

Eine neue Synthese von Phenylglycin-N,N'-diphenylamidinen und ihre Cyclisierung zu Derivaten des Isatins.

Von

E. Ziegler, W. Kaufmann und W. Klementschtz.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 29. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Die von E. Ziegler und W. Klementschtz¹⁻³ entdeckten α,α,β -Trichloräthyl-phenyläther reagieren mit Phenolen bekanntlich zu Tetra-(p-oxyphenyl)-äthanen. Desgleichen sind aber auch aromatische Amine mit diesen Stoffen einer Umsetzung zugänglich. Davon soll im folgenden berichtet werden.

Setzt man α,α,β -Trichloräthyl-phenyläther (I) bzw. den entsprechenden o-Kresyläther II mit Anilin bei 50° um, so fällt nach 1stündiger Reaktionsdauer ein Produkt an, das aus Alkohol umkristallisiert, einen unscharfen Schmp. von etwa 168 bis 172° zeigt. Ein wiederholtes Kristallisieren aus diesem Lösungsmittel ändert daran nichts. Dieser Umstand ließ lange nicht klarlegen, um welche Körperklasse es sich in diesem Falle handle. Erst nach Verwendung von Essigester als Reinigungsmittel konnte ein Produkt von konst. Schmp. 189° erhalten und dieses auf Grund der Elementaranalyse schließlich als Phenylglycin-N,N'-diphenylamidin (III) erkannt werden. Diese Verbindung, die erstmalig von A. Sabanejeff⁴ bei der Einwirkung von alkohol. KOH auf ein Gemisch von Tetrabromäthan und Anilin erhalten wurde und seither als „Sabanejeffsche Base“ bezeichnet wird, ist in ihrer Konstitution von P. Ruggli und J. Marszak⁵ eindeutig festgelegt worden. Diese Autoren

¹ Mh. Chem. 81, 1113 (1950).

² E. Ziegler, W. Kaufmann, W. Klementschtz und N. Kreisel, Mh. Chem. 83, 1 (1952).

³ E. Ziegler, W. Kaufmann und N. Kreisel, Mh. Chem. 83, 1274 (1952).

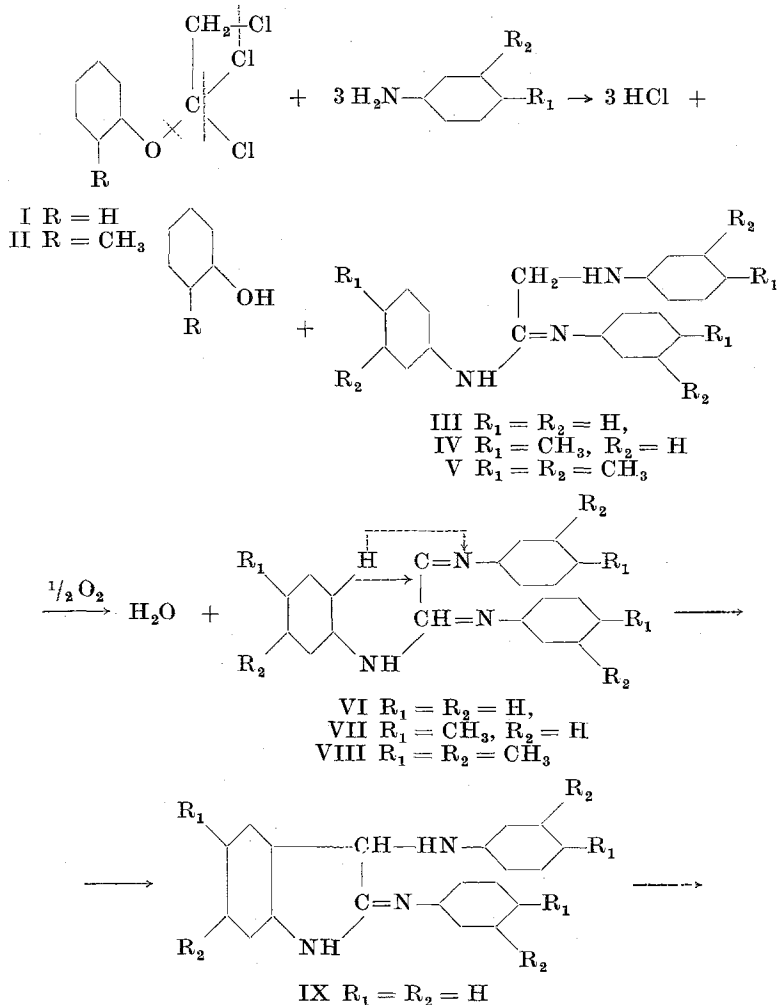
⁴ Liebigs Ann. Chem. 178, 125 (1875).

