gewesen, daß dabei eine einigermaßen brauchbare Abtrennung der noch im Gemisch enthaltenen Monoestersäuren eintreten würde. Aber auch das ist nicht der Fall. Zum Beispiel gab eine gebrochene Fällung eines Sirups von der Veresterung der Trimellithsäure mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol in der ersten Fraktion 22·09% Methoxyl, in der letzten 20·57%. Die gebrochene Fällung mit Eisenchlorid hatte auf den Methoxylgehalt überhaupt keinen bemerkbaren Einfluß (z. B. zweite Fraktion 23·33, vierte 23·18%). Monoester verhalten 13·85, Diester 26·06%.

### Veresterung der Trimellithsäure mit Methylalkohol ohne Katalysator.

(A.) Trimellithsäure wird schon durch Kochen mit Methylalkohol im offenen Gefäß verestert.<sup>1</sup>

5 g wurden mit 250  $cm^3$  Methylalkohol 50 Stunden gekocht, dann der Methylalkohol verdampft. Eine Titration zeigte, daß beträchtliche Veresterung eingetreten war.

0·1453 g verbrauchten 15·4  $cm^3$  0·09863-n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef. 95·7, ber. für Trimellithsäure 70, für Monoestersäure 112.

Beim Auskochen des Abdampfrückstandes mit Chloroform blieben 2·3 g (Schmelzpunkt 189 bis 198°) ungelöst. Sie bestanden aus Trimellithsäure und wenig 2-Estersäure. Denn beim Auflösen in der zehnfachen Menge Wassers krystallisierte nichts aus. Durch einmaliges Ausäthern wurde aus der wässrigen Lösung eine geringe Menge eines Stoffes erhalten, der nunmehr nach dem Auflösen in der zehnfachen Menge Wasser auskrystallisierte und den Schmelzpunkt 203° zeigte (0·1 g). Die wässrige Lösung gab hierauf beim Abdampfen Trimellithsäure (Schmelzpunkt 211 bis 215°).

Durch Einengen der Chloroformlösung wurden zwei Fraktionen erhalten, welche zwischen 186 und 195° schmolzen

---

<sup>1</sup> (P.) Äthylalkohol wirkt langsamer ein. Nach 60stündigem Kochen der Lösung zeigte der Abdampfrückstand den Schmelzpunkt 186°.

(zusammen 0.75 g) und ein Gemisch von Trimellithsäure und 1-Monoestersäure waren.

0.1301 g verbrauchten 13.7 cm<sup>3</sup> 0.09863 n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef. 96.3, entsprechend einem Gemisch von 73% Monoester und 27% Säure.

Daß neben der freien Säure 1-Estersäure da war, ergab sich daraus, daß beim Auflösen in der zehnfachen Menge Wasser in der Kälte nichts krystallisierte. Durch einmaliges Ausäthern aus der wässrigen Lösung wurde daraus eine Substanz vom Schmelzpunkt 195 bis 198° gewonnen, die das Äquivalentgewicht der Monoestersäure zeigte.

0.1420 g brauchten 13.0 cm<sup>3</sup> 0.09863 n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. 110.8, ber. 112.

Die chloroformische Mutterlauge hinterließ einen Sirup, der beim Kochen mit Benzol 1.5 g vom Schmelzpunkt 151 bis 160° ungelöst ließ. Die benzolische Lösung hinterließ beim Abdampfen einen Sirup. Die Substanz vom Schmelzpunkt 151 bis 160° würde beim Versuch, sie aus Benzol umzukrystallisieren, sirupös und konnte auch durch Fällung aus Äther mit Petroläther nicht mehr zum Krystallisieren gebracht werden. Sie enthielt wahrscheinlich 4-Monoestersäure.

Ausbeute ungefähr 0.1 g 2-Estersäure, 0.55 g 1-Estersäure, 2.4 g Trimellithsäure, 1.5 g zweifelhafte und unreine 4-Estersäure, ferner ein benzöllöslicher Sirup.

(P.) Bei 100° geht die Veresterung selbstverständlich weiter. 10 g Säure wurden mit 40 cm<sup>3</sup> absoluten Methylalkohols 24 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Beim Abdampfen blieb ein schmieriger Rückstand; er wurde mit Benzol ausgezogen, wobei die Hauptmenge in Lösung ging. Das in Benzol Ungelöste wurde aus Wasser umkrystallisiert. Hierbei wurden 1.2 g 2-Monoestersäure vom konstanten Schmelzpunkt 208° (eine Analyse dieser Substanz ist im vorübergehenden mitgeteilt) und 2 g leichter lösliche Substanzen erhalten. Letztere schmolzen etwas über 200°, krystallisierten aus der zehnfachen Menge Wasser nicht aus und enthielten 1-Ester- neben Trimellithsäure (Äqu.-Gew. 90, entsprechend 59% Monomethylestersäure).

Der in Benzol lösliche Teil des Reaktionsproduktes gab beim Schütteln seiner alkalischen Lösung mit Äther an diesen fast keinen<sup>1</sup> Neutralester ab. Die durch Ammoniak neutralisierte Lösung wurde durch Kupfersulfat, Zinksulfat oder Bleiacetat teilweise gefällt. Aber sowohl die Säure aus dem Niederschlag wie die aus der Mutterlauge krystallisierten entweder gar nicht oder zeigten höchstens nach längerem Stehen im Vakuum sehr geringe Krystallabscheidungen (Schmelzpunkt zwischen 165 und 207°, Reste der Monoestersäuren und Trimellithsäure). Beim Fällen mit Kupfersalz waren die im Niederschlag und in der Mutterlauge enthaltenen Säuremengen ungefähr gleich groß: Der aus dem löslichen Kupfersalz erhaltene Sirup bestand überwiegend aus Diestern, enthielt aber auch beträchtliche Mengen von (wahrscheinlich 4-)Monoester.

0·2066 g des bei 100° getrockneten Sirups gaben 0·3485 g AgJ, entsprechend 22·28%  $\text{OCH}_3$  oder einem Gemisch von 69% Diester und 31% Monoester.

Hiernach kann in dieser Fraktion mindestens 1·1 g 4-Monoestersäure enthalten gewesen sein. Von den Estersäuren dürfte in dem löslichen Kupfersalz hauptsächlich 1,4-Diestersäure dagewesen sein; dementsprechend gab dieser Sirup bei der Vakuumdestillation ziemlich glatt den Ester der Anhydrosäure. 2,4-Estersäure, deren Kupfersalz schwerer löslich ist, dürfte den Hauptbestandteil der Kupferfällung ausgemacht haben.

Ausbeute ungefähr 0·8 g Trimellithsäure, je 1·2 g 1- und 2-Estersäure und ein Sirup, der ungefähr 2 g 4-Monoestersäure, ferner mindestens je 2 g 1,4- und 2,4-Diestersäure enthalten haben dürfte.

### Veresterung der Trimellithsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff.

**Energische Veresterung. (P.)** Wenn man in die methylalkoholische Lösung der Trimellithsäure (1 g Säure auf 10 g

---

<sup>1</sup> Bei einem von Herrn Auspitzer in anscheinend gleicher Weise ausgeführten Versuch wurden dagegen 3·2 g Neutralester aus 10 g Säure erhalten, dafür viel weniger 1- und 2-Monoestersäure.

