

Über Kondensationen von aromatischen Diaminen mit Phtalsäureanhydrid

II. Mitteilung

Von

Hans Lieb und Gustav Schwarzer

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1920)

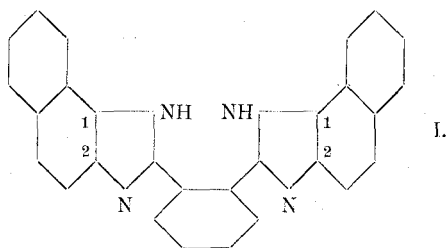
Zur Vervollständigung der Untersuchungen über die Einwirkung von aromatischen *o*-Diaminen auf Phtalsäureanhydrid, über die Hans Lieb vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift berichtete,¹ stellten wir weitere Kondensationsreaktionen mit verschiedenen Diaminen an und konnten unsere Versuche auch auf die Anthrachinonreihe ausdehnen, dank dem Entgegenkommen der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, die uns bereitwilligst 1,2- und 1,5-Diaminoanthrachinon zur Verfügung stellte.

In der früher erwähnten Mitteilung wurden zwar die Kondensationsprodukte beschrieben, die beim Zusammenschmelzen von 1,2-Naphtylendiamin und Phtalsäureanhydrid im offenen Gefäß entstehen, jedoch noch nicht über den Reaktionsverlauf beim Erhitzen im geschlossenen Rohr berichtet.

Es war zu erwarten, daß unter diesen Bedingungen die Reaktion in analoger Weise verlaufen werde wie beim *o*-Phenylendiamin.

¹ Diese Zeitschrift, 39, 873 (1918).

Es gelang nun auch bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol Phtalsäureanhydrid und 2 Mol 1,2-Naphtylendiamin im geschlossenen Rohr auf 250° eine aus Alkohol in zitronengelben Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 304° (unkorr.) zu erhalten, die allerdings kaum noch basische Eigenschaften aufwies, in die jedoch die Acetyl- und Benzoylgruppe eingeführt werden konnte. Aus diesen Beobachtungen und aus den Analysen geht hervor, daß die erwartete Verbindung, das *o*-Phenylen-di-1,2-naphtimidazol (I) entstanden ist.



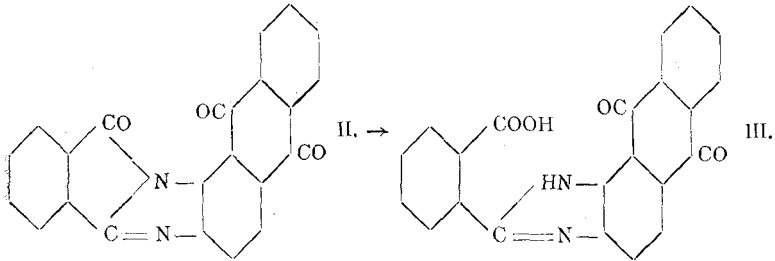
Das durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylprodukt konnte aus Benzol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 236° (unkorr.) krystallisiert erhalten werden. Durch Behandlung der in Pyridin gelösten Base mit Benzoylchlorid wurde das ebenfalls aus Benzol in farblosen Blättchen krystallisierende, bei 237 bis 238° (unkorr.) schmelzende Benzoylprodukt erhalten.

Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf 1,2-Diaminoanthrachinon führte gegen unsere Erwartungen immer nur zum selben Kondensationsprodukt, dem Benzoylenanthrachinonimidazol¹ (II). Weder das Zusammenschmelzen des Ausgangsmaterials im offenen Gefäß, noch im geschlossenen Rohr, weder Änderung der Temperatur, noch der Mengenverhältnisse führten zu einem anderen Ergebnis.

Das Benzoylen-anthrachinonimidazol krystallisiert aus Pyridin in gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 354° (unkorr.). Beim Erwärmen mit Lauge löst sich die Verbindung unter

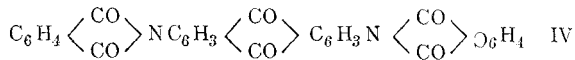
¹ Nomenklatur nach J. Thiele und K. G. Falk, *Liebig's Ann.*, 347, 115 (1906).

