

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Rostock
und dem Organ.-Chem. Institut der Techn. Hochschule Braunschweig

Umsetzungen von Formamid mit Carbonylverbindungen

Von Bruno Schiedt

(Eingegangen am 11. November 1940)

In einer Reihe von Arbeiten hat Leuckart gezeigt, daß Ketone und Aldehyde beim Erhitzen mit Ammoniumformiat in die Formylverbindungen der entsprechenden Amine übergehen¹⁾. Wallach hat später die Leuckartsche Methode besonders bei hydroaromatischen Ketonen untersucht und den möglichen Reaktionsverlauf diskutiert²⁾. Er deutete den Reaktionsmechanismus so, daß zunächst das Ammoniumformiat dissoziiert und Ammoniak sich an die C=O-Gruppe anlagert, dann wirkt die nun vorhandene Ameisensäure reduzierend auf die durch Anlagerung von NH₃ an C=O entstandene OH-Gruppe ein.

Die Formylierung des entstandenen Amins erfolgt sekundär und ist für den Reaktionsmechanismus unwesentlich.

Nun besteht aber auch die Möglichkeit, daß nicht Ammoniumformiat das wirksame Agens ist, sondern das daraus entstehende Formamid. Da heute Formamid wohlfeil zu haben ist, und sein hervorragendes Lösungsvermögen gegenüber dem Ammoniumformiat als wichtiger Vorteil anzusehen ist, erschien es von Interesse, die Einwirkung von Formamid auf Mono- und Dicarbonylverbindungen eingehend zu studieren.

Um so mehr, als nach Angaben von Leuckart Anthrachinon und Fluorenon beim Erhitzen mit Ammoniumformiat zum größten Teil nur reduziert werden.

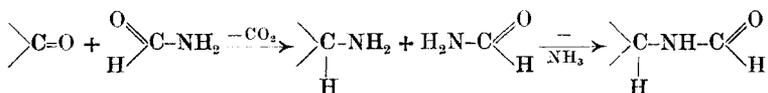
¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2341 (1885); 19, 2128 (1886); 20, 104 (1887); 22, 1409 (1889).

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 269, 347 (1892); 276, 306 (1893); 300, 283 (1898); 343, 54 (1905).

Während vorliegende Untersuchung begonnen war, beschrieben auch Ingersoll¹⁾ und Mitarbeiter eine Modifikation der Leukartschen Aminsynthese unter Anwendung von Formamid, beschränkten sich jedoch nur auf einen Verbindungstyp.

Es wird im folgenden gezeigt, daß die „Formamid-Reaktion“ zur Darstellung von Aminen und heterocyclischen Systemen mit ausgezeichnetem Erfolg verwendet werden kann, und zwar auch dann, wenn Ammoniumformiat nur reduzierend wirkt.

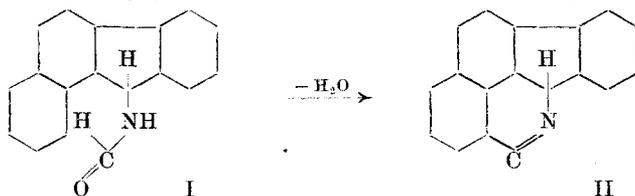
Erhitzt man Fluorenon mit Formamid, das im Überschuß angewendet, gleichzeitig als Lösungsmittel dient, so erhält man nach kurzer Reaktionsdauer eine schön krystallisierte farblose Substanz, die sich als Formylverbindung des 9-Amino-fluorens erwies. Nach dem Schema:



entsteht aus dem Keton unter CO_2 -Abspaltung das entsprechende Amin, das in zweiter Phase durch Formamid formyliert wird.

Da die Verseifung des 9-Formylamino-fluorens zur freien Base leicht durchgeführt werden kann, ist diese Methode der einfachste Weg zur Darstellung von 9-Aminofluoren, das bisher nur durch Reduktion des Fluorenoxims erhältlich war²⁾.

In gleicher Weise lassen sich mit vorzüglicher Ausbeute die noch unbekanntenen 1,2-Benzo- und 2,3-Benzo-fluorenyl-9-amine darstellen. Von besonderem Interesse erschien die Formylverbindung des Amino-1,2-Benzofluorens (I), das eine Bichler-Napieralskische Synthese³⁾ eingehen und ein Isochinolinderivat (II) mit ankondensiertem Fluoren ergeben kann.



¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 58, 1808 (1937).

²⁾ R. Kuhn, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1437 (1925).

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1903 (1893).

Die Reaktion verläuft jedoch nur in geringem Maße unter noch nicht genau erkannten Bedingungen in dieser Richtung und ist nicht immer reproduzierbar. Es gelang nur zweimal, eine kristallisierte Substanz zu isolieren, deren Analyse und Eigenschaften auf das erwartete Isochinolinderivat stimmen. Wenn auch mehrere Fälle bekannt sind, bei denen die Isochinolinsynthese aus Formyl-äthylaminen versagt oder minimale Ausbeuten liefert, so könnte dies im vorliegenden Fall auch mit dem räumlichen Bau des Fluorenskelettes zusammenhängen. Einen Hinweis dafür findet man in der Beobachtung, daß bei der Fluorenon-1-carbonsäure peri-Ringschlüsse nicht zu erzielen sind, die bei der Anthrachinon-1-carbonsäure und anderen offenkettigen aromatischen Keto-carbonsäuren leicht vor sich gehen¹⁾.

Die Einwirkung von Formamid auf Dicarbonylverbindungen, deren C=O-Gruppen nicht benachbart sind, führt in analoger Weise zu Di-formylaminoverbindungen. So entstehen aus 1,4-Naphthochinon das 1,4-Di-formylamino-naphthalin und aus Anthrachinon das in der periodischen Literatur noch nicht beschriebene 9,10-Diformylamino-anthracen. Das daraus durch Verseifung mit Alkali erhältliche 9,10-Diamino-anthracen ist wenig beständig. Es oxydiert sich leicht an der Luft und geht mit Mineralsäuren rasch in Anthrachinon über. Erhitzt man das hellrot gefärbte Diamin in hochsiedenden Lösungsmitteln, so scheiden sich beim Erkalten fast schwarze Krystalle aus, die sich nur zum Teil in Essigsäure lösen und dann in Anthrachinon übergehen. Wahrscheinlich liegt eine chinhydronartige Molekülverbindung vor. Im experimentellen Teil werden noch einige Derivate des Diamino-anthracens beschrieben.

