

SUMMARY

The autoxidation of neutral or slightly acidic solutions of Fe^{2+} has been investigated. At pH values below 6,5 the reaction presumably takes place between FeOH^+ and O_2 . Sulfosalicylic acid strongly catalyses this autoxidation. The kinetics of this reaction at pH values between 5,0 and 6,0 have been studied. The active Fe^{II} particles are the chelates $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SSS}^-$ and $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SSS})_2^{4-}$. There is good evidence that prior to the actual oxidation a complex with O_2 is formed.

Anstalt für Anorganische Chemie der Universität Basel

203. Über Pyromellitsäure- und Cumidinsäure-Derivate II. Teil¹⁾

von H. Hopff und B. K. Manukian

(5. VIII. 60)

Vor kurzem berichteten wir über die Chlorderivate von Cumidin- und Pyromellitsäure¹⁾. Wir fanden, dass einerseits die doppelte Kernchlorierung eine Erhöhung der sauren Eigenschaften der entsprechenden aromatischen Dicarbonsäuren bewirkt, andererseits diese aromatisch gebundenen Chloratome aber durch das Vorhandensein o-ständiger Carboxylgruppen stark gelockert sind. Die Chloratome sollten deshalb mit Aminen leicht reagieren²⁾. Tatsächlich reagiert z. B. Dichlorpyromellitsäure leicht mit Aminen, unter Bildung der entsprechenden Aminoderivate. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir einige Farbstoffe, die bei einer solchen Kondensation entstehen.

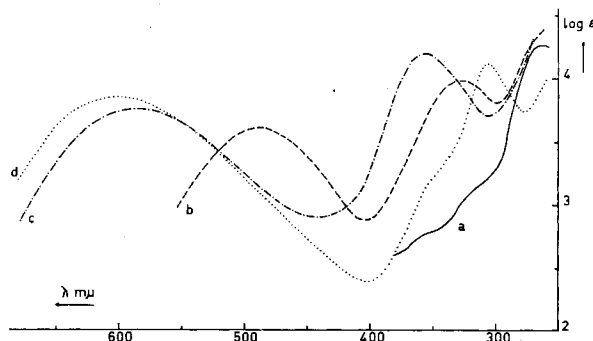


Fig. 1. UV.-Absorptionsspektren in Dioxan

- Pyromellitsäure-di-phenylimid⁴⁾
- 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-di-phenylimid (VIII)
- Dianilinopyromellitsäure-di-phenylimid (IV)
- 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-methylimid

¹⁾ H. HOPFF & B. K. MANUKIAN, *Helv.* 43, 941 (1960).

²⁾ Bekanntlich wird bei der Umsetzung von Aminen mit aromatisch gebundenem Chlor auch ein wenig Cu^{I} -Halogenid zugesetzt, um das Chloratom zu lockern.

Werden Dichlorpyromellitsäure (I) bzw. ihr Tetramethylester (II) oder ihr Dianhydrid (III) mit Anilin umgesetzt, so entsteht stets die gleiche, schön kristallisierende, blaue Verbindung vom Smp. über 300° , die sich leicht an neutralem Aluminiumoxyd chromatographieren lässt. Das in Dioxan aufgenommene Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Fig. 1, Kurve c) weist Absorptionsmaxima bei 355 und $590\text{ m}\mu$ auf. Im IR.-Absorptionsspektrum (Fig. 2) sind neben der für die N-H-Gruppe typischen Bande im 3μ -Gebiet besonders die zwei Carbonylbanden bei $5,66\mu$ und $5,86\mu$ zu erwähnen. Aus den erhaltenen Verbrennungswerten und Absorptionsspektra liess sich die Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ (IV) ableiten. Da diese Verbindung IV nirgends beschrieben war, versuchten wir ihre Struktur durch Abbau und Wiederaufbau zu beweisen. Vorerst wurde IV nacheinander einer basischen und einer sauren Hydrolyse unterworfen. Es gelang uns so, eine stark saure, kristalline Verbindung

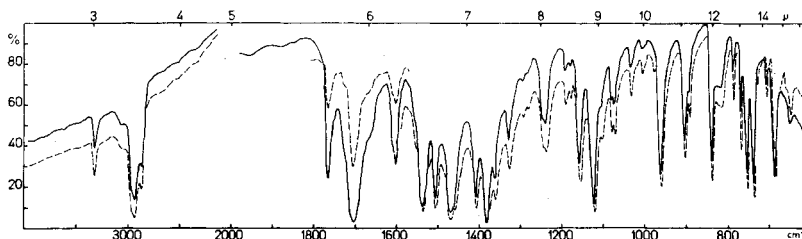


Fig. 2. IR.-Spektrum von Dianilinopyromellitsäure-di-phenylimid (IV)
 (—) erhalten aus Dichlorpyromellitsäure (I)
 (---) erhalten aus Dianilinopyromellitsäure-dianhydrid (VII) } in Nujol

