

# Kondensationen von aromatischen *o*-Diaminen mit Phtalsäureanhydrid

Von

Hans Lieb

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Oktober 1918)

Die Einwirkung von aromatischen Diaminen auf Phtalsäurederivate wurde schon in den Jahren 1890 bis 1893 von A. Bistrzycki,<sup>1</sup> ferner von F. Anderlini<sup>2</sup> und später von R. Meyer<sup>3</sup> eingehend studiert. J. Thiele und K. G. Falk<sup>4</sup> stellten weiterhin ebenfalls auf diesem Gebiete Untersuchungen an, klärten noch unsichere Strukturformeln auf und führten eine neue charakteristischere Bezeichnung für die erhaltenen Kondensationsprodukte ein. Auch von H. Rupe und K. G. Thieß<sup>5</sup> wurden in neuerer Zeit ähnliche Kondensationen durchgeführt.

Vor längerer Zeit beschäftigte sich Edlbacher in Innsbruck mit der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit *o*-Phenylendiamin und fand dabei ein sehr einfaches Verfahren zur Darstellung von Diphtaloyl-*o*-Phenylendiamin (I)  
 $C_{22}H_{12}N_2O_4$ :

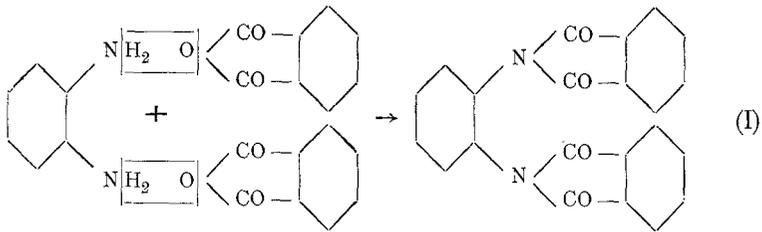
<sup>1</sup> Berl. Ber., 23, 1042 (1890); 24, 629 (1891); 25, 1984 (1892).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 26, Referate p. 600 (1893).

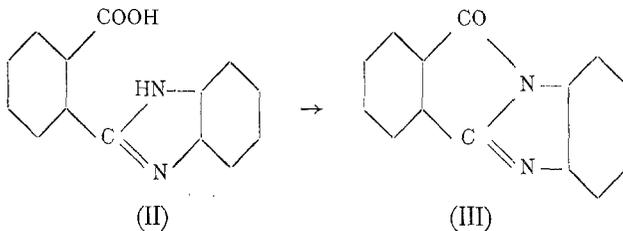
<sup>3</sup> Liebig's Ann., 327, 41 (1903).

<sup>4</sup> Liebig's Ann., 347, 115 (1906).

<sup>5</sup> Berl. Ber., 42, 4287 (1909).



mit einer Ausbeute, wie sie andere Methoden nicht liefern und wobei die gleichzeitig entstehende Phenylbenzimidazol-*o*-carbonsäure (II), beziehungsweise dessen Laktam, das Benzoylenbenzimidazol (III) in einer geringeren Menge beigemischt war.



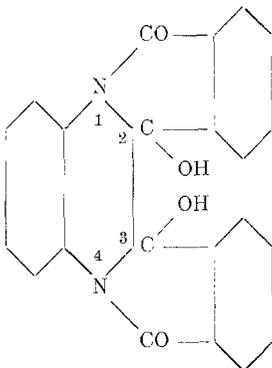
Das Diphtaloyl-*o*-Phenylendiamin wurde nun von Edlbacher über Anregung Prof. Pregl's der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung unterworfen und dadurch ein Reduktionsprodukt aus Eisessig krystallisiert erhalten. Beim Erhitzen dieser Krystalle auf den Schmelzpunkt war von 260° an das Auftreten einer Rotfärbung, bei 275 bis 277° unter Aufschäumen vollständiges Schmelzen zu beobachten, wobei Umwandlung in eine andere, intensiv rotgefärbte Verbindung eintrat. Durch Umkrystallisieren aus Essigester wurde schon damals aus der roten Schmelze eine in feinen, roten Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 278° erhalten. Aus ihrer Analyse ergab sich die Bruttoformel  $C_{22}H_{12}N_2O_2$ .

Da Edlbacher die weitere Aufklärung der zwei neuen Verbindungen nicht fortsetzen konnte, übernahm ich dieses Arbeitsgebiet.

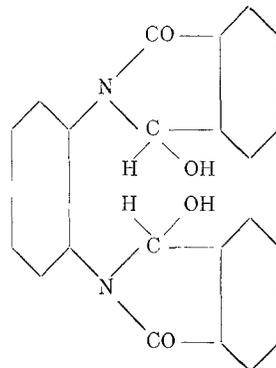
Die Aufklärung der Konstitution des durch Reduktion aus Diphtaloyl-*o*-Phenylendiamin erhaltenen Reduktionsproduktes machte größere Schwierigkeiten. Es ist in Natronlauge

zum Unterschiede vom Ausgangsprodukte, das darin absolut unlöslich ist, schon in der Kälte leicht löslich, während es in Natriumcarbonatlösung und in Ammoniak auch beim Kochen nicht in Lösung geht. Es enthält also mindestens ein saures Wasserstoffatom, das einer Hydroxylgruppe angehören muß. Die Verbindung läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren, woraus sie sich in derben, gelblich gefärbten Krystallen ausscheidet, die 1 Molekül Essigsäure enthalten. Beim Erhitzen tritt unter Gasentwicklung die Umwandlung in die rote Verbindung ein. Auch aus verdünntem Äthylalkohol läßt sich das Reduktionsprodukt umkrystallisieren, nur krystallisiert es daraus mit einem Molekül Krystallwasser.

Aus zahlreichen Analysen sowohl des aus Eisessig, wie auch aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Produktes im lufttrockenen Zustande, nach dem Trocknen bei höheren Temperaturen, sowie aus der Bestimmung des dabei auftretenden Gewichtsverlustes ergab sich, daß der getrockneten, also von der Essigsäure, beziehungsweise vom Krystallwasser befreiten Verbindung die Bruttoformel  $C_{22}H_{14}N_2O_4$  zukommt. Bei der Reduktion sind also 2 H-Atome eingetreten. Aus der Bildungsweise ergibt sich hiefür wahrscheinlich die Strukturformel IV a:



IV a.



IV b.

Sie ist als ein Benzo-para-diazin oder Chinoxalinderivat aufzufassen und zu bezeichnen als 1, 2, 3, 4-Dibenzoylen-1, 2, 3, 4-Tetrahydro-2, 3-dioxychinoxalin (oder Laktam der N-Dihydro-2, 3-Dioxy-2, 3-Diphenyl-chinoxalin-*o*-dicarbonsäure).

