

307. Über Pyromellitsäure- und Cumidinsäure-Derivate

XI. Teil¹⁾

von **B. K. Manukian**

(27. IX. 63)

In einer früheren Arbeit wurde über die Herstellung von 1,4-Diamino-pyromellitsäure-diimid (III) (dargestellt aus 1,4-Diamino-pyromellitsäure-tetramethylester (V) und flüssigem Ammoniak) berichtet²⁾. Da man für die koloristische Prüfung dieses Diimids III grössere Mengen benötigt und die Herstellung des Tetramethylesters V zu umständlich war^{1) 3) 4)}, wurde versucht, III aus dihalogeniertem Pyromellitsäure-dianhydrid herzustellen⁵⁾.

So z. B. lieferte Dibrom-pyromellitsäure-dianhydrid (I) mit flüssigem Ammoniak im Autoklaven bei 140–145° unter hälftigem Brom austausch das 1-Amino-4-brom-pyromellitsäure-diimid (VI) in recht hoher Ausbeute. Aber einen vollständigen Austausch der beiden Bromatome mit Ammoniak erzielte man erst bei noch höheren Temperaturen, längerer Reaktionszeit und in Anwesenheit von katalytischen Mengen Kupferacetat. Einmalige Sublimation des so erhaltenen Rohproduktes ergab das gesuchte 1,4-Diamino-pyromellitsäure-diimid (III) in 55% Reinausbeute⁶⁾. Die Identität der auf diese Weise aus I erhaltenen Verbindung mit dem aus V erhaltenen Diimid III war nicht ganz einfach zu beweisen. Ein Misch-Smp. kam nicht in Frage, weil die Verbindungen oberhalb 340° schmelzen. Ein Vergleich der UV.-Spektren konnte nicht durchgeführt werden wegen der Unlöslichkeit von III in den für UV.-Spektroskopie üblichen Lösungsmitteln (in Dioxan konnte einigermaßen nur λ_{max} nicht aber $\log \epsilon$ bestimmt werden). Die in Nujol aufgenommenen IR.-Absorptionsspektren der aus I bzw. aus V erhaltenen Körper verliefen wohl ziemlich parallel, aber nicht deckungsgleich (vgl. Fig. 1)⁷⁾. Demzufolge blieb nichts anderes übrig, als die Strukturformel von III durch Abbau zu beweisen. Durch Hydrolyse sollte III die Diamino-pyromellitsäure (IIIa) liefern, die aber nur als Methyl- bzw. Äthylester^{3) 4)} beschrieben worden ist. Trotz diesen spärlichen Angaben haben wir III nacheinander alkalisch und sauer hydrolysiert⁸⁾. Durch Extraktion des erhaltenen Reaktionsgemisches mit den üblichen org. Lösungsmitteln liess sich jedoch die entstandene Diaminopyromellitsäure, in Übereinstimmung mit den Literatur-

¹⁾ X. Teil: H. HOPFF & B. K. MANUKIAN, *Helv.* **46**, 2744 (1963).

²⁾ B. K. MANUKIAN, *Helv.* **44**, 1922 (1961).

³⁾ J. U. NEF, *Liebigs Ann. Chem.* **237**, 1 (1887); **258**, 261 (1890).

⁴⁾ L. I. SMITH & R. L. ABLER, *J. org. Chemistry* **22**, 811 (1957).

⁵⁾ Die Verfahren zur Herstellung der neuen Körper sind Gegenstand einer schweizerischen Patentanmeldung.

⁶⁾ Vgl. auch B. K. MANUKIAN, *Annali Chimica* **53**, 464 (1963).

⁷⁾ Die im IR.-Spektrum auftretenden geringen Bandenverschiebungen stammen vermutlich von der schlechten Verteilbarkeit des 1,4-Diaminopyromellitsäure-diimids (III) in Nujol (vgl. H. PRIMAS & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* **37**, 360 (1953)).