Bildung des intensiv rot gefärbten Salzes der Phenylanthrachinonimidazol-*o*-carbonsäure (III).

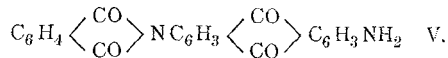


Die freie Säure konnte nicht isoliert werden, da sie sofort Wasser abspaltete und in das Lactam (II) überging. Einige Versuche, den Methyl ester der Säure darzustellen, mißlingen.

1,5-Diaminoanthrachinon und Phtalsäureanhydrid geben beim Zusammenschmelzen je nach den Mengenverhältnissen mehrere Kondensationsprodukte. Nimmt man auf 1 Mol Diamin mindestens 2 Mol Phtalsäureanhydrid, so entsteht fast quantitativ Diphtaloyl-1,5-Diaminoanthrachinon (Anthrachinon-1,5-diphtalimid) IV.



Äquimolekulare Mengen liefern in der Hauptmenge Monophtaloyl-1,5-Diaminoanthrachinon (V), das, aus Pyridin krystallisiert, bei 331° (unkorr.) ohne Zersetzung schmilzt.



Daneben entsteht auch Diphtaloylprodukt.

Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen im geschlossenen Rohre entsteht ebenfalls ein Gemisch des Mono- und Diphtaloylproduktes, außerdem aber ein dunkelrotes Produkt, das in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, sich ohne Zersetzung in konzentrierter Schwefelsäure auflöst und dann durch Verdünnen mit Wasser wieder in dunkel-

roten amorphen Flocken ausfällt. Es enthielt über 11% Stickstoff, wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Wenn auch die Kondensationsprodukte von *p*- und *m*-Phenylendiamin mit Phtalsäureanhydrid schon längst bekannt sind,¹ wurden sie doch in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, da einerseits die Darstellungsweise vereinfacht, andererseits die Reaktionsprodukte auf ihre Reduzierbarkeit mit Zinkstaub und Eisessig untersucht werden sollten.

Schmilzt man 1 Mol *p*-Phenylendiamin mit etwas mehr als 2 Mol Phtalsäureanhydrid im offenen Gefäß oder im geschlossenen Rohr, so erhält man quantitativ Diphtaloyl-*p*-Phenylendiamin (*p*-Phenylendiphtalimid), das aus Nitrobenzol und noch bequemer aus Pyridin in vollkommen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 361° (unkorr.) kristallisiert. Gleiche Gewichtsmengen Ausgangsmaterials durch mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt, liefern das aus Alkohol in gelben Nadeln kristallisierende Monophtaloyl-*p*-Phenylendiamin (*p*-Amido-Phtalanil) vom Schmelzpunkt 250°, während ein nebenbei entstehender blauvioletter Farbstoff in Alkohol gelöst bleibt. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man das *p*-Acetamido-Phtalanil vom Schmelzpunkt 288°.

Unter denselben Bedingungen kondensieren sich quantitativ *m*-Phenylendiamin und Phtalsäureanhydrid zu Diphtaloyl-*m*-Phenylendiamin (*m*-Phenylendiphtalimid) vom Schmelzpunkte 318°, beziehungsweise zu Monophtaloyl-*m*-Phenylendiamin (*m*-Amidophtalanil), das aus Alkohol in hellbraunen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 184 bis 186° kristallisiert.

Das Diphtaloyl-*p*-Phenylendiamin wurde nun in Eisessigsuspension mit Zinkstaub in derselben Art der Reduktion unterworfen wie das Diphtaloyl-*o*-Phenylendiamin,² um allenfalls auf diesem Wege einen Einblick in den noch nicht ganz geklärten Reduktionsverlauf beim entsprechenden *o*-Produkt zu gewinnen. Die auch in großen Mengen siedendem Eisessig nur kaum lösliche Substanz ging erst bei stunden-

¹ R. Biedermann, Berl. Ber., 9, 1668 (1876); 10, 1160 (1877); R. Meyer, Liebigs Ann., 327, 42 (1903).

² Diese Zeitschrift, 39, 884 (1918).

langem Kochen und allmählichem Eintragen von Zinkstaub in Lösung. Es mußte also Reduktion eingetreten sein. Wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, dürften mehrere Reduktionsprodukte entstanden sein, deren Trennung wegen der geringen Löslichkeitsverschiedenheit nicht vollständig möglich war. Das schließlich in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 318 bis 319° erhaltene Reduktionsprodukt scheint wohl ein einheitlicher Körper zu sein. Die Analysen sprechen für eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung, also für ein Dihydroprodukt.

Die Reduktionsversuche beim Diphtaloyl-*m*-Phenylendiamin führten zu keinen verwertbaren Ergebnissen.

Experimenteller Teil.

o-Phenylen-di-1, 2-naphtimidazol (I).

2 Teile 1, 2-Naphtylendiamin und 1 Teil Phtalsäureanhydrid wurden innig verrieben und das Gemisch im geschlossenen Rohr bei Gegenwart von gebranntem Kalk als Wasserabsorptionsmittel 6 bis 9 Stunden lang auf 250 bis 270° erhitzt. Das erhaltene gelbe Reaktionsprodukt wurde gepulvert, mit Äther ausgekocht, der dabei hellbraune Farbe annahm, und der unlösliche Rückstand durch längeres Kochen mit einem großen Überschuß von Alkohol in Lösung gebracht.

Da aus der zitronengelben Lösung auch bei längerem Stehen nur ein ganz geringer Teil ausfiel, wurde mehr als die Hälfte des Alkohols abdestilliert und die eingeengte Lösung einen Tag lang beiseite gestellt. Allmählich schied sich das Reaktionsprodukt in gelben Stäbchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 304° schmolzen, indem sie bei 302° zu erweichen begannen. Das *o*-Phenylendinaphtimidazol ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich; auch aus Pyridin läßt es sich umkrystallisieren, doch verhält es sich darin ganz ähnlich wie in Alkohol.

4·026 mg Substanz gaben 12·13 mg CO₂, 1·59 mg H₂O.

3·395 mg Substanz gaben 0·412 cm³ N (735 mm, 18°).

$C_{28}H_{18}N_4$ (410·18) ber. C 81·91, H 4·42, N 13·67;
gef. C 82·17, H 4·42, N 13·77.

Dieses Kondensationsprodukt ist in Ammoniak und Natronlauge unlöslich; beim Behandeln mit heißer verdünnter Schwefelsäure löst sich nur ein ganz geringer Teil, der beim Abkühlen und Alkalischemachen wieder in amorphen Flocken ausfällt. Bei halbstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die Substanz allmählich in Lösung und beim Abkühlen scheiden sich gelbe Nadeln aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man farblose rhombische Tafeln des Acetylproduktes des *o*-Phenylen-dinaphthimidazols, die bei 236° unter Zersetzung schmelzen.

4·130 mg Substanz gaben 11·78 mg CO_2 , 1·64 mg H_2O .
3·350 mg Substanz gaben 0·337 cm^3 N (724 mm, 16·5°).

$C_{32}H_{22}N_4O_2$ (494·22) ber. C 77·70, H 4·49, N 11·34;
gef. C 77·79, H 4·44, N 11·30.

Zur Einführung der Benzoylgruppe wurde die Substanz in Pyridin unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, Benzoylchlorid zugesetzt und weiter erwärmt, bis der Geruch nach dem Säurechlorid verschwand, worauf nach neuerlichem Zusatz von Benzoylchlorid die Lösung 12 Stunden stehen blieb. Nun wurde mit Natronlauge bis zur dauernd alkalischen Reaktion geschüttelt, mit Schwefelsäure angesäuert und filtriert. Der lufttrockene Rückstand wurde in Benzol gelöst und die Lösung langsam eingedunstet. Zuerst schied sich etwas schmieriges Produkt aus, von welchem abgesssen wurde. Bei weiterem Eindunsten krystallisierte das Benzoylprodukt in nahezu farblosen Blättchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren scharf bei 237 bis 238° schmolzen.

Auch aus absolutem Alkohol läßt sich die Substanz krystallisieren.

4·166 mg Substanz gaben 12·455 mg CO_2 , 1·53 mg H_2O .
3·890 mg Substanz gaben 0·316 cm^3 N (734 mm, 20°).

$C_{42}H_{26}N_4O_2$ (618·25) ber. C 81·52, H 4·24, N 9·07;
gef. C 81·54, H 4·11, N 9·14.

1, 2-Diaminoanthrachinon und Phtalsäureanhydrid.

1 Mol (0·5 g) Diaminoanthrachinon wurde mit etwas mehr als 2 Mol (0·8 g), in einem weiteren Versuch mit 5 Mol (3·1 g) Phtalsäureanhydrid innig verrieben und in einem Kölbchen über freier Flamme bis zum ruhigen Sieden der dunkelbraunen Schmelze erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt gepulvert und mit Alkohol ausgekocht. Das darin nur schwer lösliche Kondensationsprodukt (II) konnte am besten aus Pyridin in gelben Nadeln krystallisiert erhalten werden, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 354° unter Zersetzung schmolzen. Es ist in Ammoniak und Natronlauge beim Erhitzen unter intensiver Rotfärbung vollständig löslich. Aus nicht zu verdünnten heißen Lösungen scheiden sich beim Abkühlen dunkelrote Krystallnadeln des Natriumsalzes der Carbonsäure (III) aus, die beim Erwärmen mit Lauge unter Sprengung des Laktamringes aus der Verbindung II entsteht. Beim Auswaschen mit Wasser hydrolysiert das Salz. Da es daher nicht ganz frei von Natronlauge erhalten werden konnte, wurde es nicht analysiert. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt der gelbe Körper in amorphen Flocken wieder aus, indem wieder Ringschluß eintritt.

Analysen des Benzoylen-anthrachinonimidazol (II):

3·391 mg Substanz gaben 9·37 mg CO₂, 0·90 mg H₂O.

3·670 mg Substanz gaben 0·263 cm³ N (735 mm, 21°).

C₂₂H₁₀N₂O₃ (350·1) ber. C 75·41, H 2·88, N 8·00;

gef. C 75·38, H 2·97, N 8·05.

1, 5-Diaminoanthrachinon und Phtalsäureanhydrid.

1 Mol (0·5 g) Diaminoanthrachinon und etwas mehr als 2 Mol (0·8 g) Phtalsäureanhydrid wurden in gleicher Weise wie das 1, 2-Diaminoanthrachinon im offenen Gefäß zusammengeschmolzen und verarbeitet.

Das Reaktionsprodukt läßt sich sowohl aus Nitrobenzol als auch aus Pyridin krystallisieren. Das entstandene 1, 5-Diphthaloyl-diaminoanthrachinon (IV) schmilzt bei 435 bis 436° unter Zersetzung.

4·040 mg Substanz gaben 10·72 mg CO₂, 1·07 mg H₂O.

4·400 mg Substanz gaben 0·233 cm³ N (730 mm, 24°).

C₃₀H₁₄N₃O₆ (498·13) ber. C 72·27, H 2·83, N 5·63;

gef. C 72·37, H 2·96, N 5·85.

1 Mol (0·5 g) Diaminoanthrachinon und 1 Mol 0·31 g Phtalsäureanhydrid unter denselben Bedingungen im offenen Gefäß zusammengeschmolzen, lieferten ein Reaktionsprodukt, welches, aus Nitrobenzol krystallisiert, zweierlei Krystalle zeigte. Es war in der Hauptmenge Monophtaloyldiaminoanthrachinon entstanden, dem eine geringe Menge Diphtaloylprodukt beigemischt war. Viel besser ließ es sich aus Pyridin krystallisieren und auf diese Weise auch eine Trennung beider Körper erzielen, da das Diphtaloylprodukt in Pyridin schwerer löslich ist als das Monophtaloyldiaminoanthrachinon. Zu diesem Zwecke wurde das Substanzgemisch nach einmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin ein zweites Mal nur mit so viel heißem Pyridin behandelt, daß ein Teil ungelöst blieb. Das Filtrat enthielt dann das Monophtaloylprodukt, das nach dem Einengen der Pyridinlösung auskrystallisierte und bei 331° schmolz.

4·204 mg Substanz gaben 11·10 mg CO₂, 1·21 mg H₂O.

4·210 mg Substanz gaben 0·294 cm³ N₂ (730 mm, 24°).

C₂₂H₁₂N₂O₄ (368·12) ber. C 71·72, H 3·29, N 7·61;

gef. C 72·01, H 3·22, N 7·71.

p-Phenylendiamin und Phtalsäureanhydrid.

1 Mol *p*-Phenylendiamin (1 g) und etwas mehr als 2 Mol Phtalsäureanhydrid (3·2 g) wurden in einem Rundkölbchen über freier Flamme bis zum Sieden der Schmelze so lange erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Die klare, braune Schmelze wurde in eine Schale ausgegossen, die erstarrte graue Masse gepulvert und zweimal mit Alkohol ausgekocht. Das Rohprodukt wurde anfangs aus Nitrobenzol, später vorteilhafter aus Pyridin umkrystallisiert. Dabei lösten sich 1·5 g Rohprodukt in rund 250 cm³ siedendem Pyridin. Auch aus Benzoesäureäthyl- oder -amylester krystallisiert das

Diphtaloyl-*p*-Phenylendiamin (*p*-Phenylendiphtalimid) in farblosen Nadeln; in Eisessig ist es praktisch unlöslich.

Wurden jedoch 0·5 g *p*-Phenylendiamin mit 0·5 g Phtal säureanhydrid durch 7 Stunden im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt, so war das erhaltene Reaktionsprodukt in siedendem Alkohol löslich. Der Rohrinhalt wurde daher mit kaltem Alkohol behandelt, um einen anhaftenden blauvioletten Farbstoff zu entfernen, hierauf in siedendem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen schieden sich daraus gelbe Nadeln des *p*-Amidophtalanils ab, die bei 246° schmolzen (nach Literaturangabe 250°). Durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde die Substanz acetyliert. Beim Erkalten schieden sich die farblosen Krystalle des *p*-Acetylamidophtalanils vom Schmelzpunkte 287 bis 288° ab.

4·642 mg Substanz gaben 0·406 cm³ N (723 mm, 12·5°).

C₁₆H₁₂N₂O₃ (280·12) ber. N 10·00;
gef. N 9·95.

Für den Reduktionsversuch des Diphtaloyl-*p*-Phenylendiamins wurde dieses in einer großen Menge Eisessig suspendiert, der Eisessig zum Sieden erhitzt und nach und nach Zinkstaub in kleinen Mengen eingetragen. Nach mehrstündigem Kochen war sämtliche Substanz in Lösung gegangen. Die Lösung wurde noch warm in überschüssiges Wasser gegossen, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Eisessig krystallisiert. Während das anfangs erhaltene, krystallisierte Produkt schon zwischen 270 und 280° unter Gasentwicklung schmolz, wurde nach öfterem Umkrystallisieren aus Eisessig schließlich eine in farblosen Nadeln krystallisierende Substanz erhalten, die bei 318 bis 319° ohne Gasentwicklung schmolz. Es mußten wohl mehrere Reduktionsprodukte entstanden sein, die in ihrer Löslichkeit in Eisessig nur wenig verschieden waren, weshalb eine Trennung aller Reduktionsprodukte durch fraktionierte Krystallisation nicht gelang. Bei öfterem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt allmählich. Die Analyse des schließlich zur Analyse verwendeten Produktes vom Fp. 318 bis 319° spricht für ein Dihydroprodukt; eine frühere

Krystallisation ergab einen niedrigeren C- und einen höheren H-Wert.

3·815 mg Substanz gaben 9·96 mg CO₂, 1·28 mg H₂O.

3·860 mg Substanz gaben 0·255 cm³ N (729 mm, 14°).

C₂₂H₁₄N₂O₄ (370·13) ber. C 71·32, H 3·81, N 7·57;

gef. C 71·20, H 3·75, N 7·54.
