

eine beliebige Menge des betreffenden Körpers mit einem Ueberschuss von Eis in Berührung zu bringen und nach genügendem Rühren die Zusammensetzung der entstandenen Lösung festzustellen.

In Wirklichkeit wird die Sache aber, wenigstens vorläufig, daran scheitern, dass unsere Methoden für Erzielung constanter Temperaturen für den vorliegenden Zweck ungenügende sind.

Wien. II. chem. Universitäts-Laboratorium von Prof. Lieben.

#### 477. Gerhard Gysae: Zur Kenntniss des Diphenylmalein-säureanhydrids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. October.)

##### *I. Einige Imide der Diphenylmaleinsäure.*

##### 1) Aethylidiphenylmaleinimid, $C_{16}H_{10}O_2:NC_2H_5$ ,

entsteht, wenn man Diphenylmaleinsäureanhydrid mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Aethylamin im Einschlussrohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Das Product krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp.  $108^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}NO_2$ .

Procente: C 77.97, H 5.41, N 5.05.

Gef. » » 77.47, » 5.62, » 5.30.

##### 2) Methylidiphenylmaleinimid, $C_{16}H_{10}O_2:NCH_3$ ,

entsteht ähnlich wie die Aethylverbindung, schmilzt bei  $158^{\circ}$  und bildet hellgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}NO_2$ .

Procente: C 77.57, H 4.94.

Gef. » » 77.89, » 5.19.

##### 3) Diphenylmalein-*p*-bromanil, $C_{16}H_{10}O_2:NC_6H_4Br$ ,

prachtvolle braungelbe messbare Krystalle vom Schmp.  $133^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{14}NO_2Br$ .

Procente: Br 19.80.

Gef. » » 19.71.

Dagegen ist es mir nicht gelungen, mit *o*-Nitranilin und Diphenylmaleinsäureanhydrid das entsprechende *o*-Nitroderivat zu erhalten.

##### 4) *p*-Tolyldiphenylmaleinimid, $C_{16}H_{10}O_2:NC_7H_7$ ,

tritt in schön ausgebildeten braunen Krystallen vom Schmp.  $192^{\circ}$  auf.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{17}NO_2$ .

Procente: C 81.41, H 5.01.

Gef. » » 81.32, » 5.11.

5)  $\beta$ -Naphtyldiphenylmaleïnimid,  $C_{16}H_{10}O_2:N \cdot C_{10}H_7$ ,  
entsteht analog dem vorigen, wenn man 1 g Diphenylmaleïnsäureanhydrid,  $2\frac{1}{2}$  g  $\beta$ -Naphtylamin und 20 ccm Alkohol drei Stunden auf  $180^\circ$  erhitzt. Es bildet einen gelblich-grauen krystallinischen Körper vom Schmp.  $192^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{17}NO_2$ .

Procente: C 83.20, H 4.53.

Gef. » » 82.99, » 4.74.

6) Aethylendi-diphenylmaleïnimid,  $(C_{16}H_{10}O_2:N)_2C_2H_4$ .

1 g Anhydrid wird mit  $\frac{1}{2}$  g Aethylendiamin und 20 ccm Alkohol im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt. Nach 3 Stunden ist die ganze Flüssigkeit mit einer undeutlich krystallinischen, gelben Masse erfüllt, welche abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wird. Der Rückstand schmilzt noch nicht bei  $270^\circ$  und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich. Aus einer grossen Menge (ca. 1000 Theilen) heissen Eisessigs erhält man den Körper in feinen, kleinen, hellgelben Blättchen. Bequemer ist es jedoch, ihn durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von etwaigen Verunreinigungen zu befreien.

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{24}N_2O_4$ .

Procente: C 77.86, H 4.58, N 5.34.

Gef. » » 77.55, » 4.83, » 5.62.

7) *m*-Phenylen-di-diphenylmaleïnimid,  $[C_{16}H_{10}O_2:N]_2C_6H_4$ ,  
erhält man durch dreistündiges Erhitzen von 1 g Diphenylmaleïnsäureanhydrid mit  $\frac{1}{2}$  g *m*-Phenylendiamin und 10 ccm Alkohol auf  $100^\circ$ ; es wird durch Wasserzusatz aus der entstandenen Lösung gefällt. Einmal ausgeschieden ist es in Alkohol, ebenso in Benzol, Aether und Chloroform sehr schwer löslich. Zur Reinigung wird es wiederholt in Anilin gelöst und durch Alkoholzusatz gefällt. Es bildet ein undeutlich krystallinisches, gelbes Pulver, das bei  $236^\circ$  schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{38}H_{24}N_2O_4$ .

