

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 Trimethylendiamin. 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 Propylendiamin. Weiße lange schmale Tafeln (aus Eisessig). Schmp. 232°.

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

$C_{19}H_{14}O_4N_2$ (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.

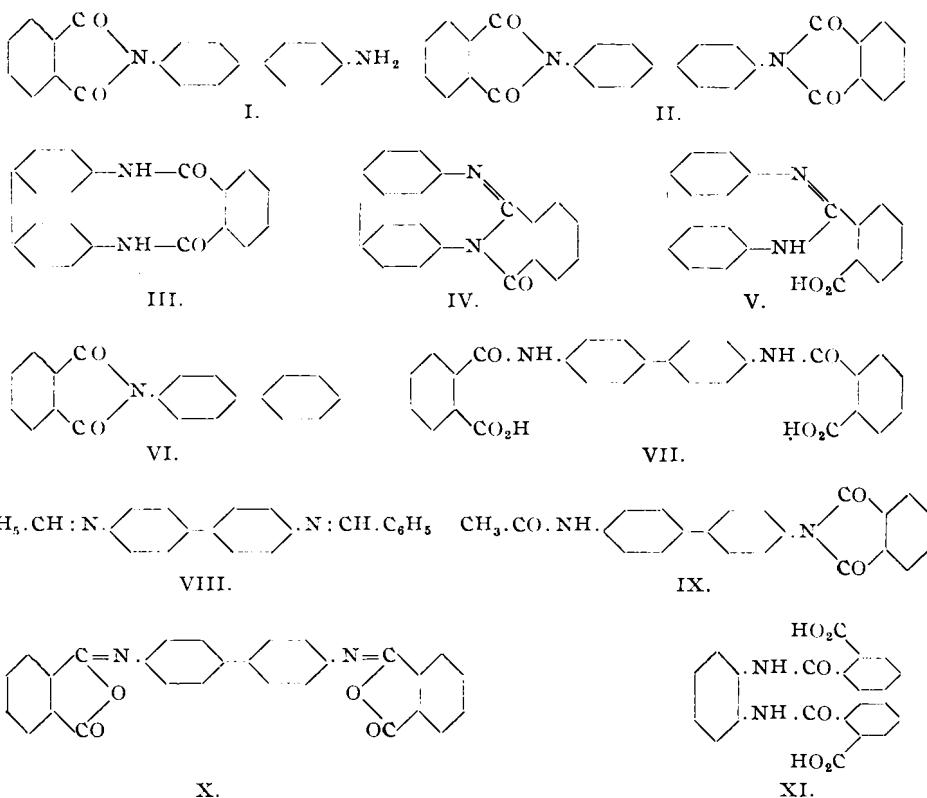
[Aus d. Organ. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.]
(Eingegangen am 22. April 1942.)

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].



und Kuhns können aber die gelbe Farbe des Monophthalylbenzidins nicht erklären.

Im Jahre 1932 zeigte endlich L. Guglia mielli mit seinen Mitarbeitern³⁾, daß das Monophthalylbenzidin weder den Formeln Kauflers noch Kuhns entspricht, sondern ein „Imidazolderivat“ der Formel IV ist, das über ein primäres Kondensationsprodukt V unter Dehydratation entsteht.

Dem Diphthalylbenzidin wird immer die Formel II zuerteilt, die aber seine gelbe Farbe nicht erklärt, da nicht nur z. B. Phthalanil, sondern auch Diphenylphthalimid (VI) völlig farblose Verbindungen sind.

Im Jahre 1940 fanden B. A. Poraj-Košic und P. M. Mostrjukov⁴⁾ bei erneuter Untersuchung der Kondensation des Benzidins mit Phthalsäure-anhydrid, daß bei der Einwirkung von überschüssigem Phthalsäureanhydrid auf Benzidin in heißem Alkohol als primäres Kondensationsprodukt ein Genisch der Säuren V und VII entsteht, das nach Dehydratation in siedendem Dimethylanilin in ein Genisch von IV und II übergeht. Durch Zusammenschmelzen von viel Benzidin mit wenig Phthalsäureanhydrid oder umgekehrt wurde fast reines „Benzoylendiphenylenimidazol“ (IV) oder Diphthalylbenzidin (II) erhalten.

³⁾ L. Gugliajelli, P. Chanussot u. C. Ruiz, Bull. Soc. chim. France [4] 51, 80 [1932].

⁴⁾ Journ. obščei Chinii [russ.] 10, 629 [1940].

