

extrahiert 15 Stdn. mit Chloroform im Apparat. Nach dem Waschen mit Bicarbonatlösung und Wasser wird das Chloroform im Vak. verdampft. Das Rohprodukt (5.5 g, 62% d. Th.) reinigt man durch Umkrystallisieren aus Essigester-Petroläther. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man den Ester vom Schmp. 126—127°. Zur Analyse wurde 1 Stde. bei 65°/2 mm über P_2O_5 getrocknet.

3.860 mg Sbst.: 8.405 mg CO_2 , 1.890 mg H_2O . — 2.900 mg Sbst.: 0.282 ccm N_2 (30°, 750 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2S$ (262.1). Ber. C 59.52, H 5.38, N 10.68.

Gef. „ 59.39, „ 5.48, „ 10.81.

105. Gustav Wanag: Kondensation primärer Di- und Polyamine mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.]

(Eingegangen am 22. April 1942.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt¹⁾, daß die Darstellung *N*-substituierter Phthalimide aus entsprechenden primären Aminen und Phthalsäureanhydrid oder Phthalsäure besonders glatt in Eisessig-Lösung verläuft. Nimmt man einen Überschuß an Phthalsäureanhydrid (1.5—2 Mol. auf 1 Mol. Amin), so kann man alles Amin zur Umsetzung bringen, wobei diese ebensogut in konzentrierten wie in verdünnten Lösungen verläuft. Mit Hilfe von Bindon, das mit aromatischen primären Aminen in Eisessig eine blaue oder bei größerer Verdünnung eine grüne Färbung, mit aliphatischen aber eine violette Färbung gibt²⁾, kann man den Endpunkt der Reaktion gut erkennen und somit auch die Geschwindigkeit der Reaktion auf einfache Weise verfolgen. Die Geschwindigkeit ist abhängig vom Substituenten und dessen Stellung im Molekül; die Schwankungen sind aber nicht sehr groß. Im allgemeinen verläuft die Kondensation mit aliphatischen Aminen langsamer als mit aromatischen.

Da die *N*-substituierten Phthalimide fast immer scharfe Schmelzpunkte besitzen, so können die aus primären Aminen nach dem oben beschriebenen Verfahren darstellbaren Phthalimide zur Charakterisierung der Amine dienen. Und da sekundäre und tertiäre Amine, wenigstens in nicht sehr konzentrierten Lösungen, sich mit Phthalsäureanhydrid nicht kondensieren, so kann man diese Reaktion auch zur Trennung primärer Amine von sekundären und tertiären verwenden.

In der genannten Arbeit¹⁾ sind nur primäre Monoamine verwendet worden. Es wurde nun auch die Kondensation von Di- und Polyaminen mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig untersucht. Es zeigte sich, daß sich alle drei Phenylendiamine leicht mit Phthalsäureanhydrid unter Bildung normaler Kondensationsprodukte umsetzen, wobei die Reaktion am schnellsten mit *o*-, am langsamsten mit *p*-Phenylendiamin verläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von dem Gehalt an Amin in der Lösung ziemlich wenig

¹⁾ G. Wanag, Latvijas Univ. Raksti [Acta Univ. Latviensis], chem. Ser. 4, 405 [1939] (C. 1939 II, 3815).

²⁾ G. Wanag, Ztschr. analyt. Chem. 113, 21 [1938].

abhängig, mehr aber vom Überschuß an Phthalsäureanhydrid, wie aus der Tafel ersichtlich ist. Man muß nur berücksichtigen, daß die Unterschiede

Tafel.