Methylalkohol) in der Hitze Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einleitet, so entsteht ganz überwiegend der Trimethylester. Beim Eingießen in Wasser erhält man eine milchige Trübung. Dann wird ausgeäthert, die ätherische Lösung zur Entfernung saurer Substanzen mit sehr verdünntem wässrigem Ammoniak geschüttelt, dann der Äther verjagt und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Analysen des so erhaltenen Trimethylesters sind bei der Beschreibung dieses Stoffes mitgeteilt.

Bei einem Versuch mit nicht durch das Bariumsalz gereinigter Säure wurde das ausgeätherte Produkt ohne Abtrennung der sauren Substanzen im Vakuum destilliert. Hierbei trat starke Verkohlung ein. Das Destillat gab an verdünntes Ammoniak saure Substanzen ab. Aus diesen wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol eine schön krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 120 bis 122° abgeschieden, die nach Zeisel 23·9% Methoxyl gab. Mit Trimellith-1,2-dimethylestersäure gab sie eine starke Schmelzpunkts-erniedrigung. Wahrscheinlich entstammte sie einer Verunreinigung der Trimellithsäure, zumal sie bei späteren Versuchen nicht wiedererhalten wurde.

Die sauren Produkte bei Anwendung reiner Trimellithsäure gaben bei der Vakuumdestillation beträchtliche Mengen 4-Estersäure (Schmelzpunkt 145 bis 147°, Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt). Primär bildet sich natürlich Anhydroester. Als man das Wasser vor der Destillation entfernte, indem man zuerst bei gewöhnlichem Druck einige Zeit auf 200° erhitzte und dann erst im Vakuum destillierte, zeigte das Destillat den Schmelzpunkt 96 bis 101°, ging aber bei der Behandlung mit Wasser in die 4-Estersäure über (Schmelzpunkt 147°). Die Bildung reichlicher Mengen von 4-Estersäure oder ihres Anhydrids zeigt jedenfalls, daß in den sauren Produkten größtenteils das Carboxyl 4 verestert ist.

**Gelinde Veresterung. (P.)** Um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen gute Ausbeuten an Estersäuren zu erzielen sind, wurden sechs Anteile zu je 1 g Trimellithsäure in je 3 cm<sup>3</sup> absoluten Methylalkohols gelöst und die in der folgenden Zusammenstellung angegebenen Mengen eines Methylalkohols, der im Kubikzentimeter 0·277 g Chlorwasserstoff enthielt, zugesetzt, dann je 36 Stunden stehen gelassen, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die ätherischen Lösungen mit sehr verdünntem Ammoniak geschüttelt. Die Ausbeuten waren:

Zugesetzte Kubikzentimeter methyl-

alkoholischen Chlorwasserstoffes .	0·5	1·0	1·5	2·0	3·0	5·0
Neutralester ( <i>g</i> ) . . . . .	nicht bestimmt			0·58	0·65	0·83
Saure Substanzen ( <i>g</i> ) . . . . .	0·93	0·86	0·75	0·52	0·46	0·28

(A.) Nun wurde ein Versuch in größerem Maßstab gemacht. 50 *g* durch Titration auf Reinheit geprüfte Trimellithsäure wurden in 150 *cm*<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst, mit 23 *cm*<sup>3</sup> methylalkoholischen Chlorwasserstoffes (1 *cm*<sup>3</sup> = 0·30 *g* HCl) versetzt und 24 Stunden stehen gelassen, dann in Wasser gegossen, ausgeäthert, die ätherische Lösung konzentriert und mit verdünntem Ammoniak geschüttelt. Im Äther blieben 6 *g* Neutralester. Die ammoniakalische Lösung wurde angesäuert und neuerdings ausgeäthert, dann der Ätherrückstand mit Chloroform ausgekocht. Das in Chloroform Ungelöste (12 *g*) bestand überwiegend aus Trimellithsäure, doch konnten durch Umkrystallisieren aus Wasser daraus 3 *g* 2-Estersäure gewonnen werden, die durch Eigenschaften und Titration identifiziert wurden.

I. 0·3174 *g* brauchten 31·61 *cm*<sup>3</sup> 0·09258-n.-Kalilauge.

II. 0·1077 *g* (von einem anderen Versuch) brauchten 9·9 *cm*<sup>3</sup> 0·09863-n.-Kalilauge.

Äqu.-Gew. gef. I. 108·5, II. 110·4; ber. 112.

Beim Auskochen des Chloroformrückstandes mit Benzol blieben 3 *g* ungelöst (Gemisch von 1-Estersäure und Trimellithsäure). Der benzollösliche Sirup wurde in neutraler Lösung mit Kupfersulfat gefällt. Sowohl die sirupösen Säuren aus dem Kupferniederschlag als die aus dem Filtrat gaben bei der Vakuumdestillation beträchtliche Mengen von Trimellithanhydroester, der bei 12 *mm* Druck bei ungefähr 200° überging und durch den Schmelzpunkt (89 bis 90°) und die Überführung in 4-Estersäure (Schmelzpunkt 147°) identifiziert wurde.

Bei noch milderer Veresterung war nicht bloß die Ausbeute an Neutralester, sondern auch die an 2-Estersäure kleiner.

30 *g* Trimellithsäure wurden in 90 *cm*<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst, mit 4·5 *cm*<sup>3</sup> chlorwasserstoffhaltigen Methylalkohols (1 *cm*<sup>3</sup> = 0·16 *g* HCl) versetzt und fünf Stunden stehen gelassen. Die Aufarbeitung ergab 1·1 *g* Neutralester, 2·5 *g*

in Chloroform Unlösliches (davon 1.1 g 2-Estersäure), 2.2 g in Benzol Unlösliches (davon durch partielles Ausäthern 0.8 g 1-Estersäure). Der sirupöse Benzolrückstand wurde nochmals mit Chloroform behandelt, wobei 1.2 g ungelöst blieben (daraus noch 0.3 g 2-Estersäure, so daß die Gesamtausbeute 1.4 g betrug). Es blieben 18.6 g saure Sirupe übrig. An Trimellithsäure wurden 8.6 g zurückgenommen.

Bei einem weiteren Versuch mit etwas größerer Chlorwasserstoffkonzentration (30 g Trimellithsäure, 93 cm<sup>3</sup> Methylalkohol, 1.11 g Chlorwasserstoff, 3.5 Stunden stehen gelassen) wurden die sauren Sirupe besonders anhaltend mit organischen Lösungsmitteln zu trennen versucht. Angewendet wurden das Fällen aus Äther mit Petroläther, Umkrystallisieren aus Benzol oder Äther, Auskochen mit Petroläther. Der Erfolg war gering. Beim Verdunsten benzolischer Lösungen wurden bisweilen kleine Krystallisationen mit tiefen Schmelzpunkten (höchstens 49 bis 57°) erhalten, die bei neuerlichem Umkrystallisieren wieder ölig wurden oder schon beim Stehen an der Luft sich verflüssigten. Vielleicht lagen da die sonst nur sirupös erhaltenen zwei Diestersäuren in krystallisierter Form vor. Bemerkenswert ist, daß es immerhin gelang, wenn auch kleine Mengen der 4-Monoestersäure zu isolieren, und zwar aus den letzten Fraktionen, die beim gebrochenen Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther erhalten worden waren. Eine solche gab zunächst beim teilweisen Eindunsten der benzolischen Lösung eine Abscheidung, die aus Benzol Krystalle gab. Diese wurden durch Fällung aus Äther mit Petroläther in einen schwer löslichen hochschmelzenden Anteil (176 bis 182°) und eine halb feste Masse getrennt. Letztere hinterließ beim Behandeln mit kaltem Äther Krystalle vom Schmelzpunkt 145 bis 146°, die sich bei der Titration als eine Monoestersäure erwiesen, bei der Vakuumdestillation in Trimellithanhydroester (Schmelzpunkt 96 bis 98°) übergingen und aus letzterem durch Behandeln mit Wasser wiedergewonnen werden konnten.