Im Jahre 1939 habe ich gezeigt⁵⁾, daß die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit primären Aminen besonders glatt in Eisessig verläuft, wobei mit Hilfe von Bindon, das mit primären aromatischen Aminen in Eisessig eine blaue, bei sehr großer Verdünnung eine grüne Färbung gibt⁶⁾, der Reaktionsverlauf gut zu verfolgen ist. Inzwischen ist diese Reaktion auch auf Di- und Polyamine ausgedehnt⁷⁾ und auch die Phthalylierung des Benzidins untersucht worden. Da diese Untersuchungen auch einige neue Tatsachen über den Bildungsmechanismus des Diphthalylbenzidins ergaben, wurde die Frage etwas eingehender bearbeitet. Über die Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

Fügt man zu einer verdünnten (z. B. 0.01-n.) Lösung von Benzidin in Eisessig Phthalsäureanhydrid in Eisessig und kocht, so fallen allmählich gelbe glänzende Blättchen von reinem Diphthalylbenzidin aus. Die Einwirkung vollzieht sich sehr langsam, so daß die Bindon-Reaktion erst nach etwa 14 Stdn. verschwindet (dagegen z. B. mit 4-Amino-diphenyl schon nach etwa 1 Stde.). Fügt man aber zu etwas konzentrierterer Lösung von Benzidin in Eisessig Phthalsäureanhydrid in Eisessig in der Kälte zu, so scheidet sich sofort ein weißer amorpher Niederschlag der Diphenylen-diphthalamidsäure VII aus, und das Filtrat gibt so gut wie keine Reaktion mit Bindon, enthält also höchstens Spuren von Benzidin. Daraus ergibt sich, daß in Eisessig eine Anlagerung des Phthalsäureanhydrids an Benzidin unter Bildung der Säure VII stattfindet, während Poraj-Košić und Mostrjukov⁴⁾ in alkoholischer Lösung nur ein Gemisch der Säuren V und VII erhalten konnten.

Die ausgeschiedene Diphenylen-diphthalamidsäure VII ist völlig rein. Sie löst sich vollständig in verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und fällt nach dem Ansäuern unverändert wieder aus. Mit Bindon in Eisessig gibt die Säure VII eine blaue Färbung, wahrscheinlich infolge Spaltung unter Rückbildung von Benzidin. Die acylierten (acetylierten, benzoxylierten) primären Amine geben im allgemeinen mit Bindon keine positive Reaktion mehr⁸⁾; sind diese aber durch Bindon spaltbar, wie z. B. das Carbanilid⁹⁾, so ist die Reaktion positiv. Diphthalylbenzidin gibt keine positive Reaktion mit Bindon, dagegen wohl „Benzoylendiphenylenimidazol“ (IV).

Es ist nicht gelungen, die Diphenylen-diphthalamidsäure krystallinisch zu erhalten. Die Säure ist in heißem Nitrobenzol löslich. Eine bei 130—150° bereitete Lösung gibt beim Abkühlen zunächst einen undeutlich krystallinischen weißen Niederschlag, bald aber scheiden sich weitere Mengen amorph aus. Aus siedendem Nitrobenzol fällt ein gelbliches Produkt aus, das sich schwerer in Natriumcarbonat löst und ein Gemisch der Säure VII und Diphthalylbenzidin ist. Ebenso findet beim Kochen der Säure VII in Eisessig-Suspension allmählich ein Übergang in Diphthalylbenzidin statt, desgl. beim mehrstdg. Erhitzen der trocknen Säure auf 150—200°. Bei der Schmelzpunktsbestimmung färbt sich die Säure um 200—220° gelb und schmilzt endlich bei 382—384° zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die beste Art der Umwandlung der Säure VII in Diphthalylbenzidin ist, sie rasch zu schmelzen und darauf aus Nitrobenzol umzukristallisieren.

⁵⁾ G. Wanag, Latvijas Univ. Raksti [Acta Univ. Latviensis], chem. Ser. 4, 405 [1939].

⁶⁾ G. Wanag, Ztschr. analyt. Chem. 118, 21 [1938]; 119, 413 [1940]; 122, 119 [1941].

⁷⁾ Vergl. die vorangehende Mitteil., B. 75, 719 [1942].

⁸⁾ W. Wislicenus u. H. Schneck, B. 50, 192 [1917].

Die Diphenylen-diphthalimidsäure löst sich allmählich beim Kochen in siedendem Benzaldehyd, und beim Erkalten scheiden sich gelbe Blättchen des Dibenzalbenzidins (VIII) aus; der Phthalsäurerest wird durch Benzaldehyd verdrängt. Kocht man aber das entstandene Dibenzalbenzidin weiter mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig, so bildet sich leicht Diphthalylbenzidin: Dibenzalbenzidin wird durch Phthalsäureanhydrid leicht gespalten. Es wird später gezeigt werden, daß unter diesen Bedingungen Phthalsäureanhydrid mit Schiffsschen Basen fast ebenso leicht wie mit freien Aminen reagiert. Dagegen scheidet sich das Diphthalylbenzidin selbst auch nach langerem Kochen mit Benzaldehyd aus diesem in schönen großen glänzenden Blättchen völlig unverändert aus.

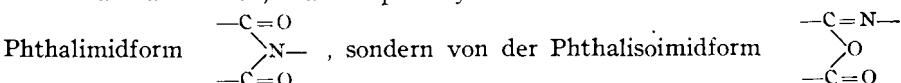
In konz. Schwefelsäure löst sich die Diphenylen-diphthalimidsäure mit gelber Farbe. Nach Verdünnung mit Wasser schied sich ein weißer Niederschlag aus, der sich als ein Gemisch der unveränderten Säure VII mit Benzidinsulfat erwies. Die Ringschließung zu II findet in Schwefelsäure nicht statt.

