

237. Über Pyromellitsäure- und Cumidinsäure-Derivate

VI. Teil¹⁾von **B. K. Manukian**

Herrn Prof. Dr. H. HOPFF zum 65. Geburtstag gewidmet

(12. IX. 61)

Dichlorpyromellitsäure (I) bzw. deren Tetramethylester II oder Dianhydrid III liefern bei der Umsetzung mit primären Aminen schön kristallisierende, blaugefärbte Verbindungen²⁾ 3). Nun stellte sich die Frage, ob die genannten Verbindungen I, II und III mit sekundären Aminen ebenfalls reagieren würden. Eine direkte Umsetzung z. B. von N-Methylanilin oder von Dimethylamin mit den erwähnten Chlorverbindungen I, II und III würde nicht einheitlich verlaufen und es würde sich kein Di-Imidring bilden. Aus diesem Grunde wurde Dichlorpyromellitsäure-di-methylimid (IV) als Ausgangsprodukt für die Kondensation mit sek. Aminen herangezogen, weil der Di-Imidring schon vorhanden ist. Zudem ist IV aus Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (III) und Methylamin leicht zu erhalten²⁾.

Mit Dimethylamin bzw. mit N-Methylanilin umgesetzt liefert Dichlorpyromellitsäure-di-methylimid (IV) die Verbindungen $C_{16}H_{18}O_4N_4$ vom Smp. 253–254° bzw. $C_{26}H_{22}O_4N_4$ vom Smp. 297–298° in dunkelblauen schönen Kristallen. Beide lassen sich sehr gut an saurem Aluminiumoxid chromatographieren, leicht umkristallisieren und unzersetzt im Hochvakuum sublimieren. In ihren IR.-Absorptionsspektren sind keine N–H Banden im 3μ Gebiet, wohl aber die Carbonyldoublett-Banden im 6μ Gebiet zu finden. Laut diesen Ergebnissen handelt es sich bei $C_{16}H_{18}O_4N_4$ um das 1,4-Di-dimethylamino-pyromellitsäure-di-methylimid (V) und bei $C_{26}H_{22}O_4N_4$ um das 1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-dimethylimid (VI). Zum Abbau der Verbindung $C_{26}H_{22}O_4N_4$ wurde, wie in früheren Arbeiten²⁾ 3), nacheinander eine basische und eine saure Hydrolyse verwendet, was zur noch unbekanntenen 1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure (VII) führte. VII lieferte mit Diazomethan den Tetraester VIII, und durch Abspaltung von 2 Molekeln Wasser das Dianhydrid IX. Letzteres lieferte bei der Kondensation mit wässriger Methylaminlösung mit guter Ausbeute das 1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-di-methylimid (VI), welches sich als identisch mit unserer blauen Verbindung $C_{26}H_{22}O_4N_4$ erwies.

