

Über Derivate der Pyromellithsäure und über isomere Benzolpolycarbonsäureimide

von

Hans Meyer und Karl Steiner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1913.)

Trotzdem sich, seit der ersten Darstellung der Pyromellithsäure durch Erdmann,¹ viele Forscher mit dieser Substanz beschäftigt haben, sind außer dem Anhydrid, dem Chlorid und einigen Estern nur die entfernteren Derivate derselben, welche Philippi² in seiner schönen Arbeit kennen gelehrt hat, und mehrere Abkömmlinge der Dinitropyromellithsäure beschrieben worden.

Wir haben uns mit dem näheren Studium der stickstoffhaltigen Derivate der Säure beschäftigt, einerseits, weil wir solche Derivate als Zersetzungsprodukte des Paramids durch Hitze, wie sie nach den Wöhler'schen Versuchen erhalten werden, erkannt haben, andererseits, weil sich herausgestellt hat, daß die fraglichen Verbindungen zwei isomeren Reihen angehören, deren eine, als Isoimidreihe, besonderes Interesse beansprucht.

¹ Annalen, 80, 281 (1851).

² Monatshefte für Chemie, 32, 631 (1911). Ein Jahr nach Philippi haben W. H. und M. Mills nahezu die gleichen Resultate wie dieser Forscher publiziert, ohne auf die vorausgegangene Mitteilung Bezug zu nehmen, obwohl über diese Arbeit unter anderem auch in den Abstracts der Chemical Society von 1911 referiert worden war.

Die Pyromellithsäure war bis jetzt, obwohl mehrere synthetische Methoden zu ihrer Bildung führen,¹ eine recht schwer zugängliche Substanz.

Es hat zwar vor kurzem Mills² einen Weg zu ihrer Darstellung angegeben, der vom Pseudocumol über Acetylpsudocumol und Durylsäure zur Pyromellithsäure führt; wir haben uns aber davon überzeugt und unsere Erfahrungen bestätigen frühere Beobachtungen,³ daß die Darstellung des reinen Pseudocumols aus dem Teercumol über die Pseudocumolsulfosäure so langwierig und verlustreich ist, daß es sich nach wie vor empfehlen wird, die Säure aus Mellithsäure, respektive den Abfallprodukten der Mellithsäuredarstellung, herzustellen.

Darstellung der Pyromellithsäure.

Destilliert man das durch Kochen von Holzkohle mit Salpetersäure erhaltene Rohprodukt für sich, oder nach dem Mischen mit Kaliumbisulfat,⁴ oder nach dem Überführen in ein Salz, mit konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man Pyromellithsäure in einer Ausbeute von mindestens 30%.

Wir haben aber gewöhnlich nicht dieses Produkt verwendet, da es vorteilhafter ist, dasselbe auf Mellithsäure zu verarbeiten, sondern nur die aus den Mutterlaugen von der Krystallisation des mellithsauren Ammoniums durch Fällen mit Baryt gewonnenen rohen Bariumsalze der Brenzreaktion unterworfen.

10 bis 20 g des vollständig unreinen, tief dunkel gefärbten Bariumsalzes wurden mit etwa der halben Menge Kaliumbisulfat gemischt und mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure zu einem Brei verrieben. Dieser wurde dann aus einer Retorte, die der besseren Wärmeleitung wegen in Metallspäne eingebettet war, und deren verlängerter Hals in Wasser tauchte, langsam destilliert (Dauer 6 bis 10 Stunden), wobei mit der Schwefelsäure das Pyromellithsäureanhydrid destillierte. Die Ausbeute betrug 10 bis 15%. Das Anhydrid wurde dann

¹ Jacobsen, Berl. Ber., 17, 2517 (1884); Feist, Berl. Ber., 44, 135 (1911).

² Mills, Soc., 101, 2191 (1912).

³ Herzfeld, Diss., München 1909.