⁸⁾ Ähnliche Verseifungen siehe u. a. H. HOPFF & B. K. MANUKIAN, *Helv.* **43**, 1645 (1960); **44**, 700, 1922 (1961); **46**, 757 (1963).

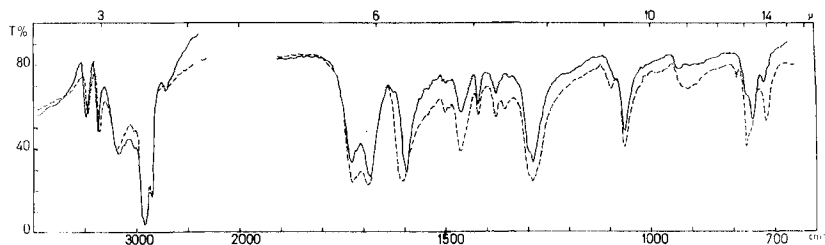


Fig. 1. IR.-Absorptionsspektrum von 1,4-Diaminopyromellitsäure-diimid (III) (in Nujol)
 — erhalten aus 1,4-Dibrompyromellitsäure-dianhydrid (I)
 - - - erhalten aus 1,4-Diaminopyromellitsäure-tetramethylester (V)

angaben, nicht abtrennen (die Säure ist sehr gut wasserlöslich). Bei diesen Versuchen wurde aber beobachtet, dass, wenn man III nur alkalisch hydrolysiert und die entstandene orange Lösung (Natriumsalz der Diaminopyromellitsäure IIIa) in der Kälte mit wenig konz. Schwefelsäure ansäuert, eine sehr feine, rote Trübung auftritt. Diese Lösung (IIIb enthaltend) wurde nun portionenweise mit viel Äther extrahiert und der rote Extrakt mit Diazomethan verestert. Das aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisierte neue, rote Produkt vom Smp. 220° liess sich sublimieren, nicht aber an neutralem Aluminiumoxid chromatographieren. Das in Nujol aufgenommene IR.-Absorptionsspektrum wies neben den für die N-H-Gruppe typischen Banden im 3- μ -Gebiet noch drei Carbonylbanden bei 5,6, 5,7 und 5,85 μ auf (vgl. Fig. 2). Aus den Verbrennungswerten, dem thermoelektrisch bestimmten Mol.-Gew.⁹⁾ von 292,7 und den Absorptionsspektren liess sich die Formel $C_{12}H_{10}O_7N_2$ des Mono-anhydrid-diesters IV ableiten. Um das Vorliegen einer Anhydrid-Gruppierung sicherzustellen, wurde IV mit einem Überschuss an ätherischer Diazomethanlösung 48 Std. stehengelassen: Nach erfolgter Aufarbeitung erhielt man den schon bekannten 1,4-Diaminopyromellitsäure-tetramethylester (V) in ca. 32% Ausbeute.

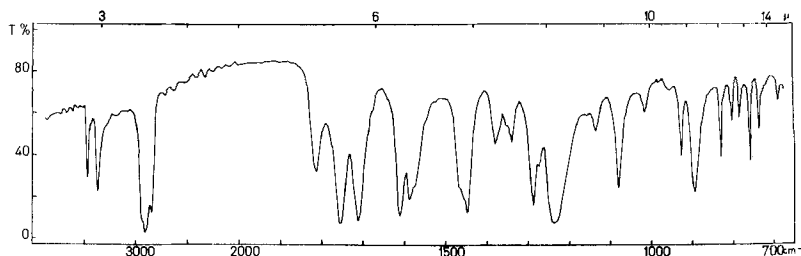


Fig. 2. IR.-Absorptionsspektrum von IV (in Nujol)

