

# Zur Kenntnis der Pyromellithsäure (Benzodiketohydrinden- und Benzodipyridazinderivate)

Von

REINHARD SEKA, HANS SEDLATSCHKEK und HEINRICH  
PREISSECKER

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien und dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1930)

Die Pyromellithsäure hat in ihren Eigenschaften wie auch in der Verfolgung ihres Aufbaues eine genaue Bearbeitung besonders durch A. v. BAEYER<sup>1</sup>, H. MEYER<sup>2</sup>, E. PHILIPPI und dessen Mitarbeitern<sup>3</sup> erfahren, die in der letzten Zeit durch die Ausarbeitung neuer Synthesen von H. de DIESBACH, V. SCHMIDT und E. DECKER<sup>4</sup>, J. v. BRAUN und G. LEMKE<sup>5</sup> und G. SCHROETER<sup>6</sup>, die sich besonders für die Darstellung der Pyromellithsäure im großen eignen, bereichert wurde.

Eine Hauptrichtung der synthetischen Verwendung der Pyromellithsäure liegt in den Versuchen, jene Reaktionen, die sich bei der Phthalsäure bzw. bei zyklischen Orthodikarbon-säuren als gangbar erwiesen haben, auf die Pyromellithsäure zu übertragen und so durch doppelte Kondensationen zu neuen linear annelierten Ringsystemen und Körperklassen zu gelangen. Durch doppelte Kondensation mit Benzol nach FRIEDL-CRAFFTS gewinnt man, wie PHILIPPI und seine Mitarbeiter<sup>7</sup> zeigen

<sup>1</sup> A. v. BAEYER, Liebigs Ann. Suppl. 7, 1870—72, S. 36.

<sup>2</sup> H. MEYER, Monatsh. Chem. 35, 1914, S. 396, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 123, 1914, S. 396.

<sup>3</sup> E. PHILIPPI und Mitarbeiter, Liebigs Ann. 428, 1922, S. 300.

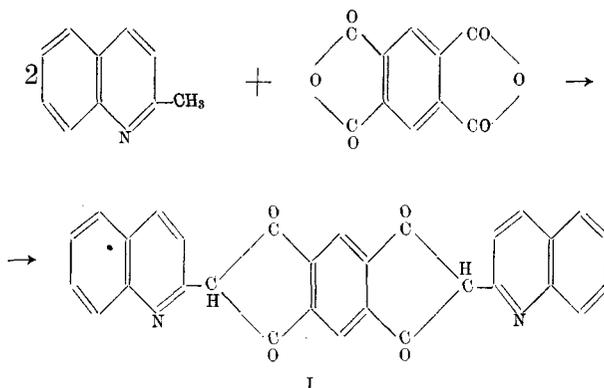
<sup>4</sup> R. DIESBACH und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta. 6, 1923, S. 548.

<sup>5</sup> J. v. BRAUN und G. LEMKE, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 682.

<sup>6</sup> G. SCHROETER, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 2024.

<sup>7</sup> E. PHILIPPI, Monatsh. Chem. 32, 1911, S. 631; 34, 1913, S. 705; 35, 1914, S. 375, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 120, 1911, S. 631, 122, 1913, S. 705, 123, 1914, S. 373; E. PHILIPPI und F. AUSLÄNDER, Monatsh. Chem. 42, 1921, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 130, 1921, S. 1; E. PHILIPPI und R. SEKA, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 613, 621, 45, 1924, S. 261, 267, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 613, 621, 133, 1924, S. 261, 267;

konnten, das Pentazendichinon-5, 7, 12, 14, bei der Durchführung des Diketohydrindenringschlusses des entsprechenden Diketohydrinden-Derivates (F. EPHRAIM<sup>8</sup>, J. v. BRAUN u. LEMKE<sup>8</sup>). Es war nun von Interesse, festzustellen, ob auch mit dem Pyromellithsäureanhydrid und Chinaldin ein dem Chinolingelb gleichendes, aber doppelseitig kondensiertes Diketohydrindenderivat entstehen könnte. Es konnte unter Anwendung entsprechender Be-