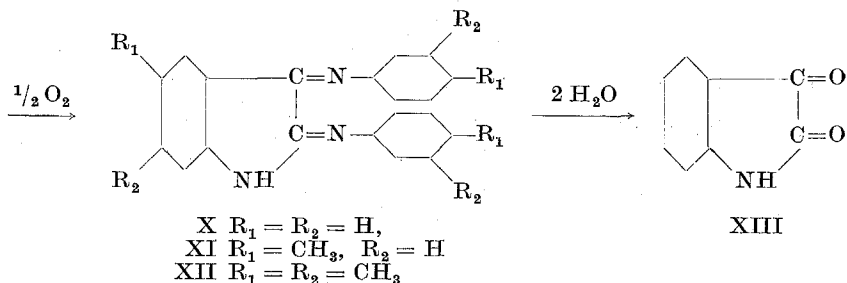
⁵ Helv. chim. Acta 11, 180 (1927).

konnten aber auch zeigen, daß III in siedendem Alkohol allmählich in Anilido-acetanilid und Anilin zerfällt. Dieser Umstand hat bei unseren ersten Versuchen einer Reindarstellung von III sicherlich die zu tiefen Schmp. bedingt.

Analog dem Anilin reagiert p-Toluidin und 3,4-Dimethylanilin, wobei im letzten Falle Pyridin als HCl-Akzeptor zugegen sein muß. Die Ausbeuten an IV bzw. V schwanken zwischen 50 und 60%.

Durch die Entstehung von Amidinen ist auch die Konstitution der Ausgangsäther I und II als α,α,β -Trichloräther festgelegt, was allerdings schon durch frühere Versuche² bewiesen worden war. Diese merkwürdige Reaktion ist nun in folgendem Sinne zu deuten:





Bei Kristallisationsversuchen, die mit den Amidinen III, IV und V vorgenommen wurden, konnte in der Siedehitze eine Verfärbung der ursprünglich farblosen, aromatischen Lösungen nach Gelb beobachtet werden. Eingehende Versuche haben ergeben, daß der Luftsauerstoff eine dehydrierende Wirkung auf die Amidine ausübt unter Bildung der Glyoxylsäure-N,N'-diphenylamidin-anile VI, VII und VIII. Diese intensiv gelb gefärbten Produkte, die ihre Farbe der Koppelung der konjugierten Doppelbindung mit den Benzolkernen verdanken, fallen in Ausbeuten von 60 bis 70% an. Die Verbindungen VI und VII waren, wie sich später herausstellte, schon von *Rinn-sonuke Shibata* und *Tetsunosuke Nishi*⁶ auf demselben Wege aus III und IV erhalten worden. Diesen Autoren gelang es auch, durch Hydrierung der gelben Anile VI und VII die entsprechenden farblosen „*Sabanejeffschen Basen*“ zurückzugewinnen und dadurch einen Konstitutionsbeweis zu erstellen. Außerdem beschrieben *R. Shibata* und *T. Nishi* zwei tiefrot gefärbte Produkte, die sie anlässlich der Darstellung der Amidine III und IV aus Trichloräthylen und Anilin bzw. Toluidin als Nebenprodukte auffinden konnten. Dem Anilinderivat wiesen sie die Bruttoformel $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2$ zu, während die für das Toluidinprodukt $(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2)_x$ sein sollte. Ob ein ursächlicher Zusammenhang zwischen diesen tiefrot gefärbten Verbindungen und den Amidinen bzw. ihren gelben Dehydrierungsprodukten besteht, erwähnen diese Autoren, soweit es aus dem Referat zu ersehen ist, nicht. Wir konnten jedoch beweisen, daß wohl eine enge Beziehung zwischen den genannten Verbindungen besteht, denn bei weiterem Erhitzen der Glyoxylsäure-N,N'-diphenylamidin-anile VI, VII und VIII in Lösung gehen diese allmählich in tiefrot gefärbte Verbindungen über. Letztere sind dann um 2 Wasserstoffatome ärmer als die gelben Ausgangsstoffe. Dieser Umstand kann nur mit einer dehydrierenden Cyclisierung in