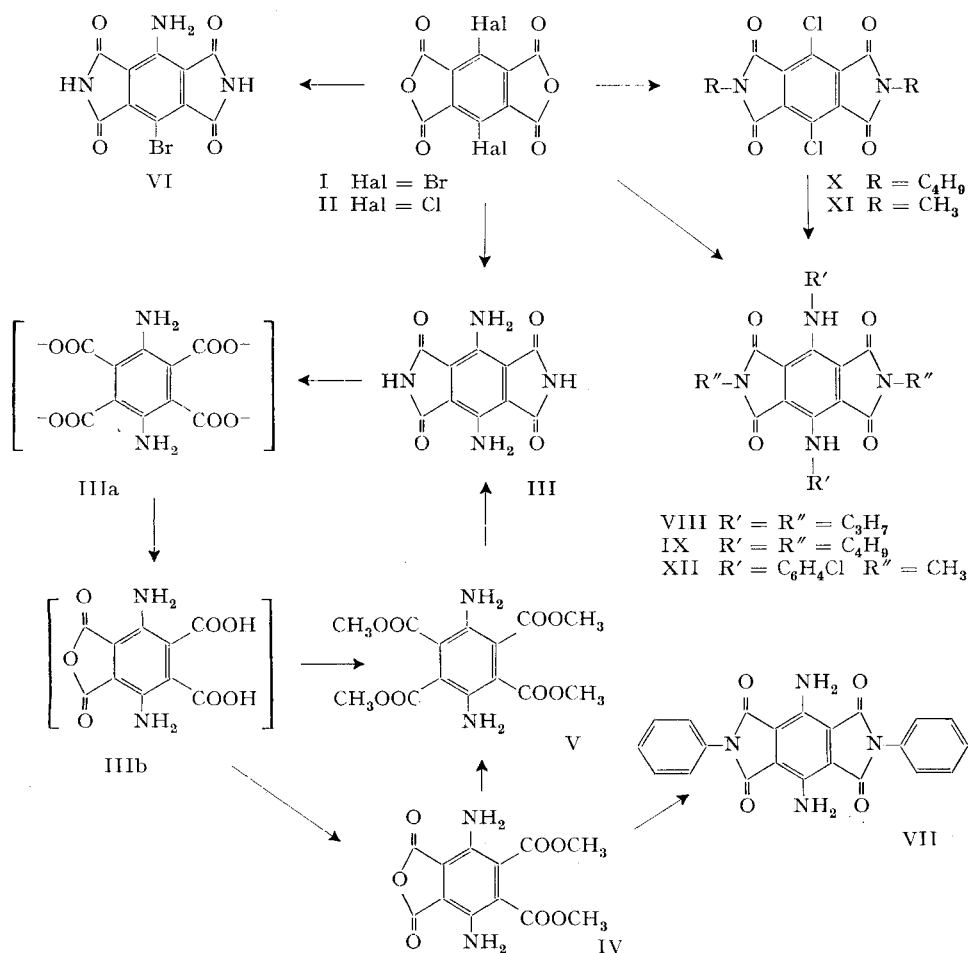
Bei der Umsetzung mit Anilin lieferte IV das noch unbekannte, weinrote, kristalline 1,4-Diaminopyromellitsäure-di-phenylimid (VII) in hoher Ausbeute. Wie 1,4-Diaminopyromellitsäure-diimid (III), war letzteres unlöslich in den üblichen org.

⁹⁾ Vgl. DOROTHÉE WEGMANN, C. TOMLINSON & W. SIMON, Microchem. J. Symposium Series, Proceedings 1961. International Symp. on Microchem. Techniques, Univ. Park, Pennsylvania, August 13-18, Vol. II, 1069 (1961), Interscience Publ. New York & London 1962.

Lösungsmitteln; es liess sich aber aus siedendem Dimethylformamid umkristallisieren und im Hochvakuum sublimieren. Sein Smp. liegt über 340° ⁵⁾.