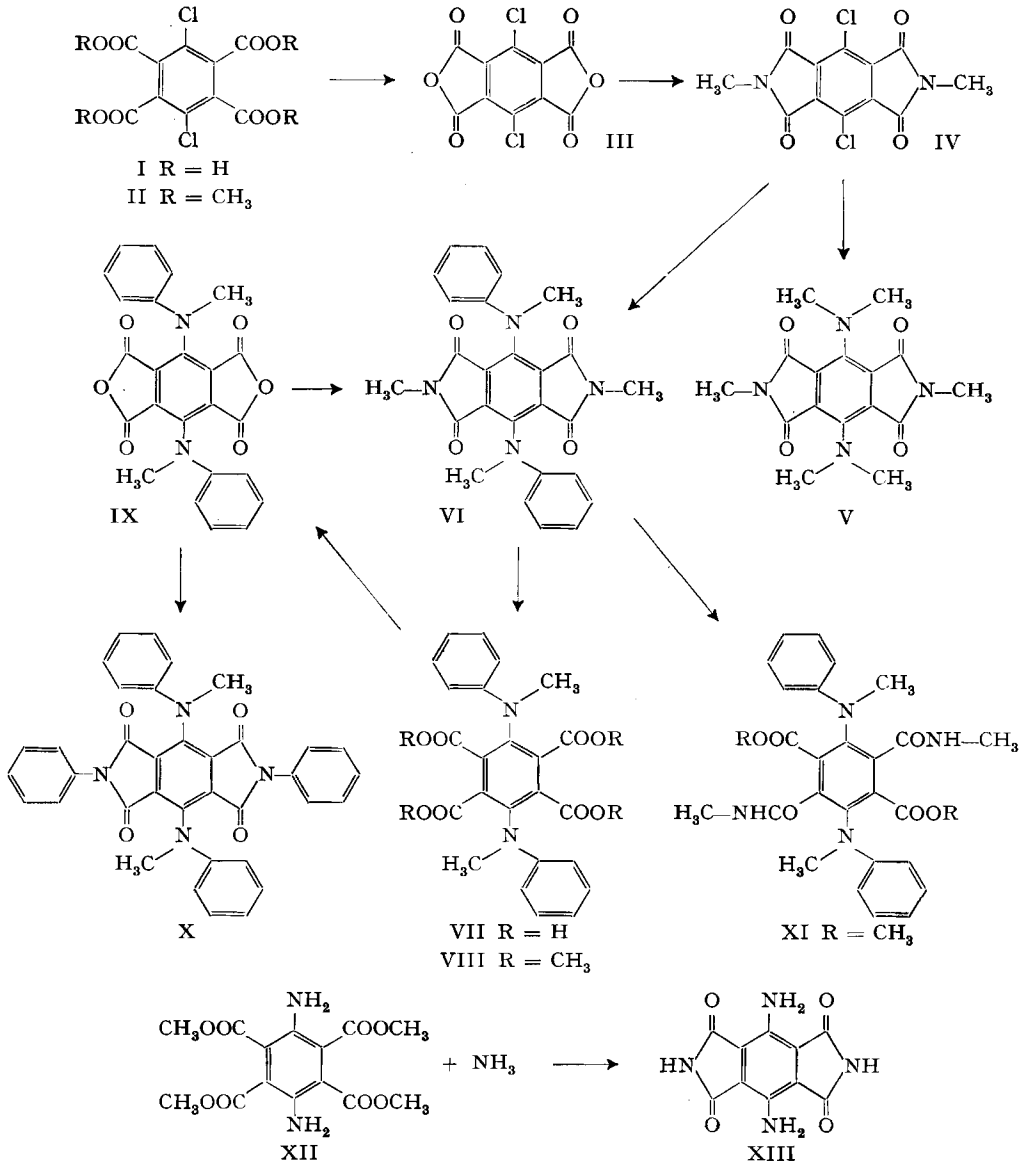
Durch Umsetzung von IX mit Anilin erhielt man mit über 90% Ausbeute das 1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-di-phenylimid (X).

Ausserdem gelang es uns mittels basischer Hydrolyse die Imidringe des 1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-di-methylimids (VI) zu öffnen. Die erhaltene in Wasser gut lösliche Dicarbonsäure, welche sich unter den gegebenen Arbeitsbedingungen ziemlich schnell wieder zum Ausgangsprodukt VI kondensiert, wurde sofort mit Diazomethan in den entsprechenden Diester XI übergeführt. Das IR.-Absorp-

¹⁾ V. Teil: H. HOPFF, P. DOSWALD & B. K. MANUKIAN, *Helv.* 44, 1231 (1961).

²⁾ H. HOPFF & B. K. MANUKIAN, *Helv.* 44, 700 (1961).

³⁾ H. HOPFF & B. K. MANUKIAN, *Helv.* 43, 1645 (1960).



tionsspektrum von XI zeigte neben der Esterbande (1725 cm⁻¹) noch eine Säureamid-Bande bei 1650 cm⁻¹.

Die Umsetzung des bekannten Diamino-pyromellitsäure-tetramethylesters (XII)⁴⁾ mit flüssigem Ammoniak im Bombenrohr bei ca. 180° führte zu einer weiteren dunkelgefärbten Verbindung, die sich aber weder chromatographieren noch umkristallisieren liess. Durch fraktionierte Sublimation erhielt man blaue Kristalle

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

mit einem Smp. von über 320°; nach ihren Verbrennungswerten und IR.-Absorptionsspektrum könnte es sich um das Diaminopyromellitsäure-diimid (XIII) handeln.

Abschliessend sei noch erwähnt, dass zwei unserer früher beschriebenen Farbstoffe^{2) 3)}, koloristisch geprüft, sich als Farbstoffe mit starker Färbekraft und guter Lichtechtheit erwiesen haben, die sich speziell zur Färbung von Kunststoffen eignen.