⁴ Silberrad, Soc., 89, 1795 (1906).

in heißem Wasser gelöst, wobei sich nach dem Erkalten Pyromellithsäure in reinem Zustand abschied, trotzdem von einem ganz unreinen Material ausgegangen wurde. Um sie völlig weiß zu erhalten, kann man sie durch Sublimation im Vakuum in das Anhydrid verwandeln.

Zum Umkrystallisieren empfehlen sich verdünnte Mineralsäuren.

Eine andere Methode zur Darstellung von Pyromellithsäure, die wir auch gelegentlich angewendet haben, beruht auf der direkten Oxydation der Holzkohle durch Schwefelsäure.

Man erhitzt zu diesem Zwecke Holzkohle mit der zirka 14fachen Menge Schwefelsäure 6 bis 10 Stunden auf höchstens 300°¹ und destilliert dann einfach das erhaltene Produkt nach Zugabe von Kaliumbisulfat aus einer Retorte. Auf diese Weise können in kurzer Zeit 1 bis 2% Pyromellithsäure, auf das Gewicht der Kohle berechnet, erhalten werden.

Den Schmelzpunkt der wasserfreien Säure haben wir, in Übereinstimmung mit Feist,² bei 273 bis 275° gefunden.

Wöhler's Versuche über die Zersetzung des mellithsauren Ammoniums durch Hitze.

Als Wöhler³ mellithsaurer Ammonium aus einer Retorte destillierte, erhielt er ein weißes, wolliges und ein blaugrünes Sublimat, während der Rückstand zum Teile verkohlt und mit gelben Krystallnadeln durchsetzt war.

Wöhler löste den ganzen Retorteninhalte in Ammoniak auf, wobei sich ein weißer Körper (*a*) in Kryställchen abschied. Die grüne, ammoniakalische Lösung gab nach dem Ansäuern einen blaugrünen, amorphen Niederschlag (*b*) und nach einiger Zeit schieden sich Krystalle (*c*) ab, die Wöhler für den im Retortenrückstand enthaltenen gelben Körper hielt. Euchronsäure und Paramid verhalten sich ähnlich.

Wir haben den Versuch unter denselben Bedingungen wiederholt, um die Natur der entstehenden Substanzen auf-

¹ Verneuil, Bull. (3), 11, 120 (1894).

² Berl. Ber., 44, 135 (1911).

³ Annalen, 37, 283 (1841).

zuklären. Doch ist uns dies nur bei dem gelben Körper gelungen, der als ein Pyromellithsäureimid erkannt wurde. Er ist auch das Hauptprodukt der Zersetzung und bildet sich in relativ reichlicher Menge,¹ wenn man die Sublimation im Vakuum vornimmt. Er bildet die Hauptmenge des blaugrünen Sublimats, aus dem er durch wiederholtes Sublimieren und Auskochen mit Eisessig rein erhalten wird. Alles Nähere über diesen Körper soll später besprochen werden. Erwähnt sei nur, daß der intensiv bittere Geschmack, den Wöhler beobachtet hat, nicht dieser Substanz zukommt, sondern einem ihm beigemengten blauen, in Alkali und konzentrierter Schwefelsäure löslichen Körper. Dieser ist identisch mit dem Körper *b*, der aus der ammoniakalischen Lösung beim Ansäuern erhalten wird und bildet sich immer, wenn irgend eine stickstoffhaltige Mellithsäureverbindung hohen Temperaturen ausgesetzt wird. Das eingangs erwähnte, weiße, flockige Sublimat entsteht nur in äußerst geringer Menge. Es schmilzt bei 245°, löst sich in Soda auf und ist stickstoffhaltig; vielleicht ist der Körper ein halbseitiges Imid der Pyromellithsäure. Auch die Substanz *a*, die aus der ammoniakalischen Lösung in mikroskopisch kleinen Kryställchen ausfällt, entsteht in äußerst geringer Menge. Sie ist unschmelzbar, in organischen Lösungsmitteln unlöslich und offenbar amidartiger Natur, da sie beim Kochen mit Lauge verseift wird; dieser Versuch wurde mit der gesamten zur Verfügung stehenden Menge quantitativ ausgeführt.

