

- [17] K. HAFNER, K. H. HÄFNER, C. KÖNIG, M. KREUDER, G. PLOSS, G. SCHULZ, E. STURM & K. M. VÖPEL, *Angew. Chem.* **75**, 35 (1963).
- [18] ALICE L. H. CHUNG & M. J. S. DEWAR, *J. chem. Physics* **42**, 756 (1962); M. J. S. DEWAR & G. J. GLEICHER, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 685, 692 (1965).
- [19] T. NAKAJIMA & S. KATAGIRI, *Bull. chem. Soc. Japan* **35**, 910 (1962); T. NAKAJIMA, «Molecular Orbital Calculations and the Aromaticity of some Nonbenzenoid Aromatic Hydrocarbons», in «Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology» (P.-O. LÖWDIN & B. PULLMAN, Edit.), New York (1964).
- [20] D. P. CRAIG, a) «Aromaticity» in «Non-Benzenoid Aromatic Compounds» (D. GINSBURG, Edit.), New York (1959); b) *J. chem. Soc.* **1957**, 3175.
- [21] A. PULLMAN & B. PULLMAN, *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Paris (1952), a) Seite 399, b) Seite 526.
- [22] G. W. WHELAND & D. E. MANN, *J. chem. Physics* **17**, 264 (1949).
- [23] B. PULLMAN, M. MAYOT & G. BERTHIER, *J. chem. Physics* **18**, 257 (1950); A. PULLMAN, G. BERTHIER & B. PULLMAN, *Bull. Soc. chim. France* **17**, 1097 (1950).
- [24] D. W. TURNER, *Far UV Spectra of Organic Compounds*, in Band II von: «Determination of Organic Structures by Physical Methods» (F. C. NACHOD & W. D. PHILLIPS, Edit.), New York (1962).
- [25] R. W. KISER, *Tables of Ionization Potentials*, Manhattan, Kansas (1960).
- [26] A. I. SCOTT, *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*, Oxford (1964).

59. Über Pyromellitsäure- und Cumidinsäure-Derivate

XIII. Teil [1]

Imidazole und Perimidine aus Pyromellitsäure-dianhydrid

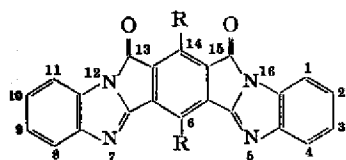
von B. K. Manukian

(15. X. 65)

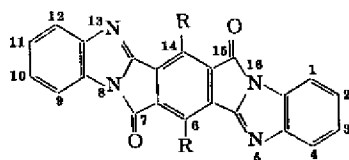
Da bei der Umsetzung von Pyromellitsäure-dianhydrid (I) mit *o*-Phenylendiamin nur das *trans*-Isomere II («Terephthaloylen-bis-benzimidazol») und kein *cis*-Isomeres III («Isophthaloylen-bis-benzimidazol») festgestellt wurde, stellte sich die Frage, ob dieses Verhalten auch bei den Derivaten der Pyromellitsäure zutrefte. Dabei wurden Dihalogenide von I herangezogen, wegen der dabei neu erhaltenen halogenhaltigen Benzimidazole, die möglicherweise eine bessere Lichtechtheit [2] aufweisen könnten als II¹⁾.

Die Umsetzung von Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (IV) mit *o*-Phenylendiamin in Nitrobenzol ergab ein orangegefärbtes Produkt, aus dem sich zwei farbige Substanzen (gelb und orangerot) isolieren liessen. Die gelbe Verbindung wurde mit heissem *o*-Dichlorbenzol extrahiert. Der verbliebene Rückstand bestand aus lauter orangefarbenen Kristallen. Die Verbrenungsanalyse beider Substanzen deutete auf ein und dieselbe Bruttoformel $C_{22}H_8O_2N_4Cl_2$ hin. Beide Substanzen waren bis 400° noch nicht geschmolzen. Ihre IR.-Spektren waren wohl verschieden, jedoch zeigten sie je eine Fünfring-Ketobande bei 1755 cm^{-1} bzw. bei 1760 cm^{-1} . Diese kleine Frequenz-Verschiebung der Ketobande bei beiden Verbindungen, verglichen mit dem

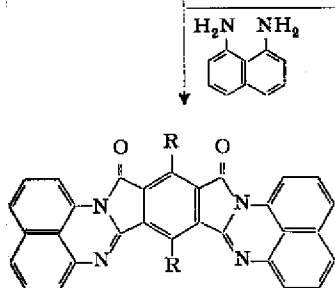
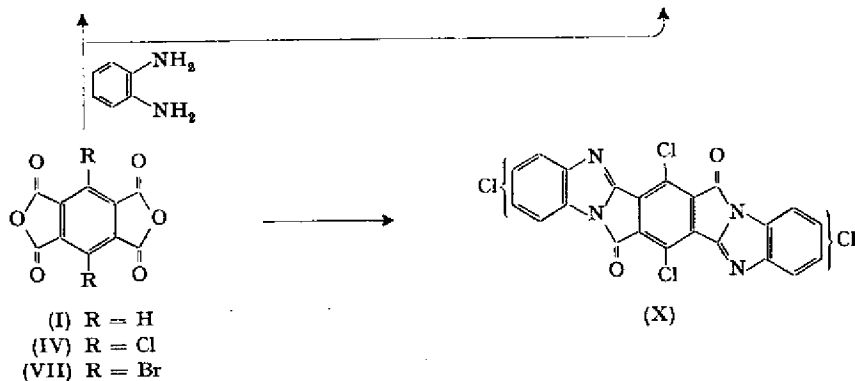
¹⁾ Bei der coloristischen Prüfung nach dem ISO-Blaumaßstab [3] erhielt das «Terephthaloylen-bis-benzimidazol» (II) folgende Noten: Lichtechtheit-Xeno = 1 und -Dach = 1, Migration = 2-3.