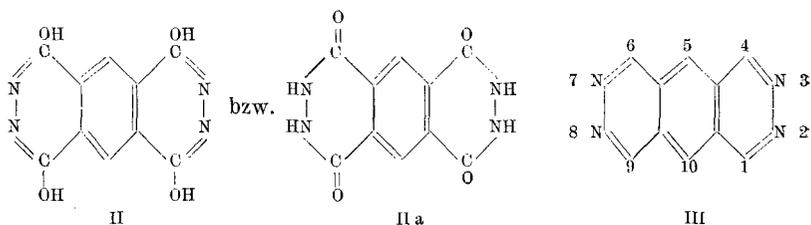
dingungen ein dem Chinolingelb im Aufbau gleichendes, aber doppelseitig kondensiertes Produkt (I) gewonnen werden, das sich durch Sulfurierung in einen dem sulfurierten Chinolingelb gleichenden Farbstoff überführen läßt. Der Farbstoff zeigte rein-

R. SEKA und K. SEKORA, *Monatsh. Chem.* 47, 1926, S. 519, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 135, 1926, S. 519; R. SEKA und M. O. SCHMIDT, *Monatsh. Chem.* 47, 1926, S. 619, 627, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 135, 1926, S. 619, 627; R. SEKA, O. SCHMIDT und K. SEKORA, *Monatsh. Chem.* 47, 1926, S. 637, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 135, 1926, S. 637; E. PHILIPPI, *Monatsh. Chem.* 53/54, 1929, S. 638, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 138, Suppl. 1929, S. 638; FRANZ HERNLER und K. SCHNURCH, *Monatsh. Chem.* 53/54, 1929, S. 643, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 138, Suppl. 1929, S. 643; F. HERNLER und O. SOMMER, *Monatsh. Chem.* 53/54, 1929, S. 646, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien* 138, Suppl. 1929, S. 646; FRANZ HERNLER und TRUDE BRUNS, *Monatsh. Chem.* 53/54, 1929, S. 651, bzw. *Sitz. Ak. Wiss. Wien (II b)* 138, Suppl. 1929, S. 651; G. MACHEK, *Monatsh. Chem.* 53/54, 1929, S. 659, 55, 1930, S. 47, 56, 1930, S. 116, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 138, Suppl. 1929, S. 659, 138, 1930, S. 645, 139, 1930, S. 386.

<sup>8</sup> F. EPHRAIM, *Ber. D. ch. G.* 34, 1908, S. 2779; J. v. BRAUN und G. LEMKE, *Ber. D. ch. G.* 57, 1924, S. 681. Hervorzuheben ist, daß die Darstellung des den beschriebenen Derivaten entsprechenden Diketohydrindens bis jetzt noch nicht gelungen ist.

gelbe Ausfärbungen auf Wolle und Seide. Neben diesem doppelseitig kondensierten Produkte scheinen auch noch einseitig kondensierte Körper aufzutreten. Da die Durchführung der doppelseitigen Kondensation anfangs Schwierigkeiten machte, wurden Versuche unternommen, ob nicht durch die einseitige Kondensation mit größeren Resten die Möglichkeit, daß auch die anderen Karboxylgruppen der Pyromellithsäure in Reaktion zu treten vermögen, eingeschränkt wäre. Es zeigte sich aber dabei, daß keine Beeinflussung festzustellen war, daß z. B. die Bildung des  $\alpha$ -Dinaphthylimids der Pyromellithsäure ohne weiteres erfolgte.

Die Untersuchung doppelseitig kondensierter Derivate der Pyromellithsäure wurde noch durch die Gewinnung des Dihydrazids der Pyromellithsäure ergänzt, das, da es in den meisten Lösungsmitteln sich als unlöslich erwies, durch die Tetraazetylverbindung identifiziert werden konnte.

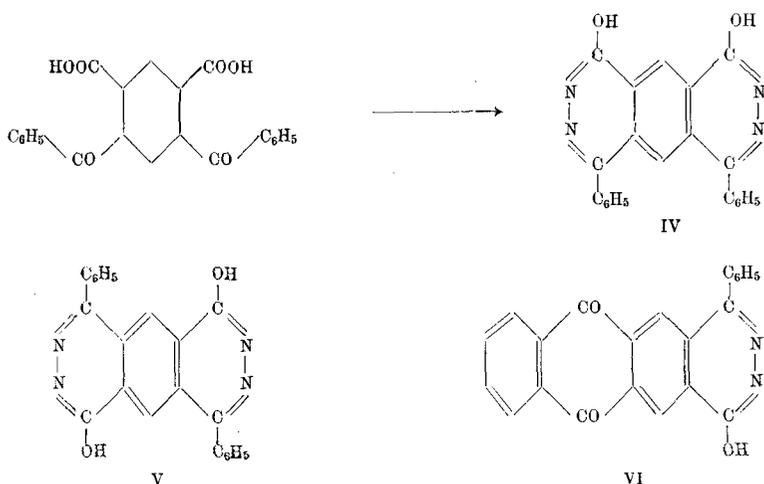


Das Dihydrazid der Pyromellithsäure II und II a kann als Vertreter einer neuen Körperklasse, als Oxyderivat eines linearen Benzodipyridazins, als 1, 4, 6, 9-Tetra-oxy-benzodipyridazin bzw. 1, 4, 6, 9-Tetra-oxo-oktohydro-benzodipyridazin aufgefaßt werden.