⁶ Chem. Zbl. 1930 I, 200, 1291, 1292; 1934 I, 381, 1039. Während der Drucklegung sind Photokopien von den Veröffentlichungen der japanischen Forscher eingelangt, für deren Beschaffung wir Herrn Prof. Dr. *R. Shibata*, Sendai (Japan), herzlichst danken. Die darin niedergelegten Ergebnisse ändern an unseren Aussagen nichts.

Einklang gebracht werden. Da die Entstehung verschiedenartiger Ringsysteme (Benzimidazol-, Dihydrochinoxalin- bzw. Isatinderivate) möglich schien, blieb die wahre Konstitution noch zu ermitteln. Die Verbindung X erwies sich jedoch mit dem Isatindianil identisch und somit war auch die Struktur von XI und XII als Isatinderivate bestimmt. Das Dianil X konnte glatt zu Isatin verseift und dieses dann noch als 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert werden.

Um die günstigsten Bedingungen für eine bestmögliche Dehydrierung zu ermitteln, haben wir das Verhalten des Phenylglycin-N,N'-diphenylamidins (III) eingehendst studiert. Diesbezügliche Versuche wurden mit Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dekalin und Tetralin angestellt. Durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff in die erhitzten Lösungen konnten die Reaktionszeiten wesentlich verkürzt werden. Allerdings hängen die Ausbeuten an Dehydrierungsprodukten nicht nur vom Reinheitsgrad der „Sabanejeffschen Basen“, sondern anscheinend auch von der Güte des jeweils verwendeten Lösungsmittels ab.

Bei einem Versuch in Chlorbenzol bildeten sich in Gegenwart von Sauerstoff aus III nach einer Reaktionszeit von 2 Stdn. folgende Produkte:

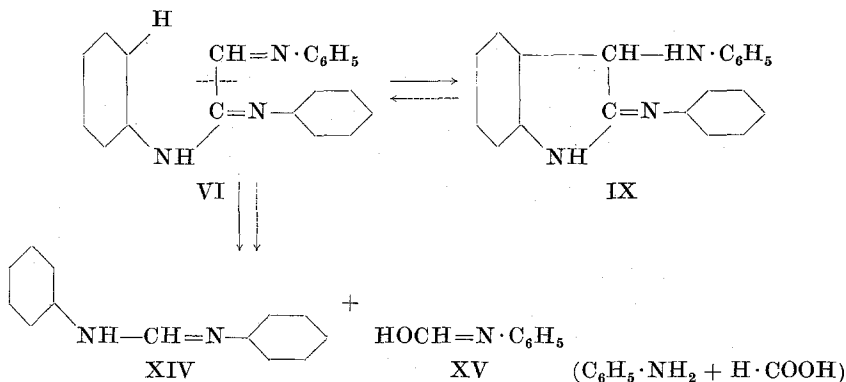
1. Eine bei 57° schmelzende, farblose Substanz von eigenartig stechendem Geruch, deren Konstitution wir bisher nicht aufzuklären vermochten. Da sie sich aber nur in Gegenwart von Chlorbenzol bildet, scheint sie ein Zersetzungsprodukt desselben zu sein.

2. Daneben konnte eine bei 108° schmelzende, orangefarbene Verbindung gefunden werden, die ihren Eigenschaften nach als 2-Phenylimino-3-phenylamino-dihydroindol (IX) anzusehen ist. Damit war das letzte Glied der Reaktionskette gefunden. Durch Dehydrierung von III mit Sauerstoff in Dekalin konnte IX sogar in 50%iger Ausbeute erhalten werden.