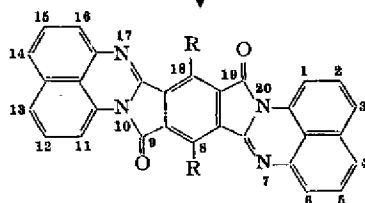
(III) R = H
(V) R = Cl
(VIII) R = Br



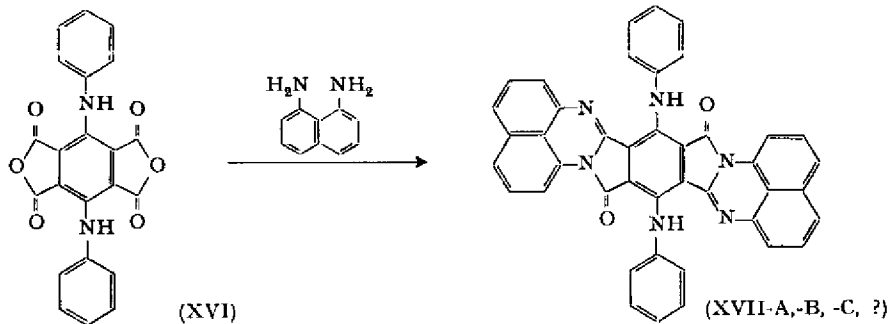
(II) R = H
(VI) R = Cl
(IX) R = Br



(XIII) R = Cl
(XIV) R = Br



(XV) R = H
(XI-A, -B, -C) R = Cl
(XII-A, -B) R = Br



nicht substituierten «Terephthaloylen-bis-benzimidazol» (II), deutet darauf hin, dass das Chloratom in beiden Verbindungen in *peri*-Stellung zur C=O-Gruppe liegt [4]. Ebenfalls verschieden waren die in α -Chlornaphtalin aufgenommenen Spektren im Sichtbaren. So zeigte die gelbe Verbindung ein Maximum bei 418 nm mit einem $\log \epsilon$ -Wert von 4,12. Der Absorptionskurvenverlauf der orangen Verbindung war dagegen demjenigen des «Terephthaloylen-bis-benzimidazols» (II) sehr ähnlich, jedoch mit einer Verschiebung nach dem längeren Wellenbereich hin (vgl. Fig. 1). Die gelbe Substanz ergab mit einer warmen, alkalischen Dithionitlösung eine blaue Küpe. Letztere zeigte eine schlechte Affinität zur Baumwolle, und nach der Rückoxydation liess sich der wiedergebildete gelbe Farbstoff beim Waschen mit kaltem Wasser restlos entfernen. Die orange Verbindung ergab ebenfalls mit Dithionit eine blaue Küpe, doch zeigte diese eine viel bessere Affinität zur Baumwolle, und nach der Rückoxydation liess sich der wiedergebildete orange Farbstoff auch beim Waschen mit einer warmen Seifenlösung nicht mehr entfernen. Auf Grund dieser Hinweise glauben wir, dass der gelben Verbindung wahrscheinlich die Struktur V («Dichlor-isophthaloylen-bis-benzimidazol») ²⁾ zukommt und der orangen Verbindung die Struktur VI («Dichlor-terephthaloylen-bis-benzimidazol»).

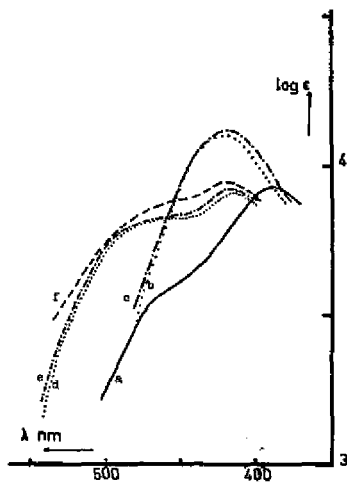


Fig. 1. Absorptionsspektrum im Sichtbaren (in α -Chlornaphtalin)

- a) «Terephthaloylen-bis-benzimidazol» (II)
- b) «Dibrom-isophthaloylen-bis-benzimidazol» (VIII)
- c) «Dichlor-isophthaloylen-bis-benzimidazol» (V)
- d) «Dibrom-terephthaloylen-bis-benzimidazol» (IX)
- e) «Dichlor-terephthaloylen-bis-benzimidazol» (VI)
- f) Verbindung X

²⁾ Um die Übersicht klarer zu gestalten und den Text nicht zu erschweren, haben wir für unsere Verbindungen die in der Literatur meistgebrauchte Bezeichnung verwendet [5], obgleich diese den neuen IUPAC-Nomenklaturregeln (1957) nicht entspricht. Vollständigkeitshalber haben wir aber im experimentellen Teil noch die jeweilige Benennung nach dem «Ring Index» ausgeführt [6]. Herrn Dr. A. GEORG (Genf) danken wir für seine Mitarbeit bei den Nomenklaturfragen.

Ähnlich verlief auch die Umsetzung von Dibrompyromellitsäure-dianhydrid (VII) mit *o*-Phenylendiamin. Man erhielt ebenfalls ein Gemisch aus gelben und orangen Kristallen. Die gelben Kristalle liessen sich von den schwerlöslichen orangen mit siedendem *o*-Dichlorbenzol abtrennen. Gestützt auf ihre Analyse, die IR.- und UV.-Spektren (vgl. Fig. 1), handelt es sich bei den gelben Kristallen höchstwahrscheinlich um das «Dibrom-isophthaloylen-bis-benzimidazol» (VIII) und bei den orangen um das IX («Dibrom-terephthaloylen-bis-benzimidazol»).

