

## Komplexverbindungen des Pyromellithsäureanhydrids

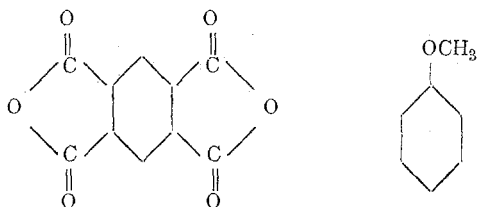
Von

Reinhard Seka und Hans Sedlatschek<sup>1</sup>

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Oktober 1926)

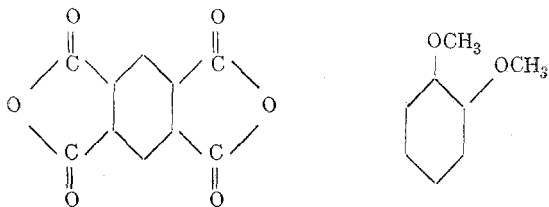
Die Verwendung des Pyromellithsäureanhydrids zu Kondensationsversuchen verschiedenster Art<sup>2</sup> hat zu der Feststellung geführt, daß bei der Durchführung der Friedl-Craft'schen Reaktionen zwischen Pyromellithsäureanhydrid und verschiedenen Kohlenwasserstoffen schon beim Vermischen der einzelnen Komponenten noch vor dem Zusatz von Aluminiumchlorid intensive Färbungen auftraten. Es lag nun nahe festzustellen, welcher Art diese Färbungen seien, vor allem, ob sie nicht in klarer und einwandfreier Form bei der direkten Einwirkung von Kohlenwasserstoffen auf Pyromellithsäureanhydrid verfolgt werden könnten. Es zeigte sich in der Tat, daß aus Pyromellithsäureanhydrid und Kohlenwasserstoffen oder Phenoläthern intensiv gefärbte krystallisierende Komplexverbindungen gewonnen werden können, von denen die am besten charakterisierten in der folgenden Aufstellung zusammengefaßt sind:



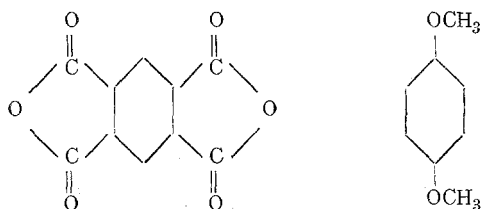
Verb. von einem Mol Pyromellithsäureanhydrid und einem Mol Anisol leuchtend gelb. Fp. 250 bis 255°.

<sup>1</sup> S. Dissertationsarbeit H. Sedlatschek, Wien, 1925.

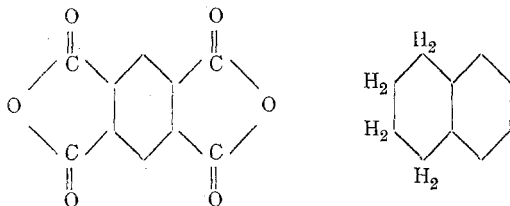
<sup>2</sup> E. Philippi und R. Seka: M. 43, 615 (1922), M. 43, 621 (1922), M. 45, 261 (1924), M. 45, 267 (1924).



Verb. von einem Mol Pyromellithsäureanhydrid mit einem Mol Veratrol orange-gelb. Fp. 195 bis 200°.



Verb. von einem Mol Pyromellithsäureanhydrid und einem Mol Hydrochinon-dimethyläther purpurrot. Fp. 180 bis 185°.

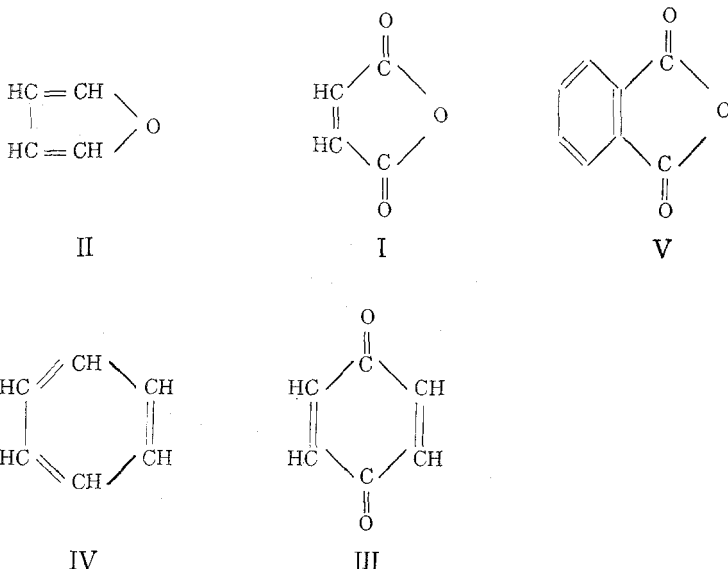


Verb. von einem Mol Pyromellithsäureanhydrid und einem Mol Tetralin schwefel-gelb. Fp. 215 bis 220°.