Da die Verwandlung des Dihydrazids der Pyromellithsäure in den Grundkörper dieser Reihe, das lineare Benzodipyridazin, nach den üblichen Methoden (Behandlung mit Phosphorchloriden und nachherige Reduktion) bis jetzt nicht gelang, wurde zuerst versucht, ob dieser Grundkörper nicht vielleicht über andere Derivate leichter zugänglich wäre, bei denen der Weg zum Grundstoff nicht durch die Reduktion von vier Hydroxylgruppen, sondern durch die Eliminierung einer geringeren Zahl von Hydroxylgruppen zugänglich wäre.

Als solche war es nun naheliegend, die Zwischenprodukte der Pentazendichinonsynthesen, die verhältnismäßig leicht zugänglichen verschiedenen Benzoyl-tere- und -iso-phthalsäuren zu benützen, aus denen durch Behandlung mit Hydrazin die ent-

sprechenden Diphenyl-dioxy-benzo-dipyridazine dargestellt werden konnten. Da sich nun diese Körper als einfach darstellbare, chemisch und analytisch (N-Gehalt) leicht charakterisierbare Verbindungen erwiesen haben, können sie, unter einem anderen Gesichtswinkel betrachtet, als Derivate der Dibenzoyl-terebzw. -iso-phthalsäuren betrachtet werden, die sich zur Charakterisierung der Zwischenprodukte des Aufbaues der Pentazendichinonreihe sehr gut eignen, speziell dann, wenn diese Körper wegen ihrer Eigenschaften (Löslichkeitsbedingungen usw.) als solche sich nicht leicht reinigen oder identifizieren lassen. Auch im Hinblick auf diese Verwendungsmöglichkeit wurden das 1, 9-



Diphenyl-4, 6-dioxy-benzo-dipyridazin (IV), das 1, 6-Diphenyl-4, 9-dioxy-benzo-dipyridazin (V) und das 1, 9-Dixylyl-4, 6-dioxy-benzo-dipyridazin dargestellt. Auch aus der bei der Kondensation zum Pentazendichinon entstehenden 2-Benzoyl-anthrachinon-3-karbonsäure konnte bei der Behandlung mit Hydrazin ein charakteristisches zyklisches Phenyl-oxy-anthrachinon-pyridazinderivat (VI) gewonnen werden.

Der weitere Weg des Abbaues der Diphenyl-dioxy-benzo-dipyridazine zu dem Grundkörper sollte nun darin bestehen, daß zuerst die Hydroxylgruppen gegen Halogen ausgetauscht, das Halogen durch Reduktion eliminiert und schließlich durch oxydativen Abbau der Phenylreste zum Stammkörper, dem Benzo-dipyridazin, gelangt werden sollte.

Da schon der erste Schritt dieses Weges, der Austausch der Hydroxylgruppen gegen Halogen, allem Anscheine nach wegen der Schwerlöslichkeit der Körper nur mit sehr unbefriedigenden Ausbeuten verlief, war es bis jetzt nicht möglich, den oben angedeuteten Weg weiter als über die erste Stufe zu führen, wobei als Hindernis bei der Verfolgung dieser Absichten der Umstand hinzukam, daß die erhaltenen Halogenderivate keine Schmelzpunkte und keine für eine Reinigung günstigen Eigenschaften aufwiesen. Es kann demnach angenommen werden, daß mit Rücksicht auf diese aus den orientierenden Versuchen sich ergebenden experimentellen Schwierigkeiten nur mit großen Materialmengen dieser Abbauweg beschritten werden könnte, weshalb es vorteilhafter erschien, einen anderen Weg zur Synthese des Grundstoffes, des Benzo-dipyridazins, einzuschlagen, worauf demnächst zurückgekommen werden soll.

Im Anhang wird kurz die Darstellung der Ester der Pyromellithsäure beschrieben. Es konnte dabei gezeigt werden, daß die besten Ausbeuten dann erhalten werden, wenn das Pyromellithsäurechlorid mit Natriummethylat in benzolischer Lösung umgesetzt wird (Ausbeute 88·1% der Theorie). Die Umsetzung des Pyromellithsäurechlorids mit Phenolnatrium in benzolischer Lösung führte zu dem Tetraphenylester der Pyromellithsäure.