0.0627 g verbrauchten 5.8 cm<sup>3</sup> 0.09863-n.-Kalilauge.

Äqu.-Gew. gef. 109.6, ber. 112.

### Veresterung der Trimellithsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

(A.) Die Veresterung bei Gegenwart von Schwefelsäure gibt, wie zu erwarten, ungefähr dieselben Ergebnisse wie die bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, so daß eine genauere Beschreibung der Versuche überflüssig ist. Erwähnt sei nur, daß auch die Verwendung eines 5% Wasser enthaltenden Methylalkohols auf das Ergebnis ohne starken Einfluß war.

Die Veresterung mit Schwefelsäure ist die beste Methode zur Darstellung des Neutralestere. Bei fünfständigem Kochen



von 10 g Trimellithsäure mit 100  $cm^3$  Methylalkohol und 20  $cm^3$  Schwefelsäure wurden 9.4 g Neutralester erhalten.

### Veresterung der Trimellith-1-monomethylestersäure.

(A.) 1.8 g 1-Estersäure vom Äquivalentgewicht 112.9 wurden in 4  $cm^3$  absoluten Methylalkohols gelöst und mit 0.4  $cm^3$  Methylalkohol, der im Kubikzentimeter 0.327 g Chlorwasserstoff enthielt, 3 Stunden stehen gelassen. Aus dem Reaktionsprodukt konnten 0.40 g Neutralester und 0.21 g 1-Estersäure abgetrennt werden. Der Rest war ein saurer Sirup. Er wurde zunächst zur Entfernung von 1,2-Diester mit einem Gemisch von einem Teil Äther und vier Teilen Petroläther ausgekocht. Der in Lösung gegangene Teil wurde aus möglichst wenig Benzol umkrystallisiert. Hierdurch wurden 0.03 g 1,2-Diestersäure vom Schmelzpunkt 117 bis 120° gewonnen, die mit bei 119 bis 120° schmelzender 1,2-Diestersäure den Mischschmelzpunkt 118 bis 120° gaben.

Der im Äther-Petroläthergemisch ungelöst gebliebene Sirup wurde in Äther gelöst und durch Fällung mit Petroläther in drei Fraktionen zerlegt.

Die erste, kleine Fraktion wurde bald halbfest und gab beim Umkrystallisieren aus Benzol Fraktionen, die zwischen 146 und 159° schmolzen; der Abdampfrückstand des Benzols war ölig. Die festen Fraktionen gaben untereinander keine Schmelzpunktniedrigungen und wurden daher vereinigt; sie erwiesen sich als eine stark diesterhaltige Monoestersäure.

0.0890 g verbrauchten 6.7  $cm^3$  0.09532-n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef. 139, ber. für Diestersäure 238, für Monoestersäure 112.

Durch weiteres Umkrystallisieren aus Benzol oder aus einem Gemisch von Methylalkohol und Benzol konnte der Schmelzpunkt auf 171 bis 183° hinaufgetrieben werden. Der Mischschmelzpunkt dieser Fraktion mit 1-Estersäure vom Schmelzpunkt 196 bis 198° lag bei 173 bis 190°; es lag also in der Hauptsache unveränderte 1-Estersäure vor.

Die dritte Fraktion vom Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther wurde nochmals aus Äther mit Petroläther fraktioniert. In der in der Mutterlauge gebliebenen letzter Fraktion bildete sich eine sehr geringe Trübung, die nach Impfen mit 1,2-Diestersäure etwas zunahm. Die durch Petroläther ausgefällten Fraktionen blieben klar. Sie wurden mit der

Mittelfraktion der ersten Fraktionierung vereinigt und analysiert.

0·1109 g bei 100° unter 12 mm Druck zur Gewichtskonstanz gebrachter Substanz gaben nach Zeisel 0·1998 g AgJ.

OCH<sub>3</sub> gef. 23·81, ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 26·06%.

Es war also noch Monoestersäure vorhanden. Um sie zu entfernen, wurde nochmals in Äther gelöst und durch Petrolätherzusatz ungefähr ein Fünftel ausgefällt. Das in der Mutterlauge gebliebene erwies sich nun als reiner Diester.

0·1040 g gaben nach Zeisel 0·2040 g AgJ.

OCH<sub>3</sub> gef. 25·92, ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 26·06%.

Dieser Diester blieb auch bei längerem Stehen sirupös. Er ist aber trotzdem eine einheitliche Substanz. Zunächst zeigt die Methoxylbestimmung der von Neutralester sicher freien Substanz, daß keine erheblichen Mengen von Monoestersäure beigemischt sein können. Wenn aber nur Diestersäuren vorliegen, können nach der Darstellung nur 1,2- und 1,4-Diestersäure da sein. Die Abwesenheit erheblicher Mengen von 1,2-Diestersäure geht aber aus den im folgenden mitgeteilten Versuchen hervor. Somit kann das Präparat als Trimellith-1,4-dimethylestersäure angesprochen werden.

Um auf einen Gehalt an 1,2-Diestersäure zu prüfen, wurde der Umstand benutzt, daß deren Cadmiumsalz erheblich schwerer löslich ist als die der anderen Diestersäuren. Ein Teil des erhaltenen Sirups von der Zusammensetzung einer Diestersäure wurde mit wenig Wasser versetzt, mit Ammoniak neutralisiert und die entstandene konzentrierte Lösung mit Cadmiumsulfatlösung versetzt. Es entstand nur ein kleiner Niederschlag, der nach dem Auflösen in Salzsäure und Ausäthern eine geringe Menge Öl gab. Dieses wurde in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Weder Fällung noch Abdampfrückstand kristallisierten, auch nicht bei längerem Stehen im Vakuum und nach Impfen mit 1,2-Diestersäure. Es enthält also nicht einmal das ausgefallene Cadmiumsalz nachweisbare Mengen der 1,2-Diestersäure.

*Abspaltung von Kohlendioxyd.* 0·20 g 1,4-Diestersäure wurden in methylalkoholischer Lösung in das Kalisalz verwandelt. Das trockene Kalisalz wurde bei 12 mm Druck erhitzt. Bis 200° Badtemperatur destillierte nichts über. Dann zeigte sich ein sehr langsam zunehmendes Destillat. Als die

Temperatur des Bades auf nahezu  $300^{\circ}$  gestiegen war, wurde unterbrochen. Aus dem verkohlten Rückstand konnte durch Benzol und Methylalkohol nichts ausgezogen werden. Das Destillat ( $0.04\text{ g}$ ) war teilweise ölig. Nach dem Waschen mit Äther blieb die Hauptmenge fest zurück und zeigte den Schmelzpunkt  $126$  bis  $135^{\circ}$ , nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol  $133$  bis  $137^{\circ}$ . Ein Mischschmelzpunkt mit Terephtalsäuredimethylester vom Schmelzpunkt  $140^{\circ}$  ergab  $134$  bis  $139^{\circ}$ .