Bei der Reindarstellung dieser Komplexverbindungen zeigte es sich, daß sie sehr lockerer Natur waren, daß schon ein bloßes Trocknen im Vakuum (10 *mm*) bei 100° sich als genügend wirksam erwies, die Körper wieder in das farblose Pyromellithsäureanhydrid zurückzuverwandeln. Die Analysen zeigten, daß bei der Bildung dieser tiefgefärbten Additionsprodukte auf 1 Mol Pyromellithsäureanhydrid, 1 Mol der anderen Komponente kam. Die Komplexverbindungen mit Anisol, Veratrol und Tetralin konnten durch bloßes Umkrystallisieren aus dem Überschusse dieser Körper gewonnen werden. Versuche aus Pyromellithsäureanhydrid und Hydrochinondimethyläther unter Aufwendung größerer Mengen Hydrochinondimethyläthers zu tiefer gefärbten Additionsprodukten zu gelangen, verliefen ergebnislos. Die tiefste Färbung der Komplexverbindung, wie auch die am besten ausgebildeten Krystalle konnten bei den Körpern aufgefunden werden, die in ihrer Zusammensetzung

auf 1 Mol. Pyromellithsäureanhydrid 1 Mol Hydrochinondimethyläther aufwies. Es möge hier auch hervorgehoben werden, daß das Auftreten intensiv gefärbter Produkte beim Vermischen oder Zusammenschmelzen mit Pyromellithsäureanhydrid bei einer ganzen Reihe von Phenolen und Kohlenwasserstoffen, z. B. auch beim Anthracen und Phenanthren beobachtet werden konnte.

Diese experimentellen Feststellungen bilden einen Beitrag zu den grundlegenden Untersuchungen Pfeiffer's über die chinhydronartigen Verbindungen der ungesättigten Säureanhydride mit Phenolen, Phenoläthern, Kohlenwasserstoffen und tertiären aromatischen Aminen.<sup>1</sup> Man kann diese intensiv gefärbten Verbindungen der ungesättigten Säureanhydride nach Pfeiffer nur dann als chinhydronartig aufgebaut bezeichnen, wenn man annimmt, daß in diesen Komplexen dem Säureanhydrid die Rolle des Chinons, der anderen Komponente die Rolle des Hydrochinons zukommt. Die Auffassung des Säureanhydrids als Chinon kann mit dem Hinweis begründet werden, daß das Maleinsäureanhydrid (I) als Typus eines ungesättigten Säureanhydrids in analoger Beziehung zum Furan (II) steht wie das Chinon (III) zum Benzol (IV), demnach als Chinon des Furans betrachtet werden kann.

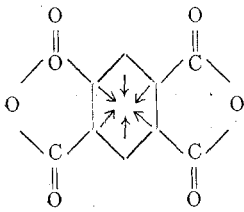


Das Phthalsäureanhydrid (V) als Beispiel der aromatischen Säureanhydride könnte in diesem Sinne auch als von einem Maleinsäure-

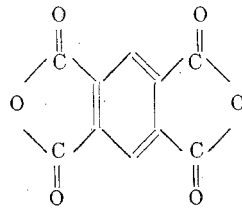
<sup>1</sup> Pfeiffer: Die organischen Molekülverbindungen 1922, p. 209, A. 404, 1 (1914), A. 412, 253 (1916), B. 51, 1819 (1918), B. 55, 413 (1922).

anhydridsystem abgeleitet aufgefaßt werden, das orthoständig in einen Benzolring hineinkondensiert wäre.<sup>1</sup>

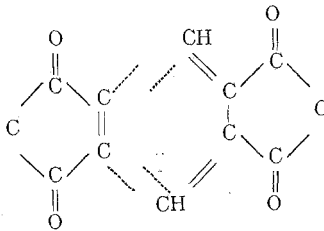
Beim Pyromellithsäureanhydrid ergeben sich im Sinne der oben angeführten Betrachtungen verschiedene Auffassungen über die Entstehungsmöglichkeiten chinhydronartiger Verbindungen. Wenn man beispielsweise den Benzolkern dieser Verbindung als zentrisch abgesättigt annimmt (V), wäre im Pyromellithsäureanhydrid eine starre Kombination zweier Furanchinone vorhanden, die zur Bildung von komplexen Chinhydronen befähigt wären. Doch kann über das voraussichtliche Verhalten derartiger Dichinone bei der Chinhydronbildung nichts genaues ausgesagt werden, da experimentelle Untersuchungen über Chinhydronen der Dichinone, soweit bis jetzt in der Literatur festgestellt werden konnte, noch ausstehen.