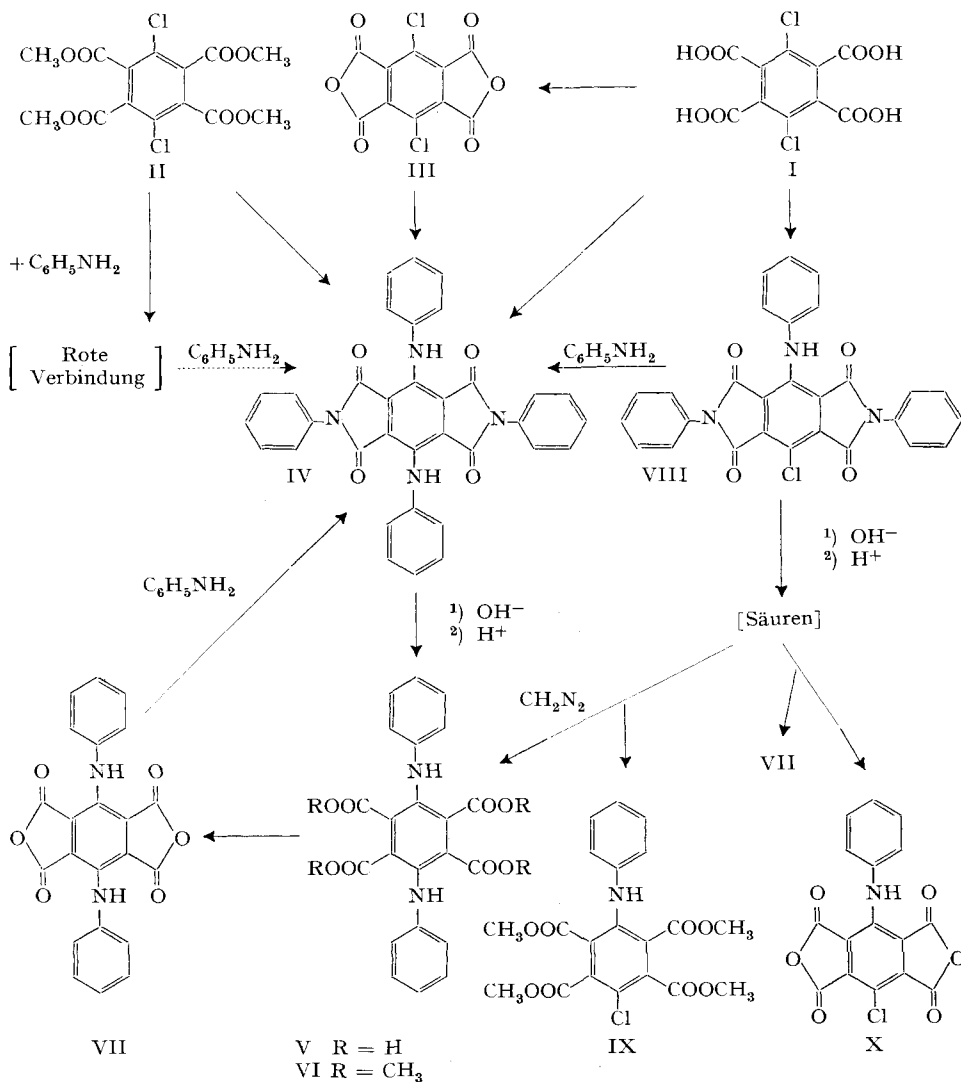
zu isolieren, welche sehr gut in wässrigem Hydrogencarbonat löslich ist und beim Ansäuern unverändert wieder ausfällt. Die elektrometrische Mikrotitration in Methylcellosolve-Lösung³⁾ lieferte 4 pK*-Werte und führte zu einem Äquivalentgewicht von 116, woraus sich schliessen lässt, dass darin vermutlich vier Carboxyle vorliegen. Im IR.-Absorptionsspektrum fanden wir neben der $2,93\mu$ -Bande (N-H) eine Bande bei $3,1\mu$ (OH) und Carboxylbanden im Gebiet von $5,75$ – $5,95\mu$. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass es sich hier um die unbekannte Dianilinopyromellitsäure (V) handelt. Mit Diazomethan konnten wir den entsprechenden Tetramethylester VI, und durch Abspaltung von 2 Molekeln Wasser das entsprechende Dianhydrid VII herstellen.