0·1034 g verbrauchten 13·4 cm³ n_{10} HCl, gefunden N = 18·40/0.

Aus dem Verseifungsprodukt konnte kein einheitlicher Körper isoliert werden.

Der Körper (*c*) erwies sich als reine Pyromellithsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser durch Schmelzpunkt (272° unkor.), Krystallwasserbestimmung und Titration identifiziert wurde.

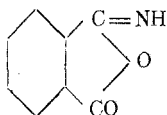
0·2576 g verloren bei 100° 0·0312 g H₂O; berechnet für 2 Moleküle 12·40/0,
gefunden 12·30/0.

¹ Bis zu 100/0 vom mellithsauren Ammonium.

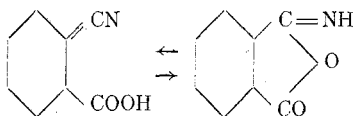
0·1958 g der bei 100° getrockneten Säure neutralisierten $31\cdot2\text{ cm}^3\text{ n}/_{10}\text{ NaOH}$, berechnet $30\cdot8\text{ cm}^3$.

Über isomere Imide der Pyromellithsäure.

Bekanntlich sind die substituierten Phthalimide, aber auch das Phthalimid selbst, in verschiedenen Formen erhalten worden, die zum Teil, wie die isomeren Phthalimide von Kuhara¹ und Allendorf,² metastabil und farblos sind, wie die stabile Form des Phthalimids, in die sie durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt übergehen. Ob es mehrere derartige Isomere gibt, und ob ihnen die Formel eines Isoimids



zukommt, das selbst wieder dimorph sein könnte, oder ob, wie Hoogewerff und van Dorp³ andeuten, und wie dies neuerdings Scheiber⁴ für möglich hält, diese Substanzen mit Cyanbenzoesäure identisch sind oder ein Tautomerengemisch der Cyanbenzoesäure und des Isophthalimids bilden, das sich im Gleichgewicht befindet:



ist noch nicht entschieden.

Etwas besser orientiert ist man über die substituierten Phthalimide.

Auch hier gibt es farblose, labile Isomere, die durch Erhitzen in die stabilen, symmetrischen Formen übergeführt werden können. Diese Substanzen sind sehr empfindlich gegen Wasser, das sie sofort in die entsprechenden Phthalaminsäuren verwandelt.

¹ Am., 3, 26 (1881).

² Berl. Ber., 24, 2348 (1891). Siehe auch Auger, Bull. (2), 49, 345 (1888); Ann. Chim. Phys. (6), 22, 289 (1891).

³ Rec., 11, 91 (1892); 12, 21 (1893).

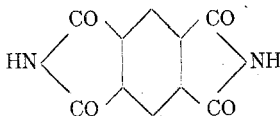
⁴ Berl. Ber., 45, 2398 (1912).

Hoogewerff und van Dorp¹ sowie van der Meulen² sind geneigt, diese Substanzen als Isoimide aufzufassen; es erscheint uns dies aber im Hinblick auf die Arbeiten von Castellaneta,³ Piutti und Abati⁴ sowie von Kuhara und Fukui⁵ unwahrscheinlich; diese farblosen, labilen Formen dürften vielmehr durch Dimorphie hervorgerufen sein.

Dagegen möchten wir mit Kuhara und Komatsu⁶ den gelben substituierten Phthalimiden, die von ihnen und den genannten italienischen Gelehrten isoliert worden sind,⁷ ebenso wie den im folgenden zu besprechenden Derivaten der Pyromellithsäure (und der Mellithsäure) die unsymmetrische Formel zuerteilen.

Während die asymmetrischen Derivate des Phthalimids alle sehr wenig beständig sind, und leicht in die symmetrische Form übergeführt werden können, ja zum Teil ohne äußeren Anstoß sich umlagern, sind die entsprechenden Derivate der Pyromellithsäure, wie gezeigt werden wird, zum Teil sehr viel beständiger.