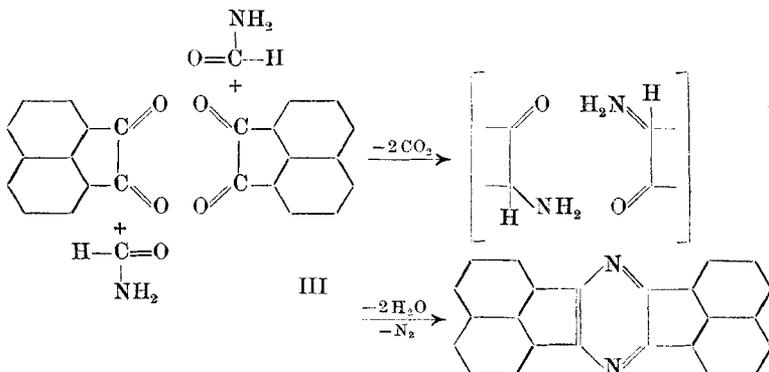
Die Umsetzung von o-Chinonen mit Formamid führt zur Bildung von heterocyclischen Ringsystemen. Wie am Beispiel des Acenaphthenchinons formuliert werden soll, reagieren dabei 2 Moleküle Chinon nach der Gleichung III.

Wie man beobachten kann, wird das zuerst in Substanz entstehende Dihydro-azin bei der Reaktionstemperatur leicht dehydriert.

Acenaphthenchinon geht beim Erhitzen mit Formamid zunächst in Lösung, dann wird die Mischung rot und unter

¹⁾ G. Goldschmidt, Mh. Chem. 23, 893 (1902).

Gasentwicklung (CO_2) scheidet sich die Dihydroverbindung in verfilzten roten Nadeln ab, die sich bei weiterem Erhitzen unter Dehydrierung in glänzende dunkelrote Kristalle verwandeln.



Das entstehende Di-acenaphtho-pyrazin (III) ist früher von A. Schönberg¹⁾ durch Erhitzen des Chinons mit wäßrigem Ammoniak im Rohr im Gemisch mit anderen Substanzen erhalten worden.

Dihydro-phenanthrazin (Dihydro-diphenanthreno-pyrazin) erleidet beim Erhitzen keine Dehydrierung. Das bei der Umsetzung von Phenanthrenchinon mit Formamid entstehende Produkt ist tief braunrot gefärbt und wird erst durch Umkrystallisieren aus Tetralin zum gelben Azin²⁾ dehydriert. Nimmt man zum Umkrystallisieren reines peroxydfreies Tetralin oder ein anderes Lösungsmittel, so verschwindet die Farbe des Rohproduktes nicht. Daraus folgt, daß es sich wirklich um einen Dehydrierungsvorgang handelt.

Die Reaktion zwischen Chrysenchinon und Formamid verläuft weniger glatt, zumal hier eine symmetrische und eine unsymmetrische Form des entstehenden Di-chryseno-pyrazins (IV) auftreten können, von denen aber nur eine gefunden wurde.

Daneben konnte noch eine Verbindung in geringer Menge isoliert werden, die nach Analyse und Eigenschaften das Formyl-derivat des Dihydro-azins ist. Hier ist also die Dihydrostufe so beständig, daß sie in sekundärer Reaktion formyliert wird.

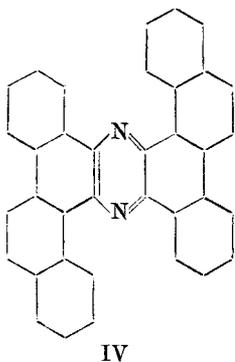
¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 238 (1921).

²⁾ Pschorr, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 2739 (1902).

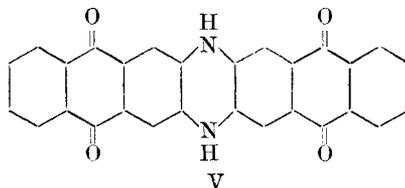
Außerordentlich beständig ist die Dihydrostufe in der Reihe der Anthrachinonazine, zu denen bekanntlich das Indanthrenblau gehört. Bei Verwendung der entsprechenden Anthra-dichinone war mit der „Formamidreaktion“ eine neue Indanthrensynthese gegeben.

Indanthren selbst — das Dihydro-1.2,1'.2'-anthrachinonazin — kann allerdings so nicht erhalten werden, da man das als Ausgangsmaterial benötigte Alizarinchinon bislang nur in Lösung bekommen hat¹⁾. Dagegen konnte das bisher unbekannte lineare Anthrachin-dihydro-azin aus Hystazarinchinon²⁾ und Formamid synthetisiert werden.

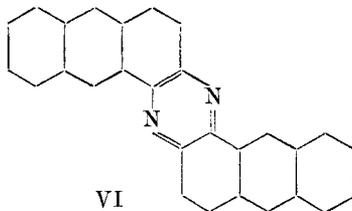
Das lineare Dihydro-anthrachin-azin(V) ist braun gefärbt; es zeigt sich wiederum die schon bekannte Tatsache, daß die blaue Farbe an die bisangulare Struktur, wie sie im Indanthren vorliegt, gebunden ist.



IV



V



VI

Die Indanthrenbildung wurde mit der Formamidreaktion schließlich noch auf einem Umweg durchgeführt.

1,2-Anthrachinon³⁾ geht — wie zu erwarten war — beim Erhitzen mit Formamid über in ein bisangulares Di-anthracenopyrazin (VI), wobei wiederum 2 Formen auftreten können.

Das entstehende Produkt hat transangulare Struktur, denn es ist mit dem aus Indanthrenblau durch Zinkstaubdestillation erhaltenen Anthrazin⁴⁾ identisch und läßt sich durch Oxydation

¹⁾ Dimroth u. Hilken, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 3052 (1921).

²⁾ Tanaka, C. 1925, I, 1427.

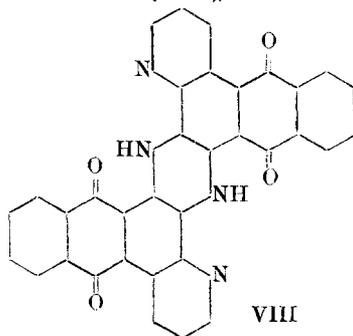
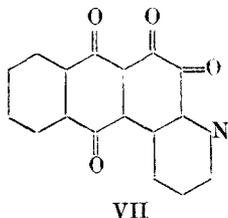
³⁾ Lagodzinski, Liebigs Ann. Chem. 342, 65 (1905).

⁴⁾ R. Scholl, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3443 (1903).

mit Chromsäure und anschließender Reduktion mit Chinolin nach R. Scholl¹⁾ in Indanthren überführen.

Wie schon erwähnt, ist Alizarinchinon in Substanz nicht beständig, wohl aber ist ein Derivat davon, das Alizarinblau-chinon, gut zugänglich. Es ist ein Anthra-dichinon-chinolin der Formel (VII) und ist leicht aus Alizarinblau (Dioxy-anthra-chinon-chinolin) durch Oxydation mit Salpetersäure erhältlich²⁾.