### Veresterung der Trimellith-2-monomethylestersäure.

(A.)  $2\text{ g}$  2-Estersäure vom Schmelzpunkt  $204$  bis  $206^{\circ}$  wurden in  $4\text{ cm}^3$  absoluten Methylalkohols gelöst und mit  $0.4\text{ cm}^3$  Methylalkohol, der im Kubikzentimeter  $0.346\text{ g}$  Chlorwasserstoff enthielt, 3 Stunden stehen gelassen. Zunächst wurden in der schon mehrfach erwähnten Weise  $0.42\text{ g}$  Neutralester und  $0.34\text{ g}$  unveränderte 2-Estersäure sowie sehr wenig Trimellithsäure abgeschieden. Es blieb ein in Benzol löslicher saurer Sirup übrig. Letzterer wurde zuerst aus Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff umzukrystallisieren versucht; doch erwies sich die Löslichkeit in den ersteren zwei Lösungsmitteln als zu groß, während aus den beiden letzteren wieder Öle ausfielen. Er wurde dann mit viel Petroläther ausgekocht, dem ein Viertel seines Volums an Äther zugesetzt worden war; hierbei ging eine halb feste Substanz in Lösung, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei  $115$  bis  $119^{\circ}$  schmolz und mit bei  $120^{\circ}$  schmelzender 1,2-Diestersäure den Mischschmelzpunkt  $116$  bis  $120^{\circ}$  zeigte ( $0.02\text{ g}$ ).

Der in dem Äther-Petroläthergemisch ungelöst gebliebene Teil wurde durch Fällen aus Äther mit Petroläther in sechs Fraktionen zerlegt. Die erste und die letzte Fraktion zeigten nach längerem Stehen im Vakuum geringe Krystallisation. Aus der ersten ließ sich durch Umkrystallisieren eine sehr geringe Menge Substanz vom Schmelzpunkt  $201$  bis  $204^{\circ}$  abscheiden, die mit bei  $206$  bis  $207^{\circ}$  schmelzender 2-Estersäure den Mischschmelzpunkt  $202$  bis  $206^{\circ}$  gab. Die letzte gab eine anfangs sehr geringe Trübung, die nach Impfen mit 1,2-Diestersäure

zunahm. Durch Äther ließ sich das Öl abtrennen; doch reichte der ungelöst gebliebene Teil nicht einmal für einen Schmelzpunkt aus. Das durch Äther aufgelöste blieb im Vakuum durch längere Zeit klar; nach Impfen mit 1,2-Diester trat neuerdings eine geringe Trübung ein.

Die zweite, dritte, vierte und fünfte Fraktion, die aus Äther mit Petroläther erhalten worden waren, zeigten bei tagelangem Stehen im Vakuum keine Krystallisation. Versuche, bei denen die zweite Fraktion nach dem Neutralisieren mit Ammoniak durch Silbernitrat, Bleiacetat, Mercurinitrat und Ferrosulfat in je zwei bis drei Fraktionen zerlegt wurde, gaben nach dem Freimachen der organischen Säuren durch Auflösen der Niederschläge in Salzsäure und Ausäthern klare Öle, die sich bei wochenlangem Stehen im Vakuum nicht änderten. Beim Ausäthern der angesäuerten Mutterlaugen, die Essigsäure oder Salpetersäure enthielten, war die ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser von diesen Säuren befreit worden. Das kann ohne große Verluste geschehen, da die Diester in Wasser wenig löslich sind. Die vierte Fraktion wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umzukrystallisieren versucht; aber sowohl das ungelöst Gebliebene als das beim Abkühlen Ausfallende und der Abdampfückstand waren wieder ölig.

Alle Reinigungsversuche hatten also das Hauptprodukt der Reaktion wieder in Form eines Öls geliefert. Nur bei wochenlangem Stehen im Vakuum wurde die Substanz schließlich teilweise fest; sie zeigte aber auch dann keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern wurde zwischen 20 und 40° allmählich durchsichtig. Unter dem Mikroskop waren keine Krystalle zu erkennen; zwischen gekreuzten Nicols blieb das Gesichtsfeld dunkel.

Indes ließ sich auch hier zeigen, daß diese sirupöse oder amorphe Substanz im wesentlichen eine einheitliche Diester-säure war. Daß nur Diester vorlagen, bewies die Analyse der dritten aus Äther mit Petroläther erhaltenen Fraktion, welche von allen die größte war.

0·1594 g (bei 80° und 12 mm Druck getrocknet) gaben nach Zeisel 0·3112 g AgJ.

OCH<sub>3</sub> gef. 25·80, ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 26·06%.

Auf Grund der Bildungsweise konnten nur 1,2- und 2,4-Diestersäure vorliegen. Die Abwesenheit erheblicher Mengen von 1,2-Diestersäure geht aus folgenden Versuchen hervor.

Mit Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit des Cadmiumsalzes der 1,2-Diestersäure wurde ein Teil der analysierten Fraktion in Wasser unter Zugabe der zur Neutralisierung erforderlichen Ammoniakmenge gelöst und mit Cadmiumsulfat versetzt. Dabei entstand ein sehr geringer Niederschlag. Nach dem Zerlegen durch Auflösen in Salzsäure und Ausäthern gab er ein Öl, welches bei langem Stehen im Vakuum vollständig klar blieb (auch nach dem Impfen mit 1,2-Diestersäure). Eben-  
sowenig konnte durch Fällung aus Äther mit Petroläther daraus eine Fraktion abgeschieden werden, welche durch Impfen mit 1,2-Diestersäure hätte zur Krystallisation gebracht werden können.

Ein Teil der analysierten Fraktion wurde im Vakuum destilliert. Das Destillat schmolz ohne weiteres bei 96 bis 98°, war also fast reiner Anhydroester. Das ging auch daraus hervor, daß nach kurzem Erwärmen mit Wasser der Schmelzpunkt bei 145 bis 146° lag. 1,2-Diestersäure ist also nicht überdestilliert. Im Kölbchen war ein kohligter Rückstand geblieben. Dieser gab beim Ausziehen mit Methylalkohol eine geringe Menge eines Öls, welches nach dem Impfen mit 1,2-Diestersäure nicht krystallisierte und daher wahrscheinlich unveränderte 2,4-Diestersäure war. Auch als dieses Öl in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt wurde, konnte das in der Mutterlauge bleibende, in welchem sich die etwa vorhandene 1,2-Diestersäure angereichert haben mußte, durch Impfen damit nicht zur Krystallisation gebracht werden.

*Abspaltung von Kohlendioxyd aus der 2,4-Diestersäure.*  
Hierzu wurde die fünfte Fraktion verwendet (0·26 g), welche bei der Fällung aus Äther mit Petroläther erhalten worden war. Sie wurde in Methylalkohol gelöst, mit methylalkoholischem Kali neutralisiert, die Lösung am Wasserbad verdampft und der Rückstand unter 12 mm Druck in einem Ölbad destilliert, dessen Temperatur bis 190° stieg. Es gingen 0·16 g *i*-Phtalsäuredimethylester über, der ohne weiteres bei 62 bis 64° schmolz und mit bei 65 bis 66° schmelzendem *i*-Phtalsäure-

ester anderer Herkunft den Mischschmelzpunkt 63 bis 65° gab. Die Leichtigkeit, mit der bei der 2,4-Diestersäure die Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgt, entspricht dem Umstand, daß auch freie Trimellithsäure leicht in *z*-Phtalsäure übergeht.

### Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithanhydrosäure.