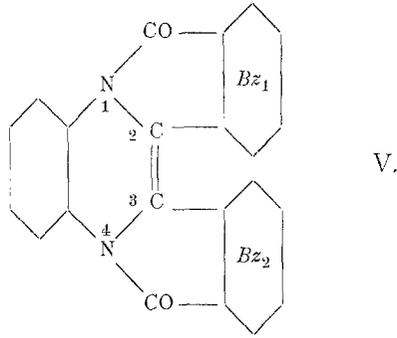
Die vielleicht auffallende Erscheinung, daß hier durch Reduktion mit Zinkstaub in saurer Lösung Kohlenstoffbindung und dadurch ein Chinoxalinring entsteht, kann zur Bildung von Diphtalyl, beziehungsweise Dihydrodiphtalyl aus Phtalsäureanhydrid bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Vergleich gesetzt werden.<sup>1</sup> Es soll an dieser Stelle ausdrücklich betont werden, daß die Aufstellung der Formel  $C_{22}H_{14}N_2O_4$  insofern auf ungewöhnliche Schwierigkeiten gestoßen war, als die sowohl mit Eisessig als auch mit Wasser krystallisierende Verbindung einerseits schon beim Liegen an der Luft entweder einen Teil des Lösungsmittels noch enthält oder durch Verwitterung schon verliert, andererseits dasselbe auch beim Trocknen im Vakuum bis gegen  $200^\circ$  nur außerordentlich schwer restlos abgibt. Es wäre immerhin möglich, daß die Verbindung um 2 Wasserstoffatome reicher ist (IV *b*), als die Formel IV *a* verlangt. In letzterem Falle wäre die Bildung des aus diesem Reduktionsprodukt entstehenden »roten Körpers«, wie im folgenden ausgeführt wird, leichter zu erklären, denn die Bruttoformel dieses roten Körpers war von Anfang an völlig sichergestellt. Auch wäre man nicht gezwungen, anzunehmen, daß schon bei der Reduktion Kohlenstoffbindung und die Bildung eines Chinoxalinringes eintritt, sondern erst bei der Bildung des »roten Körpers« unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser. Trotzdem gebe ich im nachfolgenden entsprechend den von mir gefundenen Analysenwerten in den Formelbildern für das Reduktionsprodukt der ersteren Anschauung Raum.

Alle Versuche, das Reduktionsprodukt zu acetylieren oder zu benzoylieren, verliefen ebenso ergebnislos, wie die Versuche, ein Hydrazon oder ein Oxim darzustellen. Daher versuchte ich mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung einen Methyläther zu gewinnen. Hierbei gelang es, ein in kalter Lauge unlösliches Produkt zu isolieren, das aus Benzol in schön krystallisierter Form erhalten werden konnte. Aus den Elementaranalysen und den Methoxylbestimmungen ergab sich, daß nur eine Methylgruppe eingetreten war.

---

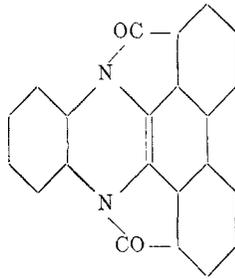
<sup>1</sup> J. Wislicenus, Berl. Ber., 17, 2178 (1884).

Das Reduktionsprodukt IV spaltet beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Wasser ab und liefert eine intensiv rot gefärbte Schmelze, aus welcher eine in roten Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten werden konnte. Für die reine Verbindung vom scharfen Schmelzpunkt  $278^\circ$  (unkorr.) wurde die empirische Zusammensetzung  $C_{22}H_{12}N_2O_2$  ermittelt und hierfür aus der Bildungsweise die Strukturformel V aufgestellt. Aus der durch zahlreiche Analysen nun zweifellos sichergestellten empirischen Zusammensetzung dieser Verbindung geht hervor, daß neben Wasserabspaltung bei ihrer Bildung auch Sauerstoffabspaltung eingetreten sein muß, wenn wir dem Reduktionsprodukt die Formel IV *a* zuschreiben.



Analog der Benennung des Reduktionsproduktes ist diese daraus entstehende Verbindung als 1, 2, 3, 4-Dibenzoylen-1, 4-Dihydrochinoxalin (oder 1, 4-Dihydro-2, 3-Diphenylchinoxalin- $Bz_1, Bz_2$ -*o*-dicarbonsäurelaktam) zu bezeichnen. Ihr liegt ein bisher unbekanntes Ringsystem zugrunde und die intensive Rotfärbung erklärt sich durch die Anhäufung von Ringen mit doppelter Kohlenstoffbindung  $C=C$  und den beiden CO-Gruppen. Der in Säuren und Laugen unlösliche »rote Körper« läßt sich durch längeres Erwärmen mit starker Lauge auf dem Wasserbade in eine farblose, alkalilösliche und durch Säuren fällbare Verbindung, vermutlich eine Dicarbonsäure, verwandeln, aus welcher beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt wieder der rote Körper entsteht.

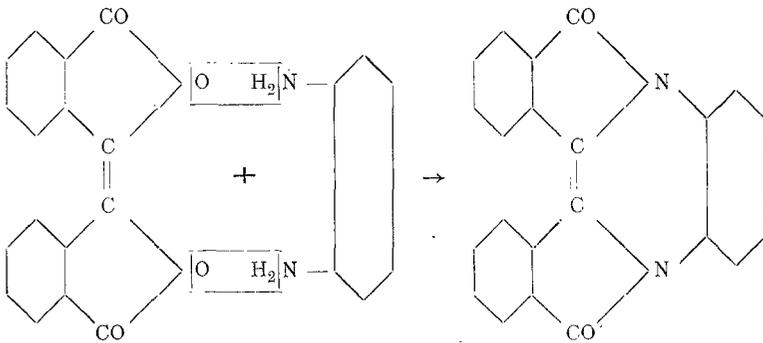
Denkt man sich in Formel V Kohlenstoffbindung zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen eingetreten, so gelangt man zu einem Phenanthrenderivat von der Formel VI.



VI.

Dies war der Anlaß, eine Reihe von Versuchen anzustellen, welche in analogen Fällen durch katalytische Wasserstoffabspaltung zu Kohlenstoffbindung geführt haben. Ich erwähne hier die Einwirkung von Aluminiumchlorid und die Einwirkung des Sonnenlichtes nach Meyer. In keinem der angeführten Versuche trat das gewünschte Ergebnis ein und beim Lichtversuch konnte der rote Körper quantitativ wiedergewonnen werden, obwohl die Einwirkung über 2 Monate gedauert hat.

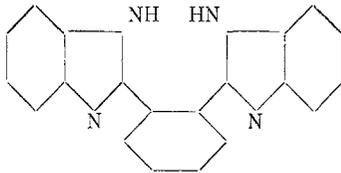
Um nun vielleicht auf anderem Wege größere Mengen des roten Körpers rascher und bequemer zu erhalten und um ferner seine Struktur durch eine zweite Synthese zu stützen, schien es mir verlockend, vom Biphtalyl  $C_{16}H_8O_4$ , das aus Phtalsäureanhydrid durch Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig leicht darstellbar ist,<sup>1</sup> auszugehen und dieses mit *o*-Phenylendiamin nach folgendem Schema zu kondensieren:



<sup>1</sup> A. a. O.