Kocht man die Diphenylen-diphthalimidsäure mit Essigsäureanhydrid, so findet z. Tl. ein Ringschluß, z. Tl. aber eine Verdrängung des Phthalsäurerestes durch den Acetylrest statt, und es entstehen Diphthalylbenzidin und *N*-Acetyl-*N'*-phthalylbenzidin (IX), das schon R. Kuhn und Mitarbeiter²⁾ aus „Monophthalylbenzidin“ mit Essigsäureanhydrid in Pyridin erhalten haben.

Diphthalylbenzidin kann man seinerseits durch Natriummethylat zur Diphenylen-diphthalimidsäure aufschließen.

Die Neigung zur Bildung der Diphenylen-diphthalimidsäure ist so groß, daß diese ebenso leicht wie mit Phthalsäureanhydrid auch aus Benzidin und Phthalsäure in Eisessig entsteht. Die Säure VII entsteht, allerdings nicht ganz rein, auch aus Benzidin und Phthalsäure in Alkohol in der Kälte. Selbst wäßrige Lösungen von Benzidin und von Phthalsäure geben schon heiß zusammengegossen und etwas erhitzt ein Gemisch des phthalsauren Salzes des Benzidins und der Säure VII (und vielleicht auch der Säure V); reines phthalsaurer Benzidin ist daher auf diesem Wege so gut wie nicht darstellbar. Dieses Salz beschreibt E. Turner⁹⁾ und gibt an, daß es aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. Phthalsäure zusammengesetzt sei, ohne eine Analyse anzugeben.

Um endlich die gelbe Farbe des Diphthalylbenzidins zu erklären, muß man annehmen, daß Diphthalylbenzidin nicht von der normalen



abgeleitet ist. Einige Phthalimide sind in zwei verschiedenen Formen bekannt, gewöhnlich in einer farblosen und in einer gelben. Diese beide Formen unterscheiden sich sehr häufig so wenig in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, daß ihre Trennung und Identifizierung schwierig ist. So beschreiben z. B. R. Kuhn und Mitarbeiter²⁾ zwei Modifikationen des Diphthalyl-naphthylendiamins-(2.7) (eine farblose und eine kanariengelbe) und geben dazu an „die Ursache dieser Chromoisomerie ist nicht bekannt“. Aber schon 1896 stellte van der Meulen¹⁰⁾ das Phthalphenylisoimid dar,

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 1294.

¹⁰⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 15, 282 [1896].

und M. Sherrill, F. Schaeffer und E. Shoyer¹¹⁾ untersuchten beide Isomere eingehender. Phthalphenyliimid bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 116°, die beim Stehen an der Luft langsam in das normale weiße Phthalanil vom Schmp. 207° übergehen. Bei der Darstellung verschiedener Phthalimide ist es uns häufig gelungen, ihre gelbe nicht stabile Form zu beobachten, die leicht in die farblose übergeht und gewöhnlich in reiner Form nicht isolierbar ist. Beim Diphthalylbenzidin nun erwies sich ausnahmsweise die gelbe Form X als die stabilere; die farblose (normale) Form II des Diphthalylbenzidins herzustellen, ist bisher nicht gelungen.

o-Tolidin verhält sich sehr ähnlich dem Benzidin. Mit Phthalsäure-anhydrid in Eisessig gibt es ebenso eine unlösliche Diphthalamidsäure, die beim weiteren Kochen langsam, doch rascher (9 Stdn.) als die Diphthalamidsäure des Benzidins in das Diphthalyllderivat übergeht. Die ausgeschiedene Säure löst sich leicht und vollständig in verdünntem Natriumcarbonat, gibt positive Bindonreaktion und geht beim Verschmelzen in das Diphthalyllderivat über. Im Gegensatz zur Diphenylen-diphthalamidsäure gibt 3,3'-Dimethyl-diphenylen-diphthalamidsäure beim Kochen mit Benzaldehyd kein Dibenzalderivat und mit Essigsäureanhydrid kein Acetyl derivat. Beim kurzen Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid kann man die Entstehung einer gelben instabilen Modifikation des Diphthalyl-*o*-tolidins beobachten, die aber rasch in eine weiße übergeht, die hier, umgekehrt wie beim Benzidin, die stabile ist.

o-Dianisidin zeigt völlige Analogie mit *o*-Tolidin. Auch hier ist es gelungen, sowohl die in Eisessig wenig lösliche Diphthalamidsäure als auch ihr gut krystallisierbares Natriumsalz zu erhalten. Beim Kochen mit Eisessig geht diese Diphthalamidsäure noch rascher (5 Stdn.) als die Diphthalamidsäure des *o*-Tolidins in das Diphthalyllderivat über, dessen gelbe Modifikation nicht beobachtet werden konnte. Mit Benzaldehyd entsteht auch hier kein Dibenzalderivat, sondern es findet nur die Anhydrisierung zum Diphthalyl-*o*-dianisidin statt.