3. In geringer Menge fiel schließlich das Isatindianil (X) an.

Ein unter analogen Bedingungen durchgeführter Versuch, bei dem jedoch 3 Stdn. Sauerstoff zur Einwirkung kam, lieferte neben dem bei 57° schmelzenden Produkt lediglich das Dianil X. Nur dieses brachten Versuche, die in den oben erwähnten Lösungsmitteln ohne Durchleiten von Luft oder Sauerstoff innerhalb 12 Stdn. ausgeführt wurden. Ließ man jedoch die Dehydrierung in Chlorbenzol bei 60° vor sich gehen, so blieb sie bei der Stufe des gelben Aniles VI stehen.

Erwähnenswert scheint noch das Verhalten der Verbindungen III, VI, IX und X gegenüber verd. Mineralsäuren. Das Amidin III zerfällt bekanntlich nach *Ruggli* und *Marszak*⁵ in Gegenwart verd. Salzsäure in Anilido-acetanilid und Anilin. Das Isatindianil (X) gibt naturgemäß Isatin. Beim Glyoxylsäure-N,N'-diphenylamidin-anil (VI) und 2-Phenylimino-3-phenylamino-dihydroindol (IX) führte dagegen die Hydrolyse zum Diphenylamidin (XIV) und Formanilid (XV).



Im Filtrat konnte das Anilin nachgewiesen werden, während dies hinsichtlich der Ameisensäure nicht gelang. Diese interessante Reaktion, die unter Sprengung einer C—C-Bindung vor sich geht, erinnert an die Chloralhydratspaltung mittels Alkalien. Durch Salzbildung käme es nämlich in unserem Falle zu einer *Negativierung* der beiden C-Atome. Da bei der Chloralhydratspaltung eine *Positivierung* der C-Atome anzunehmen ist, hätten wir es hier mit einem Gegenstück derselben zu tun. Unschwer ist auch der analoge Zerfall von IX zu deuten, wenn die leicht verlaufende Cyclisierung von VI zu IX in schwach saurem Medium als reversibel angesehen werden kann.

Die nun in ihren Einzelheiten erkannte Synthese von Isatindianilen aus den „*Sabanejeffschen Basen*“ läßt folgerichtig Schlüsse zu über den Chemismus ähnlich verlaufender Reaktionen. Hier wäre zu erwähnen die Bildung von Imesatinen aus Dichloressigsäure und aromatischen Aminen nach der Methode von *P. J. Meyer*⁷, ferner die Darstellung von Isatinderivaten aus Isonitrosoacetanilid⁸ (XVII), N,N'-Diphenyl-isonitrosoacetamidin⁸ (XVIII) und die aus Thiooxamin-diphenylamidin⁹ (XIX) (ein Zwischenprodukt der berühmten Indigosynthese nach *Sandmeyer*). Was die Synthese von *Meyer*⁷ anbelangt, wird primär wohl das Anil des Glyoxylsäureanilides XVI entstehen. Diese Ansicht wird durch den von *G. Heller*¹⁰ geglückten Aufbau des Imesatins XXI aus Dichloracet-p-toluid und Toluidin gestützt. Das anschließende Formelbild (S. 1339) soll das Gesagte zum Ausdruck bringen.

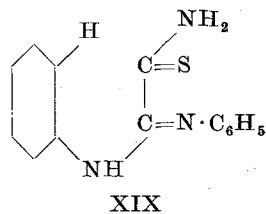
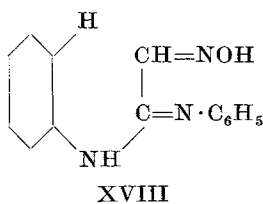
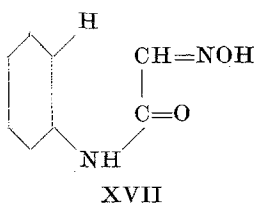
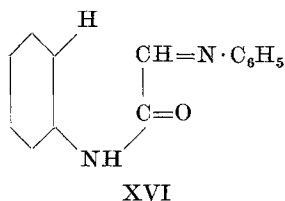
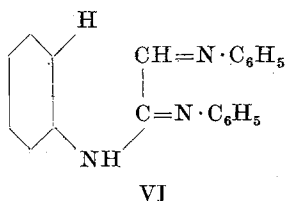
Diesen Verbindungen sind konjugierte Doppelbindungen in den Seitenketten gemeinsam. Verschiedene Autoren^{8, 10} nehmen nun an,

⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2261 (1883).