(P.) Die Anhydrosäure wurde nach Baeyer<sup>1</sup> durch sechsstündiges Erhitzen von Trimellithsäure auf 220° im Ölbad im Kohlendioxydstrom dargestellt. Es empfiehlt sich, für Kondensation der bei dieser Temperatur schon ziemlich flüchtigen Anhydrosäure Sorge zu tragen.<sup>2</sup>

Die Darstellung nach Schreder<sup>3</sup> durch Destillation wurde nicht vorteilhaft gefunden, da leicht erhebliche Verkohlung eintritt, und zwar auch dann, wenn man nach vorhergehendem längeren Erhitzen auf 220° im Vakuum destilliert.<sup>4</sup>

Bei 14 *mm* Druck destilliert die Anhydrosäure bei ungefähr 240 bis 245° über. Sie geht bereits durch den Wasserdampf der Luft in Trimellithsäure über.

Aus 10 *g* Trimellithsäure hergestellte Anhydrosäure wurde ohne Reinigung mit absolutem Methylalkohol 3 Stunden gekocht, der Methylalkohol verdampft und der Rückstand im Soxhletapparat mit Chloroform ausgezogen. Hierbei blieben 3·5 *g*<sup>5</sup> 2-Monoestersäure ungelöst, die durch die Schwerlöslichkeit in Wasser und die Analyse identifiziert wurde.

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm., 166, 340 (1873).

<sup>2</sup> Schultze (Lieb. Ann., 359, 143 [1908]) hat beim Erhitzen auf 200 bis 220° unter 12 *mm* Druck aus 2·5 *g* Trimellithsäure 1·85 *g* Anhydrosäure erhalten. Er gibt den Schmelzpunkt zu 162·5 bis 163° an, während die übrigen Autoren (Baeyer, Schreder, Krinos, Hammerschlag, Effront, Réé) 157 bis 158° gefunden haben.

<sup>3</sup> Ann. Chem. Pharm., 172, 97 (1874).

<sup>4</sup> Herr Auspitzer hat bei raschem Destillieren 50% Ausbeute bekommen. Daß die Ausbeute von noch nicht erkannten Umständen abhängt, geht am deutlichsten aus den Angaben von Ekstrand (J. prakt. Chem. [2], 43, 42 [1891]) hervor, der überhaupt keine Trimellithanhydrosäure, sondern Phtalsäureanhydrid erhielt.

<sup>5</sup> Herr Auspitzer hat bei einer Wiederholung des Versuches wesentlich schlechtere Ausbeuten an den beiden Monoestersäuren erhalten.

Die in Chloroform löslichen Anteile wurden mit Benzol ausgekocht; der in Lösung gehende Sirup, dessen Menge nicht sehr beträchtlich ist, enthält keinen Neutralester und wird aus neutraler Lösung durch Kupfersulfat größtenteils gefällt. Die aus der Fällung wieder ausgeschiedene Säure war ebenfalls sirupös und erwies sich bei der Titration als ein Gemisch von ungefähr 60% Diester mit 40% Monoester.

0·2003 g Substanz verbrauchten 11·7 cm<sup>3</sup> 0·1028-n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef. 167.

Das in Benzol ungelöst Gebliebene (3·5 g) wurde aus Chloroform umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Hierdurch wurde reine 1-Monomethylestersäure erhalten, mit der die früher mitgeteilte Methoxylbestimmung gemacht wurde.

#### **Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithanhydrosäuremethylester.**

(A.) Durch dreistündiges Kochen des Anhydroesters mit Methylalkohol wurde ein Sirup erhalten, aus dem durch Umkrystallisieren nur ganz wenig Krystalle (schon bei Zimmertemperatur weich, gegen 70° völlig schmelzend) abgeschieden werden konnten. Wahrscheinlich lag in der Hauptsache ein Gemisch von 1,4- und 2,4-Diestersäure vor. Die erwähnten Krystalle entsprachen nach ihrem Methoxylgehalt (24·9%) der Zusammensetzung einer Diestersäure; vielleicht ist hier eine der genannten Estersäuren ausnahmsweise krystallisiert.

#### **Einwirkung von Jodmethyl auf das Monosilbersalz der Trimellithsäure.**

(P.) Das zweifachsaure Salz reagiert mit Jodmethyl nicht selten unter beträchtlicher Erwärmung; daher wurde bei dem im folgenden beschriebenen, mit 8 g Salz ausgeführten Versuch zeitweilig gekühlt. Nach längerem Stehen<sup>1</sup> wurde filtriert; das Jodmethyl enthielt nur etwas Öl gelöst. Der Filtrerrückstand

<sup>1</sup> (A.) Vollständige Umwandlung des Silbersalzes tritt nach etwa 3½ Tagen ein.

gab an Benzol beim Ausziehen im Soxhletapparat 1 g eines Sirups ab, der später zum Teil erstarrte und nicht untersucht wurde.

Die Hauptmenge der organischen Substanz wurde dann aus dem Ungelösten durch Ausziehen mit Methylalkohol gewonnen. Umkrystallisieren aus Wasser gab zunächst 1·6 g 2-Monomethylestersäure (Schmelzpunkt 208°). Die Mutterlauge wurde, um Verseifung beim Eindampfen zu vermeiden, ausgeäthert. Der Ätherrückstand (3 g) schmolz unscharf bei 200° und enthielt zum Teil freie Trimellithsäure, da er nur 8·14% Methoxyl gab. Die daneben vorhandene Monoestersäure ist, wie sich aus den Löslichkeitsverhältnissen ergibt, die 1-Estersäure.

(A.) Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurden aus 46 g Silbersalz (in fünf Teilen) 3·5 g noch unreine 2-Estersäure, etwa 2 g 1-Estersäure, 4·5 g Neutralester, ferner freie Trimellithsäure und die überwiegend Diester enthaltenden sauren Sirupe gewonnen.

Die sauren Sirupe gaben bei vielfachem Umkrystallisieren nur wenig Krystalle, darunter eine bei 88·5 bis 107° schmelzende Probe, welche vielleicht 1,2-Diester enthalten haben kann, außerdem solche mit Schmelzpunkten über 160°, welche sich bei der Titration als durch Diester verunreinigte Monoester erwiesen.

Die rohe 2-Monoestersäure wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser bis zum Schmelzpunkt 201 bis 203° gereinigt.

0·1101 g verbrauchten 10·2 cm<sup>3</sup> 0·09863-n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef. 109·4, ber. 112·0.

Die 1-Estersäure konnte aus ihren Gemengen mit Trimellithsäure durch Fällung aus Äther mit Petroläther nicht rein erhalten werden, wohl aber durch Überführung des Gemisches in das neutrale Ammonsalz und Ausfällung der Trimellithsäure mit Chlorbarium. Aus den Mutterlaugen konnte dann die 1-Estersäure durch Ansäuern und unvollständiges Ausäthern erhalten werden. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation war sie rein.

0·1175 g verbrauchten 10·7 cm<sup>3</sup> 0·09863-n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef. 111·4, ber. 112·0.

Wirkt das Jodmethyl bei Siedehitze ein, so scheint die Ausbeute zugunsten der 1-Estersäure verschoben zu werden.



Als sicher kann dies nicht betrachtet werden, da vielleicht infolge der inzwischen gewonnenen Erfahrungen ihre Isolierung vollständiger erfolgt ist. Jedenfalls ist aber dieses Verfahren eine gute Darstellungsmethode für die 1-Estersäure.