4,4'-Diamino-diphenylmethan gibt mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig keinen Niederschlag der entsprechenden Diphthalamidsäure. Doch nach Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser ist es gelungen, sie zu isolieren und rein darzustellen. Dagegen gelang die Darstellung nicht mit Naphthidin, das sich rasch (20 Min.) zum Diphthalyl-naphthidin kondensiert.

Da die Kondensation des *p*-Phenyldiamins zum *p*-Phenylen-diphthalimid mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig ziemlich langsam verläuft, rasch aber ein weißer Niederschlag entsteht⁷⁾, schien es möglich, daß auch hier zunächst die entsprechende Phthalamidsäure ausfällt. Diese ist in der Tat nachgewiesen und isoliert worden. Auch mit *o*-Phenyldiamin wurde die entsprechende Phthalamidsäure (XI) erhalten, dagegen nicht mit *m*-Phenyldiamin.

Endlich geben auch viele aromatische Monoamine, z. B. *p*-Aminodiphenyl, α - und β -Naphthylamin und Anilin, mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig sehr leicht Phthalamidsäuren, die sich ohne Schwierigkeit isolieren lassen.

Die Ergebnisse dieser und der vorangehenden Arbeit zeigen, daß bei der Kondensation von verschiedenen Diaminen mit überschüssigem Phthal-

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 474 [1928].

säureanhydrid in Eisessig immer ein reines Diphthalyllderivat als Endprodukt entsteht, während in anderen Lösungsmitteln oder beim Verschmelzen der Komponenten, auch bei größerem Überschuß an Phthalsäureanhydrid, sehr häufig auch mehr oder weniger des Monophthalylderivats entsteht. Die Bildung des Diphthalyllderivats scheint immer über ein Anlagerungsprodukt des Amins an Phthalsäureanhydrid zu gehen, und zwar unter Bildung der entsprechenden Phthalamidsäure, wobei sich an jede Aminogruppe ein Molekül des Phthalsäureanhydrids anlagert (VII, XI). Die Anlagerungsreaktion verläuft häufig mit bemerkenswerter Schnelligkeit. Die Isolierung der Phthalamidsäuren ist vielfach gelungen. Es kann jedoch sein, daß in einigen Fällen, besonders wenn die Phthalamidsäuren leicht löslich in Eisessig sind, der Ringschluß zu Diphthalylderivaten rascher verläuft als die Bildung der Phthalamidsäuren selbst.

Monophthalylderivate der Diamine¹²⁾ sowie die Phthalamidsäuren geben positive Reaktion mit Bindon (blaue oder grüne Färbung), während die Phthalylderivate der Monoamine oder die Diphthalylderivate der Diamine keine charakteristischen Färbungen mit Bindon geben, so daß die Bindon-Reaktion zum Nachweis der völligen Reinheit dieser Derivate dienen kann.

Die Oxydationsreaktionen der Diphthalylderivate sowie der Phthalamidsäuren mit Kaliumbichromat in konz. Schwefelsäure, wie sie R. Kuhn und Mitarbeiter²⁾ sowie L. Guglialemelli und Mitarbeiter³⁾ anführen, erwiesen sich doch als nicht sehr charakteristisch, da die erhaltenen Färbungen sehr veränderlich und auch von den verwendeten Mengen der Reagenzien stark abhängig sind.

Beschreibung der Versuche.

N. N'-[Diphenylen-(4,4')]-diphthalamidsäure (VII).

a) Aus Benzidin und Phthalsäureanhydrid: Zu einer kalten Lösung von 1.8 g Benzidin (1 Mol.) in 20 ccm Eisessig gibt man eine kalte Lösung von 5 g Phthalsäureanhydrid (3.4 Mol.) in 40 ccm Eisessig. Es entsteht sofort ein weißer, feiner Niederschlag der Diphenylen-diphthalamidsäure (VII). Das Reaktionsgemisch gibt positive Reaktion mit Bindon. Nach 5—8 Min. wird abgesaugt. Das Filtrat gibt so gut wie keine Reaktion mit Bindon. Der Niederschlag wird mit Eisessig, Alkohol und Äther gewaschen und bei etwa 60° getrocknet. Die Phthalamidsäure wird um 200—220° gelb und schmilzt bei 384—385°.

5.092 mg Sbst.: 0.258 ccm N (15°, 770 mm).

$C_{28}H_{20}O_6N_2$ (480.5). Ber. N 5.83. Gef. N 6.08.

Die Säure VII löst sich beim Erwärmen (etwa 50°) in 1-proz. Natriumcarbonatlösung völlig auf, nach Ansäuern der Lösung mit Essigsäure fällt sie unverändert wieder aus.

5.311 mg Sbst.: 0.265 ccm N (17°, 771 mm).

$C_{28}H_{20}O_6N_2$. Ber. N 5.83. Gef. N 5.96.