V



VI



VII

VIII

Wenn, man einer anderen Deutung folgend im Benzolkern des Pyromellithsäureanhydrids Doppelbindungen annimmt (VI), dann wäre das Pyromellithsäureanhydrid als starre Kombination eines substituierten sicher chinoid wirkenden Maleinsäureanhydrids (VII), mit einem gleichfalls substituierten Fulgidsystem (einem Anhydrid der Dimethylenbernsteinsäure) aufzufassen. Die Anwesenheit dieses fulgidartig gebauten Systems wäre dann eine bathochrome Wirkung

<sup>1</sup> Diese Kombination eines Benzolringes mit einem Maleinsäureanhydridsystem ist, wie Pfeiffer zeigen konnte, von einem hypsochromen Effekt begleitet. Es zeigt sich nämlich, daß das Phthalsäureanhydrid in seinen Farbenreaktionen weit hinter dem Maleinsäureanhydrid zurückbleibt, in analoger Weise, wie auch das  $\alpha$ -Naphthochinon, weniger tiefe Lösungsfarben gibt wie das Chinon. Siehe Pfeiffer, Die organischen Molekülverbindungen. 1922, p. 210.

auf die aus dem als Chinon wirkenden Säureanhydridrest gebildeten chinhydronartigen Verbindung zuzuschreiben. Aus dem Vorhandensein von nur einer wirklich chinoid wirkenden Gruppe im Pyromellithsäureanhydrid ergäbe sich dann eine Erklärung für die Feststellung, daß bei den bis jetzt dargestellten Komplexverbindungen auf ein Mol Pyromellithsäureanhydrid nur ein Mol der anderen Komponente aufgefunden werden konnte. Der Frage, ob der fulgidartig gebaute Teil des Pyromellithsäureanhydrids im Sinne der Annahmen von Stobbe<sup>1</sup> als eine Verbindung aufgefaßt werden muß, die eine gleichzeitig ortho- und parachinoide, von einem Tetrahydrofuran abgeleitete Struktur aufweist, die selbst die Veranlassung zu chinhydronartigen Verbindungen gibt, könnte erst dann näher getreten werden, wenn festgestellt wäre, inwieweit fulgidartig gebaute Verbindungen zur Bildung chinhydronartiger Körper befähigt sind.<sup>2</sup>

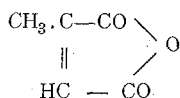
Da es Pfeiffer nicht gelang, aus Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid kristallisierte chinhydronartige Verbindungen zu gewinnen,<sup>3</sup> ist bei der Betrachtung der Komplexverbindungen des Pyromellithsäureanhydrids die Feststellung gegeben, daß in diesem Körper durch die Anwesenheit der zweiten Anhydridgruppe, der man entweder einen nur bathochromen Effekt oder chinoiden Charakter zuschreiben kann, die Fähigkeit feste, krystallisierte chinhydronartige Komplexverbindungen zu bilden besonders hervortritt. Durch die Eigenart des Aufbaues des Pyromellithsäureanhydrids erscheint der Schwellenwert des gegenseitigen Unterschiedes der Restaffinitäten, der nach Kremann und Grasser<sup>4</sup> ein Kriterium für die Bildungsmöglichkeit von Komplexverbindungen überhaupt

<sup>1</sup> Anhaltspunkte für die Auffassung der Fulgide als chinonartig gebaute Verbindungen liegen in den Arbeiten von Stobbe vor: Vor allem in B. 38, 3673 (1905), A. 349, 333 bis 371 (1906), A. 359, 1 ff. (1908), A. 380, 1 bis 129 (1911). Die Erscheinungen der Halochromie bei den Fulgiden sind in einer Untersuchung von H. Stobbe und R. Dietzel ausführlich beschrieben. B. 55, 3567 (1922).

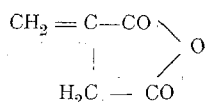
<sup>2</sup> Pfeiffer zeigte in seinen Untersuchungen nur, daß von den einfachen ungesättigten Säureanhydriden, dem Citraconsäureanhydrid Farbenreaktionen mit Dimethylanilin, Phenol- und Kresolmethyläther zukommen, während das isomere Itaconsäureanhydrid mit diesen Substanzen nicht in Reaktion tritt.

P. Pfeiffer, B. 55, 414 (1922).

Citraconsäureanhydrid



Itaconsäureanhydrid



<sup>3</sup> Bei substituierten Maleinsäureanhydriden, wie auch Phthalsäureanhydriden konnte Pfeiffer hingegen auskrystallisierte Komplexverbindungen gewinnen. L. c.