Procente: C 79.72, H 4.20.

Gef. » » 79.26, » 4.49.

8) Piperidin und Diphenylmaleïnsäureanhydrid.

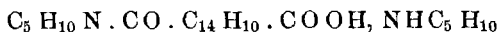
1 g Anhydrid wurde mit  $2\frac{1}{2}$  g Piperidin im Rohr mit 10 ccm Alkohol 3 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt. Selbst nach dem Erkalten blieb die Flüssigkeit vollkommen klar und erst beim Eindampfen auf dem Wasserbade schied sich eine braungelbe, von Piperidin durchtränkte

Masse aus. Letzteres entfernt man durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade. Der im Rückstande verbliebene Körper ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ausserordentlich löslich. Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Essigester erhält man weisse, rosettenförmige Krystalle vom Schmp. 185—186°. Erwärmt man ihn mit Eisessig, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung Krystalle des Anhydrids aus. Auch durch Salzsäure und Natronlauge wird er in Diphenylmaleinsäureanhydrid und Piperidin gespalten. Den Analysen zufolge ist er durch Zusammentritt von 2 Molekülen Piperidin und 1 Molekül Anhydrid entstanden:

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{32}N_2O_3$ .

Procente: C 74.28, H 7.62, N 6.67,  
Gef. » » 73.98, 73.66, 74.11, » 7.53, 7.66, 7.69, » 7.09,

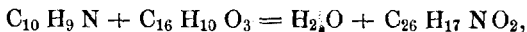
und scheint demnach piperidodiphenylmaleinsäures Piperidin,



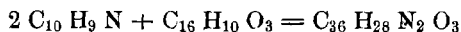
darzustellen.

## II. Chinaldin und Diphenylmaleinsäureanhydrid.

Gabriel und Cohn<sup>1)</sup> erwähnen, dass sich Diphenylmaleinsäureanhydrid mit Chinaldin zu einem anscheinend dem Chinophtalon ähnlichen Farbstoff condensirt. Um denselben genauer zu untersuchen, erhitze ich 3 g Diphenylmaleinsäureanhydrid mit 3.5 g Chinaldin und einer Spur essigsäurem Natron 4 bis 5 Stunden in einem kleinen Kölbchen auf etwa 200°. Ein Wasseranflug war an dem oberen Theile der Gefässwandung nicht wahrzunehmen. Beim Umkrystallisiren des harzigen Reactionsproductes aus Alkohol schieden sich leicht schön gelbe, gut ausgebildete Nadeln aus, die bei 153° schmolzen. Sie besitzen jedoch keine färbenden Eigenschaften, auch ergiebt die Analyse, dass sie in ihrer Zusammensetzung nicht dem Chinophtalon entsprechen,



sondern dass der Körper ohne Austritt von Wasser und zwar gemäss der Gleichung



entstanden ist.

	Berechnet		Gefunden			
	f. $C_{26}H_{17}NO_2$	f. $C_{36}H_{28}N_2O_3$	I.	II.	III.	IV.
C	83.20	80.60	80.77	80.86	—	—
H	4.53	5.22	5.26	5.30	5.37	—
N	3.73	5.22	—	—	—	5.39
		V.	VI.	VII.		
		C	80.44	80.94	80.66	
		H	5.59	5.09	5.17	
		N	—	—	—	

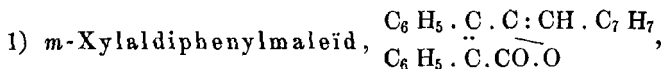
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3230.

Leider ist es mir trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen, die Constitution dieser Verbindung aufzuklären.

### III. *m*-Tolylessigsäure und Diphenylmaleïnsäureanhydrid.

Im Anschluss an die Arbeiten von Gabriel und Cohn<sup>1)</sup> habe ich das Verhalten von *m*-Tolylessigsäure gegen Diphenylmaleïnsäureanhydrid geprüft, in der Absicht, zu dem *m*-Xylaldiphenylmaleïd und einigen seiner Abkömmlinge zu gelangen.