Beim Erhitzen dieses Chinons mit Formamid wird neben viel Alizarinblau, das durch Reduktion entsteht, in geringer Ausbeute ein Produkt erhalten, das alkaliunlöslich ist und in seinem Verhalten und seiner Farbe dem Indanthren entspricht. Es ist als Indanthren-chinolin zu formulieren (VIII), wobei die Entscheidung zwischen cis- und trans-angularer Struktur nicht zu treffen ist.



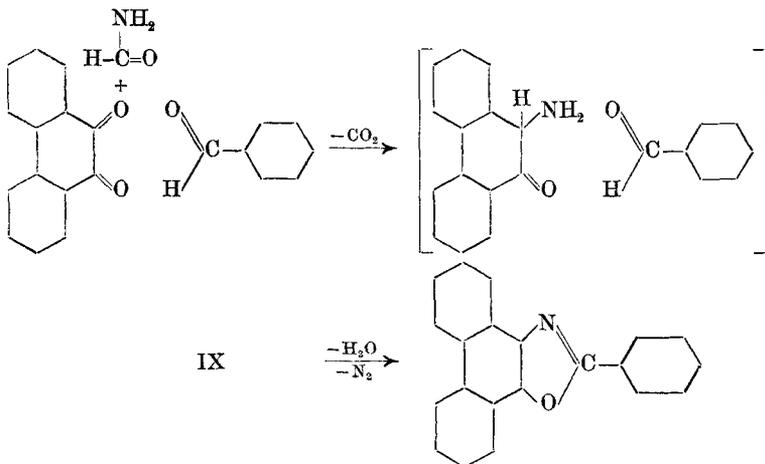
Eine Modifikation erfährt die Formamidreaktion, wenn die Umsetzung zwischen o-Chinon und Formamid in Gegenwart von Aldehyden erfolgt. Die Bildung von Azinen tritt dann zurück und es kommt zur Ausbildung des Oxazolringes, indem das vom Formamid halbseitig aminierte Chinon mit dem Aldehyd in Reaktion tritt, wie am Beispiel des Phenanthren-chinons und Benzaldehyds zu sehen ist (IX).

Die sich vom Phenanthrenchinon ableitenden Oxazolderivate sind früher durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Ammoniak und Aldehyden dargestellt worden, wobei je nach der Natur des Aldehyds und der Reaktionstemperatur neben anderen Produkten noch die entsprechenden Imidazole gebildet werden³⁾.

¹⁾ R. Scholl, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3445 (1903).

²⁾ Frdl. 8, 338.

³⁾ Japp u. Straitfield, J. chem. Soc. London 37, 661 (1880); 39, 255 (1881); Sircar, J. chem. Soc. London 123, 1559 (1923); 127 1048 (1925).



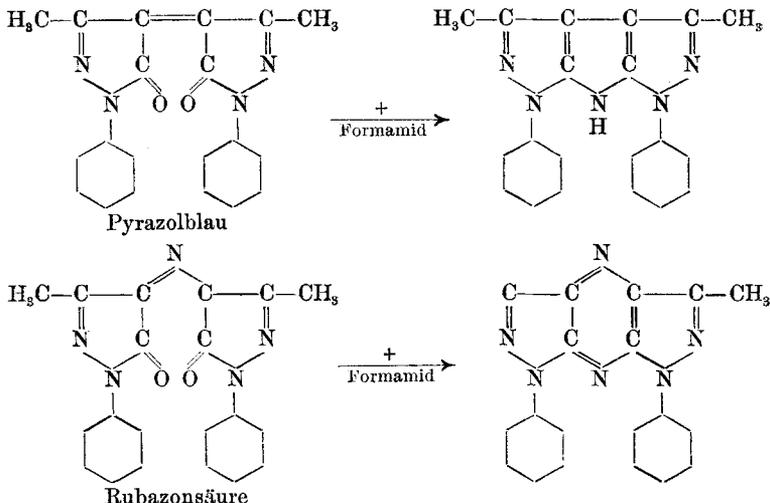
Die beschriebene Methode liefert dagegen nur Oxazole, die auch bei Verwendung von substituierten Aldehyden — es sind eine größere Anzahl geprüft und ihre Umsetzungen im experimentellen Teil beschrieben worden — in guter Reinheit und Ausbeute erhalten werden.

Zum weiteren Ausbau der Formamidreaktion war die Frage zu klären, ob auch solche Keto-Gruppen, die säureamidartig in heterocyclischen Systemen gebunden sind, die gleichen Umsetzungen mit Formamid eingehen. Das Ziel war, dadurch zu neuartigen heterocyclischen Ringsystemen zu gelangen, die durch folgende Formulierungen veranschaulicht werden (vgl. S. 210 oben).

Die Reaktion zwischen der Pyrazolon-Keto-Gruppe und Formamid nimmt indessen nicht den gewünschten Verlauf. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (im folgenden einfach Pyrazolon genannt) mit Formamid wurde eine gut krystallisierte orangefarbene Verbindung erhalten, die nach Farbe, Alkalilöslichkeit und anderen Eigenschaften weder eine Ringbase noch eine Formylaminoverbindung sein konnte. Nach der Analyse kommt ihr die Formel $C_{21}H_{18}N_4O_2$ zu. Formamid hat also hier in ganz anderer Weise reagiert und hat unter H_2O - und NH_3 -Abspaltung 2 Moleküle Pyrazolon durch eine CH -Gruppe miteinander verbunden.

Bei Durchsicht der Literatur ergab sich, daß L. Knorr¹⁾ eine nicht näher untersuchte Verbindung aus Phenylmethyl-

¹⁾ L. Knorr, Liebigs Ann. Chem. 238, 184 (1887).



pyrazolon, Chloroform und Alkali erhalten hatte, die sich als identisch mit der hier beschriebenen erwies. Claisen hat die gleiche Verbindung aus Pyrazolon und Orthoameisensäureester erhalten¹⁾. Ihr kommt die Struktur (X) zu.

Aus dem Reaktionsgemisch konnte noch eine weitere Substanz isoliert werden, die in farblosen derben Rhomben kristallisiert und nach der Analyse 2 Wasserstoffe mehr enthält, also die Dihydroverbindung (XI) darstellt²⁾.

Sicherlich ist sie in sekundärer Reaktion durch Hydrierung entstanden, die von Zersetzungsprodukten des Formamids bewirkt wurde. Durch milde Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, wird sie rasch dehydriert; das Gleiche wird durch Erhitzen auf 180° erreicht. Die Dihydroverbindung ist in Alkali leicht löslich; durch Säuren wird eine Substanz gefällt, die überraschender Weise durch Kristallform (dünne Nadeln) und Löslichkeit in Methanol vom Ausgangsmaterial verschieden ist. Sie hat die gleiche Zusammensetzung wie dieses, wird beim Erhitzen auf 220° dehydriert und läßt sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Ammoniak

¹⁾ Claisen, Liebigs Ann. Chem. 297, 37 (1897).