Der bathochrome Effekt der Halogenatome ist in Fig. 1 deutlich sichtbar. Gegenüber dem «Terephthaloylen-bis-benzimidazol» zeigten VI und IX eine Wellenlänge-Verschiebung von ca. 26 nm. Das Vorkommen weiterer Chloratome, wie sie in der Verbindung X vorliegen, bewirkte eine extrem kleine zusätzliche Farbvertiefung und einen hyperchromen Effekt.

Ferner waren die beiden vermutlichen *cis*-Isomeren V und VIII im Gegensatz zu ihren *trans*-Isomeren VI und IX in Chloroform löslich. Ihre in Chloroform aufgenommenen UV.-Spektren zeigten eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Spektrum von Terephthaloylen-bis-benzimidazol, doch waren die Extinktionen deutlich verschieden (vgl. Fig. 2).

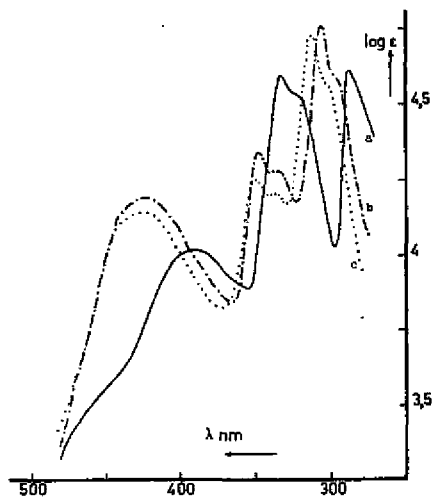


Fig. 2. UV.-Absorptionsspektrum (in Chloroform)

- a) «Terephthaloylen-bis-benzimidazol» (II)
- b) «Dichlor-isophthaloylen-bis-benzimidazol» (V)
- c) «Dibrom-isophthaloylen-bis-benzimidazol» (VIII)

Gestützt auf die bis jetzt gemachten Erfahrungen dürfte man erwarten, dass bei der Kondensation von Dihalogen-pyromellitsäure-dianhydrid mit 1,8-Diaminonaphthalin neben den entsprechenden *trans*-Isomeren sich auch die *cis*-Isomeren bilden. Wir finden hier aber die gleichen Zustände wie bei der Umsetzung von I und 1,8-Diaminonaphthalin [1]. So ergab z. B. die Umsetzung von Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (IV) und Diaminonaphthalin ein blaues, kristallines Produkt, aus welchem sich mit Trichlorbenzol blauviolette Kristalle extrahieren liessen (XI-B). Der ver-

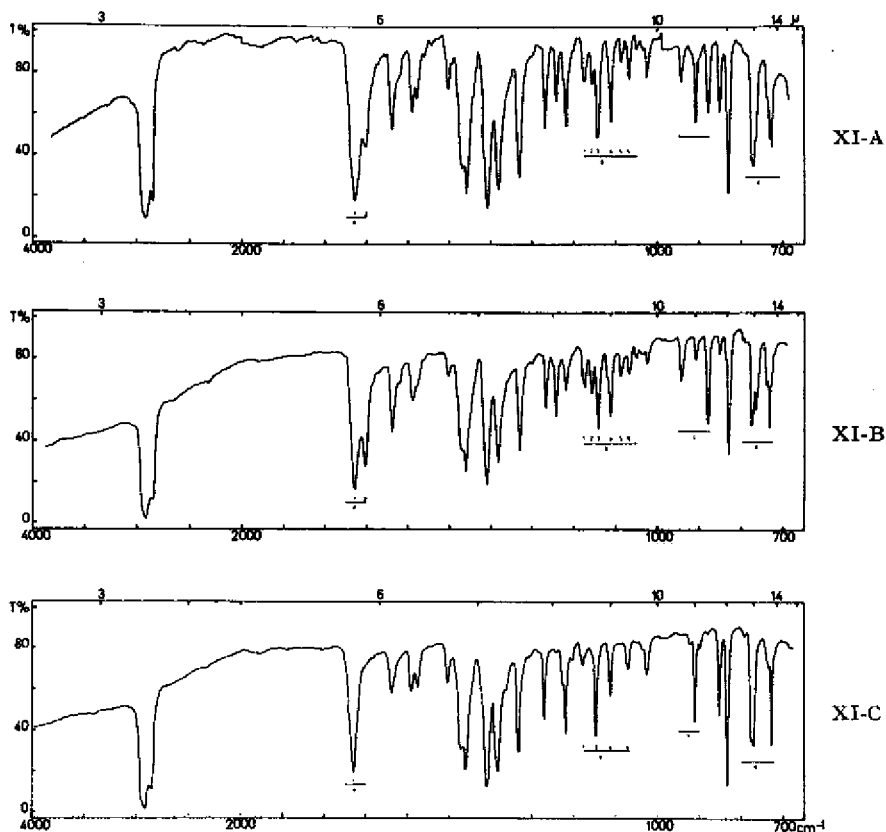


Fig. 3. IR.-Absorptionsspektrum von «Dichlor-terephthaloylen-bis-naphthpyrimidin» (XI)