1. Symmetrisches Pyromellithsäureimid.



Es wurde durch Erhitzen des pyromellithsauren Ammoniums erhalten. Da dieses Salz in der Literatur nicht beschrieben ist, so möchten wir erwähnen, daß es mit 3 Molekülen Wasser krystallisiert,⁸ zum Unterschiede von dem in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen mellithsauren Ammonium,

¹ Rec., 13, 93 (1894).

² Rec., 15, 282 (1896).

³ L'Orosi, 16, 289 (1893).

⁴ Berl. Ber., 36, 996 (1903).

⁵ Am., 26, 454 (1901).

⁶ Mem. of the Coll. of Science and Engin, Kyoto, 1, 391 (1909); 2, 365 (1910).

⁷ Siehe ferner Pummerer und Dorf Müller, Berl. Ber., 45, 292 (1912).

⁸ Gefunden (beim Stehenlassen der lufttrockenen Substanz über Schwefelsäure im Vakuum) H₂O: 15·5⁰/₀, berechnet 14·4⁰/₀.

leicht löslich ist, und aus konzentrierten Lösungen in Nadeln erhalten wird. Erhitzt man das Salz anhaltend auf 200° , so geht es unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak in das Imid über. Etwa unverändertes Ammoniumsalz wird durch Wasser ausgelaugt. Zu demselben Körper kommt man auch, wenn trockenes Ammoniak über auf 200° erhitztes Pyromellithsäureanhydrid geleitet wird.

Das Imid ist in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren äußerst schwer löslich. In Eisessig, Nitrobenzol und Chinolin ist es etwas leichter löslich. Es eignen sich daher diese Lösungsmittel auch zum Umkrystallisieren.

Die Substanz schmilzt, im geschlossenen Capillarröhrchen erhitzt, unter Zersetzung bei 440° (unkorr.).

In seinen Eigenschaften ähnelt der Körper ganz dem Phthalimid. Er löst sich in warmer Kalilauge, offenbar unter Bildung einer Amidsäure, die beim Ansäuern nach einiger Zeit ausfällt, auf deren Isolierung und Konstitutionsermittlung (es sind natürlich zwei Isomere möglich) verzichtet wurde. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Kalilauge und alkoholischer Silbernitratlösung amorphe Niederschläge des Kalium-, respektive Silbersalzes.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Nitrobenzol umkrystallisiert, beziehungsweise im Vakuum sublimiert.

I. 0.1856 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.3761 g CO_2 und $0.0345\text{ g H}_2\text{O}$.

II. 0.1710 g gaben nach Dumas 20.1 cm^3 feuchten Stickstoff (21° , 741.5 mm).

In 100 Teilen:

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$: C = 55.5 , H = 1.9 , N = 13.0 .

Gefunden I. C = 55.3 , H = 2.1

II.

N = 13.0 .

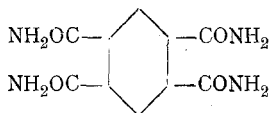
Das Imid läßt sich auch »verzögert« titrieren.¹ Es wurde zu diesem Zweck in fein gepulvertem Zustand in wässrigem Alkohol suspendiert und zuerst in der Kälte, dann in der Siedehitze mit Alkali und Phenolphthalein titriert.

¹ Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 21, 913 (1900).

0·3036 g brauchten 28·3 cm^3 n_{10}^{20} KOH zur Neutralisation. Berechnete Menge 28·1 cm^3 .

0·2548 g brauchten 23·2 cm^3 n_{10}^{20} KOH zur Neutralisation. Berechnete Menge 23·6 cm^3 .