²⁾ Pellizzari, Liebigs Ann. Chem. 255, 249 (1889) beschreibt eine aus Pyrazolon, Formaldehyd und Salzsäure erhaltene amorphe Substanz, der er die gleiche Struktur zuschreibt.

die ausgeschiedene Krystallmasse mit Methanol und löst aus Alkohol um. Lange glänzende farblose Nadeln. Schmp 210°. Ausbeute: 8—9 g.

3,750, 3,940 mg Subst.: 0,220, 0,235 ccm N (757 mm, 22°).
 $C_{14}H_{11}NO$ (209) Ber. N 6,70 Gef. N 6,74, 6,92

9-Amino-fluoren

25 g Formylprodukt werden in eine Lösung von 40 g Ätzkali in 100 ccm Methanol eingetragen und 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und ausgeäthert. Durch Einleiten von gasfr. HCl in die getrocknete Ätherlösung wird das Aminchlorhydrat als schwach gelbes Pulver gefällt. Zur Reinigung wird in heißem Wasser gelöst und von einer schmierigen Ausscheidung abgegossen. Aus dem mit Tierkohle behandelten Filtrat krystallisieren beim Erkalten glänzende Nadeln, der Rest wird mit konz. Salzsäure gefällt. Ausbeute 15—20 g.

Zur Darstellung der freien Base wird das Chlorhydrat in wäßrig-alkoholischem Ammoniak heiß gelöst und in heißes Wasser gegossen. Die Base setzt sich als Öl ab, das beim Erkalten erstarrt. Aus Ligroin werden farblose Nadeln erhalten, die — in Übereinstimmung mit der Literatur¹⁾ — bei 62° schmelzen.

9-Formylamino-1,2-benzofluoren (I)

10 g 1,2-Benzofluorenol werden mit 50 ccm Formamid 1 Stunde zum schwachen Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt die dunkelbraune Lösung. Das Rohprodukt wird mit Methanol gewaschen und aus Äthylglykol umkrystallisiert. Glänzende farblose Nadeln. Schmp. 268°.

3,995 mg Subst.: 0,198 ccm N (757 mm, 24°).
 $C_{18}H_{13}NO$ (259) Ber. N 5,40 Gef. N 5,67

9-Amino-1,2-benzofluoren

20 g des Formylproduktes werden mit einer Lösung von 30 g Ätzkali in 150 ccm Methanol 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird mit Benzol durchgeschüttelt und die Kalilauge abgetrennt. Die gewaschene und getrocknete Benzol-lösung wird mit ätherischer HCl versetzt, solange der aus-

¹⁾ R. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1437 (1925).

fallende Niederschlag nahezu farblos ist. Dieser wird in heißem Wasser gelöst, und aus der ev. filtrierten Lösung mit Ammoniak die Base als weißes Pulver gefällt. Aus Ligroin umkrystallisiert werden derbe Krystalle erhalten. Schmp. 151°. Gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Färbt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure violett.

3,762 mg Subst.: 0,200 ccm N (757 mm, 22°).

$C_{17}H_{13}N$ (231) Ber. N 6,06 Gef. N 6,13

Chlorhydrat. Eine heiße Lösung der Base in verd. Essigsäure wird mit wenig verd. HCl versetzt. Beim Erkalten krystallisieren glänzende Nadeln. Schmp. 268° nach vorherigen Sintern mit Braunfärbung.

Pikrat. Aus den Komponenten in Alkohol. Gelbe derbe Rhomben. Schmp. 245° u. Zers.

Acetylderivat. Man erhitzt die Base mit Pyridin-Acetanhydrid. Das beim Erkalten sich ausscheidende Produkt wird aus Äthylglykol umkrystallisiert. Verfilzte Nadeln. Schmp. 282°.

3,760 mg Subst.: 0,172 ccm N (757 mm, 22°).

$C_{19}H_{15}NO$ (273) Ber. N 5,13 Gef. N 5,19

9-Formylamino-2,3-benzofluoren

10 g 2,3-Benzofluoren werden mit 75 ccm Formamid 1 Stunde erhitzt. Die dunkle heiße Lösung wird von einer geringen Abscheidung befreit. Das Filtrat erstarrt beim Abkühlen. Aus Alkohol + Tierkohle umkrystallisiert werden verfilzte schneeweiße Nadeln erhalten. Schmp. 238°.

4,005 mg Subst.: 0,192 ccm N (757 mm, 22°).

$C_{18}H_{13}NO$ (259) Ber. N 5,40 Gef. N 5,53

9-Amino-2,3-benzofluoren

Die Verseifung erfolgt wie bei dem Isomeren. Der mit ätherischer Salzsäure gefällte Niederschlag wird mit Wasser erhitzt, wobei sich die anfangs rote Lösung trübt und einen gelben Niederschlag abscheidet. (Er besteht zum größten Teil aus Benzofluoren). Aus dem Filtrat wird mit Ammoniak die Base gefällt. Dünne verfilzte Nadelchen aus Ligroin. Schmp. 140°.

3,773 mg Subst.: 0,203 ccm N (757 mm, 22°).

$C_{17}H_{13}N$ (231) Ber. N 6,06 Gef. N 6,20

Chlorhydrat: Verwachsene Nadeln (aus Wasser). Schmp. 261° nach vorh. Sintern.

Pikrat: Hellgelbe verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 226° u. Zers.

Acetylderivat: Verfilzte Nadeln (aus Äthylglykol). Schmp. 270°.

3,725 mg Subst.: 0,168 ccm N (758 mm, 21°).

$C_{15}H_{15}NO$ (273) Ber. N 513 Gef. N 5,22

Benzalverbindung. Eine heiße alkoholische Lösung der Base wird mit Benzaldehyd versetzt. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad scheidet sich die Benzalverbindung ab. Aus Toluol umkrystallisiert werden farblose Stäbchen erhalten. Schmp. 268°.

3,850 mg Subst.: 0,150 ccm N (758 mm, 21°).

$C_{24}H_{17}N$ (319) Ber. N 4,39 Gef. N 4,51

9,10-Diformylamino-anthracen

20 g Anthrachinon werden mit 200 ccm Formamid 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Das oben schwimmende Chinon verschwindet langsam, während sich gelbe Krystalle absetzen.

Nach dem Erkalten wird abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen. Die Verbindung ist selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln kaum löslich. Aus Formamid umkrystallisiert, werden gelbe lange Nadeln erhalten. Schm. 439°. Ausbeute: 22—25 g.