Der Umstand, dass bei der alkalischen Verseifung von III ein Produkt entsteht, welches durch Veresterung IV liefert, deutet darauf hin, dass in der wässrigen, schwefelsauren Lösung zumindestens ein Teil der entstandenen Diaminopyromellitsäure als Monoanhydrid IIIb vorliegt. Um diese Annahme zu stützen, wurde in einem anderen Versuch das Gemisch der Hydrolysenprodukte von III nach Zusatz von ätherischem Diazomethan nicht sofort, sondern erst nach 48 Std. aufgearbeitet. Man erhielt, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, wiederum den 1,4-Diaminopyromellitsäure-tetramethylester (V), der mit dem über IV erhaltenen Produkt und mit einer authentischen, auf anderem Weg¹⁾⁴⁾ gewonnenen Probe von V identisch war (Smp., IR.-Spektrum, Dünnschichtchromatogramm). Damit glauben wir, die Strukturformel III sichergestellt zu haben.

Beim längeren Erhitzen von Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (II) mit *n*-Propyl- bzw. mit *n*-Butylamin im Bombenrohr auf ca. 180° wurden 1,4-Di-propylamino-



pyromellitsäure-di-propylimid (VIII) bzw. 1,4-Di-butylamino-pyromellitsäure-di-butylimid (IX) erhalten⁶⁾. Die in Dioxan aufgenommenen Absorptionsspektren (UV. und sichtbar) von VIII und IX weisen keine wesentlichen Unterschiede auf. Dagegen liegen die Schmelzpunkte und die Wanderungsgeschwindigkeiten im Dünnschichtchromatogramm dieser beiden Körper stark auseinander.

Wurde das Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (II) mit *n*-Butylamin nur 4 Std. unter Rückfluss gekocht, so erhielt man das 1,4-Dichlorpyromellitsäure-di-butylimid (X).

Ferner entstand beim Kochen von Dichlorpyromellitsäure-di-methylimid (XI) mit *p*-Chloranilin in ca. 60% Ausbeute das blaue 1,4-Di-(*p*-chloranilino)-pyromellitsäure-di-methylimid (XII) mit einem Smp. von über 340°⁵⁾.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden in offenen Glaskapillaren in einem Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. Für die Adsorptionschromatographie wurde Aluminiumoxid (WOELM-Eschwege) der Akt. III verwendet. Alle Chromatographiesäulen wurden mit Benzol aufgezogen und vor der Substanzaufrichtung noch mit Methylenchlorid vorgewaschen. Abkürzungen: Ac = Diäthyläther, Be = Benzol, Mchl = Methylenchlorid, Alk = Äthanol, Me = Methanol, W = Wasser, *d* = Innendurchmesser und *l* = Höhe der Chromatographiesäule in cm. Die Analysesubstanzen wurden im Hochvakuum sublimiert oder nach der Umkristallisation im Vakuum bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxid getrocknet.

Die Absorptionsspektren wurden im UV. und im Sichtbaren mit einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer (Modell 137) und im IR. mit einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer (Modell 21) aufgenommen.

1. *1-Amino-4-brom-pyromellitsäure-diimid* (VI). In einem 400 ml fassenden Drehautoklaven (V₄A-Stahl) mit Pyrex-Glaseinsatz (*V* = 210 ml) wurden 4 g Dibrompyromellitsäure-dianhydrid (I) und 87 ml fl. Ammoniak innerhalb von 3³/₄ Std. auf 130° erhitzt und dann noch 4 Std. bei 140–145° gehalten. Am Schluss war der Druck auf ca. 126 atü gestiegen. Nach Abkühlen wurde das überschüssige Ammoniak abgelassen und der Inhalt des Einsatzes in einer Porzellanschale vorsichtig eingedampft. Nach 2 Std. Trocknen bei 120–125° wurde der Rückstand fraktioniert sublimiert. Zwischen 285° und 360° sublimierten 2,38 g (72,1%) braunes 1-Amino-4-brom-pyromellitsäure-diimid (VI). Eine Probe davon wurde noch 2mal bei 291–306° sublimiert: Smp. über 340°. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3490, 3390, 3220, 2700, 1763, 1725 (Schulter), 1705–1690 cm⁻¹.