Bekanntlich liefert Pyromellitsäure-dianhydrid bei der Umsetzung mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin in recht guter Ausbeute das Pyromellitsäure-di-phenylimid⁴⁾. In einer analogen Reaktion lieferte das von uns gewonnene Dianilinopyromellitsäure-dianhydrid (VII) mit Anilin in sehr guter Ausbeute das unbekannte Dianilinopyromellitsäure-di-phenylimid, welches sich als identisch mit unserer blauen Verbindung IV erwies (vgl. Fig. 2). Damit glauben wir, deren Strukturformel sichergestellt zu haben.

³⁾ Methodik nach W. SIMON *et al.*, Helv. 37, 1872 (1954).

⁴⁾ Darstellung nach H. MEYER & K. STEINER, Mh. Chem. 35, 404 (1914), 3mal im Hochvakuum bei 284 – 290° sublimiert, Smp. über 300° . $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ (368,38) Ber. C 71,73 H 3,29 N 7,60% Gef. C 71,57 H 3,32 N 7,80%.

Bei einer kürzeren Kondensationszeit von Anilin mit Dichlorpyromellitsäure-tetramethylester (II) liess sich nach Chromatographie an Aluminiumoxyd eine rote, kristalline Verbindung isolieren. Wegen ihrer Unbeständigkeit bereitete die Umkristallisation dieser roten Substanz grosse Schwierigkeiten; wir erhielten stark auseinanderliegende Analysenwerte. Nach ihrem Verhalten im Chromatogramm zu



schliessen, handelt es sich mit grösster Wahrscheinlichkeit um eine stark saure Verbindung⁵⁾. Ferner erhielten wir bei noch viel kürzerer Kondensationszeit von Anilin mit Dichlorpyromellitsäure eine braunrote, kristalline, sich neutral verhaltende Verbindung $C_{28}H_{16}O_4N_3Cl$ mit noch einem Chloratom, die bei der weiteren Umsetzung

⁵⁾ Wir versuchen z. Z., diese Verbindung weitgehend aufzuklären.

mit Anilin mit 88-proz. Ausbeute das oben beschriebene Dianilinopyromellitsäure-di-phenylimid (IV) liefert. Ihr in Dioxan aufgenommenes Absorptionsspektrum verläuft im UV. und im Sichtbaren (vgl. Fig. 1, Kurve b) gleich wie das Spektrum der Verbindung IV, jedoch mit einer Verschiebung nach kürzeren Wellen. Die braunrote Verbindung muss also ähnlich aufgebaut sein wie das Dianilinopyromellitsäure-di-phenylimid (IV). Im IR.-Absorptionsspektrum sind neben der Aminobande besonders die drei Carbonylbanden $5,66$; $5,82$; $5,88 \mu$ zu erwähnen. Diese Feststellungen machen für die braunrote Verbindung die Formel VIII des 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-di-phenylimids höchst wahrscheinlich. Für diese Struktur spricht auch der hydrolytische Abbau der Verbindung; sie liess sich nämlich genau gleich hydrolysieren wie IV. Aus dem erhaltenen Säuregemisch konnten wir nichts Einheitliches isolieren.

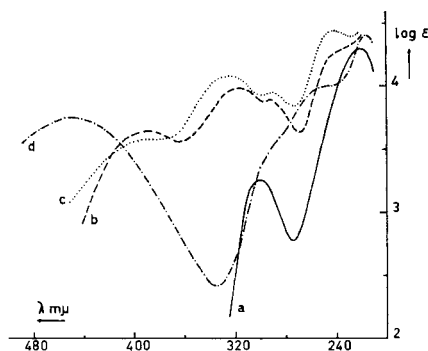


Fig. 3. UV.-Absorptionsspektren in Feinsprit

- a) Dichlorpyromellitsäure-tetramethylester¹⁾
- b) 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-tetramethylester (IX)
- c) Dianilinopyromellitsäure-tetramethylester (VI)
- d) Diaminopyromellitsäure-tetramethylester⁶⁾

Deshalb wurde die eine Hälfte des Säuregemisches mit Diazomethan verestert. Durch Chromatographie konnten zwei gelbe, kristalline Verbindungen isoliert werden. Die zuerst eluierte Substanz, mit Smp. 139° , stellte den unbekanntenen 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-tetramethylester (IX) dar (vgl. in Fig. 3 Kurve b mit Kurve c), die zweite, mit Smp. 247° , stellte sich als den weiter oben beschriebenen Dianilinopyromellitsäure-tetramethylester (VI) heraus. Die andere Hälfte des Säuregemisches haben wir erhitzt, um Dianhydride zu erhalten. Nach erfolgter fraktionierter Sublimation gelang es uns, zwei Anhydride zu isolieren. Das eine, mit Smp. 268° , war eine neue braunrote, kristalline, chlorhaltige Verbindung (Beilsteinprobe positiv). Ihr in Dioxan aufgenommenes Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Fig. 4, Kurve c) verläuft wie das Spektrum von Dianilinopyromellitsäure-dianhydrid (Fig. 4, Kurve d), jedoch mit einer Verschiebung nach kürzeren Wellen. Im IR.-Absorptionsspektrum waren die typischen Anhydridbanden zu finden. Es handelt sich