### Experimentelles.

#### Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Chinaldin.

Je 1 g Pyromellithsäureanhydrid wurden mit je 2 g Chinaldin bei langsam ansteigender Temperatur im Sandbade auf 250° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur belassen, bis die Masse fest wurde. Der Eintritt der Kondensation konnte durch den Wasseraustritt, der bei 210° begann, festgestellt werden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol angerührt und filtriert; die aus mehreren Kondensationsversuchen gewonnenen Rohprodukte konnten, da sie sich in keinem Lösungsmittel als genügend löslich erwiesen, nur auf folgende Weise gereinigt werden: 13 g Rohprodukt wurden mit 50 cm<sup>3</sup> Eisessig durch kurzes Kochen extrahiert und dabei ein dunkelrotbrauner Körper gewonnen, der wiederholt mit Alkohol ausgekocht und gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum (10 mm, 100°) zeigte das Kondensa-

tionsprodukt den Z. P. 265°. Es war in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht oder nur sehr schwer löslich.

5·05 mg Substanz: 14·26 mg CO<sub>2</sub>, 1·67 mg H<sub>2</sub>O

4·15 mg „ 0·2019 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (757 mm, 18°).

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber.: C 76·92, H 3·44, N 5·98%.

Gef.: C 77·01, H 3·70, N 5·68%.

Aus den essigsäuren und alkoholischen Extrakten konnten durch Versetzen mit Wasser amorphe Körper gewonnen werden, die, um zu einer Orientierung über ihre allgemeine Zusammensetzung zu gelangen, durch wiederholte Umfällung ihrer alkoholischen Lösungen mit Wasser zu reinigen versucht wurden. Z. P. zirka 125°. Es sind gelbbraune, sicher nicht ganz einheitliche Substanzen, die leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrid sind, sonst sich aber als in den meisten Lösungsmitteln als unlöslich bzw. sehr schwer löslich erwiesen haben. Die Analysen ergeben den Hinweis, daß hier Körper vorliegen dürften, die der Vereinigung eines Moleküls Pyromellithsäureanhydrid mit einem Molekül Chinaldin ihre Entstehung verdanken.

7·67 mg Substanz: 0·2744 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (750 mm, 31°)

8·10 mg „ 0·3018 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (750 mm, 27°)

7·27 mg „ 0·2361 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (750 mm, 30°)

6·90 mg „ 0·2459 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (750 mm, 30°).

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N. Ber.: N 3·88%.

für den Eintritt  
eines Chinaldin-  
restes berechnet. Gef.: N 3·95, 4·18, 3·60, 3·95%.

### Sulfurierung des Kondensationsproduktes.

3·5 g des oben beschriebenen in Alkohol unlöslichen Kondensationsproduktes aus Pyromellithsäureanhydrid und Chinaldin wurden in 50% Oleum gelöst und auf dem Ölbade auf 170° erhitzt, bis eine entnommene Probe sich als vollständig wasserlöslich erwies. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in 120 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen, die Sulfosäure des Kondensationsproduktes durch Neutralisieren der schwefelsauren Lösung mit Soda in das Natriumsalz überführt, vom ausgeschiedenen Natriumsulfat abfiltriert und in dem Filtrate das Natriumsalz des Farbstoffes durch Eintragen von Natriumchlorid ausgesalzen. Nach dem Filtrieren und Trocknen im Vakuum wurde noch einmal mit Wasser gewaschen und neuerlich im Vakuum (10 mm, 100°) getrocknet. Bei den Analysen zeigte es sich, daß es doch noch nicht

vollständig gelang, den Farbstoff von dem ihm anhaftenden geringen Natriumsulfatmengen zu befreien, immerhin ergab sich jedoch der Hinweis, daß bei diesem Verfahren die Sulfurierung unter Eintritt einer Sulfogruppe vor sich gegangen ist.

0·0539 g Substanz: 0·0257 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>SNa. Ber.: S 5·74%.

Gef.: S 6·55%.

Wie aus den Eigenschaften der ähnlich konstituierten, vom Chinolingelb sich ableitenden Farbstoffe zu erwarten war, eignete sich auch dieser Farbstoff gut für die Färbung von Wolle und Seide, die mit reingelben Farbtönen angefärbt wurden, während die Färbeversuche mit Baumwolle nicht befriedigende Ausfärbungen lieferten.