Phenylendiamin Mol.	Phthalsäureanhydrid Mol.	Eisessig Mol.	Proz.-Gehalt des Amins in Lösung	Die Reaktion ist beendet mit		
				<i>o</i> -Phenylendiamin	<i>m</i> -Phenylendiamin	<i>p</i> -Phenylendiamin
1	3	30	6	nach 20 Min.	nach 70 Min.	—*)
1	3	60	3	nach 20 Min.	nach 70 Min.	—*)
1	3	120	1.5	nach 20 Min.	nach 80 Min.	nach 150 Min.
1	3	240	0.75	—	—	nach 165 Min.
1	3	3300	0.05	nach 15 Min.	nach 90 Min.	nach 140 Min.
1	5	30	6	—	nach 50 Min.	—

*) Die Konzentration ist hier zu hoch, da alles sich rasch in einen dicken Brei verwandelt.

zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten der Phenylendiamine tatsächlich etwas kleiner sein werden, da die Empfindlichkeit der Bindon-Reaktion mit *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiaminen nicht die gleiche ist³⁾. Die Löslichkeiten des *m*- und besonders des *p*-Phenylendiphthalimids in Eisessig sind sehr klein, die Schmelzpunkte dagegen hoch.

Den Phenylendiaminen völlig entsprechend verhalten sich die Toluylendiamine. Nimmt man auf ein Mol. Toluylendiamin 3 Mol. Phthalsäureanhydrid, so verläuft die Reaktion mit *o*- ebenso rasch wie mit *p*-Toluylendiamin und ist schon nach etwa 15 Min. beendet.

Besonders interessant ist das Verhalten von Phthalsäureanhydrid gegen Benzidin und andere Diaminoderivate des Diphenyls. Über Phthalylbenzidine liegt schon eine ziemlich große Literatur vor⁴⁾; doch herrscht keine völlige Klarheit über den Bildungsmechanismus und die Struktur dieser Verbindungen. Es ist uns gelungen, hierzu einen Beitrag zu liefern und besonders dem Bildungsmechanismus des Diphthalylbenzidins näher zu kommen. Hierüber ist in der nachfolgenden Arbeit⁵⁾ berichtet. In verdünnten Lösungen verläuft die Reaktion völlig normal, und auch in konz. Lösungen, aus denen zunächst ein Anlagerungsprodukt ausfällt, kann man durch längeres Kochen zum normalen Diphthalylprodukt gelangen. Ebenso normale Diphthalylderivate sind aus 2,4'- und 2,2'-Diamino-diphenyl, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-stilben, 4,4'-Diamino-tolan und Naphthidin erhalten worden.

Von den untersuchten Naphthylendiaminen geben Naphthylendiamin-(1.4), -(1.5) und -(2.7) in völlig normaler Weise Diphthalylderivate, während Naphthylendiamin-(1.8) nur das rote Phthaloperinon-(10) (I) gibt, welches schon durch Verschmelzen der Komponenten dargestellt worden ist⁶⁾. Trotz vieler Versuche ist es uns nicht gelungen, das normale Diphthalyl-

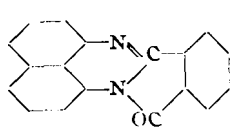
³⁾ G. Wanag, Ztschr. analyt. Chem. **119**, 413 [1940].

⁴⁾ Vergl. z. B. L. Guglielmelli, P. Chanussot u. C. Rinz, Bull. Soc. chim. France [4] **51**, 80 [1932] und dort die zitierte Literatur.

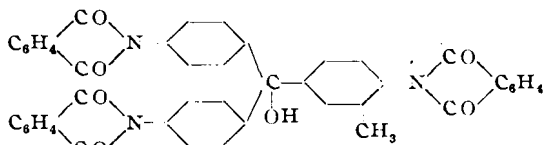
⁵⁾ B. **75**, 725 [1942].

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 202354 (C. **1908** II, 1396); F. Sachs, A. **365**, 117 [1909].

derivat zu erhalten. Mit Naphthylendiamin-(1.2) entsteht ein weißes Kondensationsprodukt, dessen schwankende Analysenwerte auf ein Gemisch hindeuten.



I.



II.

Triaminobenzol und Triaminotoluol verhalten sich normal und geben leicht sehr unlösliche und hoch schmelzende Triphthalylderivate. Ebenso kann man alle drei primären Aminogruppen des Leukofuchsin in normaler Weise mit Phthalsäureanhydrid umsetzen und auch das Fuchsin selbst in Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat leicht mit Phthalsäureanhydrid kondensieren. Im letztgenannten Falle entsteht 4.4'.4''-Triphthalimido-3-methyl-triphenylcarbinol (II). Die Entstehung dieses Produkts kann man sich so vorstellen, daß zunächst die beiden freien primären Aminogruppen des Fuchsin umgesetzt werden, was eine Abschwächung der basischen Eigenschaften zur Folge hat; das essigsäure Salz wird dann allmählich hydrolysiert und in die Carbinolbase umgewandelt, deren freie Aminogruppe sich sodann ebenfalls mit Phthalsäureanhydrid umsetzt.