⁶⁾ Dargestellt nach L. I. SMITH & R. L. ABLER, J. org. Chemistry 22, 811 (1957); Smp. $148,5^\circ$ (Lit. $149,5^\circ$).

$C_{14}H_{16}O_8N_2$ (340,28) Ber. C 49,41 H 4,74% Gef. C 49,26 H 4,66%

bei dieser Verbindung vermutlich⁷⁾ um das 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-dianhydrid (X). Das zweite Anhydrid, Smp. 285°, stellt das blaue, oben schon beschriebene Dianilinopyromellitsäure-dianhydrid (VII) dar.

Die Bildung von VI und VII aus VIII lässt sich folgendermassen erklären: Bei der alkalischen Hydrolyse von VIII reagiert das freigewordene Anilin zu einem Teil mit dem Chloratom in 4-Stellung der Hydrolysenprodukte von VIII; die entstandene Säure liefert durch Veresterung bzw. Wasserabspaltung VI bzw. VII.

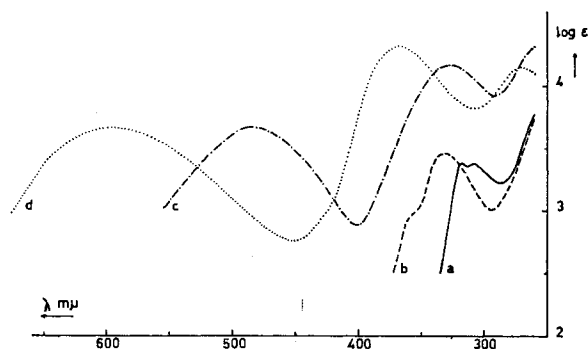


Fig. 4. UV.-Absorptionsspektren in Dioxan

- a) Pyromellitsäure-dianhydrid¹⁾
- b) Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid¹⁾
- c) 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-dianhydrid (X)
- d) Dianilinopyromellitsäure-dianhydrid (VII)

Da die Ausbeute an dem vermutlichen 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-dianhydrid (X) sehr gering war, konnte keine Kondensation mit Anilin durchgeführt werden, um zurück zur Verbindung VIII zu gelangen, was uns den Strukturbeweis erbracht hätte. Wir haben deshalb versucht, röntgenographisch einen weiteren Strukturhinweis zu erhalten. Nach den Angaben von Prof. Dr. J. D. DUNITZ und von Dr. H. Mez⁸⁾ kristallisiert VIII orthorhombisch: $a = 14,744 \text{ \AA}$, $b = 12,361 \text{ \AA}$, $c = 26,65 \text{ \AA}$; Raumgruppe C_{2mb} (C_{2v}^{12} ; Nr. 39)⁹⁾, woraus sich das Volumen der Elementarzelle zu 4857 \AA^3 berechnet. Aus der experimentell bestimmten Dichte $\rho = 1,41$ ergibt sich unter Annahme von 8 Molekeln pro Elementarzelle ein Molekulargewicht von 515,6 (ber. 493,9). Die Molekel muss demnach in der Kristallform eine Spiegelebene besitzen, womit ihr mit grösster Wahrscheinlichkeit die Struktur VIII zukommt.

Es sind von uns eine grosse Anzahl weiterer Halogen-, Nitro- und Amino-Derivate (NH_2 -, CH_3NH - usw.) der Cumidin- und Pyromellitsäure hergestellt worden, über die wir demnächst berichten werden.

⁷⁾ Die erhaltenen Kristalle genügten nicht für eine Analyse.

⁸⁾ Wir möchten den beiden Herren vom Org.-chem. Laboratorium der ETH nochmals unseren besten Dank aussprechen.

⁹⁾ Internat. Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I, Kynoch Press, London 1952.