Arbeitet man in verdünnteren Lösungen, gibt man z. B. zur Lösung von 0.2 g Benzidin in 40 ccm Eisessig 0.5 g Phthalsäureanhydrid in 80 ccm Eisessig, so fällt die Säure VII langsam aus, ist aber nicht krystallinisch. In der Hitze dagegen fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der aus einem Gemisch von II und VII besteht.

¹²⁾ G. Wanag, Ztschr. analyt. Chem. **119**, 413 [1940].

b) Aus Benzidin und Phthalsäure: Scheidet sich nach Zusammengehen von 0.2 g Benzidin in 20 ccm Eisessig und 0.6 g Phthalsäure in 40 ccm Eisessig bei etwa 30° als weißer Niederschlag aus.

5.568 mg Sbst.: 0.286 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{28}H_{20}O_6N_2$. Ber. N 5.83. Gef. N 5.90.

c) Aus Diphthalylbenzidin mit Natriummethyleat: Diphthalylbenzidin wird mit Natriummethyleat gekocht, die Mischung mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Es fällt die Säure VII aus.

5.338 mg Sbst.: 0.270 ccm N (15°, 770 mm).

$C_{28}H_{20}O_6N_2$. Ber. N 5.83. Gef. N 6.07.

Natriumsalz der Säure VII: 0.5 g Diphthalylbenzidin werden mit 0.2 g Natrium in 15 ccm Methanol 5—6 Stdn. gekocht, bis alles gelöst ist. Beim Erkalten scheiden sich feine, weiße Nadelchen aus, die unlöslich in kaltem Methanol, aber leicht löslich in Wasser sind. Zur Reinigung wird in wenig Wasser gelöst, mit Methanol niedergeschlagen und zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz wieder aus. Das Salz gibt positive Bindon-Reaktion.

83.58 mg Sbst.: 22.28 mg Na_2SO_4 .

$C_{28}H_{18}O_6N_2Na_2$ (524.4). Ber. Na 8.77. Gef. Na 8.61.

Kaliumsalz der Säure VII: 2 g der Säure VII löst man in etwa 20 ccm einer heißen 5-proz. Kaliumcarbonat-Lösung. Nach dem Erkalten scheiden sich lange weiße, filzige Nadeln aus. Zur Reinigung wird aus wenig Wasser umkristallisiert. Hygrokopisch und leicht löslich in Wasser, Methanol und Äthylalkohol.

118.98 mg Sbst.: 36.195 mg K_2SO_4 .

$C_{28}H_{18}O_6N_2K_2$ (556.6). Ber. K 14.02. Gef. K 13.65.

Spaltung der Säure VII mit konz. Schwefelsäure: Die Säure VII wurde in konz. Schwefelsäure unter kräftigem Schütteln gelöst und am nächsten Tage in Wasser gegossen. Der entstandene weiße Niederschlag wurde mit verd. Natronlauge gekocht und die Mischung filtriert. Nach dem Ansäuern des Filtrats fiel die Säure VII unverändert aus. Der Rückstand erwies sich als unreines Benzidinsulfat. Es löste sich beim Kochen mit konz. Natronlauge, beim Erkalten schied sich Benzidin aus. Schmp. 127°, Mischschmp. 127—128°. Im Filtrat wurde Sulfat-Ion nachgewiesen.

Spaltung der Säure VII mit Benzaldehyd: 1 g der Säure VII und 30 g Benzaldehyd wurden unter Rückfluß gekocht. Nach etwa 30 Min. war alles gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich gelbe Schuppen aus. Nach Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Kohle erhielt man reines Dibenzalbenzidin. Schmp. 235—245°.

5.548 mg Sbst.: 0.366 ccm N (17°, 770 mm).

$C_{26}H_{20}N_2$ (360.4). Ber. N 7.77. Gef. N 7.87.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Säure VII: Kocht man die Säure VII mit Essigsäureanhydrid, so färbt sich die weiße Suspension immer gelber. Nach etwa 2 Stdn. wird heiß filtriert. Es bleibt fast reines Diphthalylbenzidin zurück, aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten ein blaßgelblicher Niederschlag aus. Unter dem Mikroskop erwies sich dieser als aus weißen, feinen Nadelchen bestehend, denen nur hier und da große gelbe Tafeln von Diphthalylbenzidin beigemischt waren.

Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man weißes N-Acetyl-N-phthalyl-benzidin (IX). Schmp. 324°.

5.368 mg Sbst.: 0.353 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{22}H_{16}O_3N_2$ (356.4). Ber. N 7.86. Gef. N 7.76.

Diphthalylbenzidin (II bzw. X).

a) Aus Benzidin und Phthalsäureanhydrid: Eine Mischung von 0.2 g Benzidin in 20 ccm Eisessig und 0.5 g Phthalsäureanhydrid in 40 ccm Eisessig wird längere Zeit gekocht. Es scheidet sich allmählich ein gelber Niederschlag des Diphthalylbenzidins aus. Schmp. 390° (aus Nitrobenzol).