Bei den unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Versuchen trat allerdings unter Wasserabspaltung eine Reaktion ein. Es wurde aber immer nur ein Reaktionsprodukt in kristallisierter Form erhalten, das sehr stickstoffreich, jedoch sauerstofffrei war und basische Eigenschaften zeigte, also nicht zum gewünschten Körper führte.

Weitere Versuche ergaben, daß die gleiche Base auch beim Kondensieren von Dihydrobiphtalyl und schließlich auch von Phtalsäureanhydrid mit *o*-Phenylendiamin durch Erhitzen im geschlossenen Rohr in guter Ausbeute zu erhalten war. Die aus Nitrobenzol in farblosen Nadeln kristallisierende Verbindung schmilzt bei 425° unter Zersetzung. Mit Salzsäure liefert sie ein Chlorhydrat, mit Essigsäureanhydrid ein Acetylprodukt, mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat. Aus den Analysen der freien Base, sowie des Acetyl- und Benzoylproduktes ergab sich für die freie Base die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}N_4$ . Hieraus und aus ihrer Bildungsweise aus Phtalsäureanhydrid und *o*-Phenylendiamin ergibt sich die Strukturformel VII.

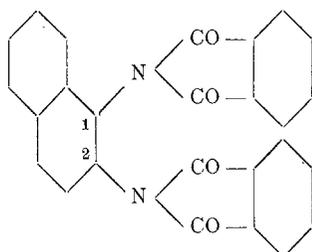


VII.

Es ist demnach 1 Molekül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molekülen *o*-Phenylendiamin unter Wasseraustritt und Ringschluß in Reaktion getreten und ein Imidazolderivat entstanden, das als *o*-Phenylen-dibenzimidazol zu bezeichnen ist.

Diese Ergebnisse veranlaßten mich, nun auch die Einwirkung von 1,2-Naphtylendiamin auf Phtalsäureanhydrid zu studieren.

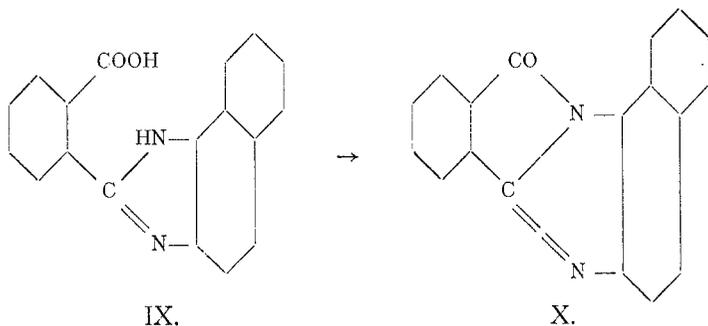
Unter ähnlichen Bedingungen — Zusammenschmelzen der beiden Substanzen in einem Kölbchen — entstand in allerdings nicht besonders guter Ausbeute als Kondensationsprodukt Diphtaloyl-1,2-Naphtylendiamin  $C_{26}H_{14}N_2O_4$  von der Formel VIII:



VIII.

Das aus Eisessig und hierauf aus Essigester gereinigte Produkt krystallisierte in Rhomboedern und hexagonalen Prismen und schmolz bei  $282^{\circ}$ .

Daneben entstand auch bei dieser Kondensation ein zweiter, gelbgefärbter Körper vom Schmelzpunkt  $296$  bis  $298^{\circ}$  (aus Eisessig), der beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt  $304$  bis  $305^{\circ}$  krystallisierte. Er war sowohl in freien Alkalien als auch in Carbonaten und Ammoniak leicht löslich und aus dieser Lösung mit Salzsäure fällbar; demnach stellt die Verbindung eine Carbonsäure dar. Seine Zusammensetzung entsprach der empirischen Formel  $C_{18}H_{12}N_2O_2$  und alle Eigenschaften lassen sich durch die Strukturformel IX, 1, 2-Naphtyl-Benzimidazol-*o*-carbonsäure erklären.

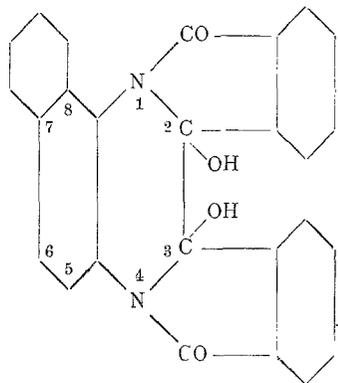


IX.

X.

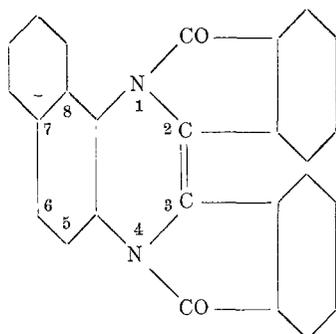
Längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid bewirkt hier ebenso wie beim entsprechenden Phenylenprodukt Wasserabspaltung und Laktambildung. Es entsteht das aus Äthylalkohol in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $213^{\circ}$  krystallisierende Benzoylen-Naphtimidazol von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{10}N_2O$  und der Strukturformel X.

Das Diphtaloyl-1, 2-Naphtylendiamin (VIII) läßt sich analog dem Phenylenprodukt mit Zinkstaub in Eisessiglösung reduzieren und liefert dabei ein Reduktionsprodukt, das aus Alkohol krystallisiert, einen Schmelzpunkt von  $285^{\circ}$  zeigt. Hierbei beobachtet man schon von  $265^{\circ}$  an langsame Rotfärbung der Substanz und zwischen  $280$  bis  $285^{\circ}$  starkes Aufschäumen unter Bildung einer intensiv roten Schmelze. Aber auch in anderen Eigenschaften verhält es sich so wie das Phenylenprodukt, wie z. B. Löslichkeit in Natronlauge, Krystallisierbarkeit aus Alkohol, aus welchem Lösungsmittel es sich mit einem Molekül Krystallwasser ausscheidet, das nur schwer abspaltbar ist. Seine Struktur konnte gerade aus diesem Grunde ebenfalls nicht völlig aufgeklärt werden. Die Analysen der bei  $200^{\circ}$  im Vakuum getrockneten Substanz lassen in Analogie mit dem Phenylenreduktionsprodukt die Strukturformel XI als wahrscheinlich erscheinen:  $C_{26}H_{16}N_2O_4$ .



XI.

Aus dem Reduktionsprodukt wurde durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt, wobei Wasserabspaltung zu beobachten war, wiederum ein tiefrot gefärbter Körper gewonnen. Aus den Analysen ergab sich für diese neue Verbindung die Zusammensetzung  $C_{26}H_{14}N_2O_2$  und aus der Bildungsweise in Analogie mit dem roten Phenylenprodukt (IV) muß die Strukturformel XII angenommen werden. 1, 2, 3, 4-Dibenzoylen-1, 4-Dihydro-5, 6 (7, 8)-Benzchinoxalin.