Experimenteller Teil⁵⁾

1. *1,4-Di-dimethylamino-pyromellitsäure-di-methylimid (V)*. 1,06 g Dichlorpyromellitsäure-di-methylimid (IV) wurden in der Kälte (Aceton-Trockeneis) mit 10 g Dimethylamin und 25 ml Methanol versetzt und in einem Bombenrohr mit Glaseinsatz ($v = 140$ ml) innerhalb von 1 Std. auf 170–180° erhitzt und dann 16 Std. bei dieser Temperatur belassen. Nach der Abkühlung wurde das Reaktionsprodukt mit Methanol herausgespült und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde 2 Std. bei 130–140° getrocknet, mit Methylenechlorid extrahiert und die Lösung an einer sauren Aluminiumoxid-Säule (200 g Alox, Akt. III, mit Benzol aufgezogen; Säulendimension $d = 3,2$ cm; $l = 21$ cm) chromatographiert. Mit Methylenechlorid liess sich eine breite blaue Zone eluieren. Aus Methylenechlorid-Benzol 723 mg (64,7%) dunkelblaue Kristalle vom Smp. 248–249°. Eine Probe wurde 6mal umkristallisiert und 4 Tage getrocknet: Smp. 253–254°. Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): λ_{max} in $m\mu$ ($\log \epsilon$) bei 345 (4,09), 595 (3,59). IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 1745, 1715, 1540 cm^{-1} .

$C_{16}H_{18}O_4N_4$ (330,33) Ber. C 58,17 H 5,49 N 16,96% Gef. C 58,13 H 5,73 N 17,07%

2. *1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-di-methylimid (VI)*. a) Aus *1,4-Dichlorpyromellitsäure-di-methylimid (IV)*. 2 g IV wurden mit 50 ml frisch destilliertem N-Methylanilin 3 Std. unter Rückfluss gekocht und über Nacht stehengelassen. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch in Äther-Methylenechlorid (2:1) aufgenommen und 3mal mit Wasser gewaschen. Das überschüssige N-Methylanilin wurde durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure (37 ml konz. Salzsäure und 400 ml Wasser) aus der organischen Lösung entfernt. Letztere wurde neutral gewaschen, getrocknet und eingeengt. Die beim Abkühlen ausgefallenen dunklen Kristalle ergaben nach der Umkristallisation aus Methylenechlorid-Benzol 2,58 g (89%) 1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-di-methylimid (VI). Löslich in Methylenechlorid, Chloroform, Aceton, Nitrobenzol, Essigester, Pyridin, Dioxan; weniger gut löslich in Schwefelkohlenstoff, Essigsäure; schlecht löslich in Benzol, Methanol, Äthanol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther; unlöslich in Cyclohexan, Petroläther, Wasser. Zur Analyse wurde eine Probe 5mal umkristallisiert und 2mal bei 240° im Hochvakuum sublimiert: Smp. 297–298°. Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): λ_{max} in $m\mu$ ($\log \epsilon$) bei 398 (4,06), 565 (3,17). IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 1755, 1705, 1597, 1580 cm^{-1} . Analyse siehe unten.

b) Aus *1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-dianhydrid (IX)*. 266 mg IX wurden mit einer kalten wässrigen Lösung von Methylamin (20 g Methylamin und 25 ml Wasser) versetzt und 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde in einer Porzellanschale vorsichtig eingedampft und der Rückstand anschliessend 2 Std. bei ca. 140° getrocknet. Der blaue Rückstand wurde mit Methylenechlorid extrahiert und die Lösung an einer sauren Aluminiumoxid-Säule (Akt. III) wie üblich chromatographiert. Die mit Methylenechlorid eluierte blaue Zone ergab nach dem Abdampfen 231 mg (82%) 1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-di-methylimid (VI). Zur Analyse wurde eine chromatographierte Probe noch 4mal aus Benzol-Methylenechlorid um-

⁵⁾ Die Smp. sind unkorrigiert. Für Chromatographie wurde Aluminiumoxid von der Firma WOELM (Eschwege) verwendet. Wenn nicht anders vermerkt, sind alle Substanzen zur Analyse in evakuiertem Raum bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxid getrocknet worden. Die Absorptionsspektren im UV. und im sichtbaren Gebiet wurden mit einem BECKMAN-Recording-Spectrophotometer (Model DK 1) aufgenommen, die IR.-Absorptionsspektren mit einem PERKIN-ELMER-Double-Beam-Recording-Spectrophotometer (Model 21).

kristallisiert und 2mal bei 246–250° im Hochvakuum sublimiert: Smp. 297–298°. Die IR.-Absorptionsspektren der nach 1a) und 1b) erhaltenen Substanzen sind deckungsgleich.