5.138 mg Sbst.: 0.274 ccm N (17°, 770 mm).

$C_{28}H_{16}O_4N_2$ (444.4). Ber. N 6.31. Gef. N 6.36.

b) Aus Benzidin und Phthalsäure: 0.2 g Benzidin, 0.6 g Phthalsäure und 60 ccm Eisessig werden längere Zeit gekocht. Es scheidet sich allmählich Diphthalylbenzidin aus. Schmp. 389° (aus Nitrobenzol).

5.273 mg Sbst.: 0.274 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{28}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 6.31. Gef. N 6.12.

c) Aus Benzidin und Phthalsäureanhydrid in Pyridin: 1 g Benzidin, 2.5 g Phthalsäureanhydrid und 30 g Pyridin werden 2 Stdn. gekocht. Es tritt Lösung ein, und nach dem Erkalten krystallisiert Diphthalylbenzidin aus. Schmp. 390° (aus Nitrobenzol).

• 4.954 mg Sbst.: 0.269 ccm N (14°, 770 mm).

$C_{28}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 6.31. Gef. N 6.56.

d) Aus Diphenylen-diphthalamidsäure: Diphenylen-diphthalamidsäure (VII) wird 5 Stdn. bei 150—200° erhitzt oder im Reagensglas rasch verschmolzen. Nach dem Erkalten wird aus Nitrobenzol umkristallisiert. Gelbe glänzende Krystalle, mikroskopische, lange, rechteckige Tafeln. Schmp. 390°.

5.102 mg Sbst.: 0.272 ccm N (17°, 771 mm).

$C_{28}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 6.31. Gef. N 6.37.

e) Aus Dibenzalbenzidin: 0.24 g Dibenzalbenzidin (VIII), 0.44 g Phthalsäureanhydrid und 30 g Eisessig werden unter Rückfluß gekocht. Nach etwa 2 Stdn. gibt Bindon mit dem Gemisch keine positive Reaktion mehr. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Schmp. 390° (aus Nitrobenzol).

5.327 mg Sbst.: 0.287 ccm N (17°, 770 mm).

$C_{28}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 6.31. Gef. N 6.57.

N, N'-[3,3'-Dimethyl-diphenylen-(4,4')]-diphthalamidsäure.

Zur Lösung von 1 g o-Tolidin in 20 ccm Eisessig gibt man bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 3 g Phthalsäureanhydrid in 40 ccm Eisessig. Nach etwa 1—2 Min. beginnt sich ein weißer Niederschlag auszuscheiden. Nach etwa 5 Min. gibt das Filtrat eine sehr schwache Bindon-Reaktion, nach etwa 8—10 Min. ist die Reaktion negativ. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Eisessig, Wasser und Alkohol gewaschen und bei etwa

80° getrocknet. Die erhaltene *N,N'*-[3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')]-diphthalamidsäure gibt positive Bindon-Reaktion und schmilzt bei 326° unter Gelbfärbung.

5.268 mg Sbst.: 0.241 ccm N (14°, 742 mm).

$C_{30}H_{24}O_6N_2$ (508.5). Ber. N 5.51. Gef. N 5.31.

Die Diphthalamidsäure löst sich leicht und vollständig ohne Erwärmen in 1-proz. Natriumcarbonat-Lösung, nach Ansäuern der Lösung mit Essigsäure fällt sie wieder unverändert aus. Schmp. 328°.

5.711 mg Sbst.: 0.284 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{30}H_{24}O_6N_2$ (508.5). Ber. N 5.51. Gef. N 5.74.

Beim Versuch, die Säure aus Nitrobenzol umzukristallisieren, erhielt man ein Produkt, das positive Bindon-Reaktion gibt, aber nur unvollständig in Natriumcarbonat-Lösung löslich ist und zwischen 308° und 318° schmilzt. Es lag ein Gemisch der Diphthalamidsäure mit Diphthalyl-*o*-tolidin vor. Ein ähnliches Gemisch erhält man auch aus Benzaldehyd.

Kaliumsalz: 2 g der Diphthalamidsäure löst man in 8—10 ccm einer heißen 5-proz. Kaliumcarbonat-Lösung. Nach dem Erkalten scheiden sich weiße Täfelchen des Kaliumsalzes aus. Zur Reinigung kann man aus wenig Wasser umkristallisieren. Das Salz löst sich leicht in Wasser, Methanol und Äthylalkohol und enthält nach der Analyse noch Spuren von Kaliumcarbonat.

152.32 mg Sbst.: 48.24 mg K_2SO_4 .

$C_{30}H_{22}O_6N_2K_2$ (584.7). Ber. K 13.38. Gef. K 14.21.