3,685 mg Subst.: 0,360 ccm N (753 mm, 23°).

$C_{18}H_{13}O_2N_2$ (264) Ber. N 10,60 Gef. N 10,85

Tetracetyl-diamino-anthracen

5 g des obigen Produktes werden mit 2 g wasserfreiem Na-acetat und 50 ccm Acetanhydrid gekocht bis Lösung eingetreten ist. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden aus Toluol umkrystallisiert. Gelb-grüne Stäbchen, deren Lösungen blau fluorescieren. Schmp. 273°.

3,607 mg Subst.: 0,236 ccm N (759 mm, 21°).

$C_{32}H_{20}O_4N_2$ (376) Ber. N 7,45 Gef. N 7,59

Monoformyl-9,10-Diaminoanthracen

10 g Ätzkali werden in 150 ccm Methanol gelöst, 10 g Diformyl-aminoanthracen eingetragen und zum Sieden erhitzt. Es tritt nach kurzer Zeit Lösung ein und alsbald scheiden sich orange-gelbe Krystalle aus. Nach 1 Stunde läßt man erkalten und saugt ab. Aus Äthylglykol umkrystallisiert werden orangefarbene glänzende Nadeln erhalten. Schmp. 292°.

Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Pyridin.

3,995 mg Subst.: 0,410 ccm N (757 mm, 22°).

$C_{15}H_{12}ON_2$ (230) Ber. N 11,87 Gef. N 11,95

Formyl-acetyl-diamino-anthracen. 2 g des obigen Produktes werden mit 30 ccm Pyridin + 5 ccm Acetanhydrid zum Sieden erhitzt. Es tritt Lösung ein, dann scheidet sich ein gelbes krystallines Pulver ab. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Schmp. 338° u. Zers.

3,885 mg Subst.: 0,355 ccm N (757 mm, 23°).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ (287) Ber. N 10,07 Gef. N 10,26

9, 10-Diamino-anthracen

40 g Ätzkali werden in 100 ccm Methanol gelöst und 10 g Diformylaminoanthracen eingetragen. Es entsteht rasch eine dunkle braun-rote Lösung, die 1 Stunde zum Sieden erhitzt wird, wobei sich rote glänzende Krystalle abscheiden. Es wird heiß unter Luftabschluß abgesaugt und mit Metanol gewaschen. Die Krystallmasse wird in Aceton gelöst, wenn nötig filtriert und vorsichtig Petroläther zugesetzt. Dabei scheidet sich das Diaminoanthracen in glänzenden roten Blättchen ab. Schmp. 196°.

An der Luft oxydiert sich das Amin unter Dunkelfärbung; beim Umkrystallisieren aus Tetralin oder Nitrobenzol werden fast schwarze Nadeln erhalten. Von verd. Essigsäure wird das Amin mit intensiv grüner Farbe aufgenommen; setzt man zu dieser Lösung Mineralsäure zu, so verschwindet — besonders rasch beim Erwärmen — die grüne Farbe, und es scheiden sich fast farblose Nadeln von Anthrachinon aus.

3,521 mg Subst.: 0,410 ccm N (758 mm, 21°).

$C_{14}H_{12}N_2$ (208) Ber. N 13,40 Gef. N 13,48

Harnstoffderivat. 2 g Diaminoanthracen werden in 150 ccm Aceton gelöst und mit 3 ccm Phenylisocyanat versetzt. Die Lösung färbt sich gelb, und es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Wenn die Abscheidung nicht mehr zunimmt, wird abgesaugt, in Pyridin warm gelöst und mit Methanol versetzt. Beim Stehen scheidet sich der Harnstoff in glänzenden gelben Blättchen ab. Schmp. 312°.

3,127 mg Subst.: 0,281 ccm N (756 mm, 22°).

$C_{23}H_{22}O_2N_4$ (446) Ber. N 12,56 Gef. N 12,73

Di-acenaphteno-pyrazin (III)

10 g reines Acenaphtenchinon werden in 150 ccm Formamid suspendiert, 5 ccm Eisessig zugegeben und auf 170° erwärmt. Das Chinon geht zunächst in Lösung, dann scheiden sich aus der dunkelroten Flüssigkeit blaßrote Nadeln aus, die sich bei weiterem Erhitzen in glänzende dunkelrote Krystalle umwandeln.

Wenn dieser Punkt erreicht ist, läßt man auf 80° abkühlen, saugt ab und wäscht mit Alkohol nach. Ausbeute: 6—7 g. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol werden stark glänzende Krystalle erhalten. Schmp. 438°.

Zu den Literaturangaben über Eigenschaften der Verbindung ist nichts hinzuzufügen.

3,760 mg Subst.: 0,285 ccm N (752 mm, 23°).

$C_{24}H_{12}N_2$ (328) Ber. N 8,53 Gef. N 8,65

In mit wenig konz. Schwefelsäure versetztem Eisessig löst sich das Azin in der Hitze mit gelber Farbe auf; beim Erkalten krystallisiert ein Sulfat in orangefarbenen Nadeln. Schmp. 286° u. Zers.

Di-(Bromacenaphteno)-pyrazin

5 g 5-Bromacenaphtenchinon werden mit 100 ccm Formamid auf 180° erhitzt. Während das Chinon in Lösung geht, scheidet sich eine rote voluminöse Masse ab. Das heiß abgesaugte Rohprodukt wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Rote verfilzte Nadeln. Schmp. 382°.

3,810 mg Subst.: 0,194 ccm N (757°, 20°).

$C_{24}H_{10}N_2Br_2$ (486) Ber. N 5,76 Gef. N 5,94

Di-phenanthreno-pyrazin (Phenanthrazin)

Beim Erhitzen von 10 g Phenanthrenchinon in 150 ccm Formamid + 10 ccm Eisessig auf 160° scheiden sich bald glitzernde Krystalle ab. Wenn das Chinon vollkommen verschwunden ist und die Abscheidung nicht mehr zunimmt, wird noch heiß abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Der dunkelbraune Rückstand liefert beim Umkrystallisieren aus Tetralin sofort hellgelbe glänzende Stäbchen, während aus anderen Lösungsmitteln stets braun-gelbe Krystalle erhalten werden. Schmp. 487° Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 tief kornblumenblau.

3,935 mg Subst.: 0,255 ccm N (757 mm, 20°).

$C_{25}H_{16}N_2$ (380) Ber. N 7,37 Gef. N 7,52

Di-chryseno-pyrazin (IV)

5 g Chrysenchinon, 100 ccm Formamid und 5 ccm Eisessig werden rasch auf 170° erhitzt. Das Chinon geht in Lösung, und aus der dunklen Flüssigkeit scheidet sich ein nahezu schwarzer Niederschlag ab. Man saugt rasch ab und erhitzt die gelb-braune milchige Mutterlauge (I) zur klaren Lösung.