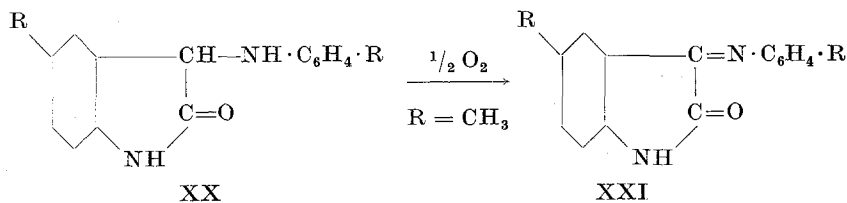
⁸ *T. Sandmeyer*, Helv. chim. Acta **2**, 234 (1919). — *J. R. Geigy* A. G., Chem. Zbl. **1920** IV, 223. — *C. S. Marvel* und *G. S. Hiers*, Chem. Zbl. **1932** II, 3241.

⁹ *T. Sandmeyer*, Z. Farben- u. Textilchem. **7**, 129 (1903).

¹⁰ Liebig's Ann. Chem. **332**, 247 (1904).



daß die Cyclisierung dieser Stoffe durch Kondensation unter Abspaltung von HCl bzw. H₂O erfolgt. Durch die von uns beobachtete Bildung des 2-Phenylimino-3-phenylamino-dihydroindols (IX) aus VI wird dagegen klar, daß die Ringbildung durch Kern-Protonenwanderung an den Stickstoff der endständigen Doppelbindung zustande kommt. Daher ist die Annahme eines analog verlaufenden Ringschlusses an den anderen Beispielen berechtigt. Gestützt wird diese Hypothese noch durch eine Beobachtung von *C. Duisburg*¹¹, der als Zwischenprodukt bei der Synthese von Imesatinen nach *Meyer*⁷ das 3-p-Toluidino-5-methyloxindol (XX) erhielt, dessen Entstehung aus XVI sehr plausibel erscheint.



Von grundlegender Bedeutung ist ferner, daß die Verbindung XX durch die Einwirkung von Sauerstoff leicht in das entsprechende Imesatin XXI übergeführt werden kann. Schließlich fallen in diese Betrachtung noch das N,N'-Diphenylcyanformamidin, das Oxamidsäure-(N,N'-diphenylamidin), das Oxanilsäure-thioamid und das Thio-oxanilid.

Frau Dr. *M. Sobotka* und Herrn *R. Kretz* danken wir für die Ausführung der Mikroelementaranalysen.

¹¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 190 (1885); *G. B. Crippa* und *S. Pietra* (Chem. Zbl. 1952 I, 2166) konnten in saurer Lösung (*P. J. Meyer*⁷ arbeitete in alkalischer Lösung) ein Zwischenprodukt isolieren, das als 2-Oxy-3-(p-tolylimino)-5-methyldihydroindol bezeichnet und ebenfalls leicht zu XXI dehydriert wird.

Experimenteller Teil.

1. *N*-Phenylglycin-*N,N'*-diphenylamidin⁴ (III).

a) 3,4 g Trichloräthyl-phenyläther I wurden mit 5,6 g Anilin vermengt und 1 Std. auf 50° erwärmt. Nach Anreiben des kristallinen Rohproduktes mit wäßr. NaOH konnte ein Öl erhalten werden, das dann alsbald erstarrte. Nach Behandeln mit kaltem Aceton verblieben farblose Kristalle, die, aus Essigester gereinigt, bei 189° schmolzen. Ausbeute 2,2 g.

$C_{20}H_{19}N_3$. Ber. C 79,70, H 6,36, N 13,94. Gef. C 79,51, H 6,32, N 14,01.

b) 1 g α,α,β -Trichloräthyl-o-kresyläther (II) gab mit 1,5 g Anilin unter analogen Reaktionsbedingungen ebenfalls das Amidin III. Schmp. 189°. Der Mischschmp. mit einem auf anderem Wege dargestellten Produkt¹² zeigte keine Depression. Das aus Pyridin mit Benzoylchlorid erhaltene Benzoat vom Schmp. 142° erwies sich mit dem in der Literatur⁵ beschriebenen identisch.