Kocht man das Silbersalz ohne weiteres mit Jodmethyl, so kann heftige Reaktion eintreten, die bisweilen sogar zur Zertrümmerung des Kolbens führt. Daher wurden 4·2 g Silbersalz zunächst mit Jodmethyl über Nacht stehen gelassen und dann erst gekocht. Nach 6 Stunden ist die Reaktion beendet. Dem Reaktionsprodukt wurden die organischen Substanzen (2·8 g) durch wiederholtes Auskochen mit Äther entzogen. Durch Auskochen mit Chloroform und Umkrystallisieren des Ungelösten aus Wasser konnte nur wenig 2-Estersäure gewonnen werden. Das in Chloroform Lösliche gab beim Auskochen mit Benzol einen halbfesten Rückstand. Durch Fällern aus Äther mit Petroläther und nachfolgendes Auskochen mit Benzol wurden 0·4 g 1-Estersäure vom Äquivalentgewicht 109·5 erhalten.

### Einwirkung von Jodmethyl auf einfachsaure Salze der Trimellithsäure.

(P.) Das einfachsaure Bariumsalz reagiert im Einschmelzrohr bei 100° nicht mit Jodmethyl.

Unreines Disilbersalz (mit 47·7% Ag) reagiert mit Jodmethyl unter Selbsterwärmung, die z. B. bei einem schon 8 Stunden gestandenen Gemisch nach dem Umschütteln heftiges Aufkochen bewirkte.

Nachdem das Jodmethyl, welches nur eine Spur Öl enthielt, beseitigt war, wurde ebenso wie bei dem Versuch mit dem Monosilbersalz im Soxhletapparat ausgezogen. Das Benzol nahm 2·9 g Neutralester und 1·1 g 1, 2-Diestersäure auf, die bei 121° schmolz und mit der bei der Drittelseifung des Neutral-esters entstehenden durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

In den Methylalkohol ging eine bei 200° unscharf schmelzende Substanz, aus der durch Umkrystallisieren aus Wasser die 2-Monoestersäure (Schmelzpunkt 208°) erhalten wurde. Doch kann auch 1-Estersäure vorhanden gewesen sein.

### Silbersalz der Trimellithanhydrosäure und Einwirkung von Jodmethyl darauf.

(A.) Um Wasseranlagerung an die Anhydrosäure zu vermeiden, wurde ihr Silbersalz in Benzonnitrillösung dar-

gestellt, da dieses nach Werner<sup>1</sup> Silbernitrat »überraschend leicht« löst.

Die Anhydrosäure wurde in möglichst wenig Benzonitril gelöst und die Benzonitrillösung des Silbernitrats hinzugegeben. Der Niederschlag tritt erst bei längerem Erwärmen auf; nach vierstündigem Kochen war die Fällung beendet. Das Silbersalz wurde abgesaugt, zuerst mit Benzonitril, dann mit Chloroform gewaschen und getrocknet.

0·2853 g gaben 0·1000 g Ag.

Ag gef. 35·05%; ber. für anhydrosaures Silber  $C_9H_3O_5Ag$  36·10, für Monosilbersalz der Trimellithsäure  $C_9H_3O_6Ag$  34·04%. Mit Rücksicht darauf, daß die Silberbestimmung durch Glühen leicht zu niedrige Zahlen liefert, deutet die Analyse auf das Vorliegen des Salzes der Anhydrosäure hin.

Die Erwartung, daß dieses Silbersalz eine gute Darstellung des Anhydroesters ermöglichen werde, hat sich nicht erfüllt. Als das Silbersalz mit Jodmethyl acht Tage stehen gelassen wurde, enthielt das Jodmethyl überwiegend saure Sirupe, aus denen nur in geringer Menge krystallisierende (und dann trimellithsäurehaltige) Substanzen abgeschieden werden konnten. Das in Jodmethyl Ungelöste gab beim Auskochen mit Benzol und Äther viel Trimellithsäure und daneben saure Sirupe.

Auch beim Kochen der freien Anhydrosäure in Benzollösung mit Silberoxyd und Jodmethyl wurde ein Sirup erhalten.

### Drittelverseifung des Trimellithsäuretrimylesters.

(P.) 23·1 g Neutralester wurden in methylalkoholischer Lösung mit 23·89  $cm^3$  wässriger Kalilauge (enthaltend 5·327 g KHO) versetzt und bei Zimmertemperatur bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion geschüttelt, wozu 3 Stunden erforderlich waren. Durch Verdünnen mit Wasser, Versetzen mit wenig Ammoniak und Ausäthern wurden 4·6 g Neutralester zurückgewonnen.

Ansäuern und abermaliges Ausäthern lieferte 17·6 g saure Substanzen. Beim Auskochen mit Benzol blieben 2 g ungelöst. Diese gaben beim Umkrystallisieren aus Wasser 1·03 g 2-Monomethylestersäure (Schmelzpunkt 208°) als in kaltem Wasser schwer löslich und daneben 0·33 g tiefer (zwischen 195 bis

<sup>1</sup> Z. f. anorg. Chem., 15, 7 (1897).

200°) schmelzende Substanzen, die nach einer Methoxylbestimmung (9·77%  $\text{OCH}_3$ ) freie Trimellithsäure neben (wahrscheinlich 1-) Monoestersäure enthalten mußten.

Der in Benzol lösliche Teil war sirupös. Durch Auflösen in absolutem Äther und vorsichtige Fällung mit Petroläther ließ sich eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 95° gewinnen. Weitere Mengen wurden noch erhalten, indem der in der Mutterlauge bleibende Sirup in heißem Tetrachlorkohlenstoff oder sehr wenig Benzol gelöst wurde. Beim Erkalten schied sich dann langsam eine Krystallisation ab. Die Mutterlauge bleibt sirupös (9 g, bei einem zweiten Versuch viel weniger).<sup>1</sup>

Die Krystallisationen (beim ersten Versuch 2·5 g, beim zweiten erheblich mehr) erwiesen sich als 1,2-Diestersäure. Reinigung und Analyse sind bereits im vorhergehenden mitgeteilt.

Die Sirupe sind aus neutraler Lösung nicht durch Quecksilberchlorid, dagegen durch Kupfersulfat zu etwa 90% fällbar. Bei der Vakuumdestillation gaben sie ein erst nach acht Tagen erstarrendes Öl. Als dieses mit wenig absolutem Äther verrieben wurde, blieb eine Substanz ungelöst, die bei 85° erweichte, bei 98 bis 100° schmolz und durch Wasser in einen Körper vom Schmelzpunkt 142° überging. Es lag also Trimellithanhydroester vor. Im Äther blieb ein Sirup, der nach langer Zeit erstarrte und bei neuerlicher Behandlung mit Äther wieder etwas Anhydroester gab. Auch aus der braunen Masse, die im Destillationskolben zurückblieb, konnte durch Äther etwas Anhydroester abgetrennt werden.

(A.) Die Drittelverseifung des Neutralesters kann ebenso gut in der Hitze gemacht werden.

9·4 g Neutralester wurden in 30  $\text{cm}^3$  Methylalkohol gelöst, mit 10·8  $\text{cm}^3$  methylalkoholischer Kalilauge (1  $\text{cm}^3 = 0·197$  g KHO) versetzt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion (eine halbe Stunde) gekocht. Nach dem Ansäuern und Ausäthern blieben durch Kochen mit Chloroform 0·4 g eines Gemisches von 2-Estersäure und Trimellithsäure ungelöst. Durch Auskochen des Chloroformrückstandes mit Benzol

<sup>1</sup> (A.) Als vorteilhaft hat es sich später erwiesen, das Öl aus Äther mit Petroläther fraktioniert zu fällen. Die letzte Fraktion krystallisiert von selbst, die ersten schwieriger. Sie konnten aber durch Impfen zur teilweisen Krystallisation gebracht werden. Durch wiederholtes Füllen aus Äther mit Petroläther gaben auch sie vollständig krystallisierende Fraktionen.

blieben 0·5 g ungelöst, aus denen durch Auflösen in Wasser und teilweise Ausätherung 0·35 g ziemlich reine 1-Estersäure gewonnen werden konnten. Aus dem in Benzol löslichen Teil wurden im ganzen 2·8 g 1,2-Diestersäure erhalten.