C ₁₀ H ₄ O ₄ N ₃ Br	Ber. C 38,73	H 1,30	N 13,55	Br 25,77%
(310,06)	Gef. „ 38,64	„ 1,16	„ 13,39	„ 25,68%

2. *1,4-Diaminopyromellitsäure-diimid* (III). 2,35 g pulverisiertes Dibrompyromellitsäure-dianhydrid (I) wurden mit 340 mg Kupferacetat, 22 ml Alk und ca. 88 ml fl. Ammoniak gut vermischt und in einem Bombenrohr mit am Ende verengtem Glaseinsatz (*V* = 150 ml) innerhalb von 2 Std. auf 190° erhitzt und anschliessend 23 Std. bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Ammoniak abgelassen und das ausgeschiedene Produkt abfiltriert. Letzteres wurde so lange mit Alk gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nur noch schwach rot gefärbt war und dann 1¹/₂ Std. bei 140° getrocknet: 1,4 g schwarz-blaues, mikrokristallines Produkt. Zur Reinigung wurde einmal grob fraktioniert sublimiert. Die Hauptfraktion (280–360°) ergab 845 mg (55%) reines 1,4-Diaminopyromellitsäure-diimid (III). Eine Probe davon wurde mit heissem Dimethylformamid versetzt, abgekühlt und abgenutscht. Der Rückstand wurde mehrmals mit Ac gewaschen, getrocknet und 3mal fraktioniert sublimiert. Der zwischen 282–300° sublimierte Anteil wurde noch einmal bei 283–291° umsublimiert. Smp. über 340°. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3495, 3400, 3180, 3050, 1735, 1685, 1597 cm⁻¹ (vgl. auch Fig. 1). Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan, worin III sich aber sehr schlecht löst): λ_{max} 285 und 549 m μ .

C ₁₀ H ₆ O ₄ N ₄ (246,17)	Ber. C 48,79	H 2,46	N 22,76%	Gef. C 48,67	H 2,38	N 22,84%
---	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

3. *Hydrolyse von 1,4-Diaminopyromellitsäure-diimid (III): Bildung von IV.* 600 mg III wurden 2 Std. mit 35 ml 2N Natronlauge unter Rückfluss gekocht. Die orange Lösung wurde abfiltriert und im Eisbad unter stetem Rühren tropfenweise mit konz. Schwefelsäure (ca. 1,5 ml) auf pH ca. 2 angesäuert. Nach einer Weile wurde die tiefrotgefärbte Lösung samt eventuell ausgefallenem Niederschlag 8mal mit Ae (enthaltend wenig Mchl) extrahiert. Der rote, violett fluoreszierende Extrakt (total 5 l) wurde einmal mit W gewaschen, getrocknet und mit ätherischer Diazomethanolung versetzt. Nach 15 Min. Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung 5mal mit W gewaschen, getrocknet und eingedampft. Beim Umkristallisieren des Rückstandes aus Mchl-Be erhielt man 175,5 mg IV in weinroten Kristallen. Das saure Waschwasser, mit wenig Ätznatron alkalisch gemacht, wurde ca. $1\frac{3}{4}$ Std. unter Rückfluss gekocht, dann filtriert und in der Kälte wiederum tropfenweise mit (wenig) konz. Schwefelsäure angesäuert. Die entstandene rote Lösung wurde abermals mit Ae (ca. 2 l) extrahiert, der Extrakt einmal mit W gewaschen, getrocknet und wie oben beschrieben verestert und aufgearbeitet. Umkristallisation aus Mchl-Be¹⁰⁾ ergab noch weitere 40,5 mg weinrote Kristalle. Totalausbeute: 216 mg (30,1%) IV. Zur Analyse wurde eine Probe noch 3mal aus Mchl-Be umkristallisiert und $2\frac{1}{2}$ Tage getrocknet. Smp. 220°. Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): λ_{max} in μ (loge) bei 271 (4,00), 510 (3,85). IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3470, 3370, 1815, 1755, 1710, 1610 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2$	Ber. C 48,98	H 3,43	N 9,52%	Mol.-Gew. 294,2
	Gef. „ 48,87	„ 3,47	„ 9,51%	„ 292,7 ¹¹⁾