2. *N*-*p*-Tolylglycin-*N,N'*-di-(*p*-tolyl)-amidin⁴ (IV).

a) 3 g Trichloräthyl-phenyläther I und 5,7 g *p*-Toluidin wurden vermengt und 35 Min. auf 50 bis 60° erwärmt. Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte nach der unter 1 a gegebenen Vorschrift. Die bei 161° schmelzende Verbindung fiel aus Alkohol, noch besser aus Essigester, in langen Nadeln an. Ausbeute 50%.

$C_{23}H_{25}N_3$. Ber. N 12,24. Gef. N 12,24.

b) Zum selben Produkt führte ein Versuch mit α,α,β -Trichloräthyl-o-kresyläther (II) und *p*-Toluidin.

3. *N*-3,4-Dimethyl-phenylglycin-*N,N'*-di-(3,4-dimethyl-phenyl)-amidin (V).

3,7 g des Äthers I wurden mit 8 g 3,4-Dimethylanilin nach Zugabe von 4 g Pyridin 1½ Stdn. auf 95° erwärmt. Das am Ende der Reaktion dunkelgefärbte, viskose Öl wurde mit verd. NaOH geschüttelt, mit H₂O gewaschen und im Vak. getrocknet. Das bald kristallin erstarrende Rohprodukt konnte durch Kristallisieren aus Alkohol-Wasser gereinigt werden. Farblose Plättchen vom Schmp. 145°, leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

$C_{26}H_{31}N_3$. Ber. N 10,90. Gef. N 11,26.

4. Glyoxylsäure-*N,N'*-diphenylamidin-anil⁶ (VI).

0,3 g *N*-Phenylglycin-*N,N'*-diphenylamidin (III) wurden in Chlorbenzol gelöst und die Lösung 2 Stdn. auf 60 bis 65° erwärmt. Die orangefarbene Lösung hinterließ nach dem Verdunsten einen gelben kristallinen Niederschlag, der mit Alkohol gereinigt, bei 115 bis 116° schmolz. Ausbeute 67%. Diese gelbgefärbte Verbindung erwies sich mit einer bereits in der Literatur⁶ beschriebenen identisch.

5. Glyoxylsäure-*N,N'*-di-(*p*-tolyl)-amidin-4-methylanil⁶ (VII).

0,3 g der Sabanejeffschen Base IV wurden in Chlorbenzol 3 Stdn. auf 50° erwärmt. Der nach Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende gelbe Körper kristallisierte aus Alkohol in Nadeln. Schmp. 140°; Ausbeute 70%.

$C_{23}H_{23}N_3$. Ber. N 12,31. Gef. N 12,51.

¹² G. Imbert und Kons. f. Elektrochem. Ind., Chem. Zbl. 1910 I, 214.

6. *Glyoxylsäure-N,N'-di-(3,4-dimethyl-phenyl)-amidin-3,4-dimethylanil (VIII).*

0,5 g N-3,4-Dimethyl-phenylglycin-di-(3,4-dimethyl-phenyl)-amidin (V) wurden in 15 ccm Benzol gelöst und die Lösung 2 Stdn. auf 80° erhitzt. Die goldgelbe Lösung schied beim Eindunsten gelbe Kristalle ab. Sie ließen sich aus Alkohol-H₂O bzw. Dioxan-H₂O in Nadeln rein erhalten. Schmp. 138°; Ausbeute 0,3 g.

C₂₆H₂₈N₃. Ber. C 81,42, H 7,62. Gef. C 81,35, H 7,93.

7. *2-Phenylimino-3-phenylamino-dihydroindol (IX).*

1 g N-Phenylglycin-N,N'-diphenylamidin (III) wurde in 25 ccm Dekalin gelöst und die Lösung unter Rühren und Einleiten von Sauerstoff 2 Stdn. im Sieden gehalten. Der Ansatz färbte sich bald orange. Das nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt wurde durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt. Orangefarbene Stäbchen, Schmp. 108°. Die Einheitlichkeit der Verbindung ergab sich aus ihrem Chromatogramm in Benzol auf Al₂O₃ bzw. Rohrzucker.