<sup>4</sup> Kremann und Grasser, M. 37, 761 (1916).

darstellt, in derart entscheidendem Maße überschritten zu sein, daß feste kristallisierte Verbindungen zwischen Pyromellithsäureanhydrid und der jeweiligen zweiten Komponente gewonnen werden können.

Die endgültige Entscheidung über die noch unbeantwortete Frage, ob sich vom Pyromellithsäureanhydrid nicht noch höherwertige Verbindungen ableiten, in denen eine größere Anzahl von Molekülen der dem Hydrochinon entsprechenden Komponente mit einem Mol Pyromellithsäureanhydrid vereinigt wären, könnte nur durch eine genaue Durcharbeitung der möglichen Komplexverbindungen im Sinne der Arbeiten von Kremann,<sup>1</sup> Pfeiffer<sup>2</sup> und Rheinboldt<sup>3</sup> erfolgen.

## Beschreibung der Versuche.

### Additionsprodukte des Pyromellithsäureanhydrids.

#### 1. Mit Anisol.

Pyromellithsäureanhydrid wird aus Anisol umkristallisiert, wobei sich die Komplexverbindung in leuchtend gelben Krystallblättchen ausscheidet. Von ihnen wird abfiltriert. Die Krystalle werden auf Ton abgepreßt und über Natronkalk neben einem Schälchen mit Anisol aufbewahrt. Sie zeigen den Fp. 250 bis 260°.

#### Analyse:

0·0932 g Substanz enthielten beim Trocknen im Vakuum bei 100° 0·0298 g Anisol.

Berechnet für ein Mol Anisol auf ein Mol Pyromellithsäureanhydrid:  
33·130%.

Gefunden: 31·980%.

#### 2. Mit Veratrol.

0·5 g Pyromellithsäureanhydrid werden aus überschüssigem Veratrol umkristallisiert, der erstarrte Krystallbrei mit sehr wenig

<sup>1</sup> Siehe unter anderem Kremann und Mitarbeiter: M. 25, 1271, 1311 (1904), 27, 91, 125 (1906), 28, 831 (1907), 31, 203, 843, 855 (1910), M. 32, 609 (1911), 33, 1055 (1912), 37, 723, 761 (1916), M. 38, 385, 405, 479 (1917), M. 39, 441, 505, 777, 807, 833, M. 40, 35, 57, 155, 189, 205, 237 (1919), M. 41, 1, 43, 5, 23 (1920), Chem. Z. 44, 248 (1920).

<sup>2</sup> P. Pfeiffer, A. 440, 241ff. (1925).

<sup>3</sup> H. Rheinboldt und Mitarbeiter, J. pr. Ch. (2) 111, 242 bis 272 (2), 112, 187 bis 195 (1926).

Äther (zirka  $5\text{ cm}^3$ ) aufgenommen, scharf abgesaugt und am Tonteller abgepreßt. Die orangeroten Krystalle zeigen den Fp. 195 bis  $200^\circ$ .

Analyse:

0·1077 g Substanz enthielten bei  $100^\circ$  im Vacuum getrocknet 0·0416 g Veratrol.

Berechnet für ein Mol Veratrol auf ein Mol Pyromellithsäureanhydrid:  
38·280/0.

Gefunden: 37·750/0.

### 3. Mit Hydrochinondimethyläther.

Äquivalente Mengen Pyromellithsäureanhydrid und Hydrochinondimethyläther werden geschmolzen und die Schmelze bis zu dem Zeitpunkt erkalten gelassen, wo die Schmelze durch die sich ausscheidenden Krystalle eine Trübung erfährt, dann mit zirka  $20\text{ cm}^3$  Äther pro Gramm der Schmelze versetzt, verrührt und von den sich ausscheidenden purpurrot gefärbten Krystallen abfiltriert. Die Krystalle zeigen den Fp. 180 bis  $185^\circ$ .

Analyse:

0·1415 g Substanz enthielten bei  $100^\circ$  im Vacuum getrocknet 0·0560 g Hydrochinondimethyläther.

Berechnet für ein Mol Äther auf ein Mol Pyromellithsäureanhydrid:  
38·230/0.

Gefunden: 39·580/0.

### 4. Mit Tetralin.

Pyromellithsäureanhydrid wurde aus Tetralin umkrystallisiert. Nach dem Erkalten wird scharf abgesaugt, die ausgeschiedenen Krystalle werden mit wenig Äther gewaschen und auf Ton abgepreßt. Die schwefelgelb gefärbten Krystalle zeigen den Fp. 215 bis  $220^\circ$ .

Analyse:

0·1957 g Substanz enthielten bei  $100^\circ$  im Vacuum getrocknet 0·0741 g Tetralin.

Berechnet für ein Mol Tetralin auf ein Mol Pyromellithsäureanhydrid:  
37·720/0.

Gefunden: 37·860/0.