4.4'.4''-Triphthalimido-3-methyl-triphenylcarbinol löst sich in konz. Schwefelsäure mit der für Triarylcarbinole charakteristischen Orange-Farbe; nach Verdünnen mit Wasser färbt sich die Flüssigkeit und der ausfallende Niederschlag blaßrötlich (spurenweise Hydrolyse zu Triaminocarbinol und Bildung des roten Fuchsonimoniumsalzes). Dagegen löst sich aus Leukofuchsin erhaltenes 4.4'.4''-Triphthalimido-3-methyl-triphenylmethan in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe; nach Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit farblos und es fällt ein weißer Niederschlag aus.

Tetraaminoditolyl-methan⁷⁾, als Beispiel eines Tetramins, gibt in normaler Weise ein Tetraphthalylderivat. Die Kondensation ist schon nach 30 Min. beendet.

Von den aliphatischen Diaminen ist die ganze Reihe vom Methylendiamin bis zum Pentamethylendiamin untersucht worden. Es entstehen in allen Fällen normale Diphthalylderivate. Die Kondensationsdauer beträgt 4—5 Stunden.

Die Verwendung des Phthalsäureanhydrids in Eisessig zur Charakterisierung primärer aromatischer Di- und Polyamine ist im allgemeinen weniger günstig als bei Monoaminen. In einigen Fällen (Benzidin, *o*-Tolidin) entstehen schwer lösliche Anlagerungsprodukte, die nur mehr oder weniger schwer in die Diphthalylderivate übergehen. In vereinzelten Fällen können auch andere Produkte (z. B. bei Naphthylendiamin-(1.8)) oder auch ein Gemisch mehrerer Produkte (z. B. bei Naphthylendiamin-(1.2)) entstehen. Die Schmelzpunkte der erhaltenen Phthalylderivate liegen häufig sehr hoch, was ihre genaue Bestimmung erschwert. Einige Phthalylderivate sind in verschiedenen Lösungsmitteln so unlöslich, daß ihre Reinigung Schwierigkeiten bereitet. Doch kann man dank dieser Eigenschaften die entsprechenden Amine auch

⁷⁾ F. Ullmann u. E. Nef, B. **33**, 915 [1900].

aus sehr verdünnten Lösungen in Form ihrer Phthalylderivate ausscheiden. Nach dem Auskochen mit Eisessig sind diese gewöhnlich analysenrein. Die aliphatischen Diamine zeigen keine Ausnahmen; sie reagieren normal, und auch ihre Schmelzpunkte liegen in Grenzen, innerhalb deren sie sehr gut genau bestimmbar sind. Die Unterschiede zwischen den Schmelzpunkten der ersten Glieder sind aber klein.

Die höherliegenden Schmelzpunkte werden nach dem Verfahren von O. Gerngroß und M. Dunkel⁸⁾ bestimmt.

Bei der Ausführung dieser Arbeit haben sich die HHrn. G. Wunderlich und A. Veinbergs erfolgreich beteiligt; ihnen sei bestens gedankt.

Beschreibung der Versuche.

Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde auf jede im Mol. vorhandene Aminogruppe 1.5—2 Mol. Phthalsäureanhydrid und 30 bis 60 Mol. Eisessig auf 1 Mol. desamins genommen. Wenn die entstehenden Phthalimide in Eisessig wenig löslich waren, wurde die Menge des Eisessigs erhöht (vergl. auch die Tafel auf S. 720). Verwendet man statt der freien Base ihre Salze, so wird auch eine etwas mehr als äquivalente Menge wasserfreies Natriumacetat zugesetzt. Die Aufarbeitung geschieht in der schon früher¹⁾ beschriebenen Weise: Nach Beendigung der Reaktion (keine Färbung mehr mit Bindon) wird in Wasser gegossen, aufgekocht und heiß abgesaugt. Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag des Phthalimids wird nötigenfalls durch Krystallisation gereinigt. Ist das Phthalimid in heißem Wasser oder verdünnter Essigsäure löslich, so scheidet es sich aus dem Filtrat bei Erkalten krystallinisch und gewöhnlich schon völlig rein aus.