Diphthalyl-*o*-tolidin, 3.3'-Dimethyl-4.4'-diphthalimidodiphenyl.

a) Erhitzt man die *N,N'*-[3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')]-diphthalamidsäure mit Essigsäureanhydrid, so löst sich die Säure anfangs mit tiefgelber Farbe. Nimmt man nur wenig Säure, kocht rasch auf und läßt erkalten, so erhält man manchmal gelbe Nadeln, die nur schwache Bindon-Reaktion zeigen, unlöslich in Natriumcarbonat sind und bei etwa 248—250° schmelzen. Es scheint, daß die gelben Krystalle die zweite instabile Modifikation des Diphthalyl-*o*-tolidins sind, welche noch Spuren der Diphthalamidsäure enthalten.

4.944 mg Sbst.: 0.259 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{30}H_{20}O_4N_2$ (472.5). Ber. N 5.93. Gef. N 5.94.

Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Flüssigkeit heller, und nach dem Erkalten fallen nur blaßgelbliche oder weiße Krystalle des Diphthalyl-*o*-tolidins aus. Schmp. 332° (aus Nitrobenzol).

5.047 mg Sbst.: 0.255 ccm N (14°, 769 mm).

$C_{30}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 5.93. Gef. N 6.08.

Verschmilzt man die Diphthalamidsäure rasch im Reagensglas, so erhält man eine gelbe Schmelze, die beim Erkalten krystallisch erstarrt. Nach Umkristallisieren aus Nitrobenzol unter Zusatz von Kohle erhält man blaßgelbliche Krystalle des Diphthalyl-*o*-tolidins. Schmp. 330°. Löst sich nicht in Natriumcarbonat und gibt keine Reaktion mit Bindon.

5.651 mg Sbst.: 0.357 ccm N (17°, 734 mm).

$C_{30}H_{20}O_4N_2$ (472.5). Ber. N 5.93. Gef. N 6.18.

b) 1 g *o*-Tolidin, 3 g Phthalsäureanhydrid und 60 ccm Eisessig werden unter Rückfluß gekocht. Nach 9 Stdn. verschwindet die Bindon-Reaktion. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Weiße Krystalle, unlöslich in verd. Natriumcarbonat-Lösung. Schmp. 333°.

4.575 mg Sbst.: 0.240 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{30}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 5.93. Gef. N 5.72.

Diphthalyl-*o*-tolidin wurde 1½ Stdn. mit Benzaldehyd gekocht. Nach dem Erkalten krystallisierte das unveränderte Diphthalyl-*o*-tolidin in weißen Krystallen aus. Schmp. 332°.

5.474 mg Sbst.: 0.287 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{30}H_{20}O_4N_2$ (472.5). Ber. N 5.93. Gef. N 6.03.

N. N'-[3.3'-Dimethoxy-diphenylen-(4.4')]-diphthalamidsäure.

Zur Lösung von 1 g *o*-Dianisidin (1 Mol.) in 3 ccm Eisessig gibt man 1.8 g Phthalsäureanhydrid (3 Mol.) in 14 ccm Eisessig bei etwa 30°. Nach 1 Min. beginnt die Bildung eines weißen Niederschläges. Nach etwa 30 Min. wird abgesaugt. Das Filtrat zeigt noch eine schwache Bindon-Reaktion. Die abgesaugte Diphthalamidsäure zeigt dieselben Eigenschaften wie die Diphthalamidsäure von *o*-Tolidin und schmilzt bei 354—356°, bei sehr raschem Erhitzen schon bei etwa 265° unter Gasentwicklung (Wasserdämpfe) und Wiedererstarren.

5.206 mg Sbst.: 0.216 ccm N (17°, 770 mm).

$C_{30}H_{24}O_8N_2$ (540.5). Ber. N 5.18. Gef. N 4.80.

Natriumsalz: 0.5 g Diphthalamidsäure werden mit 15 ccm 1-proz. warmer Natriumcarbonat-Lösung gelöst. Nach dem Erkalten scheiden sich feine Blättchen aus. Das Salz gibt positive Bindon-Reaktion, löst sich in Wasser und nach Ansäuern der Lösung fällt die freie Diphthalamidsäure wieder aus.

107.98 mg Sbst.: 27.03 mg Na_2SO_4 .

$C_{30}H_{22}O_8N_2Na_2$ (584.5). Ber. Na 7.87. Gef. Na 8.13.

*N. N'-Diphthalyl-*o*-dianisidin.*

1 g Dianisidin (1 Mol.), 1.8 g Phthalsäureanhydrid (3 Mol.) und 14 ccm Eisessig werden unter Rückfluß gekocht. Die Bindon-Reaktion verschwindet nach 5 Stunden. Nach Aufarbeitung in üblicher Weise⁷⁾ erhält man blaßgelbliche Krystalle, die nach Umkristallisieren aus Nitrobenzol bei 359° unter Dunkelfärbung schmelzen.

5.364 mg Sbst.: 0.267 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{30}H_{20}O_6N_2$ (504.5). Ber. N 5.55. Gef. N 5.85.

N. N'-[Diphenylmethan-(4.4')]-diphthalamidsäure.

Zu 0.2 g 4.4'-Diamino-diphenylmethan (1 Mol.) in 1 ccm Eisessig gibt man 0.45 g Phthalsäureanhydrid (3 Mol.) in 7 ccm Eisessig bei etwa 30°. Es fällt kein Niederschlag aus. Nach 24 Stdn. wird mit Wasser verdünnt, der erhaltene Niederschlag durch 2-maliges Lösen in 1-proz. Natriumcarbonat-Lösung und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt und über

Phosphorpentoxyd getrocknet. Weißes Pulver. Positive Bindon-Reaktion, Schmp. 132° unter Gasentwicklung (Wasserdämpfe), Gelbfärbung und Wiedererstarrung (Bildung des Diphthalylderivats).

4.752 mg Sbst.: 0.222 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{29}H_{22}O_6N_2$ (494.5). Ber. N 5.67. Gef. N 5.47.

N. N'-p-Phenylen-diphthalamidsäure.

Zu 0.2 g *p*-Phenylendiamin (1 Mol.) in 1 ccm Eisessig gibt man 0.85 g Phthalsäureanhydrid (3 Mol.) in 10 ccm Eisessig bei etwa 30°. Nach etwa 1 Min. bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach einiger Zeit saugt man ab und wäscht mit Eisessig aus. Die Phenylendiphthalamidsäure löst sich leicht in 1-proz. Natriumcarbonat-Lösung und gibt die Bindon-Reaktion. Schmp. 358°.

4.723 mg Sbst.: 0.294 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{22}H_{16}O_6N_2$ (404.4). Ber. N 6.93. Gef. N 7.26.

N. N'-o-Phenylen-diphthalamidsäure.

Dargestellt wie *p*-Phenylen-diphthalamidsäure. Zur Reinigung wird in 1-proz. Natriumcarbonat-Lösung gelöst, filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Nach einigen Minuten fällt die *o*-Phenylen-diphthalamidsäure krystallinisch aus. Rhombische Tafeln. Schmp. 183° unter Gelbfärbung und Wasserabspaltung.

3.622 mg Sbst.: 0.219 ccm N (15°, 766 mm).

$C_{22}H_{16}O_6N_2$ (404.4). Ber. N 6.93. Gef. N 7.22.

N-p-Diphenylyl-phthalamidsäure.

Zu 0.42 g *p*-Amino-diphenyl (1 Mol.) in 2 ccm Eisessig gibt man 0.56 g Phthalsäureanhydrid (1.5 Mol.) in 7 ccm Eisessig bei etwa 30°. Nach etwa 15 Min. beginnt ein weißer Niederschlag auszufallen. Nach 2 Stdn. wird in Wasser gegossen und abgesaugt. Reinigung wie oben. Feine Nadeln (aus 70-proz. Alkohol). Die Bindon-Reaktion ist positiv. Schmp. 272°.

5.233 mg Sbst.: 0.190 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{20}H_{15}O_3N$ (317.3). Ber. N 4.41. Gef. N 4.23.

N-[Naphthyl-(1)]-phthalamidsäure.

Dargestellt wie *N-p*-Diphenylyl-phthalamidsäure. Schon nach etwa 2 Min. beginnen krystallinische Nadelchen auszufallen. Leicht löslich in 1-proz. Natriumcarbonat-Lösung. Positive Bindon-Reaktion. Schmp. 189° unter Wasserabspaltung.

4.443 mg Sbst.: 0.189 ccm N (16°, 766 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N$ (291.3). Ber. N 4.81. Gef. N 5.07.

N-[Naphthyl-(2)]-phthalamidsäure.

Dargestellt wie *N-p*-Diphenylyl-phthalamidsäure. Sofort fallen weiße Blättchen aus. Eigenschaften wie bei *N-[Naphthyl-(1)]-phthalamidsäure*. Schmp. 216° unter Wasserabspaltung.

5.152 mg Sbst. (aus Alkohol): 0.211 ccm N (16°, 753 mm).
 $C_{18}H_{13}O_3N$ (291.3). Ber. N 4.81. Gef. N 4.79.

N-Phenyl-phthalamidsäure.

Anilin (1 Mol.) und Phthalsäureanhydrid (1.5 Mol.) in Eisessig (60 Mol.) bei etwa 30° zusammengegossen geben auch beim Erkalten keinen Niederschlag. Gießt man aber die Lösung in heißes Wasser, so fällt ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird in 1-proz. kalter Natriumcarbonatlösung gelöst, mit Essigsäure angesäuert und die ausgeschiedene krystallische Phenyl-phthalamidsäure mit Wasser gewaschen. Positive Bindon-Reaktion, Schmp. 164° unter Wasserabspaltung.

4.406 mg Sbst.: 0.222 ccm N (16°, 766 mm).
 $C_{14}H_{11}O_3N$ (241.2). Ber. N 5.81. Gef. N 5.94.

Berichtigungen.

Jahrg. 75 [1942], Heft 4, S. 347 u. S. 349 streiche die im Text angegebenen Fußnoten 1), 2), 3).

Jahrg. 75 [1942], Heft 5, S. 506, 16. Zeile v. o. lies