#### Pyromellithsäure-dinaphthylimid.

1 g Pyromellithsäureanhydrid wurde mit 2 g  $\alpha$ -Naphthylamin langsam zum Schmelzen erhitzt und längere Zeit bei 200° belassen. Zur Entfernung von überschüssigem  $\alpha$ -Naphthylamin wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser und verdünnter Salzsäure extrahiert. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Alkohol wurde aus Tetralin umkristallisiert. F. P. 431° (unkorr.). Es ist löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Azeton, Pyridin, unlöslich in heißem Benzol, leicht löslich in heißem Tetralin.

5·105 mg Substanz: 14·39 mg CO<sub>2</sub>, 1·54 mg H<sub>2</sub>O

6·345 mg „ 0·3381 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (755 mm, 21°).

C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber.: C 76·92, H 3·44, N 5·98%.

Gef.: C 76·90, H 3·37, N 6·14%.

#### Pyromellithsäure-dihydrazid.

Zu einer alkoholischen Lösung von Pyromellithsäureanhydrid wird eine alkoholische Lösung von Hydrazinhydrat (Molenverhältnis 1 : 4) zugesetzt und einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Der nach dem Verjagen des Alkohols verbleibende hellgelbe Rückstand wurde zur Vervollständigung der Reaktion im Vakuum auf 200° erhitzt. Das so gewonnene Dihydrazid der Pyromellithsäure konnte, da es sich in keinem der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln als befriedigend löslich erwies, nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden. Z. P. zirka 450°.

3·05 mg Substanz: 0·5978 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (747 mm, 19°).

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber.: N 22·78%.

Gef.: N 22·52%.

Zur Identifizierung wurde die Tetra-azetylverbindung dargestellt. Das Rohhydrazid wurde mit Essigsäureanhydrid so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Eindampfen des Essigsäureanhydrids im Vakuum scheidet sich die Tetra-azetylverbindung ab, die nach dem Umlösen aus Essigsäureanhydrid und Trocknen im Vakuum (10 mm, 80—90°) den F. P. 235—238° zeigte. Sie ist löslich in heißem Essigsäureanhydrid und Chinolin, schwer löslich in heißem Eisessig, unlöslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln.

3·45 mg Substanz: 0·4067 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (747 mm, 19°).

C<sub>18</sub>H<sub>4</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber.: N 13·53%.

Gef.: N 13·55%.

#### 1, 6 - Diphenyl - 4, 9 - dioxy - benzo - dipyridazin.

0·73 g 1, 4-Dibenzoyl-2, 5-benzol-dikarbonsäure<sup>9</sup> (1 Mol) wurden in absol. Äthylalkohol suspendiert und im Bombenrohr mit 2 g Hydrazinhydrat (10 Mol) versetzt, wobei fast alles in Lösung ging und hierauf 24 Stunden auf 120° erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet. Die Substanz zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlte bei 445°. Die Ausbeute betrug 0·64 g (90% der Theorie). Der Körper war in der Hitze leicht löslich in Anilin und Eisessig und Pyridin, in den übrigen Lösungsmitteln nur wenig in der Hitze löslich. In konz. Salpetersäure sowie in konz. Schwefelsäure löst er sich und es kann beim Verdünnen der Lösungen mit Wasser die Abscheidung weißer Niederschläge festgestellt werden.

4·728 mg Substanz: 0·6468 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (752 mm, 26°).

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber.: N 15·30%.

Gef.: N 15·45%.

#### 1, 9 - Diphenyl - 4, 6 - dioxy - benzo - dipyridazin.

1·33 g 1, 5-Dibenzoyl-2, 4-benzol-dikarbonsäure<sup>9</sup> (1 Mol) wurden in absol. äthylalkoholischer Lösung im Bombenrohr mit

<sup>9</sup> E. PHILIPPI, Monatsh. Chem. 32, 1911, S. 631, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 130, 1911, S. 631.

Hydrazinhydrat (6 Mol) versetzt und 24 Stunden auf 100—120° erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum (10 mm, 100°) getrocknet. Er zeigte den Z. P. 430°. Die Ausbeute betrug 1·15 g. Er ist leicht löslich in heißem Nitrobenzol, Pyridin, Anilin, Eisessig, Essigsäureanhydrid, in den übrigen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Er läßt sich gut aus Nitrobenzol umkristallisieren.

7·271 mg Substanz: 0·951 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (751 mm, 20°).