XI-A. Rohprodukt sublimiert

XI-B. Aus Trichlorbenzol umkristallisierter Anteil

XI-C. Aus α -Chlornaphthalin umkristallisierter Anteil

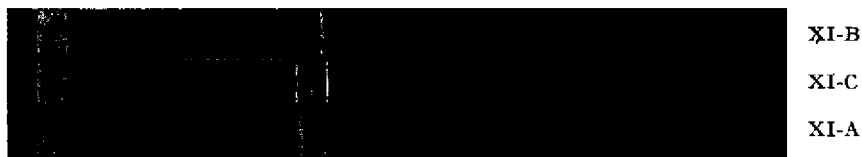


Abb. 1. Guinier-Pulverdiagramm von «Dichlor-terephthaloylen-bis-naphthpyrimidin» (XI)

XI-B. Aus Trichlorbenzol umkristallisierter Anteil

XI-C. Aus α -Chlornaphthalin umkristallisierter Anteil

XI-A. Rohprodukt sublimiert

bliebene schwerlösliche Rückstand wurde aus α -Chlornaphthalin umkristallisiert (XI-C). Die so erhaltenen «Kristallarten» XI-B und XI-C ergaben im Vergleich zu dem sublimierten Rohprodukt (XI-A) das gleiche UV.-Spektrum und dieselbe Analyse, jedoch verschiedene IR.-Spektren und Pulverdiagramme (vgl. Fig. 3 und Abb. 1). Auf Grund der Analyse, der Absorptionsspektren und der Verküpfbarkeit (Küpe: tiefgrün) wurde

angenommen, dass hier nur das *trans*-Isomere XI vorliegt, wobei XI-B und XI-C vermutlich Modifikationen von ein und derselben Substanz darstellen.

Ähnliche Verhältnisse sind auch bei der Umsetzung von Dibrompyromellitsäuredianhydrid (VII) und 1,8-Diaminonaphthalin zu finden. Es sei aber erwähnt, dass unsere bis jetzt angewandte Trennungsmethode bei der Reinigung des rohen Kondensationsgemisches versagte. Die von uns verwendeten üblichen Lösungsmittel wie *o*-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol und α -Chlornaphthalin lösten wohl kristalline Substanzen heraus, aber ihre Analysenwerte schwankten zu stark und waren auch durchwegs zu niedrig. Reproduzierbare Werte erhielten wir nur dann, wenn wir zuerst das blaue Rohprodukt mit Dimethylformamid auskochten und anschliessend aus α -Bromnaphthalin umkristallisierten (XII-B). Die so erhaltenen blauen Kristalle waren, verglichen mit dem sublimierten Rohprodukt XII-A, wohl identisch in der Analyse, in der Verkipbarkeit und im UV.- und IR.-Spektrum, das GUINIER-Pulverdiagramm zeigte jedoch, dass im sublimierten Rohprodukt noch eine zweite Verbindung vorhanden sein muss (vgl. Abb. 2).



Abb. 2. GUINIER-Pulverdiagramm von «Dibrom-terephthaloylen-bis-naphthpyrimidin» (XII)
XII-B. Aus α -Bromnaphthalin umkristallisierter Anteil
XII-A. Rohprodukt sublimiert

Auf Grund dieser Hinweise kann man sagen, dass hier ebenfalls Modifikationen vorliegen. Jedenfalls konnten wir nach unserer Kondensations- und Trennungsmethode die beiden *cis*-Isomeren XIII und XIV nicht feststellen.

Der Absorptionskurvenverlauf von XI und XII war ähnlich demjenigen von «Terephthaloylen-bis-naphthpyrimidin» (XV) [1], allerdings sowohl bathochrom als

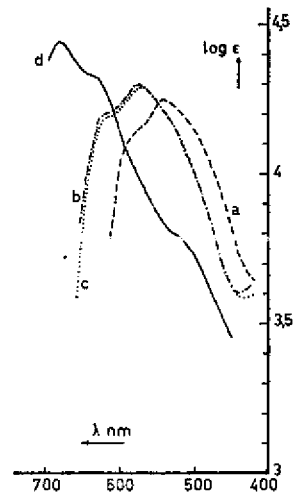


Fig. 4. Absorptionsspektrum im Sichtbaren (in α -Chlornaphthalin)

- «Terephthaloylen-bis-naphthpyrimidin» (XV)
- Verbindung XI
- Verbindung XII
- Verbindung XVII