Der Filterrückstand wird mit Aceton gewaschen, bis dieses nicht mehr dunkelgefärbt abläuft. Es bleiben dunkelbraune glänzende Blättchen zurück, die in reichlich Tetralin heiß gelöst werden. Beim Abkühlen krystallisiert das Di-chrysenopyrazin in gelben verwachsenen Stäbchen aus. Schmp. 418°. Ausbeute: 1 g. Die Substanz ist selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln recht schwer löslich; in besonders glänzenden Nadeln erhält man sie aus Trikresylphosphat. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : tief blau.

3,080 mg Subst.: 0,210 ccm N (758 mm, 20°).

$C_{36}H_{20}N_2$ (480) Ber. N 5,83 Gef. N 5,98

Nebenprodukte. Die Mutterlauge (I) scheidet beim Abkühlen einen undeutlich krystallinen Niederschlag ab. Er wird mit etwa der 10-fachen Menge Eisessig zum Sieden erhitzt und heiß abgesaugt. Der Rückstand wird aus wenig Nitrobenzol umkrystallisiert und so in weichen, schwach gelben Nadelchen erhalten. Die Verbindung löst sich in konz. H_2SO_4 farblos; ist dies nicht der Fall, so wird sie in Formamid heiß gelöst und von einigen Kryställchen Azin abfiltriert. Das dann auskrystallisierende Produkt (0,3 g) ist rein. Schmp. 325°. Die Verbindung ist nicht näher untersucht worden.

Die Eisessig-Mutterlauge wird mit Wasser versetzt, der abgesaugte Niederschlag (2 g) in Pyridin gelöst und in der Siedehitze langsam Wasser zugetropft. Beim Erkalten krystallisieren glänzende Nadeln des Dihydro-diformyl-chrysenopyrazins, die nochmal aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert werden. Stark glänzende hellbraune Nadeln. Schmp. 190°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : schwach violett-blau.

3,990, 3,855 mg Subst.: 0,185, 0,182 ccm N (761 mm, 21°).

$C_{38}H_{22}N_2O_2$ (538) Ber. N 5,20 Gef. 5,48, 5,39

Bei der Darstellung eines Pikrates wurde ein bemerkenswerter Fall von Dimorphismus beobachtet.

Versetzt man eine heiße benzolische Lösung der Substanz mit benzolischer Pikrinsäure, so krystallisieren rasch dunkelgelbe Nadeln. Beim Stehen wandeln sich die Nadeln langsam in gut ausgebildete rot-orangefarbene Tafeln mit starkem Glanz um. Beide Formen schmelzen bei 205° zu einer roten Schmelze.

lin. Anthrachinon-dihydroazin (V)

5 g Hystazarin-chinon werden in 100 ccm Formamid auf 130° erhitzt. Es tritt zunächst Lösung ein, dann färbt sich das Reaktionsgemisch unter Abscheidung eines Niederschlages fast schwarz. Der gut abgesaugte Niederschlag wird in Eisessig + einigen ccm konz. Salzsäure einige Zeit stehen gelassen. Dann wird abgesaugt, mit Aceton ausgewaschen und der Rückstand aus Chinolin umkrystallisiert. Beim Erkalten krystallisiert das lineare Anthrachinon-dihydroazin in dunkelbraunen, schräg abgeschnittenen Stäbchen. Schmp. oberh. 400°.

3,886 mg Subst.: 0,220 ccm N.

$C_{28}H_{14}N_2O_4$ (442) Ber. N 6,33 Gef. 6,57

bis-ang. Di-anthraceno-pyrazin (VI) (Anthrazin)

5 g 1,2-Anthrachinon werden in 100 ccm Formamid + 5 ccm Eisessig auf 150° erhitzt. Unter Dunkelfärbung entsteht rasch eine breiige Masse; der Niederschlag wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen, bis dies nicht dunkel abläuft. Der dunkelbraune Rückstand wird in Tetralin heiß gelöst, wobei sich die Farbe stark aufhellt. Das beim Erkalten sich ausscheidende Produkt ist noch dunkel gefärbt. Durch Sublimation und anschließendes Umkrystallisieren aus Chlornaphthalin wird das Anthrazin in gelb-braunen Nadeln erhalten vom bekannten Schmp. 390°.

Indanthren

1 g des obigen Anthrazins wird in 100 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, in eine Lösung von 7,5 g Kaliumbichromat gegossen und 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird filtriert, und das getrocknete Produkt 1 Stunde mit Chinolin zum Sieden erhitzt, wobei eine blaue Lösung entsteht. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Indanthren in bronceglänzenden wimperförmigen Nadeln ab.

Indanthren-chinolin (VIII)

10 g Alizarinblauchinon werden in 150 ccm Formamid 10 Minuten auf 150° erhitzt. Der abgesaugte Niederschlag wird so lange mit verd. Ammoniak ausgezogen, bis es nicht mehr blau abläuft. Dann wird der Rückstand mit Aceton gewaschen und aus Chinolin umkrystallisiert. Blaue, grünlich schimmernde Nadelchen. Schmp. oberh. 400°.

4,115 mg Subst.: 0,375 ccm N.

$C_{34}H_{16}O_4N_4$ (544) Ber. N 10,37 Gef. N 10,55

1. 2-Phenyl-chryseno-oxazol

2,5 g Chrysenchinon und 2 ccm Benzaldehyd werden mit 40 ccm Formamid erhitzt. Das Chinon geht zunächst mit roter Farbe in Lösung, bei etwa 160° wird die Flüssigkeit bräunlich, und es beginnen sich Nadeln auszuscheiden, die das Reaktionsgemisch rasch zu einem Brei gestehen lassen. Das mit Alkohol gewaschene Rohprodukt wird aus Xylol umkrystallisiert. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 286°, Ausbeute: 2,5 g.

3,785 mg Subst.: 0,135 ccm N (752 mm, 20°).

$C_{25}H_{15}NO$ (345) Ber. 4,06 Gef. N 4,11

In Alkohol, Aceton, Äther ist die Substanz kaum löslich, gut löslich in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit bläulicher Fluorescenz. In konz. H_2SO_4 löst sie sich mit gelbgrüner Farbe und stark blau-grüner Fluorescenz.

In mit konz. H_2SO_4 versetztem Eisessig löst sich das Oxazol in der Hitze leicht auf, beim Abkühlen krystallisieren gelbe Nadeln eines Sulfates, das schon von Alkohol rasch zerlegt wird.