Durch mehrstündiges Kochen mit Lauge wird das Imid unter Abspaltung von Ammoniak vollständig verseift. Durch konzentriertes Ammoniak wird das Imid in das Pyromellithsäuretetramid $C_{10}H_{10}O_4N_4$



übergeführt. Die Reaktion erfolgt nicht genau so, wie beim Phthalimid,¹ denn das Imid geht nur wenig in Lösung, der ungelöste Teil wandelt sich anscheinend direkt in das Pyromellithsäureamid um. Zu diesem Zweck ist es am besten, fein gepulvertes Imid in konzentriertes Ammoniak einzutragen und einige Stunden lang mit der Turbine zu rühren, da sonst die Reaktion nur unvollständig verläuft. Das entstandene Amid bildet nach dem Absaugen ein weißes, krystallinisches Pulver. Es ist in organischen Lösungsmitteln, selbst in Nitrobenzol vollständig unlöslich. Nur in Wasser ist es schwer löslich, wobei es aber bereits teilweise verseift wird. Zur Analyse mußte darum das bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknete Rohprodukt verwendet werden.

I. 0·1159 g gaben nach Dumas 22·0 cm^3 feuchten Stickstoff (21°, 750 mm).

II. 0·1776 g gaben nach Dumas 35·6 cm^3 feuchten Stickstoff (20°, 738 mm).

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_4$: N = 22·40/100.

Gefunden: I. N = 21·30/100,

II. N = 22·20/100.

Bei stärkerem Erhitzen geht das Amid unter Abspaltung von Ammoniak in Imid über.

Der Hofmann'sche Abbau, der beim Phthalimid so gute Ausbeuten gibt, gelingt beim Pyromellithsäureimid, selbst unter Anwendung von Vorsichtsmaßregeln, nur schlecht, das Abbau-

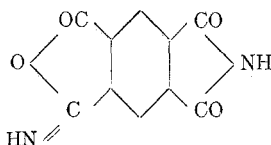
¹ Aschan, Berl. Ber., 19, 402 (1886).

produkt ist gefärbt, und kann erst durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit Säure in reinerer Form erhalten werden. Die Ausbeuten sind sehr schlecht. Die beiden Säuren, deren Bildung möglich ist, die Diaminoterephthalsäure und Diaminoisophthalsäure sind leider wenig charakterisierte, amorphe, unschmelzbare Substanzen, so daß die Identifizierung des Reaktionsproduktes nicht einwandfrei erfolgen konnte. Immerhin glauben wir, das entstandene Reaktionsprodukt auf Grund einiger Eigenschaften (z. B. der Löslichkeit in Glycerin)¹ als Diaminoterephthalsäure ansprechen zu können.

2. Asymmetrisches Pyromellithsäureimid, labile Form.

Bei starkem Erhitzen sublimiert das symmetrische Pyromellithsäureimid unter teilweiser Zersetzung, im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe unzersetzt etwas unterhalb 300°; man erhält es auf diese Weise in einer gelben Form, in Nadeln oder Rhomben. Ebenso erhält man die gelbe Form bei längerem Kochen mit hochsiedenden, organischen Lösungsmitteln. Durch Umkrystallisieren aus verdünnten Säuren geht die gelbe Form stets wieder in die weiße über, ebenso erhält man diese beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser. Es liegen also ähnliche Verhältnisse vor, wie sie Piutti und Abati² bei den Alkyloxyphthalimiden gefunden haben.

In ihren chemischen Eigenschaften lassen die beiden beschriebenen Formen des Imids keinerlei Unterschiede erkennen. Möglicherweise kommt dem labilen Produkt die Formel



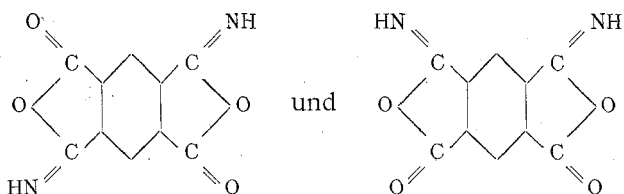
eines halbseitig asymmetrischen Imids zu.

¹ Bogert und Dox, Am. Soc., 27, 1127 (1905).

² A. a. O.

3. Asymmetrisches Pyromellithsäureimid, stabile Form.

Für diese Substanz lassen sich zwei Formeln aufstellen:



Wie schon erwähnt, wird diese Substanz bei der pyrogenen Zersetzung einiger Mellithsäurederivate, so des mellithsauren Ammoniums und der Euchronsäure, gebildet.