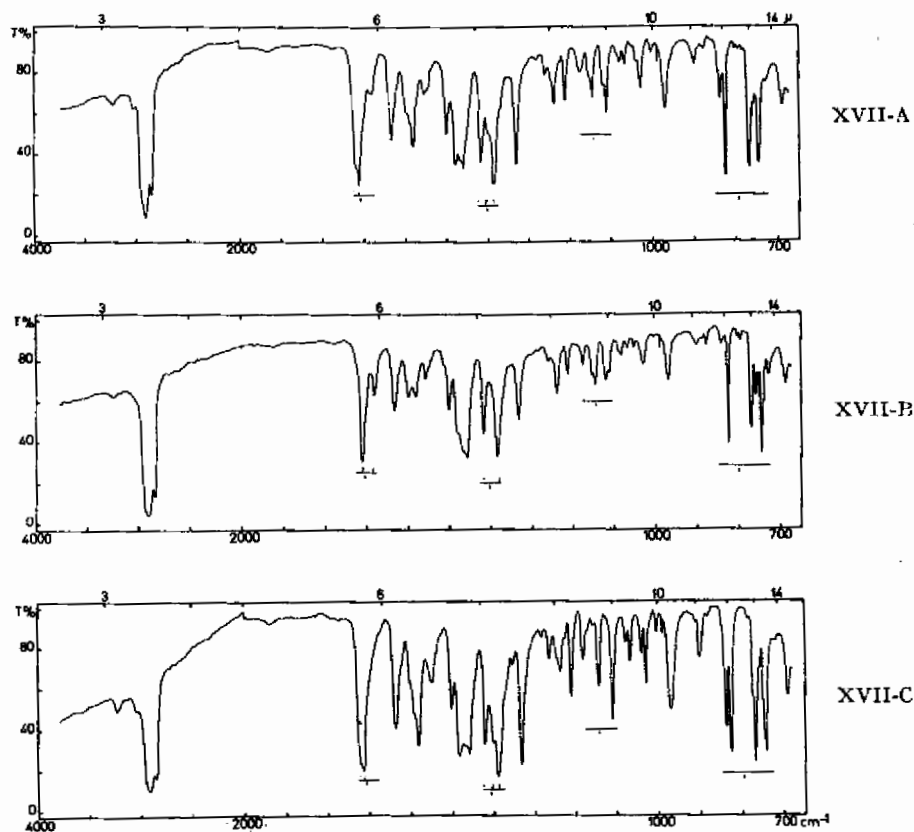


Fig. 5. IR-Absorptionsspektrum von XVII (in Nujol)

XVII-A. Rohprodukt sublimiert

XVII-B. Aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisierter Anteil

XVII-C. Aus α -Chlornaphtalin umkristallisierter Anteil



Abb. 3. GUINIER-Pulverdiagramm von XVII

XVII-B. Aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisierter Anteil

XVII-C. Aus α -Chlornaphtalin umkristallisierter Anteil

XVII-A. Rohprodukt sublimiert

auch hyperchrom verschoben. Strukturmässig sind somit sämtliche Perimidine gleich (vgl. Fig. 4).

Eine orientierende Umsetzung von Dianilinopyromellitsäure-dianhydrid (XVI) [7] mit 1,8-Diaminonaphtalin ergab ein dunkelblaues Kristallgemisch. Aus diesem

konnte mit heissem *o*-Dichlorbenzol eine Substanz vom Smp. 380–385° (Zers.) herausgelöst werden (XVII-B). Der Rückstand liess sich aus α -Chlornaphtalin umkristallisieren und hatte einen Smp. von über 430° (XVII-C). Der Misch-Schmelzpunkt beider «Kristallarten» ergab keine Depression, sondern zeigte eine Zers. bei ca. 385–390°. Beide Substanzen lieferten gleiche Analysenwerte und Absorptionsspektren im Sichtbaren mit dem hohen $\log \epsilon$ -Wert von 4,42 bei 677 nm (vgl. Fig. 4). Die IR.-Spektren waren in Nujol wohl verschieden (vgl. Fig. 5), doch zeigten beide Verbindungen eine C=O-Absorption bei 1712 cm^{-1} , was auf das Vorhandensein eines «Naphthypyrimidin»-Lactams mit einer *peri*-ständigen Anilino-Gruppe hindeutet [4]. Das GUINIER-Pulverdiagramm zeigte, dass im sublimierten Rohprodukt ausser den beiden «Kristallarten» vermutlich noch eine dritte Substanz vorhanden ist (vgl. Abb. 3). Auf Grund der Analyse, des IR.-Spektrums und der bis jetzt gemachten Erfahrungen bei Kondensationen mit 1,8-Diaminonaphtalin besitzt dieser Dianilinopyromellit-säure-perimidin-Körper höchstwahrscheinlich die Formel XVII.

Herrn H. J. SCHEEL vom Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH (Vorstand Prof. Dr. F. LAVES) danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Pulverdiagramme.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren in einem Kupferblock CULATTI bestimmt und sind unkorrigiert. Sämtliche Analysesubstanzen wurden im Hochvakuum sublimiert oder nach Umkristallisation über Phosphorpentoxid im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

Die Absorptionsspektren wurden im IR. in Nujol mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21, und im UV. und im Sichtbaren mit einem BECKMAN-Recording-Spectrophotometer (Modell DK-2A) aufgenommen.

Die RÖNTGEN-Aufnahmen wurden mit einer NONIUS-GUINIER-Kamera (nach DE WOLFF) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen (40 KV, 20 mA und 12 Std. Belichtungszeit).

Abkürzungen: Be = Benzol, DMF = Dimethylformamid, Me = Methanol.

1. «Dichlor-terephthaloylen-bis-benzimidazol» (VI) (6,14-Dichlor-7,15-dioxo-7H,15H-bis-benzimidazo[1,2-a:1',2'-a']benz[1,2-c:4,5-c']dipyrrol) und «Dichlor-isophthaloylen-bis-benzimidazol» (V) (6,14-Dichlor-13,15-dioxo-13H,15H-bis-benzimidazo[1,2-a:2',1'-e']benz[1,2-c:4,5-c']dipyrrol).

1,96 g Dichlorpyromellit-säure-dianhydrid (IV) und 1,48 g *o*-Phenylendiamin wurden in 50 ml Nitrobenzol suspendiert und $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der Abkühlung wurde das ausgefallene Kondensationsprodukt abgenutscht, mit Be und Me gewaschen und getrocknet. Die Substanz (1,59 g) stellte ein Gemisch von gelben und orangeroten Kristallen dar. Diese wurden 7mal in je 100 ml *o*-Dichlorbenzol suspendiert, bis zum Sieden erhitzt und heiss abgenutscht. Auf diese Art konnten die in heissem *o*-Dichlorbenzol löslichen gelben Kristalle von den schwerlöslichen orangeroten Kristallen abgetrennt werden. Die Substanz, die jeweils beim Abkühlen von *o*-Dichlorbenzol auskristallisierte, wurde mit Be und Me gewaschen und getrocknet. Totalausbeute an V: 910 mg (31%).