N,N'-*o*-Phenylendiphthalimid: Aus *o*-Phenylendiamin. Weiße Krystalle (aus Eisessig). Schmp. 293°.

6.024 mg Sbst.: 0.404 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{22}H_{12}O_4N_2$ (368.1). Ber. N 7.61. Gef. N 7.70.

N,N'-*m*-Phenylendiphthalimid: Aus *m*-Phenylendiamin. Schon während des Kochens fällt ein Niederschlag aus. Weißes krystallinisches Pulver (aus Eisessig unter Zusatz von Kohle). Schmp. 318°.

5.256 mg Sbst.: 0.353 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{22}H_{12}O_4N_2$ (368.1). Ber. N 7.61. Gef. N 7.69.

N,N'-*p*-Phenylendiphthalimid: Aus *p*-Phenylendiamin. Fällt sofort aus. Weißes krystallinisches Pulver (aus Pyridin). Schmp. 357°.

5.952 mg Sbst.: 0.382 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{22}H_{12}O_4N_2$ (368.1). Ber. N 7.61. Gef. N 7.37.

N,N'-*o*-Toluylendiphthalimid: Aus *asymm.* *o*-Toluyldiamin (1.3.4). Weiße Krystalle (aus Eisessig). Schmp. 265°.

5.704 mg Sbst.: 0.355 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{23}H_{14}O_4N_2$ (382.1). Ber. N 7.39. Gef. N 7.13.

N,N'-*m*-Toluylendiphthalimid: Aus *asymm.* *m*-Toluyldiamin (1.2.4). Weißes krystallinisches Pulver (aus Eisessig). Schmp. 233°.

5.132 mg Sbst.: 0.328 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{23}H_{14}O_4N_2$ (382.1). Ber. N 7.39. Gef. N 7.36.

⁸⁾ B. 57, 745 [1924].

N.N'-*p*-Toluylen-diphthalimid: Aus *p*-Toluylendiamin (1.2.5). Weiße Krystalle (aus Eisessig oder noch besser aus Essigsäureanhydrid). Schmp. 322°.

5.324 mg Sbst.: 0.335 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{23}H_{14}O_4N_2$ (382.1). Ber. N 7.39. Gef. N 7.24.

N.N'-*symm.* Toluylen-diphthalimid: Aus *symm. m*-Toluylendiamin-hydrochlorid (1.3.5) unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat. Weiße Krystalle (aus Eisessig). Schmp. 274°.

5.700 mg Sbst.: 0.368 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{23}H_{14}O_4N_2$ (382.1). Ber. N 7.39. Gef. 7.49.

2,4'-Diphthalimido-diphenyl: Aus 2,4'-Diamino-diphenyl (Diphenylin). Weiße Krystalle (aus Eisessig). Schmp. 276°.

5.540 mg Sbst.: 0.308 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{28}H_{16}O_4N_2$ (444.1). Ber. N 6.31. Gef. N 6.43.

2,2'-Diphthalimido-diphenyl: Aus 2,2'-Diamino-diphenyl. Weiße Krystalle (aus Eisessig). Schmp. 328°.

4.660 mg Sbst.: 0.266 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{28}H_{16}O_4N_2$ (444.1). Ber. N 6.31. Gef. N 6.59.

2,2'-Diphthalimido-diphenyl hat auch Shin-ichi-Sako⁹⁾ durch Verschmelzen von 2,2'-Diamino-diphenyl mit Phthalsäureanhydrid bei 200—250° (6 Stdn.) und V. Křepelka und R. Štefec¹⁰⁾ durch Kondensation derselben Komponenten in Toluol dargestellt. Nach Shin-ichi-Sako ist der Schmelzpunkt des 2,2'-Diphthalimido-diphenyls 330°, nach V. Křepelka und R. Štefec aber 209°. Ihr 2,2'-Diphthalimido-diphenyl löst sich langsam in Lauge unter Bildung der entsprechenden Diamidsäure. Unser Präparat erwies sich aber als unlöslich in Natronlauge, selbst beim längeren Kochen. Es scheint, daß das Präparat der letztgenannten Autoren in Wirklichkeit die entsprechende Phthalamidsäure war⁵⁾.