$C_{26}H_{22}O_4N_4$ (454,47)	Ber. C 68,71	H 4,88	N 12,33%
Substanz nach 1a)	Gef. „ 68,71	„ 5,05	„ 12,51%
Substanz nach 1b)	„ „ 68,90; 68,76	„ 4,81; 4,69	„ 12,36; 12,37%

3. *1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure (VII)*. 4,5 g gut pulverisiertes 1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-di-methylimid (VI) wurden mit 170 ml 3N Kalilauge 8 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde die Lösung mit 40 ml konz. Salzsäure versetzt, ca. 1½ Std. erwärmt, dann wiederum alkalisch gemacht, noch ½ Std. gekocht, abgekühlt und filtriert. Das alkalische Filtrat wurde nun in der Kälte unter stetem Rühren tropfenweise mit konz. Salzsäure auf pH 2–3 angesäuert und 1½ Std. in der Kälte stehengelassen. Der ausgefallene orange Niederschlag wurde abgenutscht, mit ganz wenig Wasser gewaschen und kurz über Sikkon im Exsikkator getrocknet: 1,22 g VII. Die Extraktion der Mutterlauge und des Waschwassers mit Äther lieferte nach der üblichen Aufarbeitung weitere 1,92 g Säure VII. Totalausbeute: 3,14 g rohe 1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure (VII). Eine Probe wurde 4mal aus feuchtem Äther umkristallisiert und kurz an der Wasserstrahlpumpe getrocknet⁶⁾. Gelb-orange Kristalle vom Smp. 314–316° (Verfärbung ab 120–130°). IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3340, 2600, 1710 (breite Bande), 1600 cm^{-1} .

$C_{24}H_{20}O_8N_2$, 2H ₂ O (500,45)	Ber. C 57,60	H 4,83%	Gef. C 57,36	H 4,58%
---	--------------	---------	--------------	---------

1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-tetramethylester (VIII). Eine Probe von VII wurde in Methanol-Äther mit ätherischem Diazomethan verestert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man aus Methylenchlorid-Methanol zitronengelbe Kristalle vom Smp. 190°. UV.-Absorptionsspektrum (Feinsprit): λ_{max} in $m\mu$ (log ϵ) bei 247 (4,48), 288 (3,75), 340 (3,86). IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 1740, 1725, 1600 cm^{-1} .

$C_{28}H_{28}O_8N_2$ (520,52)	Ber. C 64,60	H 5,42	N 5,38%	Gef. C 64,73	H 5,25	N 5,47%
-------------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-dianhydrid (IX). Eine Probe von VII wurde 4 Std. auf 130° erhitzt. Das sich dabei bildende schmutzgrüne Produkt wurde im Hochvakuum bei ca. 250° sublimiert. Zur Analyse wurde 2mal aus Aceton umkristallisiert und 4mal im Hochvakuum bei 255° sublimiert. Smp. über 300°. Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): λ_{max} in $m\mu$ (log ϵ) bei 425 (4,10), 610 (3,30). IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 1820, 1790, 1767, 1597 cm^{-1} .

$C_{24}H_{16}O_6N_2$ (428,38)	Ber. C 67,29	H 3,77	N 6,54%	Gef. C 67,21	H 3,91	N 6,56%
-------------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

4. *Imidring-Öffnung beim 1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-di-methylimid (VI); Diester XI*. 1,37 g gut pulverisiertes VI wurden mit 45 ml 3N Kalilauge 2¾ Std. unter Rückfluss gekocht, dann wurde die Lösung filtriert und in der Kälte tropfenweise mit konz. Schwefelsäure versetzt (pH ca. 4). Die Lösung samt Niederschlag (K₂SO₄) wurde 2mal mit je 300 ml kaltem Äther extrahiert. Die abgetrennte wässrige Lösung wurde nun weiter mit konz. Schwefelsäure angesäuert (pH ca. 2) und abermals 3mal mit je 300 ml Äther extrahiert. Die ätherischen Auszüge wurden einzeln je einmal mit ganz wenig kaltem Wasser gewaschen⁷⁾, getrocknet und mit ätherischem Diazomethan verestert. Die ätherischen Lösungen wurden schnell einzeln aufgearbeitet, zusammengegeben und auf ein kleines Volumen eingeeengt. Beim Abkühlen kristallisierten 243 mg gelber Diester XI aus. Ein Teil dieser Kristalle wurde in ein paar Tropfen frischdestilliertem Methylenchlorid gelöst, die Lösung mit wenig Methanol versetzt, ganz wenig eingedampft und stehengelassen: Gelbe Prismen vom Smp. 249° (Zers. ab ca. 235°). IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3230, 3050, 1725, 1653, 1597, 1580, 1555 cm^{-1} .