Die in *o*-Dichlorbenzol unlöslichen orangeroten Kristalle wurden ebenfalls mit Be und Me gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 500 mg (17%) VI.

Zur Analyse wurde eine Probe von V noch 2mal aus α -Chlornaphtalin umkristallisiert und 3mal bei 320–333° sublimiert: Probe a. Eine andere Probe von V wurde nur 2mal aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert und 1 Tag getrocknet: Probe b. Gelbe Kristalle vom Smp. über 400°. Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Chloroform): λ_{max} in nm ($\log \epsilon$) 307 (4,75), 334 (4,28), 348 (4,34), 421 (4,18) (vgl. Fig. 2, Kurve b). Absorptionsspektrum im Sichtbaren (α -Chlornaphtalin): λ_{max} 418 nm ($\log \epsilon = 4,12$) (vgl. Fig. 1, Kurve c); im IR. Banden bei 1760, 1623, 1605 cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$	(431,23)	Ber. C	61,27	H	1,87	N	12,99%
Probe a	Gef. „	61,50	„	2,04	„	13,19%	
Probe b	Gef. „	61,06	„	1,83	„	13,08%	

Eine Probe von VI wurde einmal aus α -Chlornaphtalin umkristallisiert und 2mal bei 350–355° sublimiert: Orangerote Kristalle vom Smp. über 400°. Die Substanz ist schwer löslich in Chloroform. Absorptionsspektrum im Sichtbaren (α -Chlornaphtalin): λ_{max} in nm (log ϵ) 415 (3,92), ca. 480 (3,8) (Schulter) (vgl. Fig. 1, Kurve e); im IR. Banden bei 1755, 1620, 1600 cm^{-1} . Farbe der warmen alkalischen Dithionitlösung: königsblau.

$C_{22}H_8O_2N_4Cl_2$ (431,23) Ber. C 61,27 H 1,87 N 12,99% Gef. C 61,24 H 2,08 N 13,13%

2. «Dibrom-terephthaloylen-bis-benzimidazol» (IX) (6,14-Dibrom-7,15-dioxo-7H,15H-bis-benzimidazo[1,2-a:1',2'-a']benz[1,2-c:4,5-c']dipyrrrol) und «Dibrom-isophthaloylen-bis-benzimidazol» (VIII) (6,14-Dibrom-13,15-dioxo-13H,15H-bis-benzimidazo[1,2-a:2',1'-e']benz[1,2-c:4,5-c']dipyrrrol).

1,9 g Dibrompyromellitsäure-dianhydrid (VII) und 1,5 g *o*-Phenyldiamin wurden in 40 ml Nitrobenzol suspendiert und $\frac{3}{4}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch liess man über Nacht abkühlen. Das ausgefallene Produkt wurde abgenutscht, mit Be und Me gewaschen und getrocknet. Für die Vorreinigung wurde das Gemisch (1,65 g) in ca. 20 ml DMF suspendiert, aufgeköcht und heiss abgenutscht. Der Rückstand wurde wiederum mit Be und Me gewaschen und getrocknet. Ausbeute an orangegefärbtem Produkt: 1,31 g (Mikroskop: Ein Gemisch aus nur gelben und orangeroten Kristallen). Um die beiden Isomeren zu trennen, wurde nun folgendermassen vorgegangen: 626 mg von diesem Gemisch wurden 2mal mit je 130 ml siedendem *o*-Dichlorbenzol behandelt und heiss abgenutscht. Beim Abkühlen kristallisierten insgesamt 255 mg gelbbraunliches VIII (verunreinigt mit wenig orangen Kristallen) aus. Das in der Nutsche zurückgebliebene orange, kristalline IX («Dibrom-terephthaloylen-bis-benzimidazol») betrug 247 mg und war mit sehr wenig gelben Kristallen verunreinigt.

Zur Analyse wurde VIII («Dibrom-isophthaloylen-bis-benzimidazol») noch 3mal mit heissem Brombenzol behandelt. Der Rückstand bestand nur noch aus lauter gelben Kristallen vom Smp. über 400°. Diese wurden noch 2 Tage getrocknet. Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Chloroform): λ_{max} in nm (log ϵ)^{a)} 313 (4,73), 337 (4,20), 351 (4,25), 423 (4,14) (vgl. Fig. 2, Kurve c). Absorptionsspektrum im Sichtbaren (α -Chlornaphtalin): λ_{max} 422 nm (log $\epsilon = 4,10$) (vgl. Fig. 1, Kurve b); im IR. Banden bei 1760, 1620 (Schulter), 1607 cm^{-1} .

$C_{22}H_8O_2N_4Br_2$ (520,14) Ber. C 50,80 H 1,55 N 10,77% Gef. C 50,60 H 1,64 N 10,41%

Die orangen Kristalle der Verbindung IX wurden einmal aus α -Bromnaphtalin umkristallisiert und 2mal bei 370–385° sublimiert: Smp. über 410°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren (α -Chlornaphtalin): λ_{max} in nm (log ϵ) 415 (3,91), 470 (3,81) (Schulter) (vgl. Fig. 1, Kurve d); im IR. Banden bei 1785 (eine sehr kleine Bande), 1755, 1620, 1595 (eine kleine Bande) cm^{-1} . Farbe der alkalischen Dithionitlösung: königsblau.