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber.: N 15·30%.

Gef.: N 15·06%.

### 1,9-Dixylyl-4,6-dioxy-benzo-dipyridazin.

0·23 g aus Eisessig umkristallisierte Dixyloyl-benzol-dikarbonsäure<sup>10</sup> wurde in absol. alkoholischer Lösung im Bombenrohr mit 1 g Hydrazinhydrat 9½ Stunden auf 100—120° erhitzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und nach dem Waschen mit Alkohol getrocknet (Vakuum 10 mm, 120°).

Der Körper war nur in heißem Nitrobenzol durch Umlösen zu reinigen, in den übrigen organischen Lösungsmitteln erwies er sich als unlöslich. Er zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt bei höheren Temperaturen.

5·428 mg Substanz: 0·664 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (738 mm, 21°).

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber.: N 13·28%.

Gef.: N 13·79%.

### Hydrazid der 2-Benzoylanthrachinonkarbonsäure-3.

0·27 g aus Nitrobenzol umkristallisierte 2-Benzoyl-anthrachinon-3-karbonsäure<sup>11</sup> wurden in absol. alkoholischer Lösung im Bombenrohr mit 1·2 g Hydrazinhydrat (3·8 Mol) und 9 Stunden auf 120° erhitzt. Der im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eingedampfte Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen und nach dem Filtrieren und Waschen mit Alkohol im Vakuum getrocknet. Es resultierte ein graues Pulver, das den Z. P. 360° unter Verkohlungs zeigte. Es ist in Nitrobenzol, Anilin, Chinolin und Pyridin

<sup>10</sup> R. SEKA, O. SCHMIDT und K. SEKORA, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 637, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 637.

<sup>11</sup> R. SEKA und O. SCHMIDT, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 630, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 601.

sowie Essigsäureanhydrid in der Hitze leicht löslich und läßt sich am besten aus Nitrobenzol umkristallisieren, wobei ein hellgelbes Pulver vom Z. P. 374° resultierte.

5·986 mg Substanz: 0·451 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (743 mm, 26°).

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber.: N 7·95%.

Gef.: N 8·40%.

#### Pyromellithsäurechlorid.

In einem Kölbchen werden 10 g Pyromellithsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid über freier Flamme so lange erhitzt, bis das Gemisch völlig geschmolzen war und kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Beim Fraktionieren zeigte sich, daß nach der Entfernung der flüchtigen Phosphorhalogenverbindungen das Chlorid der Pyromellithsäure bei einer Siedetemperatur von zirka 320° übergeht, das beim Abkühlen zu einer weißen Kristallmasse erstarrt (Ausbeute 60% der Theorie).

#### Pyromellithsäure-methylester.

Zu der äquivalenten berechneten Menge Natrium-methylat wurden mittels Tropftrichters 6 g Pyromellithsäurechlorid, gelöst in trockenem Benzol, zufließen gelassen, wobei es zur Ausscheidung von Chlornatrium kam. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde die benzolische Lösung bei der Aufarbeitung zuerst mit Wasser gut gewaschen, dann mit Äther verdünnt und getrocknet. Nach dem Einengen verblieb der Ester als lockerer Rückstand, der durch Umkristallisieren vollständig rein erhalten werden konnte. Ausbeute 5 g (88·1% der Theorie). F. P. 138°.

4·562 mg Substanz: 9·00 mg CO<sub>2</sub>, 1·85 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber.: C 54·18, H 4·55%.

Gef.: C 53·81, H 4·53%.

#### Pyromellithsäure-tetraphenylester.

Zur Darstellung des Phenylesters wurde auf die in Benzol suspendierte äquivalente Natriumphenolatmenge eine benzolische Lösung von 2·4 g Pyromellithsäurechlorid einwirken gelassen und das Reaktionsgemisch hierauf 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der mit Äther verdünnten benzolischen Lösung wird

nach dem Waschen mit Wasser beim Einengen der in feinen Kristallnadeln ausfallende Phenylester gewonnen, der nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den F. P. 179·5° zeigte. Die Ausbeute beträgt 24% der Theorie. Der Ester ist leicht löslich in heißem Äthylalkohol, Essigsäureanhydrid, Eisessig und Benzol, unlöslich in Methylalkohol, Äther, Ligroin und Chloroform.

4·962 *mg* Substanz: 13·30 *mg* CO<sub>2</sub>, 1·90 *mg* H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>. Ber.: C 73·11, H 3·97 %.

Gef.: C 73·12, H 4·28 %.

---