XII.

## Experimenteller Teil.

### Diphtaloyl-*o*-Phenylendiamin (I).

1 Teil *o*-Phenylendiamin und 4 Teile Phtalsäureanhydrid wurden durch Verreiben innig gemischt und in einem Rundkölbchen über freier Flamme erhitzt. Nachdem das Gemisch geschmolzen war, begann es bei weiterem Erhitzen unter Entweichen von Wasserdämpfen zu sieden. Die Schmelze wurde unter fortwährendem Umschwenken des Kölbchens so lange zum Sieden erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, wobei allerdings auch ein Teil des Phtalsäureanhydrids sublimierte und verdampfte. Die klare, hellbraune Schmelze wurde nun etwas abkühlen gelassen und dann noch heiß mit Eisessig versetzt, in welchem sie sich leicht löst, die Lösung in ein Becherglas geschüttet, Alkohol zugegeben, um das Reaktionsprodukt leichter zur Abscheidung zu bringen, und dann erkalten gelassen. Das Reaktionsprodukt, welches sich als hellgelbe Krystallmasse ausschied, wurde abgesaugt, zur Trennung von der gleichzeitig entstandenen Phenylbenzimidazol-*o*-carbonsäure (II), beziehungsweise Benzoylen-Benzimidazol (III) in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt. Das in Alkohol sehr schwer lösliche Diphtaloylprodukt bleibt dabei als reines, weißes Krystallpulver größtenteils ungelöst und wird heiß abgesaugt. Ist das Reaktionsprodukt nach einmaligem Behandeln mit heißem Alkohol nicht rein weiß, so muß es nochmals mit Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbad ausgezogen werden. Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes liegt dann

gewöhnlich um 1 bis 2° unter dem des ganz reinen Produktes. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt das Diphtaloyl-*o*-Phenylendiamin einen scharfen Schmelzpunkt von 297° (unkorr.). Die Ausbeute beträgt 45<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, berechnet auf das angewendete *o*-Phenylendiamin.

I. 4·640 mg Substanz gaben 12·195 g CO<sub>2</sub> und 1·46 mg H<sub>2</sub>O.

II. 1·735 mg Substanz gaben 0·122 cm<sup>3</sup> N (713 mm; 20°).

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ber. C 71·71, H 3·29, N 7·61.

gef. C 71·68, H 3·52, N 7·69.

Die als Nebenprodukt bei dieser Reaktion entstehende Phenyl-Benzimidazol-*o*-Carbonsäure (II), beziehungsweise das Laktam davon (III), welches J. Thiele und Falk<sup>1</sup> Benzoylen-Benzimidazol nannten, war schon von Bistrzycki<sup>2</sup> durch Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Phtalaldehydsäure erhalten worden. Er nannte die Verbindung (II) Phenylen-Amidin-Benzenyl-*o*-carbonsäure, ihr Laktam (III) Phenylen-Phtalamidon. Später hat Anderlini und bald darauf R. Meyer<sup>3</sup> durch Kondensieren von *o*-Phenylendiamin mit Phtalsäureanhydrid neben anderen Produkten dieselbe Verbindung isoliert, für sie aber eine andere Strukturformel mit einem heterozyklischen 8-Ring angenommen, was durch die Arbeiten von Thiele und Falk widerlegt wurde. Die Carbonsäure wurde aus den Essigsäurealkoholmutterlaugen vom Diphtaloyl-*o*-Phenylendiamin getrennt, weiter gereinigt und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 277 bis 278°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisierende Benzoylen-Benzimidazol vom Schmelzpunkt 212°. Durch Kochen mit Alkali entsteht aus diesem wieder die Carbonsäure, was schon Bistrzycki und Thiele und Falk beobachtet haben. Läßt man jedoch das Benzoylen-Benzimidazol mit wässrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur einige Tage stehen, so erhält man ein farbloses Produkt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 260° zeigt und, wie die Stickstoffbestimmung ergab, das Säureamid der Phenylen-Benzimidazolcarbonsäure ist.

<sup>1</sup> Liebig's Ann., 347, 115 (1906).

<sup>2</sup> A. a. O. und Liebig's Ann., 415, 1 (1918).

<sup>3</sup> A. a. O. und Liebig's Ann., 415, 29 (1918).

3·576 mg Substanz gaben 0·565  $cm^3$  N (719 mm, 19°).

$C_{14}H_{11}N_3O$  ber. N 17·72, gef. N 17·53.

Die Verbindungen II und III lassen sich auch mit guter Ausbeute nach dem von F. Sachs für die Kondensation ähnlicher Produkte angegebenen Verfahren gewinnen, nämlich Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen *-o*-Phenylendiamin Phtalsäureanhydrid und Erhitzen auf 160 bis 200° in einem Ölbad.<sup>1</sup>

### Reduktion des Diphtaloyl-*-o*-Phenylendiamins.

1 Teil Diphtaloylprodukt suspendiert man in der 100-fachen Menge Eisessig, bringt in der Siedehitze zur Lösung und trägt in die siedendheiße Lösung in kleinen Portionen Zinkstaub ein. Schon beim Zusetzen des ersten Teiles beobachtet man schwache Gelbfärbung, welche bei weiterem Zufügen noch zunimmt. Man kocht schließlich noch längere Zeit weiter und filtriert hierauf die siedend heiße Lösung in einen großen Überschuß von Wasser. Den im Kolben zurückbleibenden Zinkstaub kocht man noch zwei- bis dreimal mit kleinen Mengen von Eisessig aus, um das schwer lösliche Reduktionsprodukt in Lösung zu bringen und filtriert auch diese Lösungen in Wasser. Das Reduktionsprodukt scheidet sich aus der sehr verdünnten Essigsäure größtenteils in flimmernden Krystallblättchen aus. Nach längerem Stehenlassen kann man absaugen und das so erhaltene Rohprodukt aus Eisessig umkrystallisieren, in dem es sehr schwer löslich ist. Es krystallisiert nur allmählich in deutlichen, gelben, prismatischen Krystallen, die 1 Molekül Essigsäure enthalten. Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstab beschleunigt die Krystallisation. Die Krystallessigsäure entweicht erst bei längerem Erhitzen auf 200°. Sehr gut läßt sich das Reduktionsprodukt auch aus Äthylalkohol umkrystallisieren, indem man in siedendem 96-prozentigen Alkohol löst und der heißen alkoholischen Lösung bis zur beginnenden Trübung Wasser zusetzt. Bei dieser Art

<sup>1</sup> Liebig's Ann., 365, 117 (1909).

des Umkrystallisierens krystallisiert es jedoch mit 1 Molekül Wasser, das ebenfalls durch Erhitzen bis gegen 200° abspalten wird. Die so erhaltenen Krystalle stellen schlecht ausgebildete, doppelbrechende Krystallaggregate dar, die wahrscheinlich dem rhombischen System angehören.