$C_{28}H_{20}O_8N_4$ (518,55)	Ber. C 64,85	H 5,83	N 10,81%	Gef. C 64,82	H 5,88	N 10,97%
-------------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

5. *1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-di-phenylimid (X)*. 319 mg 1,4-Di-(N-methylanilino)-pyromellitsäure-dianhydrid (IX) wurden mit 8 ml Anilin 1½ Std. unter Rückfluss ge-

⁶⁾ Beim längeren Trocknen an der Luft, über Phosphorpentoxid oder im Trockenschrank tritt Verfärbung (Wasserabspaltung) ein.

⁷⁾ In dem blau-trüben Waschwasser befindet sich ein Teil des zurückgebildeten blauen Ausgangsproduktes VI; nach erfolgter Aufarbeitung erhielt man 250 mg VI.

kocht. Die abgekühlte Lösung wurde in Benzol-Äther-Methylenchlorid (4:2:1) aufgenommen, einmal mit Wasser, zweimal mit je 85 ml verd. Salzsäure ausgeschüttelt, dann neutral gewaschen, getrocknet und auf ein kleines Volumen eingengt. Die beim Abkühlen in kleinen Mengen ausgefallene, feinkristalline, rote Verbindung wurde verworfen. Die grünblaue Mutterlauge wurde an einer sauren Aluminiumoxid-Säule wie im Fall 1) chromatographiert. Mit Benzol-Methylenchlorid (1:1) liess sich eine grüne Zone eluieren. Der Abdampfrückstand lieferte aus Methylenchlorid-Benzol 410 mg (95%) grün-blaues, kristallines X. Eine Probe wurde 4mal aus Methylenchlorid-Benzol umkristallisiert und anschliessend 2mal im Hochvakuum bei 275–280° sublimiert. Smp. 318–319° (sintert ab ca. 312°). Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): λ_{max} in $m\mu$ ($\log \epsilon$) bei 409 (4,00), 580 (3,26). IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 1755, 1715, 1595 cm^{-1} .

$C_{36}H_{26}O_4N_4$ (578,60) Ber. C 74,73 H 4,53 N 9,68% Gef. C 74,72 H 4,68 N 9,71%

6. 1,4-Diamino-pyromellitsäure-diimid (XIII). 350 mg reiner, gut pulverisierter Diaminopyromellitsäure-tetramethylester (XII) wurden mit 25 ml Äthanol und 40 ml fl. Ammoniak im Bombenrohr mit Glaseinsatz ($v = 140$ ml) 16 Std. auf 175–180° erhitzt. Nach der Abkühlung wurde das Ammoniak vorsichtig abgeblasen und die alkoholische Lösung abfiltriert. Die zurückgebliebenen dunklen Kristalle wurden mit Äthanol gewaschen und 2 Std. bei 140° getrocknet: 239 mg 1,4-Diamino-pyromellitsäure-diimid (XIII). Zur Analyse wurde eine Probe stufenweise sublimiert. Die bei 260–275° sublimierten rotviolettten Kristalle wurden entfernt. Bei 280–295° sublimierten blaue, grobe Kristalle. Diese wurden noch 3mal bei 288–295° sublimiert. Smp. über 320°. Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan, worin XIII sich aber sehr schlecht löst): λ_{max} bei 285 und 550 $m\mu$. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3420, 3310, 3140, 1720, 1685 cm^{-1} .

$C_{10}H_6O_4N_4$ (246,18) Ber. C 48,79 H 2,46 N 22,76% Gef. C 48,60 H 2,69 N 22,70%

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

SUMMARY

1. The condensation of dichloropyromellitic acid di-methylimide (IV) with dimethylamine or with N-methylaniline gave the blue compounds V and VI.
2. The hydrolysis of compound VI gave the previously unknown 1,4-di-(N-methylanilino)-pyromellitic acid (VII).
3. The structure of 1,4-di-(N-methylanilino)-pyromellitic acid di-methylimide (VI) is deduced from its absorption spectrum, partial hydrolysis, and from its synthesis by condensation of 1,4-di-(N-methylanilino)-pyromellitic acid dianhydride (IX) with methylamine.
4. The condensation of IX with aniline yielded the compound X.
5. The condensation of 1,4-diamino-pyromellitic acid tetramethylester XII with liquid ammonia under pressure yielded 1,4-diamino-pyromellitic acid diimide (XIII).

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich