

Gustav Bock

## Chapman-Umlagerungen. Synthese aromatischer *N,N'*-Diaryl-diamine mit *o,o'*-ständigen Carboxylgruppen

Aus dem Farbenforschungslaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

(Eingegangen am 3. April 1967)

Nach dem Prinzip der *Chapman*-Synthese werden Bis-benzimidssäureester der Benzol-, Naphthalin- und Anthrachinonreihe (5, 10, 13, 15) thermisch zu *N,N'*-Diaryl-*N,N'*-dibenzoyldiaminen mit *o,o'*-ständigen Alkoxy-carbonylgruppen (6, 11, 14, 16) umgelagert, deren alkalische Hydrolyse zu den entsprechenden *N,N'*-Diaryl-diaminen mit freien Carboxylgruppen führt. Eine Variante dieser Synthese wurde in der thermischen Umlagerung von Bis-isoharnstoffäthern (19, 22, 24, 27) gefunden, die bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen erfolgt.

Die *Chapman*-Umlagerung<sup>1)</sup> ist eine bewährte Methode zur Herstellung solcher Diphenylamin-carbonsäure-(2), die nach dem Verfahren von *Ullmann*<sup>2)</sup> schwer zugänglich sind. Zur Synthese aromatischer *N,N'*-Diaryl-diamine mit *o,o'*-ständigen Carboxylgruppen, wie sie z. B. zur Darstellung von Verbindungen mit zwei Acridonringen benötigt werden<sup>3)</sup>, ist sie bisher nicht benutzt worden. Im folgenden wird über die sich hier ergebenden Anwendungsmöglichkeiten berichtet<sup>4)</sup>.

Die zuerst von *Mumm* und Mitarbb.<sup>5)</sup> durchgeführte und später von *Chapman* systematisch untersuchte Synthese gestattet, aus Phenolen und *N*-Aryl-benzimidssäure-chloriden hergestellte *N*-Aryl-benzimidssäure-arylester (1) thermisch in die *N*-Benzoylderivate von Diarylaminen (2) umzulagern, aus denen diese selbst leicht durch Hydrolyse erhalten werden können.



Zur Darstellung von Diphenylamin-carbonsäure-(2)-Derivaten (z. B. 1 bzw. 2 : Ar = Phenyl, Ar' = 2-Alkoxy-carbonyl-phenyl) wurde die Umlagerung erstmals von *Jamison* und *Turner*<sup>6)</sup> angewendet. *Wiberg* und *Rowland*<sup>7)</sup> zeigten, daß die im allgemeinen im Temperaturbereich

1) *A. W. Chapman*, J. chem. Soc. [London] **127**, 1992 (1925); **1927**, 1743; **1929**, 569; Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XI/1, S. 912, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957; Organic Reactions, Vol. **14**, S. 1, John Wiley & Sons, New York 1965.

2) *F. Ullmann*, Liebigs Ann. Chem. **355**, 312 (1907).

3) *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. *G. Bock*), Dtsch. Bundes-Pat. 1 188 551; s. Belg. Pat. 639 837, C. A. **62**, 13 284 (1965).

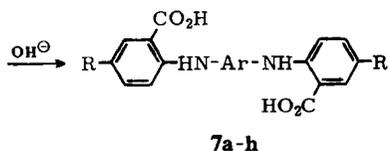
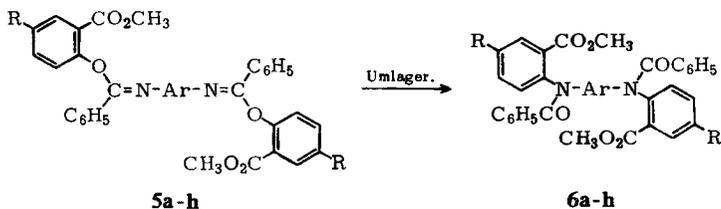
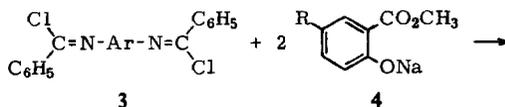
4) *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. *W. Deuschel* und *G. Bock*), Dtsch. Bundes-Pat. 1 185 621, C. **136**, 34-2628 (1965); *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. *G. Bock*), Dtsch. Bundes-Pat. 1 176 640, C. **136**, 18-2558 (1965).

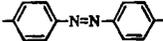
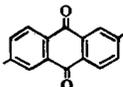
5) *O. Mumm*, *H. Hesse* und *H. Volquartz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 379 (1915).

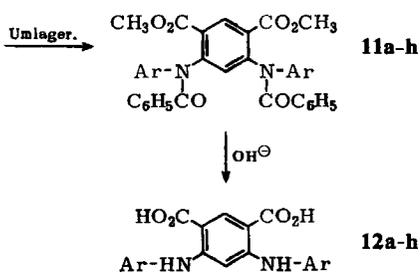
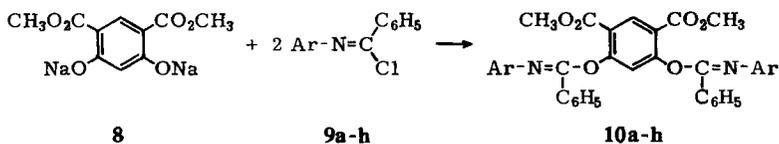
6) *M. M. Jamison* und *E. E. Turner*, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1954.

7) *K. B. Wiberg* und *B. I. Rowland*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2205 (1955).

um 250° erfolgende Reaktion ein intramolekularer Vorgang ist, den sie als nucleophile Substitution des phenolischen Restes des Benzimidzsäureesters auffassen. Dies deckt sich mit Befunden von *Chapman*<sup>1)</sup>, daß Substituenten 2. Ordnung im phenolischen Rest die Umlagerungstemperatur erniedrigen, während sie im Aminrest eine Erhöhung bewirken.



5-7	Ar	R
a	1,5-Naphthylen	H
b	1,5-Naphthylen	NO <sub>2</sub>
c	1,5-Naphthylen	Cl
d	1,5-Naphthylen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=N
e	1,4-Phenylen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=N
f	4,4'-Biphenylen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=N
g		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=N
h		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=N

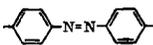
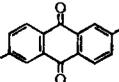


9-12	Ar
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
b	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
c	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
d	4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
e	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
f	α-Naphthyl
g	4-Benzolazo-phenyl
h	Anthraquinonyl-(2)

Wir untersuchten die Umlagerung sowohl von Bis-benzimid säureestern **5** als auch von *o,o'*-Bis-benzimidoyloxy-benzoldicarbon säure-dimethylestern, z. B. der Derivate **10** der 4,6-Dihydroxy-isophthalsäure.

Die Bis-benzimid säureester **5** wurden in einfacher Weise aus den Bis-benzimidchloriden aromatischer Diamine **3** und den Natriumsalzen von *o*-Hydroxy-benzoesäure-methylestern **4** erhalten. Außer **4** können aber auch entsprechende Derivate der Naphthalinreihe eingesetzt werden<sup>3,8)</sup>. Analog wird **10** aus dem Dinatriumsalz des 4,6-Dihydroxy-isophthalsäure-dimethylesters (**8**) und *N*-Aryl-benzimidchloriden (**9**) erhalten. Beide Typen von Bis-imidsäureestern (**5**, **10**) lassen sich im allgemeinen ohne störende Nebenreaktionen in der Schmelze oder in entsprechend hochsiedenden Lösungsmitteln leicht und in guten Ausbeuten unter den in den Tab. 1 und 2 angegebenen Bedingungen in die *N,N'*-Bis-[*o*-methoxycarbonyl-aryl]-*N,N'*-dibenzoyl-arylen-diamine **6** bzw. die *N,N'*-Diaryl-*N,N'*-dibenzoyl-4,6-diamino-isophthalsäure-dimethylester **11** umlagern. Die Verseifung der Umlagerungsprodukte **6** bzw. **11** gelang in allen Fällen mit einem Gemisch aus Äthylenglykol und Natronlauge bei 130–140°.

Tab. 1. Umlagerung von Bis-benzimid säureestern **5** zu den Arylendiaminen **6**

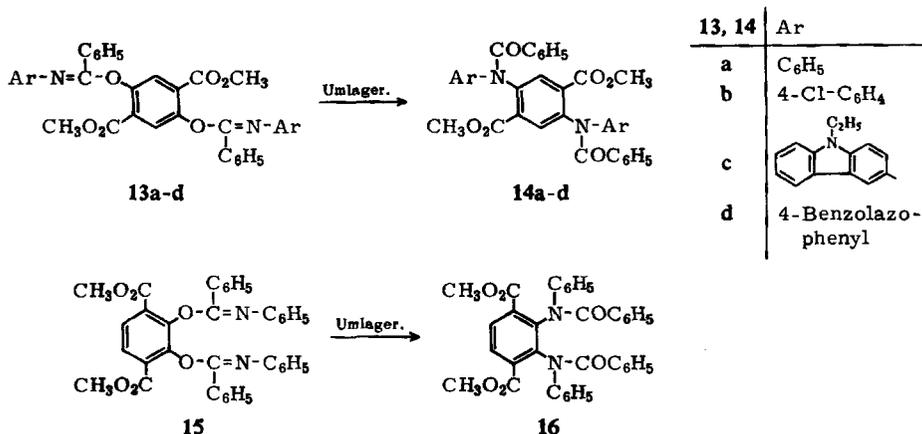
Ausgangs-Verb.	Ar	R	Stdn.	Temp.	Umlagerungsprodukt	% Ausb.
<b>5a</b>	1,5-Naphthylen	H	2	230°	<b>6a</b>	82
<b>5b</b>	1,5-Naphthylen	NO <sub>2</sub>	1/2	190°	<b>6b</b>	87
<b>5c</b>	1,5-Naphthylen	Cl	2	230°	<b>6c</b>	80
<b>5d</b>	1,5-Naphthylen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=N	1	220°	<b>6d</b>	72
<b>5e</b>	1,4-Phenylen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=N	1	250°	<b>6e</b>	68
<b>5f</b>	4,4'-Biphenylylen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=N	1	250°	<b>6f</b>	72
<b>5g</b>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=N	1	250°	<b>6g</b>	73
<b>5h</b>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=N	1	270°	<b>6h</b>	59

Tab. 2. Umlagerung von 4,6-Bis-[*N*-aryl-benzimidoyloxy]-isophthalsäure-dimethylestern **10** zu den Diaminen **11**

Ausgangs-Verb.	Ar	Min.	Temp.	Umlagerungsprodukt	% Ausb.
<b>10a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5	165°	<b>11a</b>	} praktisch quantitativ
<b>10b</b>	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5	165°	<b>11b</b>	
<b>10c</b>	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	30	180°	<b>11c</b>	
<b>10d</b>	4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5	165°	<b>11d</b>	
<b>10e</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5	165°	<b>11e</b>	
<b>10f</b>	α-Naphthyl	5	180°	<b>11f</b>	
<b>10g</b>	4-Benzolazo-phenyl	60	200°	<b>11g</b>	74
<b>10h</b>	Anthrachinonyl-(2)-	30	180°	<b>11h</b>	75

8) J. Cyerman-Craig und J. W. Loder, J. chem. Soc. [London] 1955, 4309.

In gleicher Weise wie bei den Derivaten der 4,6-Dihydroxy-isophthalsäure **10** führten wir auch die Umlagerung der analog aus 2,5-Dihydroxy-terephthalsäure-dimethylester zugänglichen 2,5-Bis-[*N*-aryl-benzimidoyloxy]-terephthalsäure-dimethylester **13** in *N,N'*-Diaryl-*N,N'*-dibenzoyl-2,5-diamino-terephthalsäure-dimethylester **14** durch (Tab. 3) und lagerten den **13a** isomeren 2,3-Bis-[*N*-phenyl-benzimidoyloxy]-terephthalsäure-dimethylester (**15**) in **16** um.



Tab. 3. Umlagerung von 2,5-Bis-[*N*-aryl-benzimidoyloxy]-terephthalsäure-dimethylestern **13** zu den Diaminen **14**

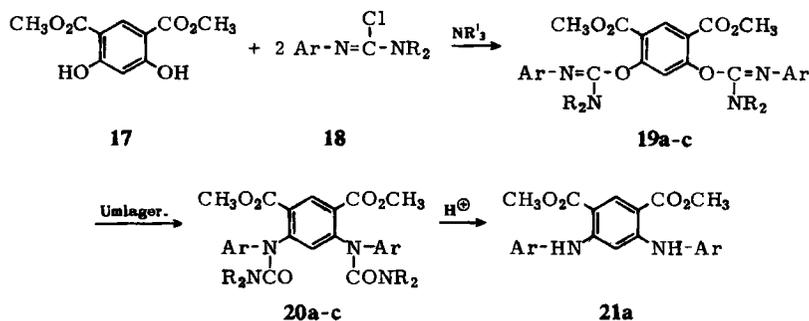
Ausgangs-Verb.	Ar	Std.	Temp.	Umlagerungsprodukt	% Ausb.
<b>13a</b>	$C_6H_5$	5 Min. oder 8 Std.	200° 180°	<b>14a</b>	97
<b>13b</b>	$4-Cl-C_6H_4$	8	180°	<b>14b</b>	92
<b>13c</b>		2	190°	<b>14c</b>	94
<b>13d</b>	4-Benzolazo-phenyl	1/2	220°	<b>14d</b>	75

Wie die in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, unterliegt die *Chapman*-Umlagerung auch bei den Bis-benzimididsäureestern **5**, **10**, **13** und **15** keiner prinzipiellen Beschränkung. Die den Bis-benzimididsäureestern zugrunde liegenden Amine bzw. Diamine können Derivate des Benzols, Naphthalins, Anthrachinons und Carbazols, aber auch Azoverbindungen sein, die nach unseren Erfahrungen hier weniger zur Zersetzung neigen als Nitroverbindungen.

Auch hier gilt die Regel, daß Substituenten 2. Ordnung im phenolischen Rest der Benzimididsäureester eine deutliche Erniedrigung der Umlagerungstemperatur bewirken, wie ein Vergleich der Verbindungen **5a**, **5b** und **5d** untereinander sowie mit den Verbindungen **10a–h**, **13a–d** und **15** zeigt. Die besonders leichte Umlagerung der

letzteren Verbindungen ist ohne weiteres im Sinne einer nucleophilen Substitution zu verstehen, da der Einfluß der beiden Methoxycarbonyl-Gruppen eine Erleichterung der Reaktion erwarten läßt. Dies ist besonders ausgeprägt bei den Derivaten der 4.6-Dihydroxy-isophthalsäure **10a–h**, in denen beide Substituenten in *o*- bzw. *p*-Stellung stehen und die sich schon bei 165° unter Wärmeentwicklung spontan in die Abkömmlinge der *N,N*-Diaryl-4.6-diamino-isophthalsäuren **11a–h** umlagern.

Eine interessante Variante der Chapman-Synthese ergibt sich, wenn man *o,o'*-Dihydroxy-benzol-dicarbonsäureester anstatt mit *N*-Aryl-benzimidchloriden mit Chlorformamidinen **18** umsetzt, die aus *N,N,N'*-trisubstituierten Harnstoffen und Phosgen leicht zugänglich sind<sup>9)</sup>. Aus 4.6-Dihydroxy-isophthalsäure-dimethylester (**17**) und *N,N*-Dialkyl-*N'*-aryl-chlorformamidinen **18** wurden die 4.6-Bis-[*N,N*-dialkyl-*N'*-aryl-guanyloxy]-isophthalsäure-dimethylester **19** synthetisiert. Diese Bis-isoharnstoffäther lassen sich bei noch tieferen Temperaturen als die entsprechenden Bis-imidsäureester umlagern und liefern 4.6-Bis-[3.3-dialkyl-1-aryl-ureido]-isophthalsäure-dimethylester **20** (siehe Tab. 4), die sich mit Mineralsäure in *N,N'*-Diaryl-4.6-diamino-isophthalsäure-dimethylester **21** überführen lassen.



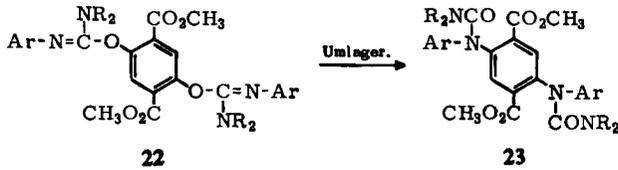
<b>18-21</b>	Ar	R
<b>a</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$
<b>b</b>	$3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$
<b>c</b>	$4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5$
<b>d</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$
<b>e</b>	$4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
<b>f</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$

Tab. 4. Umlagerung von 4.6-Bis-[*N,N*-dialkyl-*N'*-aryl-guanyloxy]-isophthalsäure-dimethylestern **19** zu den 4.6-Bis-ureido-isophthalsäure-dimethylestern **20**

Ausgangs-Verb.	Ar	R	Stdn.	Temp.	Umlagerungsprodukt	% Ausb.
<b>19a</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	2	100°	<b>20a</b>	96
<b>19b</b>	$3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	1	130°	<b>20b</b>	prakt. quantitativ
<b>19c</b>	$4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5$	1	130°	<b>20c</b>	prakt. quantitativ

<sup>9)</sup> H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, *Angew. Chem.* **72**, 843 (1960); H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder und H. Weidinger, *Chem. Ber.* **97**, 1232 (1964).

Eine Übersicht über die Umlagerung aus 2.5-Dihydroxy-terephthalsäure-dimethylester und *N,N,N'*-trisubstituierten Chlorformamidinen **18** hergestellter Bis-isoharnstoffäther **22** in die Terephthalsäure-dimethylester **23** bietet Tab. 5.

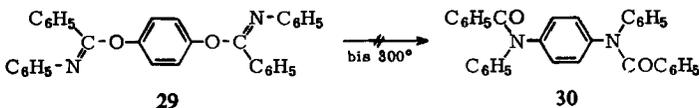
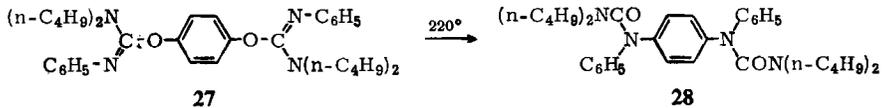
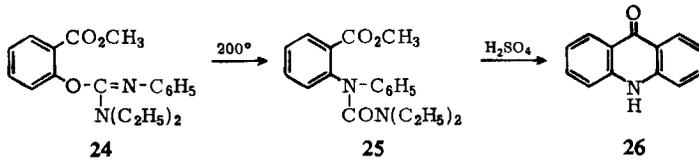


Tab. 5. Umlagerung von *N,N,N'*-trisubstituierten 2.5-Bis-guanyloxy-terephthalsäureestern **22** zu den 2.5-Bis-ureido-Derivaten **23** durch 5 Min. Erhitzen auf 150°

Ausgangs-Verb.	Ar	R	Umlagerungsprodukt	% Ausb.
<b>22a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>23a</b>	96
<b>22b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>23b</b>	} praktisch quantitativ
<b>22c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>23c</b>	
<b>22d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>23d</b>	
<b>22e</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>23e</b>	

Wie die in Tab. 4 und 5 dargestellten Ergebnisse zeigen, liegen die Umlagerungstemperaturen der Bis-isoharnstoffäther **19a–c** und **22a–e** etwa 50–70° unter denen der vergleichbaren Bis-benzimidssäureester (vgl. Tab. 2 und 3). Die am disubstituierten Stickstoffatom der Chlorformamidine **18** stehenden Reste R haben offensichtlich keinen wesentlichen Einfluß auf die Umlagerungstemperatur.

Die sicher auf den Mesomerieeinfluß des Amidinsystems zurückzuführende Erniedrigung der Umlagerungstemperatur gegenüber derjenigen von *N*-Aryl-benzimidssäure-arylestern fanden wir auch an weiteren Beispielen bestätigt.



So wird der Isoharnstoffäther **24** schon bei 200° unter spontaner Wärmeentwicklung rasch in die Ureido-Verbindung **25** umgelagert, die durch Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure in Acridon (**26**) übergeführt werden kann.

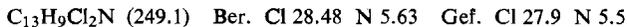
Über eine analoge Umlagerung eines *O*-Aryl-isoharnstoffäthers berichteten bisher nur *Busch*<sup>10)</sup>, *Short* und *Smith*<sup>11)</sup> sowie *Vowinkel*<sup>12)</sup>, die bei der Synthese von *O*-Nitrophenylisoharnstoffäthern beobachteten, daß diese in die entsprechenden Harnstoffe umgelagert werden.

Aus dem aus Hydrochinon erhaltenen Bis-isoharnstoffäther **27** wird durch einstündiges Erhitzen auf 220° in guten Ausbeuten der Bis-harnstoff **28** erhalten, während beim vergleichbaren Bis-benzimid säureester **29** bis 300° keine Umlagerung beobachtet werden konnte; bei höheren Temperaturen trat Zersetzung ein.

### Beschreibung der Versuche

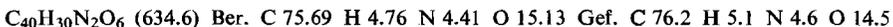
Die *N,N'*-Arylen-bis-benzimid säurechloride **3** und *N*-Aryl-benzimid säurechloride **9** wurden durch Behandlung der entsprechenden *N*-Benzoyl-amine mit Phosgen in Gegenwart von Dimethylformamid erhalten<sup>9)</sup>.

*N*-[2-Chlor-phenyl]-benzimid säurechlorid (**9b**): In die Lösung von 150 g 2-Chlor-*N*-benzoylanilin (0.65 Mol) in 250 ccm siedendem Toluol werden nach Zusatz von 5 g Dimethylformamid etwa 100 g Phosgen (1 Mol) geleitet, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach Entfernung des überschüss. Phosgens wird die heiße Lösung von geringen Mengen harziger Produkte dekantiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Rückstand 147 g (91%) hellgelbes Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert. Schmp. 41°.



Analog hergestellte Verbindungen sind, soweit nicht bereits in der Literatur beschrieben, in Tab. 6 aufgeführt. Die Derivate des Benzidins, Anthrachinons und *N*-Phenyl-benzimid säurechlorid selbst konnten befriedigend nur auf die übliche Weise erhalten werden<sup>13-16)</sup>.

*N,N'*-[1.5-Naphthylen]-bis-benzimid säure-bis-[2-methoxycarbonyl-phenylester] (**5a**): 15.2 g Salicylsäure-methylester (0.1 Mol) werden in 100 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon-(2) mit der äquiv. Menge methanol. Natriummethylat-Lösung umgesetzt. Nach vollständigem Abdestillieren des Methanols werden 20.1 g *N,N'*-[1.5-Naphthylen]-bis-benzimid säurechlorid (**3**, Ar = 1.5-Naphthylen) (0.05 Mol) zugesetzt und die Reaktionsmischung 3 Stdn. auf 50° erhitzt. Danach werden 300 ccm Wasser zugegeben, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Wasser sowie Methanol gewaschen. Ausb. 28 g farblose Kristalle (88%), Schmp. 224° (aus Dimethylformamid).



Die Umsetzung kann auch auf die übliche Weise in oder in Gegenwart von Alkoholen ausgeführt werden, jedoch nehmen dann Ausbeuten und Reinheit des Produktes ab.

10) *M. Busch, G. Blume und E. Pungs*, J. prakt. Chem. [2] 79, 513 (1909).

11) *W. F. Short und J. C. Smith*, J. chem. Soc. [London] 121, 1807 (1922).

12) *E. Vowinkel*, Chem. Ber. 96, 1702 (1963).

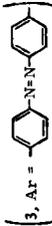
13) *H. Ley*, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 240 (1898).

14) *O. Wallach*, Liebigs Ann. Chem. 184, 79 (1876).

15) *H. Bosshard und H. Zollinger*, Helv. chim. Acta 42, 1659 (1959).

16) *IG-Farbenindustrie AG* (Erf. *O. Unger und G. Böhme*), Dtsch. Reichs.-Pat. 492447, C. 1930 II, 632.

Tab. 6. Aus *N*-Benzoylverbindungen aromatischer Amine und Diamine mit Phosgen hergestellte *N*-Aryl-benzimid Säurechloride 9 und Bis-benzimid Säurechloride 3

Amin	Benzimid Säurechlorid	Schmp. Farbe	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H Cl N
3,5-Dichlor-anilin	<i>N</i> -[3,5-Dichlor-phenyl]-benzimid-säurechlorid (9c)	71° farblos	93	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> N (284.6)	Ber. — — 37.26 — Gef. — — 36.4 —
<i>p</i> -Toluidin	<i>N</i> - <i>p</i> -Tolyl-benzimid-säurechlorid (9d)	104° hellgelb	84	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ClN (229.7)	Ber. — — 15.41 — Gef. — — 16.1 —
4-Amino-azobenzol	<i>N</i> -[4-Benzolazo-phenyl]-benzimid-säurechlorid (9g)	89° orange	82	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> (319.8)	Ber. 71.38 4.42 11.12 13.15 Gef. 72.0 4.7 10.5 12.9
3-Amino-9-äthyl-carbazol	<i>N</i> -[9-Äthyl-carbazolyl-(3)]-benzimid-säurechlorid (9, Ar = 9-Äthyl-carbazolyl-(3)-)	148° hellgelb	71	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> (332.8)	Ber. 75.79 5.16 10.66 8.44 Gef. 75.6 4.9 11.3 8.3
1,5-Diamino-naphthalin	<i>N,N'</i> -[1,5-Naphthylen]-bis-benzimid-säurechlorid (3, Ar = 1,5-Naphthylen)	195° gelb	83	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (403.3)	Ber. 71.45 4.00 17.59 6.95 Gef. 70.8 4.9 17.0 7.7
<i>p</i> -Phenylendiamin	<i>N,N'</i> - <i>p</i> -Phenylen-bis-benzimid-säurechlorid (3, Ar = 1,4-Phenylen)	213° farblos	86	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (353.2)	Ber. — — 20.08 — Gef. — — 19.5 —
4,4'-Diamino-azobenzol	4,4'-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzylidenamino]-azobenzol 	185° orange	81	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (457.3)	Ber. 68.28 3.99 15.51 12.24 Gef. 68.2 3.8 15.7 12.3

Tab. 7. *N,N'*-Arylen-bis-benzimidazole-arylester **5b–h** und die aus ihnen durch Umlagerung erhaltenen *N,N'*-Diaryl-*N,N'*-dibenzoyl-arylen-diamine **6b–h**

Verbindung	Schmp. Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
<i>N,N'</i> -[1,5-Naphthylen]bis-benzimidazole-bis-[4-nitro-2-methoxycarbonyl-phenylester] ( <b>5b</b> )	212° gelb	C <sub>40</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (724.7)	Ber. 66.29 3.89 7.73 Gef. 65.2 4.8 8.9
<i>N,N'</i> -Bis-[4-nitro-2-methoxycarbonyl-phenyl]- <i>N,N'</i> -dibenzoylnaphthylendiamin-(1.5) ( <b>6b</b> )	225° gelb		Gef. 65.9 4.1 7.4
<i>N,N'</i> -[1,5-Naphthylen]bis-benzimidazole-bis-[4-chlor-2-methoxycarbonyl-phenylester] ( <b>5c</b> )	230°	C <sub>40</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> * (703.6)	Ber. 68.29 3.99 3.91 Gef. 69.1 4.8 4.2
<i>N,N'</i> -Bis-[4-chlor-2-methoxycarbonyl-phenyl]- <i>N,N'</i> -dibenzoylnaphthylendiamin-(1.5) ( <b>6c</b> )	285°		Gef. 68.6 4.4 4.2
<i>N,N'</i> -[1,5-Naphthylen]bis-benzimidazole-bis-[4-benzolazo-2-methoxycarbonyl-phenylester] ( <b>5d</b> )	252° orange	C <sub>52</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (842.9)	Ber. 74.09 4.54 9.97 Gef. 73.6 4.7 10.2
<i>N,N'</i> -Bis-[4-benzolazo-2-methoxycarbonyl-phenyl]- <i>N,N'</i> -dibenzoylnaphthylendiamin-(1.5) ( <b>6d</b> )	326° orange		Gef. 73.8 4.7 10.1
<i>N,N'</i> - <i>p</i> -Phenylen-bis-benzimidazole-bis-[4-benzolazo-2-methoxycarbonyl-phenylester] ( <b>5e</b> )	196° orange	C <sub>48</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (792.7)	Ber. 72.72 4.57 10.62 Gef. 72.2 4.4 10.8
<i>N,N'</i> -Bis-[4-benzolazo-2-methoxycarbonyl-phenyl]- <i>N,N'</i> -dibenzoyl- <i>p</i> -phenylendiamin ( <b>6e</b> )	308° orange		Gef. 72.5 4.4 11.0
<i>N,N'</i> -[4,4'-Biphenylen]bis-benzimidazole-bis-[4-benzolazo-2-methoxycarbonyl-phenylester] ( <b>5f</b> )	180° orange	C <sub>52</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (868.9)	Ber. 74.63 4.63 9.68 Gef. 74.4 5.1 8.2
<i>N,N'</i> -Bis-[4-benzolazo-2-methoxycarbonyl-phenyl]- <i>N,N'</i> -dibenzoylbiphenylendiamin-(4.4') ( <b>6f</b> )	250° (Zers.) orange		Gef. 74.3 4.9 9.5
4,4'-Bis-[4-benzolazo-2-methoxycarbonyl-phenoxy]-benzylidenaminol-azobenzol ( <b>5g</b> )	> 300° (Zers.) orange	C <sub>52</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (896.9)	Ber. 72.31 4.50 12.50 Gef. 71.8 4.7 12.7
4,4'-Bis-[4-benzolazo- <i>N</i> -benzoyl-2-methoxycarbonyl-anilino]azobenzol ( <b>6g</b> )	> 300° (Zers.) orange		Gef. 72.1 4.4 12.4
<i>N,N'</i> -[2,6-Anthrachinon]bis-benzimidazole-bis-[4-benzolazo-2-methoxycarbonyl-phenylester] ( <b>5h</b> )	193° braun	C <sub>56</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> (920.8)	Ber. 73.04 3.94 9.13 Gef. 72.7 4.4 9.5
<i>N,N'</i> -Bis-[4-benzolazo-2-methoxycarbonyl-phenyl]- <i>N,N'</i> -dibenzoylanthrachinonlendiamin-(2.6) ( <b>6h</b> )	300° (Zers.) rotbraun		Gef. 72.9 3.5 8.9

\* Ber. Cl 9.9 (5c) bzw. 9.8 (6c).

Zur Umlagerung in *N,N'*-Bis-[2-methoxycarbonyl-phenyl]-*N,N'*-dibenzoyl-naphthylendiamin-(1.5) (6a) werden 50 g 5a mit der gleichen Gewichtsmenge 1-Methyl-naphthalin oder Diphenyläther 2 Stdn. auf 230° erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 100 ccm Methanol zuge-  
setzt, die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Methanol gewaschen.  
Ausb. 41 g (82%) gelbliche Kristalle, Schmp. 284°.

$C_{40}H_{30}N_2O_6$  (634.6) Ber. C 75.69 H 4.76 N 4.41 O 15.13 Gef. C 75.3 H 4.8 N 4.8 O 15.1

Wie 5a bzw. 6a wurden 5b–h und 6b–h unter den in Tab. I angegebenen Bedingungen und Ausbeuten erhalten (Tab. 7).

*N,N'*-Bis-[2-carboxy-phenyl]-naphthylendiamin-(1.5) (7a): 20.0 g 6a werden in 200 ccm Äthylenglykol und 30 g 40-proz. Natronlauge suspendiert. Unter Abdestillieren von Wasser wird auf 140° erhitzt und 30 Min. bei dieser Temp. gehalten. Nach Abkühlen wird in 1 l Wasser gegossen und von ungelösten Bestandteilen abfiltriert. Man säuert das Filtrat an, saugt die ausgeschiedenen gelblichen Kristalle ab und wäscht sie mit Wasser. Ausb. 11.3 g (90%), Schmp. 322° (Zers.).

$C_{24}H_{18}N_2O_8$  (398.4) Ber. C 72.35 H 4.55 N 7.03 O 16.06 Gef. C 71.8 H 4.9 N 7.2 O 16.9

Wie 7a wurden 7b–h erhalten (Tab. 8).

Tab. 8. Dargestellte *N,N'*-Diaryl-arylendiamine 7b–h. Schmp. durchweg > 300° (Zers.)

Arylendiamin	Ausb. %	Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
<i>N,N'</i> -Bis-[4-nitro-2-carboxy-phenyl]-naphthylendiamin-(1.5) (7b)	91	gelb	$C_{24}H_{16}N_4O_8$ (488.4)	Ber. 59.02 3.30 11.47 Gef. 59.7 4.3 11.4
<i>N,N'</i> -Bis-[4-chlor-2-carboxy-phenyl]-naphthylendiamin-(1.5) (7c)	86		$C_{24}H_{16}Cl_2N_2O_4$ *) (467.3)	Ber. 61.68 3.57 6.00 Gef. 60.9 3.7 5.8
<i>N,N'</i> -Bis-[4-benzolazo-2-carboxy-phenyl]-naphthylendiamin-(1.5) (7d)	76	orange	$C_{36}H_{26}N_6O_4$ (606.6)	Ber. 71.27 4.32 13.86 Gef. 72.1 4.6 14.6
<i>N,N'</i> -Bis-[4-benzolazo-2-carboxy-phenyl]- <i>p</i> -phenylendiamin (7e)	77	rot	$C_{32}H_{24}N_6O_4$ (556.6)	Ber. 69.05 4.35 15.10 Gef. 69.5 4.4 14.9
<i>N,N'</i> -Bis-[4-benzolazo-2-carboxy-phenyl]-biphenylendiamin-(4.4') (7f)	76	orange	$C_{38}H_{28}N_6O_4$ (632.7)	Ber. 72.14 4.46 13.29 Gef. 72.0 4.9 12.2
4,4'-Bis-[4-benzolazo-2-carboxy-anilino]-azobenzol (7g)	84	rot	$C_{38}H_{28}N_8O_4$ (660.7)	Ber. 69.08 4.27 16.96 Gef. 68.5 4.6 16.7
<i>N,N'</i> -Bis-[4-benzolazo-2-carboxy-phenyl]-anthrachinonylendiamin-(2.6) (7h)	72	braun	$C_{40}H_{26}N_6O_6$ (686.7)	Ber. 69.96 3.82 12.24 Gef. 69.7 4.8 11.7

\*) Ber. Cl 15.18 Gef. Cl 15.1.

4.6-Bis-[*N*-phenyl-benzimidoyloxy]-isophthalsäure-dimethylester (10a): 22.6 g (0.1 Mol) 4.6-Dihydroxy-isophthalsäure-dimethylester werden in 300 ccm Benzol wie 5a mit methanolischer Natriummethylat-Lösung (0.2 Mol) und 42 g (0.2 Mol) *N*-Phenyl-benzimidchlorid umgesetzt. Nach der Reaktion wird das ausgeschiedene Natriumchlorid abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Rückstand 58 g (99%) farbloses Öl.

$C_{36}H_{18}N_2O_6$  (584.6) Ber. C 73.96 H 4.8 N 4.79 Gef. C 74.1 H 5.6 N 4.4

4.6-Bis-[*N*-phenyl-benzamino]-isophthalsäure-dimethylester (11a): Erhitzt man 10a auf 160–165°, so lagert es sich innerhalb weniger Min. in exothermer Reaktion um. Die nach dem Abkühlen oft glasig erstarrte Schmelze kristallisiert auf Methanolzusatz nach einiger Zeit. Farblose Kristalle in nahezu quantitat. Ausb. vom Schmp. 231°.

$C_{36}H_{18}N_2O_6$  (584.6) Ber. C 73.96 H 4.8 N 4.79 Gef. C 73.7 H 5.0 N 5.0

Wie **10a** bzw. **11a** werden die in Tab. 9 beschriebenen Verbindungen **10b–h** bzw. **11b–h** unter den in Tab. 2 angegebenen Bedingungen und Ausbeuten erhalten. Bei höherschmelzenden Benzimid säureestern, z. B. **10f** und **10g**, wurde die Umlagerung wie bei **6a** in Lösungsmitteln vorgenommen. Die Isophthalsäuren **12a–h** wurden analog **7a** hergestellt (Tab. 10).

Tab. 9. Dargestellte 4.6-Bis-[*N*-aryl-benzimidoyloxy]-isophthalsäure-dimethylester **10b–h** und die aus ihnen durch Umlagerung erhaltenen 4.6-Bis-[*N*-aryl-benzamino]-isophthalsäure-dimethylester **11b–h**

-isophthalsäure-dimethylester	Schmp. Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
4.6-Bis-[ <i>N</i> -(2-chlor-phenyl)-benzimidoyloxy]- ( <b>10b</b> )	farbloses Öl	C <sub>36</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>a)</sup> (653.5)	Ber. 65.15 Gef. 65.4	3.95 4.3	4.21 4.4
4.6-Bis-[ <i>N</i> -(2-chlor-phenyl)-benzamino]- ( <b>11b</b> )	234°		Gef. 65.3	4.4	4.7
4.6-Bis-[ <i>N</i> -(3.5-dichlor-phenyl)-benzimidoyloxy]- ( <b>10c</b> )	138°	C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>b)</sup> (722.4)	Ber. 59.85 Gef.	3.35	3.89
4.6-Bis-[ <i>N</i> -(3.5-dichlor-phenyl)-benzamino]- ( <b>11c</b> )	208°		Gef. 59.4	3.7	4.1
4.6-Bis-[ <i>N</i> - <i>p</i> -tolyl-benzimidoyloxy]- ( <b>10d</b> )	farbloses Öl	C <sub>38</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (602.6)	Ber. 75.74 Gef. 75.6	3.68 3.9	4.65 4.9
4.6-Bis-[ <i>N</i> - <i>p</i> -tolyl-benzamino]- ( <b>11d</b> )	173°		Gef. 75.8	5.5	4.6
4.6-Bis-[ <i>N</i> -(4-methoxy-phenyl)-benzimidoyloxy]- ( <b>10e</b> )	farbloses Öl	C <sub>38</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (634.6)	Ber. 71.92 Gef. 72.1	3.49 4.2	4.41 4.7
4.6-Bis-[ <i>N</i> -(4-methoxy-phenyl)-benzamino]- ( <b>11e</b> )	227°		Gef. 70.6	6.0	4.5
4.6-Bis-[ <i>N</i> -(naphthyl(1))-benzimidoyloxy]- ( <b>10f</b> )	183°	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (684.7)	Ber. 77.18 Gef. 77.8	4.71 4.1	4.09 4.2
4.6-Bis-[ <i>N</i> -(naphthyl(1))-benzamino]- ( <b>11f</b> )	266°		Gef. 76.3	5.0	4.5
4.6-Bis-[ <i>N</i> -(4-benzolazo-phenyl)-benzimidoyloxy]- ( <b>10g</b> )	188° orange	C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (796.8)	Ber. 72.31 Gef. 72.1	5.06 4.8	10.55 10.7
4.6-Bis-[ <i>N</i> -(4-benzolazo-phenyl)-benzamino]- ( <b>11g</b> )	256°		Gef. 73.0	4.6	10.7
4.6-Bis-[ <i>N</i> -(anthrachinonyl(2))-benzimidoyloxy]- ( <b>10h</b> )	braunes Öl	C <sub>52</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (844.8)	Ber. 73.93 Gef. 73.5	3.82 4.0	3.32 3.1
4.6-Bis-[ <i>N</i> -(anthrachinonyl(2))-benzamino]- ( <b>11h</b> )	300° (Zers.) gelbbraun		Gef. 74.1	4.2	3.7

a) Ber. Cl 10.66 Gef. Cl 11.3 (**10b**) bzw. 10.7 (**11b**).

b) Ber. Cl 19.66 Gef. Cl 19.1 (**10c**) bzw. 19.1 (**11c**).

Tab. 10. Dargestellte *N,N'*-Diaryl-4.6-diamino-isophthalsäuren **12a–h**

-isophthalsäure	Ausb. %	Schmp. Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
4.6-Dianilino- ( <b>12a</b> )	91	270° (Lit. 17): 273°)	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (348.3)	Ber. 68.96 Gef. 68.6	4.63 4.4	8.04 7.9
4.6-Bis-[2-chlor-anilino]- ( <b>12b</b> )	93	271° (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>a)</sup> (417.2)	Ber. 57.59 Gef. 57.4	3.38 3.7	6.72 6.7
4.6-Bis-[3.5-dichlor-anilino]- ( <b>12c</b> )	89	> 250° (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>b)</sup> (486.1)	Ber. 49.41 Gef. 49.1	2.49 2.7	5.76 5.5
4.6-Bis- <i>p</i> -toluidino- ( <b>12d</b> )	91	285° (Zers.)	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (376.4)	Ber. 70.20 Gef. 69.9	5.36 5.5	7.44 7.4
4.6-Bis-[4-methoxy-anilino]- ( <b>12e</b> )	84	192°	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (408.4)	Ber. 64.70 Gef. 64.9	4.94 4.7	6.86 6.3
4.6-Bis-[naphthyl(1)-amino]- ( <b>12f</b> )	84	280° (Zers.)	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (448.5)	Ber. 74.99 Gef. 74.5	4.50 4.3	6.25 5.7
4.6-Bis-[4-benzolazo-anilino]- ( <b>12g</b> )	75	265° (Zers.) orange	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (556.6)	Ber. 69.05 Gef. 69.8	4.35 3.8	15.15 14.7
4.6-Bis-[anthrachinonyl(2)-amino]- ( <b>12h</b> )	76	> 300° (Zers.) rotbraun	C <sub>36</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (608.5)	Ber. 71.05 Gef. 70.9	3.31 3.0	4.60 4.5

a) Ber. Cl 17.00 Gef. Cl 16.9.

b) Ber. Cl 28.59 Gef. Cl 28.9.

17) A. Eckert und F. Seidel, J. prakt. Chem. **102**, 353 (1921).

Die Herstellung der 2.5-Bis-[*N*-aryl-benzimidoyloxy]-terephthalsäure-dimethylester (**13a** bis **d**, Tab. 11) erfolgt am raschesten wie bei **5a** in *N*-Methyl-pyrrolidon-(2). In anderen Lösungsmitteln, z. B. Aceton, werden wesentlich längere Reaktionszeiten benötigt. Die Umlagerung in 2.5-Bis-[*N*-aryl-benzamino]-terephthalsäure-dimethylester (**14a—d**) wird wie bei **10a** unter den in Tab. 3 angegebenen Bedingungen ausgeführt (Tab. 11). Die *N,N'*-Diaryl-2.5-diamino-terephthalsäuren werden aus **14a—d** ebenfalls analog **7a** hergestellt (Tab. 12).

Tab. 11. Dargestellte 2.5-Bis-[*N*-aryl-benzimidoyloxy]-terephthalsäure-dimethylester **13a—d** und die aus ihnen durch Umlagerung erhaltenen *N,N'*-Diaryl-*N,N'*-dibenzoyl-2.5-diamino-terephthalsäure-dimethylester **14a—d**

-terephthalsäure-dimethylester	Schmp. Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
2.5-Bis-[ <i>N</i> -phenyl-benzimidoyloxy]- ( <b>13a</b> )	247°	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (584.6)	Ber. 73.96 Gef. 73.2	4.83 5.4	4.79 5.4
2.5-Bis-[ <i>N</i> -phenyl-benzamino]- ( <b>14a</b> )	275°		Gef. 73.0	5.0	5.1
2.5-Bis-[ <i>N</i> -(4-chlor-phenyl)-benzimidoyloxy]- ( <b>13b</b> )	239°	C <sub>35</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> *) (663.5)	Ber. 65.15 Gef. 66.2	3.95 4.3	4.21 5.0
2.5-Bis-[ <i>N</i> -(4-chlor-phenyl)-benzamino]- ( <b>14b</b> )	252°		Gef. 65.8	4.2	4.4
2.5-Bis-[ <i>N</i> -(9-äthyl-carbazolyl-(3))-benzimidoyloxy]- ( <b>13c</b> )	234°	C <sub>52</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (816.9)	Ber. 76.47 Gef. 75.6	5.19 5.5	6.86 7.3
2.5-Bis-[ <i>N</i> -(9-äthyl-carbazolyl-(3))-benzamino]- ( <b>14c</b> )	300° (Zers.) gelb		Gef. 75.7	5.3	7.1
2.5-Bis-[ <i>N</i> -(4-benzolazo-phenyl)-benzimidoyloxy]- ( <b>13d</b> )	116° orange	C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (796.8)	Ber. 72.31 Gef. 73.0	5.06 4.6	10.55 10.7
2.5-Bis-[ <i>N</i> -(4-benzolazo-phenyl)-benzamino]- ( <b>14d</b> )	250° orange		Gef. 72.4	5.2	9.8

\*) Ber. Cl 10.66 Gef. Cl 10.5 (**13b**) bzw. 11.1 (**14b**).

Tab. 12. *N,N'*-Diaryl-2.5-diamino-terephthalsäuren aus **14a—d**

Dar- gest. aus	-terephthalsäure	Schmp. Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
<b>14a</b>	2.5-Dianilino-	307° (Zers.) (Lit. <sup>18)</sup> : 307°, Zers.) rot				
<b>14b</b>	2.5-Bis-[4-chlor-anilino]-	320° (Zers.) (Lit. <sup>18)</sup> : 320°, Zers.) rotviolett				
<b>14c</b>	2.5-Bis-[9-äthyl-carbazolyl-(3)-amino]-	300° (Zers.) blau	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (582.6)	Ber. 74.21 Gef. 73.9	5.19 5.8	9.62 9.1
<b>14d</b>	2.5-Bis-[4-benzolazo-anilino]-	210° (Zers.) rot	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (556.5)	Ber. 69.05 Gef. 69.8	4.35 4.0	15.10 14.5

Ebenfalls analog **5a** wurde 2.3-Bis-[*N*-phenyl-benzimidoyloxy]-terephthalsäure-dimethylester (**15**) erhalten (68%). Farblose Kristalle, Schmp. 142°.

C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (584.6) Ber. C 73.96 H 4.83 N 4.79 Gef. C 73.7 H 4.9 N 4.4

Durch einstdg. Erhitzen von **15** auf 180° wurde 2.3-Bis-[*N*-phenyl-benzamino]-terephthalsäure-dimethylester (**16**) dargestellt. Farblose Kristalle, Schmp. 266° (aus Äthanol).

C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (584.6) Ber. C 73.96 H 4.83 N 4.79 Gef. C 73.8 H 5.1 N 5.6

Die Verseifung von **16**, ebenfalls analog **7a**, ergibt 2.3-Dianilino-terephthalsäure. Farblose Kristalle, Schmp. 257° (Lit.<sup>19</sup>): 258°).

<sup>18)</sup> H. Liebermann, Liebigs Ann. Chem. **404**, 308 (1914).

<sup>19)</sup> G. R. Clemo, W. H. Perkin jr. und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **125**, 1780 (1924).

*N,N*-Dibutyl-*N'*-phenyl-chlorameisensäure-amidin (**18f**): 238 g Phenylisocyanat (2 Mol) werden in 500 ccm *o*-Dichlor-benzol bei 50° mit 260 g Dibutylamin (2 Mol) umgesetzt. Danach leitet man bei 20–30° innerhalb von 3–4 Stdn. 300 g Phosgen (etwa 3 Mol) ein und rührt eine weitere Stde. bei dieser Temp. Unter Durchleiten von Stickstoff wird dann das überschüss. Phosgen entfernt und das Gemisch auf 130° erhitzt, bis keine starke Salzsäure-entwicklung mehr zu beobachten ist (etwa 6 Stdn.). Danach wird i. Wasserstrahlvak. alles Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand (530 g, 99%), ein bräunlichgelbes Öl, kann direkt verwendet werden. Zur weiteren Reinigung wird es i. Vak. destilliert. Ausb. 480 g (90%) gelbliches Öl, Sdp.<sub>18</sub> 202–204°.

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub> (266.8) Ber. C 67.54 H 8.69 Cl 13.29 N 10.51  
Gef. C 66.9 H 13.5 Cl 13.5 N 10.5

Analog wurden die in Tab. 13 beschriebenen Verbindungen erhalten.

Tab. 13. Dargestellte *N,N*-Dialkyl-*N'*-aryl-chlorameisensäure-amidine **18**

-chlorameisensäure-amidin	Ausb. %	Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	Cl	N
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -phenyl- ( <b>18a</b> )	30	131°/7	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> (182.6)	Ber. 59.20 Gef. 59.5	6.07 6.4	19.42 19.0	15.34 15.2
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>N'</i> -[3.5-dichlor-phenyl]- ( <b>18b</b> )	95	nicht unzersetzt destillierbar	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (279.6)	Ber. 48.98 Gef. 49.4	4.69 4.8	38.06 38.1	10.02 10.4
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>N'</i> -[4-methoxy-phenyl]- ( <b>18c</b> )	81	162°/20	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O (240.7)	Ber. 59.88 Gef. 59.9	7.12 7.0	14.79 14.7	11.64 11.4
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>N'</i> -phenyl- ( <b>18d</b> )	92	145°/20	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> (210.7)	Ber. 62.70 Gef. 63.0	7.19 7.2	16.82 16.6	13.29 13.2
<i>N,N</i> -Dibutyl- <i>N'</i> -[4-chlor-phenyl]- ( <b>18e</b> )	91	210–211°/15	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (301.3)	Ber. 59.79 Gef. 60.1	7.36 7.3	23.54 23.5	9.30 9.0

4.6-Bis-[*N,N*-dimethyl-*N'*-phenyl-guanyloxy]-isophthalsäure-dimethylester (**19a**): 22.6 g 4.6-Dihydroxy-isophthalsäure-dimethylester (**17**) (0.1 Mol) werden in 100 ccm Aceton (oder Benzol) suspendiert und 20.4 g (0.2 Mol) Triäthylamin zugesetzt. Man gibt 36.4 g (0.2 Mol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-chlorameisensäure-amidin (**18a**) zu und erhitzt 6 Stdn. auf 40–50°. Nach Abkühlen wird das ausgeschiedene Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt und aus dem Filtrat i. Wasserstrahlvak. bei 20–30° alles Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand, 49.5 g (95%), ist ein farbloses Öl.

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (518.5) Ber. C 64.35 H 5.83 N 10.81 Gef. C 64.6 H 5.9 N 11.3

Auf gleiche Weise werden die Verbindungen **19b** und **19c** erhalten.

4.6-Bis-[*N,N*-diäthyl-*N'*-(3.5-dichlor-phenyl)-guanyloxy]-isophthalsäure-dimethylester (**19b**): Ausb. 97%, farblose Kristalle, Schmp. 118°.

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (656.3) Ber. C 51.24 H 4.00 Cl 21.65 N 8.55  
Gef. C 51.6 H 3.3 Cl 20.9 N 8.1

4.6-Bis-[*N,N*-diäthyl-*N'*-(4-methoxy-phenyl)-guanyloxy]-isophthalsäure-dimethylester (**19c**): Ausb. 96%, farbloses Öl.

C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (624.6) Ber. C 65.38 H 5.17 N 8.97 Gef. C 65.2 H 4.8 N 8.7

4.6-Bis-[3.3-dimethyl-1-phenyl-ureido]-isophthalsäure-dimethylester (**20a**): 50 g **19a** werden 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Zur abgekühlten Schmelze werden 50–100 ccm Aceton gegeben und die ausgeschiedenen farblosen Kristalle isoliert. Ausb. 48 g (96%), Schmp. 158°.

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (518.5) Ber. C 64.35 H 5.83 N 10.81 Gef. C 64.5 H 6.1 N 10.6

Erhitzt man **20a** in der 5- bis 10fachen Gewichtsmenge 80proz. *Schwefelsäure* auf 80–90° bis zum Ende der Kohlendioxidentwicklung, so erhält man nach dem Verdünnen *4.6-Dianilino-isophthalsäure-dimethylester* (**21a**), Ausb. 95%, farblose Kristalle, Schmp. 154°.

$C_{22}H_{20}N_2O_4$  (376.4) Ber. C 70.20 H 5.36 N 7.44 Gef. C 70.1 H 4.9 N 7.4

Analog **20a** werden unter den in Tab. 4 angegebenen Bedingungen die Verbindungen **20b** und **20c** in prakt. quantitat. Ausb. erhalten.

*4.6-Bis-[3.3-diäthyl-1-(3.5-dichlor-phenyl)-ureido]-isophthalsäure-dimethylester* (**20b**): Farblose Kristalle, Schmp. 211°.

$C_{28}H_{26}Cl_4N_4O_6$  (656.3) Ber. C 51.24 H 4.00 Cl 21.65 N 8.55  
Gef. C 50.9 H 3.4 Cl 21.4 N 8.3

Die alkalische Verseifung ergibt **12c**.

*4.6-Bis-[3.3-diäthyl-1-(4-methoxy-phenyl)-ureido]-isophthalsäure-dimethylester* (**20c**): Farblose Kristalle, Schmp. 135°.

$C_{34}H_{32}N_4O_8$  (624.6) Ber. C 65.38 H 5.17 N 8.97 Gef. C 64.9 H 4.9 N 8.6

Die alkalische Verseifung von **20c** ergibt **12e**.

Die Derivate des *2.5-Dihydroxy-terephthalsäure-dimethylesters* **22a–e** und ihre Umlagerungsprodukte **23a–e** wurden analog **19a** bzw. **20a** unter den in Tab. 5 angegebenen Bedingungen in prakt. quantitat. Ausb. erhalten (Tab. 14).

Tab. 14. Dargestellte *2.5-Bis-[N,N-dialkyl-N'-aryl-guanyloxy]-terephthalsäure-dimethylester* **22a–e** und die aus ihnen durch Umlagerung erhaltenen *2.5-Bis-[3.3-dialkyl-1-aryl-ureido]-terephthalsäure-dimethylester* **23a–e**

-terephthalsäure-dimethylester	Schmp. Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
2.5-Bis-[N,N-dimethyl-N'-phenyl-guanyloxy]- ( <b>22a</b> )	104° farblos	$C_{28}H_{30}N_4O_6$ (518.5)	Ber. 64.85 5.83 10.81 Gef. 64.7 6.1 10.4
2.5-Bis-[3.3-dimethyl-1-phenyl-ureido]- ( <b>23a</b> )	141° farblos		Gef. 64.8 5.8 10.8
2.5-Bis-[N,N-diäthyl-N'-phenyl-guanyloxy]- ( <b>22b</b> )	92° farblos	$C_{32}H_{38}N_4O_6$ (574.6)	Ber. 66.88 6.67 9.75 Gef. 66.5 6.4 9.3
2.5-Bis-[3.3-diäthyl-1-phenyl-ureido]- ( <b>23b</b> )	198° gelblich		Gef. 66.7 6.2 9.4
2.5-Bis-[N,N-dibutyl-N'-phenyl-guanyloxy]- ( <b>22c</b> )	91° gelblich	$C_{40}H_{46}N_4O_6$ (678.8)	Ber. 70.77 6.83 8.25 Gef. 70.2 7.0 8.0
2.5-Bis-[3.3-dibutyl-1-phenyl-ureido]- ( <b>23c</b> )	108° gelblich		Gef. 69.9 7.8 8.0
2.5-Bis-triphenylguanyloxy- ( <b>22d</b> )	96° hellgelb	$C_{48}H_{38}N_4O_6$ (766.8)	Ber. 75.18 5.00 7.31 Gef. 75.4 5.2 7.2
2.5-Bis-triphenylureido- ( <b>23d</b> )	325° hellgelb		Gef. 75.1 5.2 7.4
2.5-Bis-[N,N-dibutyl-N'-(4-chlor-phenyl)-guanyloxy]- ( <b>22e</b> )	102° hellgelb	$C_{40}H_{44}Cl_2N_4O_6$ *) (747.6)	Ber. 64.25 5.94 7.51 Gef. 64.6 6.3 7.4
2.5-Bis-[3.3-dibutyl-1-(4-chlor-phenyl)-ureido]- ( <b>23e</b> )	212° hellgelb		Gef. 64.4 6.3 7.3

\*) Ber. Cl 9.49 Gef. Cl 9.7 (**22e**) bzw. 9.7 (**23e**).

Werden **23a–e**, wie bei **21a** beschrieben, mit *Schwefelsäure* behandelt, so erhält man *2.5-Dianilino-terephthalsäure-dimethylester*, orangefarbene Kristalle, Schmp. 161° (Lit.<sup>18</sup>): 163°), und *2.5-Bis-[4-chlor-anilino]-terephthalsäure-dimethylester*, rote Kristalle, Schmp. 230–233°.

$C_{22}H_{18}Cl_2N_2O_4$  (445.4) Ber. Cl 15.93 Gef. Cl 15.3

2-[*N,N*-diäthyl-*N'*-phenyl-guanyloxy]-benzoesäure-methylester (**24**): 30.4 g (0.2 Mol) *Salicylsäure-methylester* werden in 300 ccm Benzol mit 36 g 30proz. methanol. *Natriummethylat*-Lösung (0.2 Mol) umgesetzt und alles Methanol mit einem Teil des Benzols abdestilliert. Danach werden 42 g **18d** in 100 ccm Benzol bei 50° zugetropft und die Mischung noch 3 Stdn. auf 50° gehalten. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Natriumchlorid abgesaugt, das Filtrat i. Wasserstrahlvak. eingeengt und der ölige Rückstand (**24**) auf 200° erhitzt, wobei die Umlagerung unter Temperaturerhöhung bis auf 220° erfolgt. Man hält noch 15 Min. auf 200° und kühlt dann ab. Farbloses Öl (**25**), Ausb. nahezu quantitativ.

$C_{19}H_{22}N_2O_3$  (326.4) Ber. C 69.92 H 6.79 N 8.58 O 14.71

Gef. C 69.6 H 6.9 N 8.5 O 15.0

Zur Überführung in Acridon (**26**) werden 20 g **25** in 100 ccm konz. *Schwefelsäure* 20 Min. auf 140° erhitzt, die gelbe Lösung abgekühlt und in 500 ccm Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene *Acridon* wird abgesaugt und mit Wasser sowie Äthanol gewaschen. Ausb. 14.7 g gelbe Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 354° (Lit.<sup>20</sup>): 354°).

1.4-Bis-[3.3-butyl-1-phenyl-ureido]-benzol (**28**): 22 g *Hydrochinon* (0.2 Mol) und 0.4 Mol 30proz. methanol. *Natriummethylat*-Lösung werden wie bei **24** mit 106.4 g (0.4 Mol) **18f** zur Reaktion gebracht und das farblose ölige Umsetzungsprodukt 1 Stde. auf 220° erhitzt. Ausb. nahezu quantitativ.

$C_{36}H_{50}N_4O_2$  (570.8) Ber. C 75.75 H 8.83 N 9.82 Gef. C 76.2 H 8.5 N 9.4

50 g des so erhaltenen Öls werden in 100 ccm konz. *Schwefelsäure* 1 Stde. auf 90–100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in 500 ccm Wasser gegossen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit verd. wäbr. Ammoniak und Wasser gewaschen. Ausb. 14.6 g (65%) graue Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylen-diamin 150° (Lit.<sup>21</sup>): 152°).

<sup>20</sup>) C. Graebe und H. Caro, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 99 (1880).

<sup>21</sup>) A. Calm, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2805 (1883).