An die Beschreibung dieser Versuche knüpfe ich die Schilderung einiger anderen mit dem Diphenylmaleïnsäureanhydrid ausgeführten Reactionen.



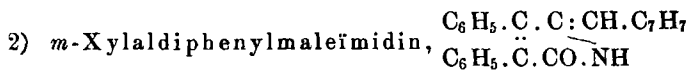
10 g Anhydrid werden mit 10 g *m*-Tolylessigsäure und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat in einem kurzhalsigen Rundkolben zusammen geschmolzen. Bald macht sich reichliche Abspaltung von Wasser und Kohlensäure bemerkbar. Hat die Entwicklung nachgelassen, so wird etwa eine Stunde lang auf 160—180°, dann langsam bis auf 225°, zuletzt noch einige Zeit bis 250° erhitzt. Erst nach 5 bis 6 Stunden ist alles Diphenylmaleïnsäureanhydrid in Reaction getreten. Das Product ist eine braungelbe, glasige Masse. Wird die Operation früher unterbrochen, so erhält man eine Mischung von Xylaldiphenylmaleïd und unverändertem Anhydrid, welche sich durch Umkrystallisiren nicht scheiden lassen. Das Reactionsproduct wird, noch flüssig, ausgegossen und sogleich mit kochendem Eisessig vermischt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein intensiv gelbes Pulver oder braune, harte, radialfaserige Krystalle ab, die wawellitartige Structur zeigen und bei 134° schmelzen. Beim Zerkleinern liefern letztere ebenfalls ein intensiv gelbes Pulver. Sie lösen sich leicht in Chloroform und heissem Eisessig, weniger leicht in Benzol, Alkohol und essigsauerm Aethyl, schwer in Aether. Wie schon erwähnt, ist der Körper nicht leicht ganz rein zu erhalten und zeichnet sich ausserdem durch schwere Verbrennlichkeit aus, sodass bei der Analyse schliesslich ein Gemenge von 1 Th. Kupferoxyd und 2 Th. Bleichromat zur Verwendung kommen musste; jedenfalls scheint im Hinblick auf die Analysenresultate erwiesen, dass die Reaction in dem gewünschten Sinne verlaufen ist und demnach der Körper aus *m*-Xylaldiphenylmaleïd, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, besteht.

Analyse: Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>.

Procente: C 85.21, H 5.33.

Gef. » » 84.41, 84.63, 84.86, » 5.67, 5.45, 5.56.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3228 ff. und 3854 ff.



5 g Xylaldiphenylmaleid werden mit 20 ccm 10proc. alkoholischer Ammoniaklösung 4 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, welche man auf dem Wasserbade zur Trockniss eindampft. Der gelb gefärbte, syrupartige Rückstand wird aus Eisessig umkrystallisirt. Hat man der alkoholischen Lösung einige ccm Wasser hinzugefügt, so scheiden sich schon beim Erkalten des Einschlussrohres lange hellgelbe Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren bei 224—225° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 70 pCt. der Theorie.

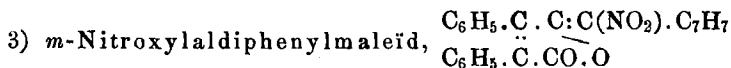
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}$ .

Procente: C 85.46, H 5.64.

Gef » » 85.15, » 5.91.

Die Verbindung ist aus dem Maleid durch Eintritt der NH-Gruppe für ein Sauerstoffatom hervorgegangen, ist also *m*-Xylaldiphenylmaleimidin.

Auch mit Aethylamin geht das Maleid eine Verbindung ein, die in schwach gelblich gefärbten, leicht löslichen feinen Nadeln krystallisirt.