4. *1,4-Diaminopyromellitsäure-tetramethylester (V).* – a) *Aus IV.* Eine Lösung von 98 mg IV in wenig Mchl-Me-Ae wurde mit einem Überschuss von ätherischem Diazomethan 48 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die anfänglich rot-violette Farbe ging dabei in rot-orange über. Die Lösung wurde auf die Hälfte eingedampft (um das überschüssige Diazomethan zu entfernen), neutral gewaschen, getrocknet und sehr weit eingeeengt. Die zurückgebliebene dunkelrote Flüssigkeit wurde an einer Säule (40 g neutrales Alox, $d = 2,5$ und $l = 7,1$: Schnellchromatogramm) chromatographiert. Die mit Mchl eluierte orange-rote Zone ergab nach Abdampfen und Umkristallisation aus Me-(Spur Mchl) 36,5 mg (32,2%) orange Kristalle von 1,4-Diaminopyromellitsäure-tetramethylester (V). Zur Analyse wurden die Kristalle noch einmal umkristallisiert und 2 Tage getrocknet¹²⁾. Smp. 146–147°. IR.-Absorptionsspektrum (Chloroform): Banden bei 3480, 3390, 1720, 1600 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ (340,27)	Ber. C 49,41	H 4,74	N 8,23%	Gef. C 49,51	H 4,72	N 8,52%
---	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

b) *Aus III.* 590 mg III wurden mit 35 ml 2N Natronlauge 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung im Eisbad unter stetem Rühren tropfenweise mit konz. Schwefelsäure versetzt (bis auf pH ca. 2–3). Die tiefrote Lösung wurde mit Ae erschöpft (ca. 4 l), der ätherische Extrakt einmal mit W gewaschen, getrocknet und mit einem Überschuss von ätherischem Diazomethan 48 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde auf das halbe Volumen eingeeengt, neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft: Rückstand A. Das saure Waschwasser wurde mit Ätznatron alkalisch gemacht, $\frac{3}{4}$ Std. gekocht und dann, wie beschrieben, weiter behandelt: Rückstand B. Die vereinigten Rückstände wurden in wenig Mchl aufgelöst und an einer neutralen Aluminiumoxid-Säule (Schnellchromatogramm) chromatographiert. Die mit Mchl eluierte orange Zone ergab nach einmaliger fraktionierter Umkristallisation aus Me 86 mg (10,6%) 1,4-Diaminopyromellitsäure-tetramethylester (V) in orangenen Kristallen. Die Kristalle wurden noch 3mal aus Me-(Spur Mchl) umkristallisiert und 2 Tage getrocknet. Smp. 148–149° (Lit. 150°). Das IR.-Absorptionsspektrum war mit demjenigen der nach Lit.¹⁾ 4) erhaltenen Körper deckungsgleich; Misch-Smp. ohne Depression, gleiche Rf-Werte im Dünnschichtchromatogramm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ (340,27)	Ber. C 49,41	H 4,74	N 8,23%	Gef. C 49,50	H 4,53	N 8,39%
---	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

5. *1,4-Diaminopyromellitsäure-di-phenylimid (VII).* 138 mg IV wurden 3 Std. mit 10 ml Anilin gekocht. Das beim Abkühlen ausgefallene blau-violette, kristalline Produkt wurde abgenutscht, mit Me gewaschen und getrocknet: 138 mg (73,8%) VII. Eine Probe wurde 2mal frak-

¹⁰⁾ Kann auch aus Mchl-Me umkristallisiert werden.

¹¹⁾ Thermoelektrisch in Mchl am Org.-chem. Institut der ETH bestimmt.