Die besten Ausbeuten an diesem Imid erhält man, wenn man die erwähnten Körper im Vakuum auf zirka 300° erhitzt; wir haben uns zu dieser Operation, sowie zu den übrigen Vakuumsublimationen entweder des Apparates von Kempf¹ oder der Versuchsanordnung nach Lassar-Cohn² mit Vorteil bedient.

Die Ausbeuten sind nur dann annehmbar, wenn man Portionen von höchstens 5 g anwendet, erreichen aber auch in diesem Falle höchstens 10⁰/₀, berechnet auf mellithsaures Ammonium. Die Sublimation dauert zirka 6 bis 10 Stunden. Das gebildete Imid setzt sich in Form kleiner, gelber Nadeln ab; es ist durch den oben erwähnten, blaugrünen Körper verunreinigt, der die Ursache des von Wöhler³ angegebenen bitteren Geschmackes ist und von dem es durch Umkrystallisieren getrennt werden kann. Als Rückstand wird bei dieser, sowie auch bei allen anderen mit Mellithsäure vorgenommenen pyrogenen Reaktionen eine feinpulverige Kohle erhalten.

Der Körper ist, wie sein Isomeres, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Eisessig, Nitrobenzol und Chinolin. Aus letzteren wird er in intensiv gelben Nadelchen erhalten. Die Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen grüne Fluoreszenz.

¹ Berl. Ber., 39, 3722 (1905).

² Arbeitsmethoden, p. 251.

³ Annalen, 37, 283 (1841).

Die Analyse und die Überführbarkeit in Pyromellithsäure zeigten, daß die Substanz wirklich Pyromellithsäureimid ist.

Zur Analyse wurde aus Nitrobenzol oder Eisessig umkrystallisiert und bei 160° getrocknet, oder zweimal im Vakuum sublimiert.

- I. 0·1755 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·3558 g CO₂ und 0·0268 g H₂O.
- II. 0·1848 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·3765 g CO₂ und 0·0305 g H₂O.
- III. 0·1708 g gaben nach Dumas 20·8 cm³ feuchten Stickstoff (25°, 742 mm).
- IV. 0·1827 g gaben nach Dumas 21·5 cm³ feuchten Stickstoff (15°, 754 mm).
- V. 0·1454 g gaben nach Dumas 16·7 cm³ feuchten Stickstoff (19°, 756 mm).

In 100 Teilen:

Berechnet für C ₁₀ H ₄ O ₄ N ₂ ;	C = 55·5,	H = 1·9,	N = 13·0.
Gefunden	I. C = 55·3	H = 1·7	
	II. C = 55·6	H = 1·9	
	III.		N = 13·1
	IV.		N = 13·6
	V.		N = 13·1

Das Imid läßt sich auch, wie sein Isomeres, in wässrig-alkoholischer Suspension annähernd titrieren, es scheint aber, daß es zum Teile weiter verseift wird.

0·1533 g verbrauchten 14·8 cm³ n₁₀ KOH zur Neutralisation; berechnet 14·2 cm³.

Da es immerhin möglich gewesen wäre, daß die Substanz das isomere Imid der 1, 2, 3, 4-Benzoltetracarbonsäure (Mellophansäure)¹ war, so mußte seine Konstitution durch Identifizierung des Verseifungsproduktes bestätigt werden.

Das Imid wurde daher durch zwölfstündiges Kochen mit zirka 10prozentiger Kalilauge verseift. Aus der angesäuerten Lösung krystallisierte eine Säure in kleinen Nadeln aus, die, nach dem Trocknen bei 100°, den Schmelzpunkt 272° zeigte und mit Pyromellithsäure keine Depression aufwies.

0·2845 g verloren beim Erhitzen auf 100° 0·0350 g H₂O. Berechnet für 2 Moleküle Krystallwasser: 12·40/10; gefunden 12·30/10.

0·2390 g der getrockneten Säure brauchten 36·0 cm³ n₁₀ KOH zur Neutralisation. Molekulargewicht, berechnet für C₁₀H₆O₈: 254, gefunden 264.