5 g fein zerriebenes *m*-Xylaldiphenylmaleid werden in 30 ccm Benzol suspendirt und in das Gemisch ein schneller Strom von salpetriger Säure (aus Arsentrioxid und Salpetersäure vom spec. Gew. 1.33) eingeleitet. Die Temperatur steigt dabei auf etwa 50° und sehr bald ist eine klare Lösung entstanden. Man fährt nun noch etwa 20 Minuten mit dem Einleiten fort und hat alsdann eine klare, tief dunkelgrüne Lösung, aus welcher sich selbst nach mehrtägigem Stehen nichts ausscheidet. Wird die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockniss eingedampft, so findet eine Zersetzung statt, indem sich Krystalle von Diphenylmaleinsäureanhydrid abscheiden. Lässt man die Lösung dagegen freiwillig verdunsten, so verbleibt ein Krystallbrei, der aus einer stickstoffhaltigen Substanz besteht. Um sie zu reinigen, wird die Krystallmasse mit wenig Alkohol angerieben und dann abgesogen. Auf dem Filter bleibt ein undeutlich krystallinisches hellgelbes Pulver, welches bei 110° sich zu zersetzen anfängt, ohne jedoch zu schmelzen. Zur weiteren Reinigung sollte die Substanz anfänglich aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden, erlitt jedoch hierbei ebenfalls eine Zersetzung, denn beim Erkalten der Lösung wurde ein Gemenge von gelben und grünen Krystallen ausgeschieden. Die ersteren erwiesen sich durch den Schmelzpunkt (bei 156°) als Diphenylmaleinsäureanhydrid, letztere konnten wegen ihrer geringen

Menge der Elementaranalyse nicht unterworfen werden. Ihr Schmelzpunkt lag, nachdem sie mechanisch von ihren gelben Begleitern getrennt worden waren, bei 165°.

In grösserer Menge und frei von anderweitigen Beimengungen und Zersetzungsproducten erhält man diesen bei 165° schmelzenden Körper, wenn man den durch freiwillige Verdunstung der Benzollösung erhaltenen Krystallbrei ohne Anwendung von Wärme in einer reichlichen Menge Alkohol löst und mehrere Tage stehen lässt. Am Boden des Gefässes hatten sich alsdann prachtvoll ausgebildete, grüne, harte, an den Rändern gezackte und zu Rosetten angeordnete Krystalle abgeschieden.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{17}NO_4$ .

Procente: C 75.19, H 4.44, N 3.66

Gef. » » 75.22, » 4.54, » 3.91.

Der Körper ist demnach Nitro-*m*-xylaldiphenylmaleid.

Erhitzt man eine grössere Menge des Nitroxylaldiphenylmaleids im Reagensglase, so verpufft es und man bemerkt den stechenden Geruch eines Isocyanats, während nun der Rückstand Diphenylmaleinsäureanhydrid enthält.

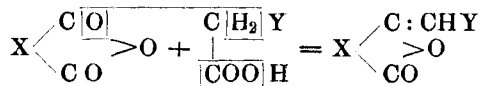
Der Körper hat sich mithin offenbar in Diphenylmaleinsäureanhydrid und *m*-Tolylisocyanat gespalten in analoger Weise, wie das Nitrobenzalphtalid in Phenylisocyanat und Phtalsäureanhydrid zerfällt.

Aus dem *m*-Xylaldiphenylmaleimidin liess sich dagegen ein Nitroproduct nicht erhalten. Beim Einleiten von salpetriger Säure erfolgte vielmehr sofort Oxydation, wobei sich braungelbe Krystalle von Diphenylmaleinimid (Schmp. 213°) abschieden.

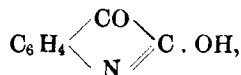
Die weitere Untersuchung des *m*-Xylaldiphenylmaleids musste angesichts der sehr geringen Ausbeuten abgebrochen werden.

#### A n h a n g.

Schon mehrfach sind Condensationen untersucht worden, welche sich zwischen Säureanhydriden und aromatischen Säuren gemäss folgender Gleichung vollziehen:



Von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, habe ich an Stelle des Säureanhydrids der zweibasischen Säure ein ähnlich constituirtes aromatisches *o*-Derivat, das Isatin,



angewandt, in der Erwartung, dass eine ähnliche Condensation eintreten würde.