4,4'-Diphthalimido-diphenylmethan: Aus *p.p'*-Diamino-diphenylmethan (80 Min.). Blaßgelbliche Krystalle (aus Eisessig). Schmp. 308°.

4.260 mg Sbst.: 0.233 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{29}H_{18}O_4N_2$ (458.1). Ber. N 6.11. Gef. N 6.39.

4,4'-Diphthalimido-stilben: Aus *p.p'*-Diamino-stilben. Schon nach etwa 10 Min. fällt ein Niederschlag aus. Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmp. 428°.

4.982 mg Sbst.: 0.269 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{30}H_{18}O_4N_2$ (470.1). Ber. N 5.96. Gef. N 6.35.

4,4'-Diphthalimido-tolan: Aus *p.p'*-Diamino-tolan. Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmp. 199°.

5.126 mg Sbst.: 0.251 ccm N (18°, 769 mm).

$C_{30}H_{16}O_4N_2$ (468.1). Ber. N 5.98. Gef. N 5.81.

N.N'-[Naphthylen-(1.4)]-diphthalimid: Aus Naphthylendiamin-(1.4)-sulfat unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat. Weiße Krystalle (aus Pyridin + Kohle). Schmp. 402°.

5.346 mg Sbst.: 0.311 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{26}H_{14}O_4N_2$ (418.1). Ber. N 6.70. Gef. N 6.65.

⁹⁾ C. 1937 I, 3794.

¹⁰⁾ C. 1937 I, 3340.

N,N'-[Naphthylen-(1.5)]-diphthalimid: Aus Naphthylendiamin-(1.5). Bläulich-graues Pulver, nach Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid braungelbe glänzende Blättchen. Schmp. 442—444° unter Zersetzung.

5.566 mg Sbst.: 0.315 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{26}H_{14}O_4N_2$ (418.1). Ber. N 6.70. Gef. N 6.55.

N,N'-[Naphthylen-(2.7)]-diphthalimid: Aus 2.7-Naphthylendiamin. Schon nach etwa 10 Min. fällt ein weißer Niederschlag aus. Schmp. 298° (aus Essigsäureanhydrid).

5.544 mg Sbst.: 0.308 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{26}H_{14}O_4N_2$ (418.1). Ber. N 6.70. Gef. N 6.46.

Phthaloperinon-(10): Aus Naphthylendiamin-(1.8). Rote Krystalle (aus Eisessig). Schmp. 232°.

6.000 mg Sbst.: 0.556 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{18}H_{10}ON_2$ (270.1). Ber. N 10.37. Gef. N 10.54.

4.4'-Diphthalimido-dinaphthyl-(1.1'), Diphthalyl-naphthidin: Aus Naphthidin. Die Bindon-Reaktion verschwindet schon nach 20 Minuten. Blaßrötliche Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 260° und zersetzt sich um 320° ohne zu schmelzen.

5.252 mg Sbst.: 0.247 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{36}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 5.15. Gef. N 5.54.

symm. Triphthalimidobenzol: Aus 1.3.5-Triamino-benzol-trihydrochlorid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat. Sehr wenig löslich in Eisessig und anderen üblichen organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich über 420°. Zur Analyse wurde das ausgeschiedene, mit Eisessig ausgekochte Rohprodukt verwandt.

5.480 mg Sbst.: 0.388 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{30}H_{16}O_6N_3$ (513). Ber. N 8.19. Gef. N 8.20.

2.4.6-Triphthalimido-toluol: Aus 2.4.6-Triamino-toluol-trihydrochlorid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat. Sehr wenig löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Schmp. des mit Eisessig ausgekochten Rohprodukts 358° (Zers.).

4.960 mg Sbst.: 0.349 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{31}H_{17}O_6N_3$ (527). Ber. N 7.93. Gef. N 8.15.