### Zweidrittelverseifung des Neutralesters, Halbverseifung von Diestern.

(A.) Eine Zweidrittelverseifung des Trimellithsäuretrimethylesters wurde in der Erwartung gemacht, daß sie zu einer brauchbaren Darstellungsmethode für die 1- und 2-Monoestersäure führen könne. Als aber Neutralester mit Ätzkali im Verhältnis 1 Mol : 2 Mole in methylalkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht wurde, wurden aus 7·01 g Neutralester durch Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Ausäthern in schwach alkalischem Zustand 0·6 g Neutralester zurückgewonnen. Von dem nach dem Ansäuern in Äther Gehenden blieben beim Kochen mit Chloroform 3·12 g ungelöst, die aber beim Umkrystallisieren aus Wasser keine 2-Estersäure gaben. Das in Chloroform Lösliche war auch in Benzol völlig löslich. Die Monoestersäuren entstehen daher wahrscheinlich nicht in beträchtlicher Menge, sondern werden zu Trimellithsäure verseift.

Auch die Halbverseifung der Diestersirupe von der Veresterung der Trimellithsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff lieferte ein ähnliches Ergebnis. Aus 5·76 g Diester wurden 0·13 g 2-Estersäure, wenig 1-Estersäure, eine erhebliche Menge Trimellithsäure und Sirupe erhalten, die 4-Estersäure und unveränderte Diester enthalten konnten.

Die Halbverseifung der reinen 1,2-Diestersäure verläuft ebenfalls nicht glatt. Aus 1 g wurden durch Kochen mit methylalkoholischem Kali (27 cm<sup>3</sup>, enthaltend 0·475 g KHO) 0·28 g 2-Estersäure, wenig 1-Estersäure und Trimellithsäure erhalten. Immerhin läßt sich auf diesem Wege die 2-Estersäure zweckmäßig darstellen.

### Trimellith-1-monoamidsäure.

(A.) Bei viertägigem Stehen der Lösung der Trimellith-1-monomethylestersäure in konzentriertem methylalkoholischem

Ammoniak bleibt sie unverändert, bei der gleichen Behandlung mit konzentriertem wässerigem Ammoniak ebenfalls zum größten Teil; nur tritt im letzteren Fall etwas Verseifung ein. Die erhaltenen Stoffe erwiesen sich bei der Prüfung nach Lassaigne als stickstofffrei.

Auf Grund der bei der 2-Estersäure gemachten Erfahrungen wurde nunmehr 1 g 1-Estersäure in konzentriertem methylalkoholischem Ammoniak gelöst und im Einschlußrohr anderthalb Stunden auf 100° erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie bei der im folgenden beschriebenen Umwandlung der 2-Estersäure in die zugehörige Amidsäure. Nach dem Ausäthern der Trimellithsäure wurde mit Amylalkohol eine stickstoffhaltige Substanz ausgezogen, die nach dem Entfärben mit Tierkohle bei 167 bis 179° schmolz. Mit Trimellith-2-Amidsäure vom Schmelzpunkt 199 bis 200° gab sie den Mischschmelzpunkt 161 bis 183°, also eine wenn auch kleine Schmelzpunktserniedrigung. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Methylalkohol und Benzol wurde der konstante Schmelzpunkt 185 bis 186° erreicht.

Die Trimellith-1-monoamidsäure  $C_6H_5(COOH)_2(CONH_2)$  wurde gelblich erhalten; sie ist in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich, in Äther wenig und in Benzol sehr wenig löslich.

1 g 1-Estersäure ergab 0·3 g Amidsäure.

0·1940 g gaben 0·3654 g  $CO_2$ , 0·0600 g  $H_2O$ .

Gef. C 51·37, H 3·46%; ber. für  $C_9H_7O_5N$  C 51·66, H 3·38%. Das Imid  $C_9H_5O_4N$  würde 56·53% C, 2·64% H verlangen.

*Abbau der 1-Amidsäure.* 0·2 g wurden in 5  $cm^3$  n-Kalilauge gelöst und mit 1·95  $cm^3$  einer Bromlauge versetzt, die durch Auflösen von 1  $cm^3$  = 3·187 g Brom in 40·6  $cm^3$  Kalilauge (1  $cm^3$  = 0·05502 g KHO) erhalten worden war. Dann wurde 2 Stunden am Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten angesäuert. Hierbei fiel eine gelbliche, stickstoffhaltige, bei 312 bis 319° unter teilweisem Sublimieren schmelzende Substanz aus. Beim Einengen des Filtrats wurde noch eine geringe Menge vom Schmelzpunkt 309 bis 317° erhalten; durch Ausäthern wurde dann noch eine sirupöse Substanz gewonnen.

Der beim Ansäuern ausfallende Stoff wurde durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure (entsprechend den im hiesigen Laboratorium hinsichtlich der Veresterung der 4-Amino-*i*-phtalsäure gemachten, noch unveröffentlichten Erfahrungen) verestert; der hierbei erhaltene Neutralester war durch eine geringe Menge ölicher Substanz verunreinigt. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmolz er bei 124 bis 128°. Der Dimethylester der 4-Amino-*i*-phtalsäure schmilzt nach den im hiesigen Laboratorium gemachten, noch unveröffentlichten Versuchen von Erich Frankl rein bei 130°. Ein Mischschmelzpunkt des Präparats aus der Trimellithamidsäure mit im Laboratorium vorhandenem, aus *as-m*-Xylidin dargestelltem 4-Amino-*i*-phtalsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 127 bis 129° gab 125 bis 128°.

Die erhaltene Säure war also 4-Amino-*i*-phtalsäure, woraus sich die Konstitution der zugehörigen Trimellithester- und -amidsäure ergeben.

Auch die Eigenschaften der freien Säure passen auf 4-Amino-*i*-phtalsäure. Denn diese ist nach Löwenherz<sup>1</sup> schwach gelblich, nach Ullmann und Uzbachian<sup>2</sup> farblos und schmilzt nach den letztgenannten Autoren bei 328 bis 329°, nach im hiesigen Laboratorium gemachten, noch unveröffentlichten Beobachtungen von H. Malle bei 336 bis 337° korr. Der Unterschied im Schmelzpunkt hat mit Rücksicht darauf, daß die geringe Substanzmenge eine Reinigung nicht erlaubte und daß der Schmelzpunkt der unter Zersetzung schmelzenden Säure jedenfalls von der Art des Erhitzens abhängt, keine Bedeutung.

### Trimellith-2-monoamidsäure.

(A.) Gegen konzentriertes methylalkoholisches oder wässriges Ammoniak verhält sich bei Zimmertemperatur die Trimellith-2-estersäure wie die 1-Estersäure.

Es wurde daher 1 g 2-Estersäure mit konzentriertem methylalkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr anderthalb

<sup>1</sup> Ber. Deutsch. ch. Ges., 25, 2795 (1892).

<sup>2</sup> Ber. Deutsch. ch. Ges., 36, 1804 (1903).

Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst über Schwefelsäure im Vakuum verdunsten gelassen, mit wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen und fünfmal ausgeäthert. Hierbei gingen  $0\cdot39\text{ g}$  in den Äther, wovon  $0\cdot02\text{ g}$  ein in Benzol lösliches Öl, der Rest Trimellithsäure war (Schmelzpunkt  $210$  bis  $215^{\circ}$ , Stickstoffprobe negativ).

$0\cdot0525\text{ g}$  Substanz von einem Vorversuch, bei dem 5 Stunden im Einschmelzrohr erhitzt worden war, verbrauchten  $7\cdot6\text{ cm}^3$   $0\cdot09532\text{-n.}$ -Kalilauge, entsprechend dem Äquivalentgewicht  $72\cdot5$ .

Durch längeres Ausziehen mit Äther im Apparat von Schacherl kann man aber dann eine in Äther schwer lösliche, stickstoffhaltige Säure bekommen. Viel besser ist es, nach dem Entfernen der Hauptmenge der Trimellithsäure durch Äther das Ausschütteln mit Amylalkohol fortzusetzen, solange noch etwas aufgenommen wird. Der Amylalkohol hinterläßt beim Abdestillieren im Vakuum eine dunkel gefärbte Substanz. Sie wurde mit Tierkohle entfärbt und zeigte dann den Schmelzpunkt  $160$  bis  $188^{\circ}$ , sowie Stickstoffreaktion. Als bestes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren für sie erwies sich ein Gemisch von Methylalkohol und Benzol. Die Substanz wurde in Methylalkohol gelöst, Benzol hinzugefügt und eingeeengt, wodurch die Substanz zum Ausfallen gebracht wurde. So wurde der konstante Schmelzpunkt  $199$  bis  $200^{\circ}$  erreicht.

Die so gewonnene Trimellith-2-monoamidsäure ist fast weiß, in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich, in Äther und Benzol wenig löslich. Ausbeute  $0\cdot2\frac{1}{4}\text{ g}$ .

$0\cdot2198\text{ g}$  gaben  $0\cdot4132\text{ g CO}_2$ ,  $0\cdot0686\text{ g H}_2\text{O}$ .  
Gef. C  $51\cdot28$ , H  $3\cdot49\%$ ; ber. für  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$  C  $51\cdot66$ , H  $3\cdot38\%$ .

*Abbau der 2-Amidsäure.*  $0\cdot2\text{ g}$  wurden genau ebenso wie die 1-Amidsäure mit Brom und Kalilauge behandelt. Nach zweistündigem Erwärmen wurde angesäuert. Hierbei fiel eine fast weiße, stickstoffhaltige Substanz aus, die sich über  $300^{\circ}$  zersetzte. Aus Wasser umkrystallisiert, fiel sie weiß aus, wurde aber beim Trocknen im Trockenschrank gelbrot, ohne daß sich der Schmelzpunkt wesentlich änderte. Die Lösungen dieser gelbroten Substanz zeigten in Wasser, Alkali und Äther violette

Fluoreszenz. Das saure Filtrat gab beim Einengen noch eine geringe Menge der über 300° sich zersetzenden Substanz. Durch Ausäthern wurde dann noch eine sirupöse Substanz erhalten.

Die hochschmelzende Säure konnte nach ihren Eigenschaften Aminoterephtalsäure sein, deren Schmelzpunkt nach noch unveröffentlichten, im hiesigen Laboratorium gemachten Beobachtungen von F. Faltis bei 324 bis 325° korr. liegt. In der Tat hat die Veresterung durch Kochen mit einem Gemisch gleicher Teile Methylalkohol und Schwefelsäure<sup>1</sup> gezeigt, daß diese Säure vorlag. Das Veresterungsprodukt wurde in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der entstandene Neutralester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 123 bis 126°; ein Mischschmelzpunkt mit Aminoterephtalsäuredimethylester aus Terephtalsäure vom Schmelzpunkt 127°, den Herr Huppert dargestellt hatte, gab 124 bis 126°.<sup>2</sup> Der Schmelzpunkt des reinen Dimethylesters liegt nach Cahn-Speyer<sup>3</sup> bei 133°.

Bemerkenswert ist immerhin, daß ich die freie Aminoterephtalsäure weiß erhielt, während sie gewöhnlich gelb gewonnen wurde.<sup>4</sup>

### Einwirkung von Ammoniak auf Trimellithanhydrosäure.

(A.) 0.5 g Trimellithsäure wurden in das Anhydrid übergeführt und mit möglichst konzentriertem wässerigem Ammoniak 3 Stunden stehen gelassen. Dann wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand war stickstofffrei, schmolz bei 206 bis 212° und gab mit Trimellithsäure keine Schmelzpunktserniedrigung.

<sup>1</sup> Vgl. Cahn-Speyer, Monatshefte für Chemie, 28, 808 (1907).

<sup>2</sup> Die Dimethylester der 4-Amino-*i*-phtalsäure und Aminoterephtalsäure geben miteinander eine starke Schmelzpunktserniedrigung (Schmelzpunkt der verwendeten Proben 125 bis 128° und 133 bis 133.5°, Mischschmelzpunkt 99 bis 111°). Daher sind die zur Identifizierung der aus den Trimellithamid-säuren entstehenden Aminophtalsäuren bestimmten Mischschmelzpunkte beweiskräftig.

Wegscheider.

<sup>3</sup> A. a. O., p. 805.

<sup>4</sup> Siehe z. B. Warren de la Rue und Müller, Ann. Chem. Pharm., 121, 92 (1862); Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie, 21, 639 (1900).



0·0895 g verbrauchten  $13\cdot4\text{ cm}^3$  0·09532-n.-Kalilauge, entsprechend dem Äquivalentgewicht 70·1.

Bei Anwendung methylalkoholischen Ammoniaks ging nach dem Verdunsten des Methylalkohols und Ansäuern zuerst eine kleine Menge alkalilösliches Öl in den Äther, dann sehr wenig Substanz vom Schmelzpunkt  $176$  bis  $198^\circ$  mit äußerst schwacher Stickstoffreaktion, vermutlich vorwiegend aus Trimellithsäure bestehend. Nachfolgendes Ausschütteln mit Amylalkohol gab einen Stoff, der nach dem Reinigen mit Tierkohle bei  $159$  bis  $168^\circ$  schmolz. Er wurde mehrmals aus einem Methylalkohol-Benzolgemisch umkrystallisiert. Die schwerst lösliche Fraktion schmolz bei  $189$  bis  $195^\circ$  und gab folgende Mischschmelzpunkte: mit Trimellith-2-amidsäure  $191$  bis  $196^\circ$ , mit 1-Amidsäure  $181$  bis  $192^\circ$ ; also mit der 1-Amidsäure eine kleine Erniedrigung, mit der 2-Säure keine. Sie besteht also wahrscheinlich vorwiegend aus letzterer. Das entgegengesetzte Verhalten zeigte eine leichter lösliche Fraktion vom Schmelzpunkt  $176$  bis  $182$ : Mischschmelzpunkt mit 2-Amidsäure  $173$  bis  $180^\circ$  (Erniedrigung), mit 1-Säure  $178$  bis  $184^\circ$ . Sie bestand also wahrscheinlich hauptsächlich aus der 1-Amidsäure.

Demgemäß entstehen also bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Trimellithanhydrosäure beide Amidsäuren nebeneinander. Eine vollständige Trennung derselben scheint umständlich zu sein. Der Versuch wurde daher nicht weiter verfolgt.

---