#### Isatin und Phenylelessigsäure.

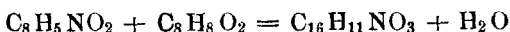
5 g Isatin werden mit einem Ueberschusse (etwa 10 g) von Phenylelessigsäure und mit 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat in einem weiten Reagensglase oder kleinen Kolben erwärmt. Die Temperatur wird eine halbe Stunde lang constant auf 200—220° gehalten, wobei der Kolbeninhalt schwach siedet, und sich am Hals des Glases reichlich Wasser verdichtet, welches durch fortgesetztes Austrocknen mit Filtrirpapier entfernt wird. Eine Kohlensäureentwicklung konnte nicht beobachtet werden. Die noch heisse Masse wird in etwa 30 ccm kochenden Eisessig gegossen, worauf beim Erkalten weisse Blättchen vom Schmp. 294—296° sich abscheiden. Die Substanz ist löslich in heissem Eisessig, Nitrobenzol und Alkohol, spurenweise in Benzol und Chloroform.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}NO_3$ .

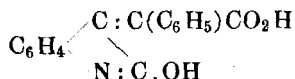
Procente: C 72.46, H 4.12.

Gef. » » 72.58, » 4.39.

Die Reaction ist also nach der Gleichung:



verlaufen, sodass dem Körper voraussichtlich die Constitution



zukommen dürfte. Er ist eine Säure und möge daher Isaphensäure genannt werden.

In Ammoniak und verdünnter Natron- und Sodalösung ist die Isaphensäure leicht löslich und bildet ein gut krystallisirendes Blei-, Ammonium- und Silbersalz, dagegen keine Baryum-, Calcium- und Kupferverbindung. Das Silbersalz, aus schwach ammoniakalischer Lösung durch Silbernitrat in weissen Flocken gefällt, wurde analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}NO_3Ag$ .

Procente: Ag 29.03.

Gef. » » 29.42.

**Brom und Isaphensäure.** Man löst 1 g Isaphensäure in 20 ccm Eisessig, lässt etwas abkühlen und fügt sodann schnell, ehe die Säure sich wieder abzuscheiden beginnt, 1 g Brom binzu. Hierauf lässt man vollständig erkalten, wobei harte kleine Krystalle eines bromhaltigen Körpers ausfallen. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 310° und wurde deshalb nicht genauer bestimmt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}NO_3Br$ .

Procente: Br 23.26.

Gef. » » 23.39.

Es liegt also ein Monobromsubstitutionsproduct vor.

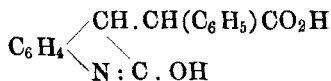
Phosphorchlorid und Isaphensäure. 1 g Isaphensäure wird mit 5 ccm Phosphortrichlorid und 1.5 g Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt, bis sich alles gelöst hat, und die Lösung hierauf vorsichtig in kleinen Portionen in kaltes Wasser gegossen. Der flockige Niederschlag wird abfiltrirt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des in kleinen weissen Blättchen krystallisirenden Körpers wurde bei 220° gefunden. Wie die Analyse zeigt, hat sich auch hier nicht die Hydroxylgruppe des Isatinrestes, sondern ein Wasserstoffatom durch Chlor substituirt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}NO_3Cl$ .

Procente: Cl 11.85.

Gef. » » 11.37.

Reduction der Isaphensäure durch Natriumamalgam. 1 g Säure löst man in sehr verdünnter Natronlauge und lässt mit 30 g 4proc. Natriumamalgam stehen, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist. Die Lösung wird vom Quecksilber abgegossen und durch Salzsäure gefällt. Die gelblich-weissen Flocken können am besten aus Essigsäure umkrystallisirt werden; sie bilden dann weisse, kleine Blättchen vom Schmp. 202°. Sie sind um zwei Wasserstoffatome reicher als Isaphensäure, werden also im Hinblick auf die obige Formel voraussichtlich die Constitution besitzen:



Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}NO_3$ .

Procente: C 71.91, H 4.87.

Gef. » » 71.53, » 5.06.

Diese Hydroisaphensäure ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser. Das durch Silbernitrat aus ammoniakalischer Lösung in weissen Flocken gefällte Silbersalz wurde der Analyse unterworfen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}NO_3Ag$ .

Procente: Ag 28.88.

Gef. » » 28.73.

Die Hydroisaphensäure war nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigsäure analysenrein zu erhalten; die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der Theorie.

Ein Spaltungsproduct der Isaphensäure liess sich durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 im Einschlussrohr auf 180° nicht erhalten.

Diese Versuche zeigen also, dass Isatin ebenso, wie die Anhydride zweibasischer Säuren, die Fähigkeit besitzt, sich mit phenylirter Essigsäure zu condensiren, wenn auch mit dem wesentlichen Unter-