¹²⁾ Im Dünnschichtchromatogramm (Eluiermittel Mchl) ist noch eine Spur von einer Verunreinigung zu finden.

tioniert sublimiert. Die Hauptfraktion (bei 255–280° sublimiert) wurde einmal aus siedendem Dimethylformamid umkristallisiert und 2mal bei 275–278° sublimiert. Smp. über 330°. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3480, 3370, 1732, 1710 cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ (398,36) Ber. C 66,33 H 3,54 N 14,07% Gef. C 66,19 H 3,60 N 14,30%

6. 1,4-Di-propylamino-pyromellitsäure-di-propylimid (VIII). 1,93 g Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (II) und 20 g *n*-Propylamin wurden in einem Bombenrohr mit Glaseinsatz auf ca. 180° erhitzt. Aufheizungs- und Reaktionszeit betrugen zusammen 9½ Std. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit wenig Me herausgespült und in einer Porzellanschale vorsichtig eingedampft. Der schwarz-blaue Rückstand wurde 2 Std. bei 140° getrocknet, dann in wenig Mchl aufgelöst und an 200 g saurem Aluminiumoxid (Säule von $d = 3,2$ und $l = 22$) chromatographiert. Die mit Mchl eluierte blaue Zone ergab nach Abdampfen und Umkristallisation des Rückstandes aus Mchl-Me 1,78 g (64%) 1,4-Di-propylamino-pyromellitsäure-di-propylimid (VIII). Zur Analyse wurde noch 4mal umkristallisiert und 1½ Tage getrocknet. Smp. 145°. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3290, 1733, 1675–1690 cm^{-1} . Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): λ_{max} in $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$) bei 309 (4,18), 613 (3,87).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4$ (414,49) Ber. C 63,75 H 7,30 N 13,52% Gef. C 63,72 H 7,36 N 13,49%

7. 1,4-Di-butylamino-pyromellitsäure-di-butylimid (IX). 1,25 g Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (II) und 45 ml *n*-Butylamin¹³ wurden in einem Bombenrohr mit Glaseinsatz auf ca. 180–185° erhitzt. Aufheizungs- und Reaktionszeit betrugen zusammen 17 Std. Nach Abkühlen wurde das blau-rote Rohprodukt mit Mchl herausgespült und in einer Porzellanschale auf dem Dampfbad eingedampft. Der Rückstand wurde 3 Std. bei 140° getrocknet, in Mchl aufgelöst und wie bei 6. beschrieben chromatographiert und umkristallisiert: 775 mg (38%) blau-rote Kristalle von 1,4-Di-butylamino-pyromellitsäure-di-butylimid (IX)¹⁴. Eine Probe wurde noch 3mal aus Mchl-Me umkristallisiert und 2 Tage getrocknet. Smp. 100–101°. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3300, 1735, 1695 cm^{-1} . Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): λ_{max} in $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$) bei 309 (4,18), 613 (3,87).

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4$ (470,59) Ber. C 66,35 H 8,14 N 11,91% Gef. C 66,36 H 8,21 N 12,18%

8. 1,4-Dichlorpyromellitsäure-di-butylimid (X). 1,7 g Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (II) wurden 4 Std. mit 50 ml techn. *n*-Butylamin gekocht. Die gelbe Suspension wurde in einer Porzellanschale eingedampft und der Rückstand 1½ Std. bei 130° getrocknet. Das braunrote Pulver (2,43 g) wurde einmal grob fraktioniert sublimiert: 1,4 g (59,6%) gelbes 1,4-Dichlorpyromellitsäure-di-butylimid (X). Zur Analyse wurde eine Probe einmal aus Mchl-Me umkristallisiert und 2mal bei 188–191° sublimiert. Smp. 298–299°. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 1770, 1710 (breite Bande) cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ Ber. C 54,42 H 4,57 N 7,05 Cl 17,85%
(397,24) Gef. „ 54,58 „ 4,82 „ 7,07 „ 18,08%