¹ Bamford und Simonsen (Soc. 97, 1906 (1910).

Es liegt also ein isomeres Pyromellithsäureimid vor. Von dem weißen Imid unterscheidet es sich hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Alkalien. Denn übergießt man es mit Ammoniak, so wandelt es sich nicht in ein Tetramid um, sondern löst sich mit gelber Farbe auf, die alsbald verschwindet. Die Lösung gibt nach dem Ansäuern nur Pyromellithsäure. Auch in Kalilauge löst es sich mit anfangs gelber Farbe auf. Erhitzt man es mit Methylalkohol unter Druck, so wird es unverändert zurückerhalten. Van der Meulen¹ hat auf diesem Wege eines seiner Isoimide verestern können.

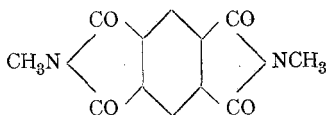
In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe auf und fällt nach dem Verdünnen mit Wasser wieder in gelben Nadelchen aus.

Die große Stabilität dieser gelben Form des Imids dürfte mit der zweifach asymmetrischen Struktur zusammenhängen.

Durch die vor kurzem publizierten, interessanten Beobachtungen von Braun und Kruber² wissen wir ja, daß durch »Fernwirkung« im Molekül die Reaktionsfähigkeit einer an anderer Stelle befindlichen gleichartigen influenziert werden kann.

Substituierte Imide der Pyromellithsäure.

1. Symmetrisches Dimethylpyromellithsäureimid.



Zur Darstellung dieses Derivates wird reine Pyromellithsäure mit 30prozentiger Methylaminlösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, wobei das Methylaminsalz als ein farbloses, krystallinisches Pulver zurückbleibt. Erhitzt man dieses im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf 250°, so sublimiert das Imid in farblosen Nadelchen.

¹ Rec., 15, 332 (1896).

² Berl. Ber., 46, 3470 (1913).

Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, oder besser aus Chlorbenzol, wird es in langen, weißen Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 370° (unkorr.).

Zur Analyse wurde es bei 160° getrocknet.

0·1902 g gaben nach Dumas $19\cdot4\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff (19° , 748 mm); berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$: $\text{N} = 11\cdot5\%$, gefunden $\text{N} = 11\cdot6\%$.

Über das Verhalten dieser Substanz bei der *n*-Methylbestimmung nach Herzig und Hans Meyer haben wir schon berichtet.¹

2. Asymmetrisches Dimethylpyromellithsäureimid.

Ein stabiles, gelbes Imid wird beim Erhitzen des Trimethylparamids erhalten. Es wurde aus dem Sublimat durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chlorbenzol als schwerst löslicher Anteil in gelben Nadeln abgeschieden und zur Analyse bei 160° getrocknet. Auch dieser Körper zeigte ungefähr denselben Schmelzpunkt und keine Depression.

0·1957 g gaben nach Dumas $19\cdot8\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff (16° , 756 mm); berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$: $\text{N} = 11\cdot5\%$, gefunden $\text{N} = 11\cdot6\%$.

Daß ein Pyromellithsäurederivat vorlag, ergab die durch mehrstündiges Kochen mit Lauge vorgenommene Verseifung. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung wurde Pyromellithsäure erhalten (Schmelzpunkt 273°).

0·1181 g verloren beim Erhitzen auf 100° $0\cdot0145\text{ g H}_2\text{O}$; berechnet für 2 Moleküle Krystallwasser $12\cdot4\%$, gefunden $12\cdot4\%$.

Läßt man Diazomethan auf das weiße Imid einwirken, so wird ein intensiv gelbbraun gefärbtes Produkt erhalten. Pechmann² hatte bei der Einwirkung von Diazomethan auf Phthalimid das symmetrische Methylphthalimid erhalten.

Es wird zu diesem Zweck fein gepulvertes Pyromellithsäureimid in Äther suspendiert und mit überschüssigem Diazomethan in ätherischer Lösung mehrere Tage stehen gelassen.