Experimenteller Teil¹⁰⁾

1. **Dianilinopyromellitsäure-di-phenylimid (IV)** – a) *Aus Dichlorpyromellitsäure-tetra-methylester (II)*. 1,31 g II und 8 ml Anilin wurden 2 Std. unter Rückfluss gekocht und anschliessend mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde mit Benzol-Äther-(2:1) erschöpfend extrahiert und der Extrakt mit Wasser gewaschen, getrocknet und auf 320 ml eingedampft. Nach der Abkühlung wurde die Lösung sofort auf drei neutrale Aluminiumoxyd-Säulen (man verwendete das Vierhundertfache an Alox-WOELM; Akt. III) gegeben und mit Benzol eluiert. Die als erste eluierte schmutzig-gelbe Zone wurde verworfen. Dann wurde eine sehr breite, blaue Zone abgetrennt. Nach dem Eindampfen der benzolischen Lösung erhielt man 1,45 g IV. Nach einmaliger Umkristallisation aus feuchtem Methylenchlorid betrug die Ausbeute 1,24 g (63,3%). Löslich in Methylenchlorid, Chloroform, Dioxan, Dimethylformamid, Pyridin, Aceton; weniger gut löslich in Benzol, Essigester, Eisessig; unlöslich in Petroläther, Äther, Methanol und Wasser. Zur Analyse wurde eine Probe 2mal aus Benzol-Aceton, 2mal aus Aceton und 4mal aus feuchtem Methylenchlorid umkristallisiert und anschliessend 18 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet (Substanz A). Smp. über 300°. Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): Fig. 1, Kurve c. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Fig. 2. Ein Teil der Analysenprobe wurde noch bei 290° im Hochvakuum sublimiert (Substanz B). Smp. über 300°.

$C_{34}H_{22}O_4N_4, H_2O$	Ber.	C 71,82	H 4,25	N 9,86%
(568,56)	A: Gef.	„ 71,78; 71,82	„ 4,10; 4,11	„ 10,05%
$C_{34}H_{22}O_4N_4$	Ber.	C 74,17	H 4,03	N 10,18%
(550,55)	B: Gef.	„ 74,12	„ 4,21	„ 10,26%

b) *Aus Dichlorpyromellitsäure (I)*. 1,1 g I wurde mit 10 ml Anilin $1\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert, der Rückstand abgenutscht, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet: 1,55 g dunkelblaues Pulver. Um dessen Gehalt an reinem Diimid zu bestimmen, wurde eine Probe nach üblicher Art an Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert. Aus 600 mg Rohprodukt erhielt man 500 mg kristallines Produkt. Somit enthält das rohe, dunkelblaue Pulver 1,29 g (69%) reine Diimido-Verbindung. Zur Analyse wurde eine chromatographierte Probe 2mal aus Methylenchlorid umkristallisiert und 2mal bei 285–290° im Hochvakuum sublimiert. Smp. über 300°. Deckungsgleiches IR.-Absorptionsspektrum mit 1a).

$C_{34}H_{22}O_4N_4$ (550,55) Ber. C 74,17 H 4,03 N 10,18% Gef. C 73,90 H 4,20 N 10,28%

c) *Aus Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (III)*. 4 g III wurden mit 30 ml Anilin $2\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert, der Rückstand abgenutscht, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Das erhaltene dunkelblaue Produkt (7 g) wurde im Hochvakuum sublimiert. Als erstes sublimierte bei ca. 250–260° ein gelbes Produkt, das entfernt wurde. Bei 290° sublimierte die blaue Verbindung IV – noch verunreinigt – in Form von groben, harten Kristallen. Ausbeute an Rohprodukt: 6,5 g (85%). Um den Gehalt an reiner Substanz in diesem Grobsublimat zu bestimmen, wurden 500 mg Rohprodukt nach üblicher Art an Aluminiumoxyd chromatographiert. Dies ergab 425 mg kristallines Produkt. Totalausbeute an kristalliner Verbindung: 72,2%. Zur Analyse wurde eine chromatographierte Probe noch 2mal aus Methylenchlorid umkristallisiert und 2mal bei 285–290° im Hochvakuum sublimiert. Smp. über 300°. Deckungsgleiches IR.-Absorptionsspektrum mit 1a).

$C_{34}H_{22}O_4N_4$ (550,55) Ber. C 74,17 H 4,03 N 10,18% Gef. C 74,15 H 4,14 N 10,04%

d) *Aus 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-di-phenylimid (VIII)*. 383 mg VIII wurden mit 10 ml Anilin $1\frac{1}{2}$ Std. gekocht. Aufarbeitung wie im Fall 1a). Ausbeute an kristalliner Verbindung 377 mg (88,4%). Smp. über 300°. Deckungsgleiches IR.-Absorptionsspektrum mit 1a).