9. 1,4-Di-(*p*-chloranilino)-pyromellitsäure-di-methylimid (XII). 960 mg 1,4-Dichlorpyromellitsäure-di-methylimid (XI) wurden 2 Std. mit 30 g techn. *p*-Chloranilin gekocht, dann in der Wärme mit Me versetzt und das Ganze in ein Becherglas gegossen. Das beim Abkühlen ausgefallene mikrokristalline blaue Produkt wurde abgenutzt, einigemal mit Me gewaschen und ½ Std. bei 120° getrocknet. Dann wurde das Rohprodukt noch einigemal mit Mchl gewaschen und einmal grob sublimiert: 860 mg (57%) blaues, kristallines 1,4-Di-(*p*-chloranilino)-pyromellitsäure-di-methylimid (XII). Eine Probe wurde 3mal fraktioniert sublimiert. Die Hauptfraktion (270–300°) wurde noch einmal bei 291–297° umsublimiert. Smp. über 340°. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3300, 1745, 1690 (breite Bande) cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$ Ber. C 58,19 H 3,26 N 11,31 Cl 14,32%
(495,30) Gef. „ 58,31 „ 3,14 „ 11,11 „ 14,36%

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Labor (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

¹³) FLUKA «puriss.».

¹⁴) Aus der Mutterlauge liess sich noch ca. 35 mg 1,4-Dichlorpyromellitsäure-di-butylimid (X) isolieren. Letzteres wurde noch 2mal bei 188–191° sublimiert. Smp. 299–300°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ (397,24) Ber. N 7,05% Gef. N 7,22%.

SUMMARY

1. The catalytic condensation of dibromopyromellitic acid dianhydride (I) with liquid ammonia at high temperature yielded 1,4-diamino-pyromellitic acid diimide (III).

2. Alkaline saponification of III and esterification of the resulting product gave tetramethyl diaminopyromellitate (V) and compound IV resp.

3. The structure of compound IV as dimethyl ester of diaminopyromellitic acid monoanhydride is deduced from analytical data, absorption spectra, and from its reaction with diazomethane and aniline resp.

4. The condensation of II with *n*-propylamine or *n*-butylamine gave the blue compounds 1,4-di-propylamino-pyromellitic acid di-propylimide (VIII) and 1,4-di-butylamino-pyromellitic acid di-butylimide (IX) resp.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

308. Photochemische Reaktionen

25. Mitteilung¹⁾

Die UV.-Bestrahlung von O-Acetyl-1-dehydro-2-formyl-testosteron

von E. Altenburger, H. Wehrli und K. Schaffner

(28. IX. 63)

Im Rahmen systematischer Untersuchungen des photochemischen Verhaltens von gekreuzt konjugierten Ring-A-Dienonen der Steroidreihe²⁾ wird in unserem Laboratorium auch der Einfluss von Substituenten am chromophoren System des 1-Dehydrotestosterons überprüft³⁾. Im folgenden berichten wir über die UV.-Bestrahlung von O-Acetyl-1-dehydro-2-formyl-testosteron (**1**), das leicht aus 2-Formyl-testosteron durch Dehydrierung mit Dichlor-dicyan-*p*-benzochinon⁴⁾ und anschließende Acetylierung erhältlich ist. In Dioxanlösung bei Zimmertemperatur erwies sich die Verbindung **1** ($\lambda_{\max} = 222, 248 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 8990, 10510$) bei der Einstrahlung von weitgehend monochromatischem Licht der Wellenlänge 2537 Å – im Vergleich zum 2-Methyl-Analogon **12** ($\lambda_{\max} = 248 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 16900$)⁵⁾ – als bemerkenswert

¹⁾ 24. Mitt.: Helv. 46, 2473 (1963).

²⁾ Vgl. C. GANTER, R. WARSZAWSKI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. 46, 320 (1963), und frühere Arbeiten.

³⁾ a) K. WEINBERG, E. C. UTZINGER, D. ARIGONI & O. JEGER, Helv. 43, 236 (1960). – b) Unveröffentlichte Arbeiten von J. BOLLINI, J. FREI, C. GANTER (Diss. ETH, Zürich 1963), D. KÄGI und H. RYF (Diss. ETH, Zürich 1961).

⁴⁾ Über die Methode vgl. J. A. EDWARDS, J. C. ORR & A. BOWERS, J. org. Chemistry 27, 3378 (1962).

⁵⁾ J. IRIARTE & H. J. RINGOLD, Tetrahedron 3, 28 (1958).