Das Reduktionsprodukt ist in Petroläther, Äther, Chloroform, Benzol praktisch unlöslich, in Aceton und Methylalkohol besonders in der Wärme leicht löslich, in Äthylalkohol, Essigester und Eisessig in der Kälte schwer, in der Wärme in einem großen Überschuß des Lösungsmittels löslich. In 100  $cm^3$  Eisessig lösen sich ungefähr 2'g bei längerem Kochen. In verdünnter Natronlauge geht es besonders bei schwachem Erwärmen leicht in Lösung, in Ammoniak und Natriumcarbonat ist es auch in der Hitze sehr schwer löslich. Der Schmelzpunkt ist unscharf; über 260° beobachtet man das Auftreten einer schwachen Rotfärbung, bis zwischen 274 und 278° unter starkem Aufschäumen eine intensiv rote Schmelze entsteht.

Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Produkt ergab, im lufttrockenen Zustand analysiert, folgende Zahlen:

3·109 mg Substanz gaben 7·765 mg CO<sub>2</sub>, 1·15 mg H<sub>2</sub>O.

5·995 mg Substanz gaben 14·94 mg CO<sub>2</sub>, 2·195 mg H<sub>2</sub>O.

4·849 mg Substanz gaben 0·315  $cm^3$  N (722 mm, 16·5°).

$C_{22}H_{14}N_2O_4 + H_2O$  ber. C 68·02; H 4·16; N 7·22;

gef. C 68·12, 67·97; H 4·14, 4·10; N 7·28.

Bei mehrstündigem Trocknen bis 200° verloren 9·548 mg Substanz 0·456 mg H<sub>2</sub>O.

H<sub>2</sub>O ber. 4·64 $\frac{0}{10}$ ; gef. 4·78 $\frac{0}{10}$ .

Die aus Eisessig umkrystallisierte Substanz lieferte im lufttrockenen Zustand folgende Zahlen:

3·10 mg Substanz gaben 0·188  $cm^3$  N (717 mm, 19°).

$C_{22}H_{14}N_2O_4 + C_2H_4O_2$  ber. N 6·51; gef. N 6·69.

15·436 mg über Kalk im Vakuum getrocknete Substanz verloren beim Trocknen auf 200° 1·816 mg Essigsäure = 11·77 $\frac{0}{10}$ ; ber. 13·96 $\frac{0}{10}$  Essigsäure.

5·868 mg Substanz verloren bei mehrstündigem Trocknen im Vakuum bei 160 bis 170° 0·855 mg Essigsäure = 14·54 $\frac{0}{10}$ ; ber. 13·96 $\frac{0}{10}$  Essigsäure.

5·013 *mg* der so getrockneten Substanz gaben 13·10 *mg* CO<sub>2</sub>, 1·71 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 6·099 *mg* aus Alkohol krystallisierte, darauf bei 195° getrocknete Substanz  
 gaben 15·835 *mg* CO<sub>2</sub>, 2·05 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 5·140 *mg* bei 200° getrocknete Substanz gaben 0·371 *cm*<sup>3</sup> N (698 *mm*, 18·5°).

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ber. C 71·32; H 3·81; N 7·57;  
 gef. C 71·27, 70·81; H 3·82, 3·76; N 7·76.

### Darstellung des Methyläthers.

0·5 *g* des aus Eisessig umkrystallisierten Produktes wurden in Natronlauge unter schwachem Erwärmen gelöst, die Lösung in der Kälte mit einem Überschuß von Dimethylsulfat versetzt und kräftig geschüttelt. Sofort entstand eine in Natronlauge unlösliche, weiße Fällung. Nach längerem Schütteln wurde wieder etwas Lauge zugesetzt und bei stets alkalischer Reaktion weiter geschüttelt. Schließlich wurde vom ausgeschiedenen Produkt abgesaugt und dieses an der Luft getrocknet. Es war in Natronlauge in der Kälte unlöslich und konnte aus Benzol, in welchem es sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert werden. Nach längerem Stehen, nachdem das Benzol zum Teil verdunstet war, krystallisierte der Methyläther in derben, wasserklaren, deutlich ausgebildeten Krystallen. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt nicht scharf, indem bei 170° unter Gasentwicklung Erweichen und erst um 190° vollständiges Schmelzen eintrat. Aus den Elementaranalysen und der Methoxybestimmung ergab sich, daß ins Reduktionsprodukt, in welchem zwei Hydroxylgruppen angenommen werden müssen, nur eine Methylgruppe eingetreten ist und daß auch diese Verbindung wahrscheinlich ein Mol Wasser hartnäckig festhält.

Analysen des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Produktes:

4·241 *mg* Substanz gaben 10·685 *mg* CO<sub>2</sub>, 1·84 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 4·292 *mg* Substanz gaben 10·85 *mg* CO<sub>2</sub>, 1·86 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 4·80 *mg* Substanz gaben 0·307 *cm*<sup>3</sup> N (737 *mm*, 22°).  
 3·495 *mg* Substanz gaben 2·15 *mg* AgJ.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O ber. C 68·63; H 4·51; N 6·97; OCH<sub>3</sub> 7·72;  
 gef. C 68·71, 68·94; H 4·86, 4·85; N 7·18;  
 OCH<sub>3</sub> 8·13.

### Darstellung des roten Körpers (V).

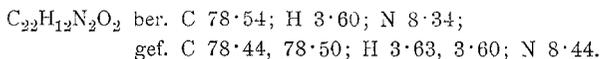
Da die Darstellung dieser Verbindung durch Erhitzen größerer Mengen Reduktionsproduktes in einem Kölbchen immer schlechte Ausbeuten lieferte, wurde das aus verdünntem Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisierte Reduktionsprodukt in kleinen Mengen in Proberöhrchen über freier Flamme unter beständigem Drehen vorsichtig erhitzt, bis das Schäumen aufgehört hatte und eine gleichmäßige, intensiv rote Schmelze entstanden war. Nach kurzem Abkühlen wurden die Schmelzen in Benzol gelöst, die Lösungen in einen Kolben gespült, das Benzol teilweise abdestilliert und dann zum Auskrystallisieren stehen gelassen. Dabei scheiden sich auch Beimengungen eines farblosen Produktes aus, die infolge ihrer geringeren Löslichkeit in Benzol vom roten Körper leicht getrennt werden können. Bei vorsichtigem Erwärmen des in Benzol suspendierten Krystallgemisches auf dem Wasserbade geht hauptsächlich nur der rote Körper in Lösung, während die ungelösten Beimengungen durch Absaugen von der heißen Lösung getrennt werden können. Nach dem Einengen der so erhaltenen benzolischen Lösung krystallisiert der rote Körper beim Erkalten in prachtvollen Nadeln. Durch nochmalige gleiche Behandlung mit Benzol erzielt man eine weitere Reinigung, bis schließlich die Substanz den scharfen Schmelzpunkt von  $278^{\circ}$  zeigt. Die weitere Reinigung des einmal aus Benzol umkrystallisierten Produktes kann unter geringeren Verlusten — in Benzol ist die Substanz immerhin ziemlich leicht löslich — auch durch Umkrystallisieren aus Essigester vorgenommen werden. Dabei erhält man es ebenfalls in langen, roten Nadeln. In Aceton und Äther ist der rote Körper wenig, in Benzol und besonders in Chloroform leicht löslich.