2. 2-(p-Nitrophenyl)-chryseno-oxazol

1,3 g Chrysenchinon werden mit 1 g p-Nitrobenzaldehyd und 40 ccm Formamid auf 180° erhitzt. Aus der dunklen Lösung scheiden sich schon in der Hitze gelbe Nadeln ab, die beim Abkühlen rasch zunehmen. Das Rohprodukt (1,6 g) wird mit Aceton gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert. Intensiv gelbe Nadeln vom Schmp. 318°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : braun-rot ohne Fluorescenz.

3,875 mg Subst.: 0,245 ccm N (752 mm, 21°).

$C_{25}H_{14}N_2O_8$ (390) Ber. N 7,18 Gef. N 7,26

3. 2-(m-Nitrophenyl)-chryseno-oxazol

Die Darstellung erfolgt wie unter 2. bei Verwendung von 1 g m-Nitrobenzaldehyd. Das Rohprodukt wird mit wenig Äthylglykol ausgekocht und der Rückstand aus Toluol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 276°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : hellgrün ohne Fluorescenz.

3,850 mg Subst.: 0,245 ccm N (758 mm, 20°).

$C_{25}H_{14}N_2O_8$ (390) Ber. N 7,18 Gef. N 7,39

4. 2-(3'-Oxy-4'-methoxy-phenyl)-chryseno-oxazol

1,3 g Chrysenchinon werden mit 1 g 3-Oxy-4-methoxybenzaldehyd und 40 ccm Formamid erhitzt. Es krystallisieren rasch glänzende Nadeln. Die Substanz scheidet sich beim Umkrystallisieren häufig in zähen Öltropfen ab, in feinen, fast farblosen Nadeln erhält man sie aus Äthylglykol beim Anspritzen mit Wasser. Schmp. 260°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : gelb-grün mit blau-grüner Fluorescenz.

4,085 mg Subst.: 0,130 ccm N (752, 21°).

$C_{26}H_{17}O_3N$ (391) Ber. N 3,58 Gef. N 3,65.

Acetylderivat. 0,2 g der obigen Substanz werden in 2 ccm Pyridin gelöst und mit 3 ccm Acetanhydrid erhitzt. Nach dem Erkalten ist ein Krystallbrei entstanden. Aus Toluol wollige Nadeln vom Schmp. 225°.

4,240 mg Subst.: 0,120 ccm N (752 mm, 21°).

$C_{28}H_{19}O_4N$ (433) Ber. N 3,23 Gef. N 3,25

5. 2-(3'-Methoxy-4'-oxy)-chryseno-oxazol.

Das Gemisch von 1,3 g Chrysenchinon, 2 g Vanillin (größerer Überschuß) und 40 ccm Formamid wird erhitzt, bis die anfangs rote Lösung grünlich-braun geworden ist. Das häufig erst beim Reiben auskrystallisierende Rohprodukt wird wie unter 4. umkrystallisiert. Schmp. 240°. Die Substanz löst sich mit gelber Farbe in verd. Natronlauge. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : oliv-grün mit grüner Fluorescenz.

3,980 mg Subst.: 0,130 ccm N (752 mm, 22°).

$C_{26}H_{17}O_3N$ (391) Ber. N 3,58 Gef. N 3,79

6. 2-(3',4'-Methylenedioxyphenyl)-chryseno-oxazol

Darstellung wie unter 1. bei Verwendung von 1 g Piperonal. Das Rohprodukt wird aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Schwach gelb-grüne Nadeln vom Schmp. 271°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : grün mit blau-grüner Fluorescenz.

3,890 mg Subst.: 0,130 ccm N (752 mm, 23°).

$C_{26}H_{15}O_3N$ (389) Ber. N 3,60 Gef. N 3,81

7. 2-Furyl-chryseno-oxazol

Zur Darstellung wie unter 1. werden 2 g frisch destilliertes Furfurol verwendet. Aus Äthylglykol werden schwach gelbe verfilzte Nadeln erhalten. Schmp. 219°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : schwach gelb-grün mit blau-grüner Fluorescenz.

3,886 mg Subst.: 0,140 ccm N (759 mm, 20°).

$C_{28}H_{19}O_2N$ (335) Ber. N 4,18 Gef. N 4,19

8. 2-(4'-Dimethylaminophenyl)-chryseno-oxazol

Bei Verwendung von 1,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd erfolgt die Darstellung nach 1. Aus Xylol werden schwach gelbe Nadeln erhalten. Schmp. 270°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : grün mit leuchtend gelb-grüner Fluorescenz.

3,980 mg Subst.: 0,252 ccm N (758 mm, 20°).

$C_{27}H_{20}ON_2$ (388) Ber. N 7,22 Gef. N 7,35

9. 2-(o'-Oxyphenyl)-phenanthreno-oxazol

1 g Phenanthrenchinon, 2 g Salicylaldehyd und 25 ccm Formamid werden erhitzt, bis sich aus der klaren Lösung Krystalle abzuschneiden beginnen. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Äthylglykol heiß gelöst und von etwas mitentstandener Diphenanthreno-pyrazin abfiltriert. Lange glänzende farblose Nadeln. Schmp. 235°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : schwach blau mit intensiv blauer Fluorescenz.

3,875 mg Subst.: 0,155 ccm N (758 mm, 20°).

$C_{21}H_{13}O_2N$ (311) Ber. N 4,50 Gef. N 4,65

10. 2-(o'-Methoxyphenyl)-phenanthreno-oxazol

Die Darstellung und Reinigung ist bei Verwendung von 2,3 g Anisaldehyd wie bei 9. Schwach gelbe wollige Nadeln. Schmp. 220°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : schwach blau mit intensiv blauer Fluorescenz.

3,820 mg Subst.: 0,145 ccm N (758 mm, 20°).

$C_{22}H_{15}O_2N$ (325) Ber. N 4,31 Gef. N 4,41

11. 2-(p'-Nitrophenyl)-phenanthreno-oxazol

Das aus 2,5 g p-Nitrobenzaldehyd nach 9. dargestellte Rohprodukt krystallisiert aus Pyridin in verfilzten gelben Nadelchen. Schmp. 272°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : braunrot ohne Fluorescenz.

3,875 mg Subst.: 0,245 ccm N (752 mm, 21°).

$C_{25}H_{14}N_2O_3$ (390) Ber. N 7,18 Gef. N 7,23

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon + Formamid

10 g Phenyl-methylpyrazolon werden mit 15 ccm Formamid erhitzt bis eine klare rote Lösung entstanden ist. Beim Abkühlen krystallisieren zunächst glänzende orangefarbene Nadeln, dann scheidet sich eine hellere verfilzte Krystallmasse ab. Der

Brei wird scharf abgesaugt und mit so viel Alkohol erwärmt, bis der hellere Teil in Lösung gegangen ist. Der Rückstand wird aus viel Alkohol oder besser Äthylglykol umkrystallisiert. Orangefarbene glänzende Stäbchen, Schmp. 181°. Das Di-(1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonyl)-4,4'-methan (X) löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, in alkoholischem wäßrigem Alkali ist es ebenfalls mit gelber Farbe löslich und fällt beim Ansäuern wieder aus.