4.4'.4''-Triphthalimido-3-methyl-triphenylmethan; Triphthalyl-leukofuchsin: Aus Leukofuchsin. Blaß sandfarbiges krystallinisches Pulver (aus Eisessig). Schmp. 329°.

5.492 mg Sbst.: 0.277 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{44}H_{27}O_6N_3$ (693). Ber. N 6.05. Gef. N 5.78.

4.4'.4''-Triphthalimido-3-methyl-triphenylcarbinol: Aus Fuchsin unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat. Weißes krystallinisches Pulver. Schmp. 323° (2-mal aus Eisessig).

6.106 mg Sbst.: 0.302 ccm N (21°, 768 mm).

$C_{44}H_{27}O_7N_3$ (709). Ber. N 5.93. Gef. N 5.80.

4.6.4'.6'-Tetraphthalimido-3.3'-dimethyl-diphenylmethan: Aus Tetraaminoditolylmethan⁷⁾. Weißes Pulver (aus Essigsäureanhydrid). Schmp. um 370° (Zers.).

5.066 mg Sbst.: 0.304 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{67}H_{28}O_8N_4$ (776.3). Ber. N 7.21. Gef. N 7.06.

Diphthalimido-methan: Aus Methylen-diamin-dihydrochlorid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat. Weiße lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmp. 232°.

5.192 mg Sbst.: 0.421 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{17}H_{10}O_4N_2$ (306.1). Ber. N 9.15. Gef. N 9.36.

1.2-Diphthalimido-äthan: Aus Äthylendiamin. Weiße Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmp. 236°.

5.176 mg Sbst.: 0.397 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{18}H_{12}O_4N_2$ (320.1). Ber. N 8.75. Gef. N 8.85.

1.3-Diphthalimido-propan: Aus Trimethylen-diamin. Weiße Tafeln (aus Eisessig). Schmp. 198°.

5.418 mg Sbst.: 0.395 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{19}H_{14}O_4N_2$ (334.1). Ber. N 8.39. Gef. N 8.42.

1.2-Diphthalimido-propan: Aus Propylen-diamin. Weiße lange schmale Tafeln (aus Eisessig). Schmp. 232°.

5.068 mg Sbst.: 0.368 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{18}H_{14}O_4N_2$ (334.1). Ber. N 8.39. Gef. N 8.49.

1.4-Diphthalimido-butan: Aus Putrescin-dihydrochlorid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat. Weiße Nadeln (aus Eisessig). Schmp. 227°.

5.662 mg Sbst.: 0.385 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_2$ (348.1). Ber. N 8.05. Gef. N 7.97.

1.5-Diphthalimido-pentan: Aus Cadaverin-dihydrochlorid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat. Weiße feine Nadelchen (aus Essigsäureanhydrid). Schmp. 188°.

4.782 mg Sbst.: 0.317 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{21}H_{18}O_4N_2$ (362.2). Ber. N 7.74. Gef. N 7.70.

106. Gustav Wanag und Arturs Veinbergs: Zur Bildung und Struktur des Diphthalylbenzidins und einiger verwandter Verbindungen.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.]

(Eingegangen am 22. April 1942.)

Benzidin enthält zwei primäre Aminogruppen und kann daher mit Phthalsäureanhydrid zwei normale Kondensationsprodukte, und zwar das Monophthalylbenzidin (I) und das Diphthalylbenzidin (II) bilden. Beide Verbindungen sind bekannt; über ihre Struktur und ihren Bildungsmechanismus herrscht trotz vieler Arbeiten noch keine völlige Klarheit.

F. Kaufler¹⁾ teilt dem Monophthalylbenzidin die Formel III zu, da dieses unlöslich in verdünnten Säuren und nicht diazotierbar sei, also keine freie Aminogruppe enthalte. R. Kuhn und Mitarbeiter²⁾ haben gezeigt, daß Monophthalylbenzidin doch Salze bildet und diazotierbar ist; daher soll seine Struktur der Formel I entsprechen. Die Formeln Kauflers

¹⁾ A. 351, 151 [1907].

²⁾ R. Kuhn, P. Jacob u. M. Furter, A. 455, 254 [1927].