Es sei hier betont, daß eine große Reihe von wiederholt und auf verschiedene Weise gereinigten Präparaten des »roten Körpers« von allem Anfang an eindeutige Werte ergaben, die nur auf die Formel  $C_{22}H_{12}N_2O_2$  stimmten.

4·188 mg Substanz gaben 12·045 mg  $CO_2$ , 1·36 mg  $H_2O$ .

4·777 mg Substanz gaben 13·75 mg  $CO_2$ , 1·535 mg  $H_2O$ .

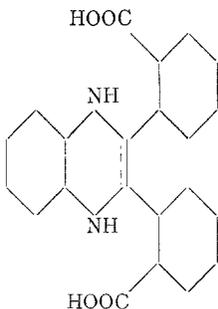
2·105 mg Substanz gaben 0·161  $cm^3$  N ( $717\text{ mm}$ ,  $19^{\circ}$ ).



Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode: Benzol 1·34 g.

$$\begin{array}{lll} s_1 = 12\cdot52 \text{ mg}; & \Delta_1 = 0\cdot075^\circ; & M_1 = 337, \\ s_2 = 20\cdot44 \text{ mg}; & \Delta_2 = 0\cdot122^\circ; & M_2 = 336, \quad M \text{ (ber.) } 336. \end{array}$$

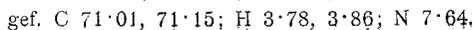
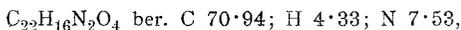
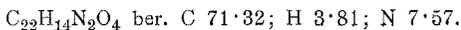
Behandelt man den roten Körper nach dem Befeuchten mit Alkohol längere Zeit mit 25 prozentiger Kalilauge auf dem Wasserbade, so geht er langsam in Lösung. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure fällt ein gelblichweißer, voluminöser Niederschlag aus, der, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 270 bis 273° unter Aufschäumen sich wieder in den roten Körper verwandelt. Obwohl diese Verbindung in bezug auf den Schmelzpunkt und eine Reihe anderer Eigenschaften mit dem ursprünglichen Reduktionsprodukt übereinstimmt, ist es mit demselben nicht identisch; denn sie krystallisiert sowohl aus Eisessig wie aus verdünntem Alkohol ohne Krystalllösungsmittel. Die geringe Menge des Materials und die Nebensächlichkeit der Frage mußten es unentschieden lassen, ob 14 oder 16 H-Atome in der Verbindung vorhanden sind. Vielleicht kommt ihr folgende Strukturformel zu:



4·265 mg der im Vakuum über Schwefelsäure und Kalk getrockneten Substanz gaben 11·105 mg CO<sub>2</sub>, 1·44 mg H<sub>2</sub>O.

4·496 mg Substanz gaben 11·73 mg CO<sub>2</sub>, 1·55 mg H<sub>2</sub>O.

4·168 mg Substanz gaben 0·283 cm<sup>3</sup> N (737 mm, 21°).



### Versuche zur Darstellung des roten Körpers (Formel V) aus Biphtalyl und *o*-Phenylendiamin.

Äquimolekulare Mengen Biphtalyl und *o*-Phenylendiamin wurden in einer Reibschale innig verrieben und das Gemisch in einem geschlossenen Rohr bei Gegenwart von gebranntem Kalk als Absorptionsmittel für entstehendes Wasser 6 Stunden auf 260 bis 280° erhitzt. Das braune, zu einer harten Masse erstarrte Reaktionsprodukt wurde gepulvert, mit Alkohol ausgekocht und der unlösliche Rückstand noch zwei- bis dreimal mit heißem Alkohol ausgezogen, um unverändertes Phenyl- und Diphtalylprodukt zu entfernen. Der schließlich erhaltene gelblichweiße, krystallinische Rückstand war in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, löste sich allerdings in heißem Eisessig leicht auf. Aus der Lösung schied sich beim Erkalten aber nur eine geringe Menge wieder aus. Zusatz von Alkohol bewirkte reichlichere Ausscheidung einer weißen, krystallinischen Substanz. Schließlich wurde Nitrobenzol als das geeignetste Krystallisationsmittel gefunden. Die aus Eisessig und aus Nitrobenzol mehrmals umkrystallisierte Substanz schmolz bei 424 bis 425° unter Zersetzung, indem schon bei 400° eine schwache Bräunung, über 415° Sintern zu beobachten war. In verdünnter Salzsäure löste sie sich leicht auf und war aus der Lösung durch Ammoniak wieder fällbar. Durch vorsichtiges Eindampfen der salzsauren Lösung ließ sich auch ein salzsaures Salz isolieren. Die Kondensation führte demnach nicht zum gewünschten roten Körper, sondern lieferte unter den angegebenen Bedingungen eine Verbindung mit basischem Charakter und, wie die Analysen ergaben, von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}N_4$ , *o*-Phenylendibenzimidazol (Formel VII).

Zur Verbesserung der Ausbeuten wurden Variationen vorgenommen, indem die Menge des Phenylendiamins vermehrt, kürzer oder länger erhitzt, die Temperatur niedriger gehalten oder erhöht wurde. Die Vermehrung des Phenylendiamins hat keinen besonderen Einfluß. Die Temperatur soll nicht niedriger als 250° und nicht höher als 300° sein. So wurden aus 0·5 g Diphtalyl 0·4 g ziemlich reines Rohprodukt erhalten. Ferner

wurde an Stelle des Diphtalyls das Dihyrodiphtalyl genommen und 4 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Hierbei wurde wieder dieselbe Base erhalten. Schließlich versuchte ich, Phtalsäureanhydrid im geschlossenen Rohre mit Phenylendiamin zu kondensieren und erhielt dabei ebenfalls dasselbe Kondensationsprodukt. Zu diesem Zwecke wurden 0·5 g Phtalsäureanhydrid und 0·75 g *o*-Phenylendiamin bei Gegenwart von gebranntem Kalk durch 7 Stunden langsam bis auf 290° erhitzt. Das erhaltene rötlichweiße Reaktionsprodukt wurde fein zerrieben, mit einem Überschuß von Alkohol ausgekocht und heiß abgesaugt. Das fast rein weiße Rohprodukt wog 0·9 g und wurde nochmals mit Alkohol ausgekocht, nach dem Absaugen in verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst, filtriert und mit Ammoniak gefällt. Schließlich wurde es aus Nitrobenzol umkrystallisiert und dessen Reste nach dem Absaugen durch Waschen mit Benzol entfernt. Die Anwendung von gebranntem Kalk bei der Kondensation erwies sich endlich auch als unnötig.