5,787 mg Subst.: 14,930 mg CO₂, 2,640 mg H₂O. — 4,085 mg Subst.: 0,558 ccm N (756 mm, 21°).

C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₂ (358)	Ber. C	70,33	H	5,03	N	15,64
	Gef. „	70,42	„	5,11	„	15,72

Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisieren beim Erkalten verfilzte, nur schwach gefärbte Nadeln. Die methylalkoholische Lösung dieser Substanz scheidet beim Stehen, rascher beim Erwärmen derbe farblose Krystalle ab, die nun in Alkohol sehr schwer löslich sind. Zum Umkrystallisieren wird in Eisessig heiß gelöst und vorsichtig Wasser zugesetzt. Es krystallisieren langsam schön ausgebildete Rhomben, die das Dihydroprodukt der gefärbten Verbindung, das Di-1-(phenyl-3-methyl-5-pyrazolonyl)-methan (XI) darstellen.

5,244, 5,315 mg Subst.: 13,410, 13,630 mg CO₂, 2,650, 2,670 mg H₂O. 3,826 mg Subst.: 0,520 ccm N (756 mm, 21°).

C ₂₁ H ₂₀ N ₄ O ₂ (360)	Ber. C	69,97	H	5,56	N	15,56
	Gef. „	69,80, 69,95	„	5,66, 5,62	„	15,64

Die Dihydroverbindung schmilzt bei 220—225° zu einer gelb-roten Schmelze. Hält man kurze Zeit auf dieser Temperatur und krystallisiert dann aus Alkohol um, so resultieren die orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 181°. In Alkohol, Aceton, Benzol ist sie sehr schwer löslich, gut in Eisessig, Pyridin und Natronlauge. Die alkalische Lösung scheidet beim Ansäuern eine gallertige Masse ab, die rasch krystallinen Charakter annimmt. Der Niederschlag ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in Alkohol leicht löslich, daraus werden auf Zusatz von Aceton glänzende Stäbchen, aus verd. Alkohol feine Nadeln erhalten. Bei 240—260° erfolgt Dehydrierung und Umwandlung in die orangefarbene Verbindung vom Schmp. 181°.

Diacetylderivat der Dihydroverbindung. Beide Isomere liefern das gleiche Diacetylderivat durch kurzes Er-

hitzen mit Pyridin-Acetanhydrid. Nach dem Erkalten wird durch vorsichtigen Eiswasser-Zusatz das Acetylprodukt in Nadeln abgeschieden.

Aus Alkohol kristallisiert es in farblosen Nadeln vom Schmp. 157°.

3,715 mg Subst.: 0,408 ccm N (759 mm, 23°).

$C_{25}H_{24}O_4N_4$ (444) Ber. 12,61 Gef. 12,64

Reduktion des Di-, „pyrazolon“ 4, 4'-methen

3 g der orangefarbenen Verbindung werden in 100 ccm Eisessig heiß gelöst und soviel Zinkstaub nach und nach zugesetzt, daß die Lösung nach einigen Minuten nur noch schwach gelb gefärbt ist. Dann wird vom Zinkstaub abfiltriert und mit Wasser ein fast farbloser Niederschlag abgeschieden. 2 g des getrockneten Produktes werden mit 30 ccm Pyridin-Acetanhydrid erhitzt, und das Reaktionsprodukt mit Eiswasser abgeschieden.

Aus Alkohol farblose Nadeln, die sich nach Schmp. (157°) und Mischschmp. (157°) identisch erwiesen mit dem oben beschriebenen Diacetylprodukt.

Bis-(3-methyl-5-pyrazolonyl)-4, 4'-methen

5 g 3-Methylpyrazolon werden mit 10 ccm Formamid bis zur Lösung erhitzt. Die orangefarbene Flüssigkeit beginnt Blasen zu werfen und derbe Krystalle abzuscheiden. Das mit Alkohol gewaschene Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert und so in kleinen orange-gelben Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 310° u. Zers.

3,548 mg Subst.: 0,840 ccm N (759 mm, 23°).

$C_9H_{10}O_2N_4$ (206) Ber. N 27,18 Gef. N 27,28

Bis-(1,3-Diphenyl-5-pyrazolonyl)-4, 4'-methen

10 g Diphenylpyrazolon werden mit 20 ccm Formamid erhitzt. Das Pyrazolon geht rasch in Lösung, dann scheiden sich Krystalle ab; die dadurch schnell erstarrende Masse wird nach dem Erkalten mit Methanol verrührt und aus Xylol umkristallisiert.

Rot-gelbe seidig-glänzende Nadeln vom Schmp. 250°.

3,716 mg Subst.: 0,395 ccm N (759 mm, 23°).

$C_{31}H_{22}O_2N_4$ (466) Ber. N 12,02 Gef. N 12,24

4,4'-Methenyl-1,1'-phenyl-5,5'-pyrazolon-
3,3'-dicarbonsäure

5 g Phenylpyrazoloncarbonsäure werden mit 20 ccm Formamid vorsichtig erhitzt. Zunächst entsteht eine gelb-rote Lösung, die bei weiterem Erhitzen plötzlich zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach dem Erkalten wird mit Alkohol verrührt und gewaschen.

Die aus gelben Nadelchen bestehende Dicarbonsäure ist in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Sie schmilzt bei 248° u. Zers. Die Verbindung löst sich leicht in Soda und Alkali mit orange-gelber Farbe, beim Ansäuern fällt eine gallertige Masse, die beim Stehen und Erwärmen rasch krystallinen Charakter annimmt.

3,720 mg Subst.: 0,440 ccm N (759 mm, 23°).

$C_{21}H_{18}O_6N_4$ (416) Ber. N 13,46 Gef. N 13,62

Bis-(N-Phenyl-oxindolyl)-methen (XII)

5 g N-Phenyl-oxindol¹⁾ werden mit 10 ccm Formamid 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisieren braune Stäbchen. Es wird noch warm abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Rohprodukt wird in Pyridin heiß gelöst und vorsichtig Methanol zugesetzt. Es scheiden sich langsam gelb-braune glitzernde Krystalle ab. Schmp. 309°.

3,885 mg Subst.: 0,223 ccm N (759 mm, 23°).

$C_{29}H_{20}O_2N_2$ (428) Ber. N 12,61 Gef. N 12,66

¹⁾ R. Stollé, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2120 (1914).