$C_{22}H_8O_2N_4Br_2$ (520,14) Ber. C 50,80 H 1,55 N 10,77% Gef. C 50,66 H 1,63 N 10,87%

3. Verbindung X. Die Suspension von 2,87 g Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (IV) und 3,19 g 4-Chlor-1,2-diaminobenzol^{b)} in 40 ml Nitrobenzol wurde 40 Min. unter Rückfluss gekocht. Das ausgefallene Produkt wurde abgenutscht mit Be und Me gewaschen und getrocknet. Rohausbeute = 2,14 g. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt vorerst mit 30 ml DMF ausgeköcht und heiss abgenutscht. Der Rückstand wurde mit Be und Me gewaschen und getrocknet. Dieses vorgeereinigte Produkt (2,05 g) wurde anschliessend in 100 ml *o*-Dichlorbenzol suspendiert, zum Sieden erhitzt^{c)}, abgenutscht und der Rückstand abermals mit Be und Me nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,83 g (37%) rotes X (verunreinigt mit sehr wenig orangen Kristallen).

Zur Analyse wurde eine Probe X in wenig α -Chlornaphtalin suspendiert, zum Sieden erhitzt und warm abgenutscht. Der Rückstand wurde mit Be und Me gewaschen, getrocknet und 2mal bei 390° sublimiert. Smp. über 400°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren (α -Chlornaphtalin): λ_{max} 420 nm (log $\epsilon = 3,94$) (vgl. Fig. 1, Kurve f); im IR. Banden bei 1757, 1617 cm^{-1} .

$C_{22}H_8O_2N_4Cl_4$ (500,11) Ber. C 52,83 H 1,21 N 11,20% Gef. C 52,66 H 1,13 N 11,22%

4. «Dichlor-terephthaloylen-bis-naphthypyrimidin» (XI) (8,18-Dichlor-9,19-dioxo-9H,19H-diperimidino[1,2-a:1',2'-a']benz[1,2-c:4,5-c']dipyrrrol).

^{a)} VIII ist schwer löslich in Chloroform; die angegebenen log- ϵ -Werte sind eventuell etwas niedrig.

^{b)} FLUKA-purum, einmal grob sublimiert.

^{c)} Die beim Abkühlen von *o*-Dichlorbenzol ausgefallenen Kristalle (0,164 g) stellten ein Gemisch aus orangen und roten Kristallen dar. Sie wurden nicht weiter untersucht.

1,47 g Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (IV) und 1,64 g 1,8-Diaminonaphthalin wurden in 50 ml Nitrobenzol $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Das ausgefallene dunkelviolette Produkt wurde abgenutscht, eine Weile mit Be auf dem Wasserbad digeriert, abermals abgenutscht, nacheinander mit Be und Me gewaschen und getrocknet: 2,1 g mikrokristallines, dunkelblaues Rohprodukt.

Eine kleine Probe Rohprodukt wurde fraktioniert sublimiert. Die Hauptfraktion (bei 350–410° sublimiert) wurde nochmals umsublimiert: Smp. über 420°. IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 1730, 1703, 1640, 1620 (Schulter), 1590 cm^{-1} (vgl. Fig. 3, Probe XI-A). Analyse siehe unten.

Eine andere Probe Rohprodukt (2 g) wurde mit 250 ml Trichlorbenzol zum Sieden erhitzt und sofort scharf abgenutscht. Die beim Abkühlen auskristallisierte Substanz wurde abgenutscht. Das Ungelöste wurde mit der Trichlorbenzol-Mutterlauge in gleicher Weise noch 2mal extrahiert. Man erhielt im ganzen 725 mg violettblaue Kristalle. Ein Teil davon wurde noch 2mal aus siedendem Trichlorbenzol umkristallisiert, die Kristalle mit Be und Me gewaschen und 3 Tage getrocknet. Smp. über 435°. IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 1730, 1705, 1640, 1590 cm^{-1} (vgl. Fig. 3, Probe XI-B). Analyse siehe unten.

Die in Trichlorbenzol schwerlösliche dunkelblaue Restsubstanz (938 mg) wurde einmal aus α -Chlornaphthalin umkristallisiert. Man erhielt 650 mg dunkelblaue Kristalle. Diese wurden noch einmal umkristallisiert und anschließend 3mal bei 420° sublimiert: Smp. über 435°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren (α -Chlornaphthalin): λ_{max} in nm ($\log \epsilon$) 574 (4,29), 620 (4,20) (Schulter) (vgl. Fig. 4, Kurve b); im IR. Banden bei 1730, 1636, 1590 cm^{-1} (vgl. Fig. 3). GUINIER-Pulverdiagramm: siehe Abb. 1, Probe XI-C. Farbe der alkalischen Dithionitlösung: tiefgrün.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$ (531,33)	Ber.	C 67,81	H 2,28	N 10,55%
Probe XI-A	Gef.	„ 67,85	„ 2,15	„ 10,34%
Probe XI-B	Gef.	„ 67,42	„ 2,30	„ 10,41%
Probe XI-C	Gef.	„ 67,75	„ 2,23	„ 10,39%

5. «Dibrom-terephthaloylen-bis-naphthpyrimidin» (XII) (8,18-Dibrom-9,19-dioxo-9H,19H-diperimidio[1,2-a:1',2'-a']benz[1,2-c:4,5-c']dipyrryl).

1,84 g Dibrompyromellitsäure-dianhydrid (VII) und 1,62 g 1,8-Diaminonaphthalin wurden in 50 ml Nitrobenzol 40 Min. unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und abgenutscht. Der Rückstand wurde in heissem Be aufgeschlämmt, gut zerquetscht, abgenutscht, mit frischem Be und Me gewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt (2,37 g) in 25 ml DMF suspendiert, zum Sieden erhitzt und sofort abgenutscht. Der Rückstand wurde wiederum mit Be und Me gewaschen und getrocknet. Rohausbeute: 2,16 g mikrokristallines, blaues «Dibrom-terephthaloylen-bis-naphthpyrimidin» (XII).