Analysen der aus Nitrobenzol umkrystallisierten, bei 180° im Vakuum getrockneten Substanz:

4·404 mg Substanz gaben 12·51 mg CO<sub>2</sub>, 1·84 mg H<sub>2</sub>O.

4·407 mg Substanz gaben 12·51 mg CO<sub>2</sub>, 1·81 mg H<sub>2</sub>O.

3·782 mg Substanz gaben 0·598 cm<sup>3</sup> N (737 mm, 19·5°).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> ber. C 77·38; H 4·55; N 18·07,

gef. C 77·47, 77·42; H 4·70, 4·60; N 17·89.

### Acetylierung und Benzoylierung der Base VII.

0·5 g der Base wurden mit 7 g Essigsäureanhydrid 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten war ein großer Teil ungelöst; davon wurde filtriert, das Filtrat mit viel Wasser längere Zeit geschüttelt, das Essigsäureanhydrid dadurch zerlegt und das Reaktionsprodukt zur krystallinischen Ausscheidung gebracht. Nach dem Absaugen wurde mit Alkohol-äther etwas nachgewaschen. Das Rohprodukt wog 0·3 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz das Acetylprodukt bei 198 bis 199°, indem es schon bei 195° zu erweichen begonnen hatte. Der aus dem Essigsäureanhydrid

ausgeschiedene Rückstand wurde mehrmals mit Benzol ausgewaschen und aus den benzolischen Lösungen durch Verdunstenlassen noch etwas Acetylprodukt gewonnen.

4·143 mg Substanz gaben 11·14 mg CO<sub>2</sub>, 1·72 mg H<sub>2</sub>O.

3·967 mg Substanz gaben 0·507 cm<sup>3</sup> N (730 mm, 20°).

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> ber. C 73·06; H 4·60; N 14·22,  
gef. C 73·33; H 4·65; N 14·23.

0·3 g der Base wurden mit 6 g Benzoylchlorid so lange in einem Proberöhrchen gekocht, bis die Base vollständig in Lösung gegangen war, was etwa 15 Minuten dauerte. Dann wurde abgekühlt und unter langsamem Zusatz von 20 prozentiger Natronlauge so lange geschüttelt, bis die Reaktion dauernd alkalisch blieb. Vom ausgeschiedenen Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit etwas Alkohol und Äther nachgewaschen. Das so erhaltene Benzoylprodukt wurde aus Benzol umkrystallisiert und schmolz bei 229 bis 230°, indem es schon bei 225° sinterte. Besser als aus Benzol läßt es sich aus Essigester umkrystallisieren. In Petroläther und Chloroform ist es sehr leicht löslich und in Äther fast unlöslich.

4·388 mg Substanz gaben 12·695 mg CO<sub>2</sub>, 1·70 mg H<sub>2</sub>O.

4·234 mg Substanz gaben 0·421 cm<sup>3</sup> N (728 mm, 23°).

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> ber. C 78·73; H 4·28; N 10·81,  
gef. C 78·90; H 4·34; N 10·98.

### 1, 2-Naphtylendiamin und Phtalsäureanhydrid.

1 Teil Naphtylendiamin und 3 bis 4 Teile Phtalsäureanhydrid werden gut verrieben und in einem Rundkölbchen über freier Flamme erhitzt. Nachdem das Gemisch zu einer rotbraunen Schmelze zusammengeschmolzen ist, beginnt es bei weiterem Erhitzen unter Dampfentwicklung zu sieden. Man erhitzt solange, bis die Schmelze ruhig siedet, läßt dann etwas abkühlen, versetzt noch vor dem Erstarren der Schmelze mit wenig Alkohol und läßt dann längere Zeit stehen. Das aus der dunkelrotbraunen Lösung ausgeschiedene Reaktionsprodukt saugt man ab und wäscht mit wenig Alkohol nach. Zur Entfernung der schmierigen Beimengungen erwärmt man

das erhaltene Produkt mit wenig Eisessig, wodurch hauptsächlich die Schmieren und nur wenig Kondensationsprodukt in Lösung geht. Das nach dem Erkalten abgesaugte, noch nicht ganz farblose krystallinische Pulver wird in einer großen Menge Essigester gelöst. Aus der filtrierten Lösung krystallisiert das Diphtaloylprodukt nur aus, wenn man mindestens die Hälfte des Essigesters abdestilliert, die konzentrierte Lösung längere Zeit stehen läßt und durch Reiben der Gefäßwände die Krystallisation befördert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester ist das Kondensationsprodukt fast farblos. Nach abermaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, aus welchem es sich in Rhomboedern und hexagonalen Prismen ausscheidet, schmilzt das 1, 2-Naphtylendiphtaloyl bei  $282^{\circ}$  (unkorr.). Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt dann allerdings nur  $12\%$ .

3·929 mg Substanz gaben 10·78 mg  $\text{CO}_2$ , 1·23 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

4·514 mg Substanz gaben 12·345 mg  $\text{CO}_2$ , 1·35 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

4·101 mg Substanz gaben 0·251  $\text{cm}^3$  N (721 mm,  $20\cdot5^{\circ}$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$  ber. C 74·62; H 3·37; N 6·70,

gef. C 74·83, 74·59; H 3·50, 3·35; N 6·70.

Molekulargewichtsbestimmung: Eisessig als Lösungsmittel 1·598 g.

$s_1 = 12\cdot43$  mg,  $\Delta_1 = 0\cdot055^{\circ}$ ,  $M_1 = 424$ ,

$s_2 = 19\cdot83$  mg,  $\Delta_2 = 0\cdot091^{\circ}$ ,  $M_2 = 409$ ,  $M$  (ber.): 418.

Aus den alkoholischen und Eisessigmutterlaugen scheidet sich bei längerem Stehen ein gelb gefärbtes Kondensationsprodukt aus, welches nach der Trennung von den Mutterlaugen in Eisessig schwer löslich ist. Wenn man die Lösung der Substanz in Eisessig teilweise einengt und erkalten läßt, scheidet sich der Körper allmählich fein krystallinisch ab und schmilzt bei  $296$  bis  $298^{\circ}$ . Beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man gut ausgebildete Krystallblättchen, die im dunklen Gesichtsfelde zwischen gekreuzten Nikols sehr starke Interferenzfarben zeigen und nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei  $304$  bis  $305^{\circ}$  unter Aufschäumen schmelzen. Das sowohl in Alkohol als auch in Ammoniak leicht lösliche, durch Salzsäure wieder fällbare Kondensationsprodukt ergab bei der Analyse Werte, die auf die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  stimmen.