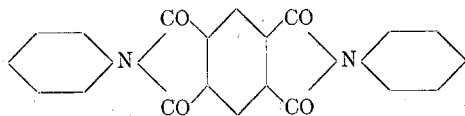
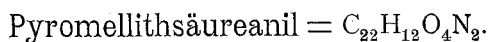
¹ Notiz zur Bestimmung des Alkyls am Stickstoff, Hans Meyer und Karl Steiner, Monatshefte für Chemie, 35, 159 (1914).

² Berl. Ber., 28, 755 (1895).

Zur Beschleunigung der Reaktion kann von Zeit zu Zeit erwärmt werden. Das weiße Imid geht in einen gefärbten Körper über, der ein Gemisch von methyliertem und nicht methyliertem Imid bildet. Dieses wird nach dem Absaugen durch wiederholtes Auskochen mit Chlorbenzol, in dem das nicht methylierte Imid nahezu unlöslich ist, isoliert, und dann noch aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

Es bildet bräunlichgelbe Nadeln, in denen qualitativ *n*-Methyl nachgewiesen wurde. Nach Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt und seinen Eigenschaften ist das Produkt mit dem aus Pyromellithsäure erhaltenen identisch, erscheint nur ein wenig dunkler gelb. Wir möchten indes hierauf kein allzugroßes Gewicht legen, da uns zu einer weitgehenden Reinigung des Körpers das Material mangelte.

Anscheinend dieselbe Substanz entsteht auch beim Einwirkenlassen von Diazomethan auf das asymmetrische Pyromellithsäureimid.



Es wurde erhalten, indem 1 Molekül Pyromellithsäureanhydrid mit etwas mehr als 2 Molekülen Anilin einige Zeit lang unter Rückfluß gekocht wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol gewaschen, um es von unveränderten Ausgangsmaterialien zu befreien. Es ist in Alkohol und Eisessig unlöslich, löst sich aber etwas in siedendem Nitrobenzol, aus welchem es beim Abkühlen in Nadeln erhalten wird. Auch durch Sublimation im Vakuum wird es in Nadeln erhalten. Es ist ursprünglich schwach gelb gefärbt, wird aber durch die Reinigung farblos.

0·2003 g gaben nach Dumas $13\cdot8\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff (18° , 743 mm); berechnet für $C_{22}H_{12}O_4N_2$: $N = 7\cdot6\%$, gefunden $N = 7\cdot7\%$.

Kocht man Pyromellithsäureanhydrid in Toluollösung mit Anilin, so wird die entsprechende Anilsäure erhalten.¹

¹ Methode von Meyer und Sundmacher, Berl. Ber., 32, 2123 (1899).

Zu derselben Substanz gelangt man auch, und zwar bequemer, wenn man Pyromellithsäureanil mit Barytwasser kocht. Kleinkristallinisches Pulver.

0·1746 g verbrauchten $9\cdot8\text{ cm}^3\ n_{10}^{20}$ Kalilauge zur Neutralisation; berechnet: $9\cdot6\text{ cm}^3$.

Wird diese (farblose) Pyromellithanilsäure längere Zeit mit Acetylchlorid gekocht, so geht sie in ein gelbes, in Kalilauge in der Kälte unlösliches Produkt über, in dem man nach allen Analogien das Isoanil zu sehen hat.

Im Gegensatz zum Isophthalanil ist diese Substanz gegen konzentriertes Kaliumcarbonat, auch bei langandauernder Digestion, beständig. Kochende Lauge und Carbonat verseifen dagegen sehr rasch zu farbloser Anilsäure.

Nach Versuchen, die Weichardt und Schwenk mit unseren Präparaten angestellt haben, wirken die Imide der Benzolpolycarbonsäuren, wie das Phthalimid, auf in bestimmter Weise hergestellte Eiweißspaltprodukte (Kenotoxine) im Sinne einer Entgiftung.¹

¹ Zeitschr. f. Immunitätsf. und exp. Therapie, 19, 541 (1913).