$C_{34}H_{22}O_4N_4$ (550,55) Ber. C 74,17 H 4,03 N 10,18% Gef. C 74,26 H 3,90 N 10,30%

e) *Aus Dianilinopyromellitsäure-dianhydrid (VII)*. 400 mg VII und 7 ml Anilin wurden $\frac{1}{2}$ Std. gekocht und über Nacht stehengelassen. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde abgenutscht, einmal mit Wasser und 2mal mit Methanol ge-

¹⁰⁾ Die Smp. sind unkorrigiert. Alle Absorptionsspektren im UV. und im sichtbaren Gebiet wurden mit einem BECKMAN-Recording-Spectrophotometer (Model DK 1) aufgenommen, alle IR.-Absorptionsspektren mit einem PERKIN-ELMER-Double-Beam-Recording-Spectrophotometer (Model 21).

waschen und anschliessend $\frac{1}{2}$ Std. bei ca. 120° getrocknet. Nach Umkristallisation aus Methylchlorid betrug die Ausbeute 530 mg (96,4%). Eine Probe davon wurde 2mal aus Methylchlorid-Benzol umkristallisiert und 2mal bei 285° im Hochvakuum sublimiert. Smp. über 300° . Deckungsgleiches IR.-Absorptionsspektrum mit 1a).

$C_{34}H_{22}O_4N_4$ (550,55) Ber. C 74,17 H 4,03 N 10,18% Gef. C 74,12 H 4,11 N 10,04%

2. 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-di-phenylimid (VIII) 1 g Dichlorpyromellitsäure wurde 15 Min. mit 10 ml Anilin gekocht. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde mit Methylchlorid extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, getrocknet und auf 300 ml eingedampft. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung sofort auf zwei neutrale Aluminiumoxyd-Säulen (Akt. III; Totalmenge 325 g) gegeben. Methylchlorid eluierte eine breite, braunrote Zone. Der braunrote, kristalline Eindampfrückstand lieferte aus Methylchlorid-Benzol 470 mg (30,7%) VIII vom Smp. $286\text{--}287^\circ$. Löslich in Methylchlorid, Chloroform, Aceton, Dioxan, Dimethylformamid, Pyridin; schwer löslich in Essigester, Benzol; unlöslich in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Äther, Methanol, Äthanol, Schwefelkohlenstoff, Wasser. Eine Probe wurde 4mal aus Aceton und 2mal aus Methylchlorid-Benzol umkristallisiert und 2 Tage bei 60° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet (A). Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): Fig. 1, Kurve b. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): $3320, 1765, 1720, 1700\text{ cm}^{-1}$. Eine weitere Probe wurde 3mal aus Methylchlorid-Benzol umkristallisiert und anschliessend 2mal im Hochvakuum bei $260\text{--}270^\circ$ sublimiert (B).

$C_{28}H_{16}O_4N_3Cl$	Ber. C 68,09	H 3,27	N 8,51	Cl 7,18%
(493,89)	A: Gef. „ 67,86	„ 3,46	„ 8,42%	
	B: „ „ 67,95; 68,26	„ 3,44; 3,44	„ 8,44%	„ 6,90%

3. Rote Verbindung. 1,17 g Dichlorpyromellitsäure-tetramethylester (II) wurde mit 16 ml Anilin 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde mittels Wasserdampfdestillation das nicht umgesetzte Anilin entfernt. Der Rückstand wurde mit Benzol-Äther-(2:1) extrahiert und der Extrakt gewaschen, getrocknet und auf ca. 220 ml eingedampft. Diese blaurote Lösung wurde auf eine neutrale Aluminiumoxyd-Säule (Akt. III; Aloxmenge 380 g) gegeben und mit org. Lösungsmitteln zunehmender Polarität eluiert.

Die mit Benzol zuerst abgetrennte schmutzig-gelbe Zone wurde verworfen. Mit dem gleichen Lösungsmittel konnte dann eine breite, blaue Zone herausgewaschen werden. Nach Eindampfen und Umkristallisation des Rückstandes aus Benzol-Aceton erhielt man 377 mg Dianilinopyromellitsäure-di-phenylimid (IV).

Mit Methylchlorid, Äther und Äthylacetat konnte man weitere schmale, farbige Zonen herauswaschen, die nicht näher untersucht worden sind.

Äthanol-Methanol, Methanol und Methanol-Wasser eluierten eine sehr breite, rote Zone. Der Abdampfrückstand lieferte aus feuchtem Methanol 202 mg Kristalle. Diese rote Substanz ist sehr empfindlich. Bei der Umkristallisation aus Methylchlorid, Aceton, Methanol, und auch bei der Sublimation erhält man neben roten Prismen immer auch blaue Kristalle. Aus einer methanolischen Lösung, die man längere Zeit stehen liess, kristallisierten gut ausgebildete rote Prismen aus. Diese wurden behutsam abgenutscht und 2 Tage bei 20° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet. Smp. ca. 200° (Zers.).