In Analogie mit dem entsprechenden Phenylenprodukt muß es als 1, 2-Naphtylenbenzimidazol-*o*-carbonsäure aufgefaßt werden. Da nur ganz geringe Mengen zur Verfügung standen, war öfteres Umkrystallisieren nicht möglich. Die Analysenwerte sind daher gegenüber den berechneten etwas zu nieder.

4·421 mg Substanz gaben 11·965 mg CO<sub>2</sub>, 1·59 mg H<sub>2</sub>O.

3·804 mg Substanz gaben 10·32 mg CO<sub>2</sub>, 1·36 mg H<sub>2</sub>O.

3·737 mg Substanz gaben 0·314 cm<sup>3</sup> N (736 mm, 16°).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ber. C 74·97; H 4·20; N 9·73,  
gef. C 73·81, 73·99; H 4·03, 4·00; N 9·53.

Um die Säure in etwas größerer Menge zu erhalten, wurde die Kondensation nach der Vorschrift von Sachs<sup>1</sup> vorgenommen. Äquimolekulare Mengen Naphtylendiamin und Phtalsäureanhydrid wurden einige Stunden im Ölbad auf 160 bis 170° erhitzt. Nachdem unter Schäumen Wasserabspaltung eingetreten war, wurde schließlich noch einige Zeit bis 210° erhitzt. Die gelbbraune Masse wurde nach dem Erkalten mit Alkohol ausgekocht, wobei ein großer Teil des Reaktionsproduktes mit den schmierigen Beimengungen in Lösung ging. Bei längerem Stehen der alkoholischen Lösungen schied sich ein Teil als gelbes, amorphes Pulver ab. Dieser und der in Alkohol nicht in Lösung gegangene Teil wurden aus Nitrobenzol umkrystallisiert, was allerdings mit großen Verlusten verbunden war. Zur weiteren Reinigung wurde die so erhaltene gelbe Krystallmasse in verdünntem Ammoniak suspendiert und auf dem Wasserbade längere Zeit digeriert. Dabei ging der größte Teil in Lösung. Aus dem Filtrat wurde die Säure mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. 0·5 g der amorphen Fällung wurden in 150 cm<sup>3</sup> Eisessig durch längeres Kochen gelöst, die Lösung filtriert und durch Stehenlassen teilweise zur Krystallisation gebracht. Wasserzusatz bewirkt dann weitere Krystallisation. Während die erste Krystallisation einen braunen Farbstoff mitgerissen hatte, schien die zweite reiner zu sein. Aus den Eisessigmutterlaugen schied sich nach dem Einengen noch eine dritte Krystallisation ab. Die verschiedenen Krystallisationen schmolzen auch nach abermaligem Umkrystalli-

<sup>1</sup> Liebig's Ann., 365, 117 (1909).

sieren schon bei 292 bis 293°. In Alkohol ist die Substanz sehr schwer löslich und scheidet sich aus der heißen Lösung als feinstes Krystallpulver ab. 0·2 g dieser Säure wurden mit 3 *cm*<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid solange gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten war. Nach Zusatz von Alkohol zur orange-gelb gefärbten Lösung schieden sich beim Abkühlen und Reiben der Gefäßwände schön ausgebildete, orangegelbe Krystallnadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 213° schmolzen. Aus den Analysen und aus der Unlöslichkeit in kalter Natronlauge und Ammoniak sowie aus dem Umstande, daß durch Kochen mit Lauge wieder die Carbon-säure zu erhalten war, ergibt sich, daß durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid Wasser abgespalten wurde und das Laktam der Säure, das Benzoylennaphtimidazol (Formel X), entstanden ist.

4·021 *mg* Substanz gaben 11·77 *mg* CO<sub>2</sub>, 1·41 *mg* H<sub>2</sub>O.

1·682 *mg* Substanz gaben 0·157 *cm*<sup>3</sup> N (724 *mm*, 16·5°).

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O ber. C 79·97; H 3·73; N 10·38,

gef. C 79·83; H 3·92; N 10·48.

### Reduktion des 1,2-Naphtylendiphtaloyls zur Verbindung der Formel XI.

0·5 g Diphtaloylprodukt werden in etwa 150 *cm*<sup>3</sup> Eisessig gelöst und in die siedend heiße Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen allmählich eingetragen. Indem sich die Lösung beim Zufügen der ersten Portion gelb färbt, verschwindet nach weiterem Zusatz von Zinkstaub und etwa einstündigem Sieden die Färbung wieder. Hierauf wird die Lösung in einem großen Überschuß kalten Wassers filtriert und der zusammengeballte Zinkstaub zwei- bis dreimal mit Eisessig ausgekocht. Nachdem auch diese Anteile im Wasser filtriert sind, läßt man zur vollständigen Ausscheidung des Reduktionsproduktes das Filtrat solange stehen, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit fast klar geworden ist. Das abgesaugte Rohprodukt wird dadurch krystallisiert erhalten, daß man es in einem Überschuß von 96 prozentigem Alkohol löst, filtriert und das Filtrat einengt. Bei der Schmelzpunktsbestimmung beobachtet man

um 260° das Auftreten einer schwachen Rötung der Substanz, bis sie zwischen 280 bis 284° unter Aufschäumen und Umwandlung in einen roten Körper schmilzt.

4·678 *mg* bei 190° im Vakuum getrocknete Substanz gaben 12·76 *mg* CO<sub>2</sub>,  
1·60 *mg* H<sub>2</sub>O.

4·838 *mg* bei 170° im Vakuum 5 Stunden getrocknete Substanz gaben  
13·205 *mg* CO<sub>2</sub>, 1·64 *mg* H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ber. C 74·26; H 3·84.

gef. C 74·39, 74·44; H 3·83, 3·79.

### Darstellung des roten Körpers XII.

Das aus Alkohol umkrystallisierte Reduktionsprodukt wird auch in diesem Falle nur in kleinen Mengen zur Erzielung guter Ausbeuten in Proberöhrchen über der Flamme des Bunsenbrenners unter beständigem Drehen zum Schmelzen gebracht und solange erhitzt, bis das Schäumen aufgehört hat. Dabei erhält man eine tiefrote Schmelze, welche nach dem Abkühlen in Benzol gelöst wird. Nach dem Eindunsten des Benzols wird der rote Rückstand aus Essigester umkrystallisiert. Die roten Krystallnadeln schmelzen bei 323 bis 324°, indem sie schon bei 321° zu sintern beginnen.

4·706 *mg* Substanz gaben 13·875 *mg* CO<sub>2</sub>, 1·55 *mg* H<sub>2</sub>O.

4·040 *mg* Substanz gaben 0·271 *cm*<sup>3</sup> N (716 *mm*, 21°).

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ber. C 80·80; H 3·66; N 7·26.

gef. C 80·41; H 3·76; N 7·34.