Eine Probe davon wurde fraktioniert sublimiert. Der zwischen 360 und 425° sublimierte Anteil wurde noch einmal bei 390–410° umsublimiert. Smp. über 430°. IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 1725, 1638, 1625 (Schulter), 1590, 1580 cm^{-1} : Probe XII-A.

Eine andere Probe Rohprodukt wurde einmal aus α -Bromnaphthalin umkristallisiert und anschließend 2mal bei 410° sublimiert. Smp. über 430°: Probe XII-B. Absorptionsspektrum im Sichtbaren (α -Chlornaphthalin): λ_{max} in nm ($\log \epsilon$) 570 (4,29), 615 (4,12) (Schulter) (vgl. Fig. 4, Kurve c). Die IR.-Absorptionsspektren der Proben XII-A und XII-B waren deckungsgleich. GUINIER-Pulverdiagramm: vgl. Abb. 2. Farbe der alkalischen Dithionitlösung: tiefgrün.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2$ (620,25)	Ber.	C 58,09	H 1,95	N 9,03%
Probe XII-A	Gef.	„ 58,22	„ 1,91	„ 9,28%
Probe XII-B	Gef.	„ 58,12	„ 2,14	„ 8,85%

6. «Dianilino-terephthaloylen-bis-naphthpyrimidin» (XVII) (8,18-Dianilino-9,19-dioxo-9H,19H-diperimidino[1,2-a:1',2'-a']benz[1,2-c:4,5-c']dipyrryl).

410 mg Dianilinopyromellitsäure-dianhydrid (XVI) (Rohprodukt) und 410 mg 1,8-Diaminonaphthalin wurden in 20 ml Nitrobenzol 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der Abkühlung wurden die ausgefallenen Kristalle abgenutscht, mit Be und Me gewaschen und getrocknet. Rohausbeute: 333 mg (50,4%) blaukristallines XVII.

Eine Probe davon wurde fraktioniert sublimiert. Der zwischen 350 und 420° sublimierte Anteil hatte einen Smp. von 390° (Zers.). IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 3220, 1720 (kleine Schulter), 1712, 1682, 1635 cm^{-1} (vgl. Fig. 5, Probe XVII-A). Analyse siehe unten.

Eine andere Probe (233 mg) Rohprodukt wurde in 30 ml *o*-Dichlorbenzol suspendiert, bis zum Sieden erhitzt und sofort abgenutscht. Die auskristallisierten blauen Nadeln (107 mg) wurden noch einmal aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert und 2mal bei 360–375° sublimiert. Vorlauf bis ca. 320° verworfen. Smp. 380–385° (Zers.). IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 3240, 1710, 1680, 1630 cm^{-1} (vgl. Fig. 5, Probe XVII-B). Analyse siehe unten.

Der in *o*-Dichlorbenzol schwer lösliche Rückstand (102 mg) liess sich aus 30 ml siedendem α -Chlornaphtalin umkristallisieren. Ausbeute = 74 mg dunkelblaue Kristalle. Diese wurden noch 2mal bei ca. 420° sublimiert. Der Vorlauf bis ca. 375° wurde verworfen. Smp. über 430°. IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 3220, 1720 (kleine Schulter), 1715, 1635 cm^{-1} (vgl. Fig. 5, Probe XVII-C). Absorptionsspektrum im Sichtbaren (α -Chlornaphtalin): λ_{max} in nm ($\log \epsilon$) 678 (4,42), 630 (4,32) (Schulter) (vgl. Fig. 4, Kurve d). GUINIER-Pulverdiagramm: siehe Abb. 3.

$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_6$ (644,66)	Ber. C 78,25	H 3,75	N 13,03%
Probe XVII-A	Gef. „ 78,39	„ 3,79	„ 12,95%
Probe XVII-B	Gef. „ 78,05	„ 3,93	„ 12,89%
Probe XVII-C	Gef. „ 78,03	„ 3,75	„ 13,03%

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Labor (Leitung W. MANSER) aufgenommen. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Herrn R. BECK aufgenommen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Umsetzung von Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (IV) bzw. Dibrompyromellitsäure-dianhydrid (VII) mit *o*-Phenylendiamin ergab die Isomeren Benzimidazol-Farbstoffe V und VI bzw. VIII und IX.

2. Die Umsetzung von IV bzw. von VII mit 1,8-Diaminonaphtalin lieferte die Perimidin-Farbstoffe XI bzw. XII.

3. Die Kondensation von Dianilinopyromellitsäure-dianhydrid (XVI) mit 1,8-Diaminonaphtalin ergab eine Substanz, die wahrscheinlich das Perimidin XVII darstellt.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XII. Teil: B. K. MANUKIAN, *Helv.* 47, 2211 (1964).
- [2] H. R. SCHWEIZER, «Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte», S. 239, Springer-Verlag, Heidelberg 1964.
- [3] SNV Nr. 66202 (Skala 1–8).
- [4] B. K. MANUKIAN, *Helv.* 48, 1999 (1965).
- [5] J. ARIENT & L. HAVLIČKOVÁ, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 28, 2534 (1963).
- [6] A. M. PATTERSON, L. T. CAPELL & D. F. WALKER, «The Ring Index», 2nd Ed., S. 1077, MCGREGOR & WERNER, Inc., USA (1960).
- [7] H. HOPFF & B. K. MANUKIAN, *Helv.* 43, 1645 (1960).