4. Dianilinopyromellitsäure (V). 1,02 g Dianilinopyromellitsäure-di-phenylimid (IV) wurden mit 70 ml 2N Natronlauge $1\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde die Lösung mit 35 ml konz. Salzsäure versetzt und weitere 2 Std. gekocht. Nach der Abkühlung wurde sie schwach alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die wässrige, alkalische Lösung wurde in der Kälte mit konz. Schwefelsäure versetzt, wobei die gelborange Dianilinopyromellitsäure ausfiel. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und vorsichtig getrocknet. Ausbeute 0,71 g (88,0%). Eine Probe wurde 4mal aus Äther umkristallisiert und 14 Std. bei 20° über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Smp. 110° (Zers.).

$C_{22}H_{16}O_8N_2$ (436,36) Ber. N 6,43% Gef. N 6,46; 6,63%

Dianilinopyromellitsäure-tetramethylester (VI). 500 mg V wurden in 100 ml Methanol-Äther mit ätherischem Diazomethan verestert. Die filtrierte, eingedampfte Lösung hinterliess 508 mg (90%) kristallinen Tetramethylester. Eine Probe wurde einmal aus Benzol und 2mal aus Methanol umkristallisiert und anschliessend 40 Std. bei 70° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum

getrocknet (A). Smp. 245°. UV.-Absorptionsspektrum (Feinsprit): Fig. 3, Kurve c. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): 3380, 1745, 1730 cm^{-1} . – 4malige Umkristallisation aus Methylenchlorid und 2 Tage Trocknung bei 70° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum lieferte Kristalle vom Smp. 246° (B).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$ (492,47)	Ber.	C 63,41	H 4,91	N 5,69%
	A: Gef.	„ 63,48	„ 4,91	„
	B: „	„ 63,39	„ 4,91	„ 5,62%

Dianilinopyromellitsäure-dianhydrid (VII). Eine Probe kristalliner Dianilinopyromellitsäure wurde 3 Std. bei 120° gehalten. Dabei ging die gelbe Farbe in blau über. Das amorphe Produkt wurde im Hochvakuum bei ca. 260–270° sublimiert. Eine Probe dieses Pulvers wurde nochmals bei 260° im Hochvakuum sublimiert, einmal aus Aceton umkristallisiert, und anschliessend 2mal im Hochvakuum bei 241–251° sublimiert. Smp. 280–285° (Zers.). Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): Fig. 4, Kurve d. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): 3300, 1810, 1790, 1750 cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$ (400,33) Ber. C 66,01 H 3,02 N 7,00% Gef. C 66,09 H 2,99 N 7,15%

5. Hydrolyse von 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-di-phenylimid (VIII). Eine Probe von VIII wurde wie im Fall 4) hydrolysiert (basisch und sauer). Nach erfolgter Aufarbeitung erhielt man ein Gemisch von Säuren.

a). Die eine Hälfte des Säuregemisches wurde in Äther mit ätherischem Diazomethan verestert. Das erhaltene Estergemisch wurde nun an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert. Benzol eluierte zwei gelbe Zonen. Der Eindampfrückstand der ersten Zone ergab, nach Umkristallisation aus Methanol, IX in gelben Kristallen vom Smp. 139°. Beilsteinprobe positiv. Zur Analyse wurden die gelben Kristalle noch 4mal aus Methanol umkristallisiert und $3\frac{1}{2}$ Tage über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet. UV.-Absorptionsspektrum (Feinsprit): Fig. 3, Kurve b. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): 3320, 1755, 1720, 1690 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{NCl}$ (435,80)	Ber.	C 55,12	H 4,16	N 3,21%
	Gef.	„ 55,25	„ 4,28	„ 3,36%
		„ 54,92	„ 3,89%	¹¹⁾

Die zweite Zone ergab, nach Aufarbeitung und Umkristallisation des Rückstandes aus Methylenchlorid-Methanol, Dianilinopyromellitsäure-tetramethylester (VI) in gelben Kristallen vom Smp. 247°, Beilsteinprobe negativ. Misch-Smp. mit Dianilinopyromellitsäure-tetramethylester (VI) aus IV ohne Depression. Deckungsgleiche IR.-Absorptionsspektren.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$ (492,47) Ber. N 5,69% Gef. N 5,61%

b). Die andere Hälfte des Säuregemisches wurde 1 Std. bei 120° getrocknet und dann stufenweise sublimiert. Die bei 220–250° «sublimierte» braun-zähe Flüssigkeit ergab nach dem Abkühlen und Herauskatzen ein braunes Pulver, das wiederholt umsublimiert wurde. Erst bei der fünften Sublimation erhielt man bei 220–250°/0,04 Torr schön ausgebildete braunrote Kristalle vom Smp. 268–270°. Beilsteinprobe positiv⁷⁾. Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): Fig. 4, Kurve c. IR.-Absorptionsspektrum (KBr): 1845, 1773, 1710, 718 cm^{-1} . Es liegt vermutlich die Verbindung X vor.

Der Rückstand der zuerst bei 220–250° durchgeführten Sublimation wurde in einem neuen Rohr bei ca. 300° sublimiert: blaue Kristalle vom Smp. 285°. Zur Analyse wurden diese Kristalle 2mal aus Aceton umkristallisiert und 2mal bei 270° im Hochvakuum sublimiert. Misch-Smp. mit Dianilinopyromellitsäure-dianhydrid (VII) ohne Depression. Deckungsgleiche IR.-Absorptionsspektren.

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$ (400,33) Ber. C 66,01 H 3,02% Gef. C 65,74 H 3,13%

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Labor unter der Leitung von Herrn U. WYSS ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Frl. V. KLOPFSTEIN und Herrn R. DOHNER aufgenommen. Für diese wertvolle Mithilfe möchten wir den Genannten unseren besten Dank aussprechen.

Der TENNESSEE EASTMAN COMPANY, DIVISION OF EASTMAN KODAK COMPANY, Kingsport (Tenn., USA), danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹¹⁾ Viermal aus Äther umkrist. Probe.

SUMMARY

1. The condensation of dichloropyromellitic acid with aniline gave a blue compound and a brown-red compound in good yield.
2. The saponification of the blue compound gave the unknown dianilinopyromellitic acid.
3. The structure of the blue compound as dianilinopyromellitic di-phenylimide is deduced from its absorption spectrum, and from its obtention by condensation of dianilinopyromellitic acid-dianhydride with aniline.
4. The structure of the brown-red compound as 1-anilino-4-chloro-pyromellitic di-phenylimide is deduced from analytical data, absorption spectra, saponification, and crystal structure determined röntgenographically.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

204. Beobachtungen zur Synthese der 2-Deoxy-D-ribose aus 1,2; 5,6-Diisopropyliden-3-mesyl-D-glucose

von E. Recondo und H. Rinderknecht

(9. VIII. 60)

Bedeutende Anstrengungen wurden in den letzten Jahren unternommen, eine praktische Synthese des biologisch wichtigen Zuckers 2-Deoxy-D-ribose zu entwickeln¹⁻⁶). 1957 beschrieben HARDEGGER *et al.*⁶) eine vereinfachte, auf dem alkalischen Abbau der 3-Mesyl-D-glucose⁴) (III) beruhende Methode, die sich nach Angabe der Autoren zur technischen Herstellung eignet und bis 48-proz. Ausbeuten an 2-Deoxy-D-ribose (IV), ausgehend von 1,2; 5,6-Diisopropyliden-D-glucofuranose, liefert. Als dieses Verfahren in unsern Laboratorien zur Herstellung einer grösseren Menge 2-Deoxy-D-ribose verwendet wurde, machten sich einige Schwierigkeiten bemerkbar. Die Herstellung des Ausgangsmaterials, 1,2; 5,6-Diisopropyliden-D-glucofuranose (I) nach GLEN *et al.*⁷) und BELL⁸), in welcher eine saure Acetonlösung dieser Substanz mit wasserfreiem Natriumcarbonat neutralisiert wird, ist ausserordentlich umständlich und zeitraubend, und liefert bei grösseren Ansätzen bedeutende Mengen von dunkelgefärbten Nebenprodukten und eine dementsprechend geringere Ausbeute. Diese Nachteile konnten behoben werden, einenteils durch Zugabe von Eisessig zur Aceton-Suspension der Glucose, wodurch deren Löslichkeit

¹) J. V. NEF, *Liebigs Ann. Chem.* 376, 1 (1910).

²) J. C. SOWDEN, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 3541 (1954).

³) H. W. DIEHL & H. G. FLETCHER, *Chemistry & Ind.* 1958, 1087.

⁴) D. C. C. SMITH, *Chemistry & Ind.* 1955, 92; *J. chem. Soc.* 1957, 2690.

⁵) J. KENNER & G. N. RICHARDS, *J. chem. Soc.* 1957, 3019.

⁶) E. HARDEGGER, M. SCHELLENBAUM, R. HUWYLER & A. ZÜST, *Helv.* 40, 1815 (1957).

⁷) W. L. GLEN, G. S. MYERS & G. A. GRANT, *J. chem. Soc.* 1951, 2568.

⁸) D. J. BELL, *J. chem. Soc.* 1935, 1874.