C₂₀H₁₇N₃. Ber. C 80,24, H 5,72, N 14,04. Gef. C 80,40, H 6,00, N 13,98.

8. *Isatin-dianil (X).*

7 g der *Sabanejeffschen Base* III wurden in 50 ccm Chlorbenzol gelöst und 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die anfangs farblose Lösung ging innerhalb von 2 Stdn. in Gelb, Orange und schließlich in Rot über. Der nach Abdunsten des Chlorbenzols verbleibende dunkelbraune Rückstand wurde mit wenig kaltem Aceton verrieben und abgesaugt. Aus verd. Alkohol fielen leuchtend rote Kristalle vom Schmp. 212° an. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt schwankte zwischen 25 bis 30%.

C₂₀H₁₅N₃. Ber. C 80,78, H 5,08. Gef. C 80,86, H 4,96.

Die Dehydrierung kann auch in Dekalin oder Tetralin erfolgen. Die Ausbeuten änderten sich hierbei nicht wesentlich.

9. *Isatin (XIII).*

0,5 g Isatin-dianil (X) wurden nach der üblichen Vorschrift mit verd. HCl in der Wärme behandelt. Die aus Chlorbenzol umkristallisierte, orangefarbene Substanz zeigte einen Schmp. von 201° und erwies sich mit käuflichem Isatin identisch.

C₈H₅O₂N. Ber. N 9,52. Gef. N 9,21.

10. *Isatin-2,4-dinitrophenylhydrazon.*

Isatin-dianil (X) wurde in verd. HCl suspendiert, 2,4-Dinitrophenylhydrazin in viel Alkohol zugegeben und die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Während des Abkühlens fiel das Hydrazon in orangeroten Nadeln aus. Aus Aceton-H₂O gereinigt, schmolz die Verbindung bei 333° u. Zers. Der Mischschmp. mit einem aus käuflichem Isatin hergestellten Dinitrophenylhydrazon gab keine Depression.

C₁₄H₉O₅N₅. Ber. N 21,40. Gef. N 21,00.

11. 5-Methyl-isatin-di-(p-methyl)-anil (XI).

1,8 g N-p-Tolylglycin-N,N'-di-(p-tolyl)-amidin (VII) wurden mit 40 ccm Chlorbenzol versetzt und die Lösung 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die nach Verdunsten des Chlorbenzols verbleibende Kristallmasse konnte mit Alkohol gereinigt werden. Dunkelrote Nadelbüscheln vom Schmp. 208°; Ausbeute 0,4 g. Die Substanz ist löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol. XI konnte analog aus VII erhalten werden.

$C_{23}H_{21}N_3$. Ber. C 81,38, H 6,24. Gef. C 81,47, H 6,12.

Mol.-Gew. nach *Fromm* und *Friedrich* in Naphthalin:

Ber. 339,42. Gef. 317, 317, 320.

12. 5,6- (oder 4,5)-Dimethyl-isatin-di-(3,4-dimethyl)-anil (XII).

1 g der Verbindung VIII in siedendem Chlorbenzol gelöst, ging allmählich in XII über. Zum selben Ergebnis führte ein Versuch mit dem Amidin V in Chlorbenzol. Aus Alkohol fielen lange rote Platten, aus verd. Essigsäure Spieße an. Schmp. 186°.

$C_{26}H_{27}N_3$. Ber. C 81,85, H 7,13, N 11,02. Gef. C 82,12, H 7,13, N 11,02.

13. Dehydrierung der Sabanejeffschen Base III mittels molekularen Sauerstoffes.

3 g der Base III wurden in einem 200-ccm-Rundkolben mit Gaseinleitungsrohr, der mit einem *Anschütz*-Aufsatz mit Rückflußkühler versehen war, in 100 ccm Chlorbenzol¹³ gelöst und in die Lösung unter Rühren O_2 aus der Bombe eingeleitet. Innerhalb von 10 Min. färbte sich die Lösung über gelb und orange nach tiefrot. Nach 2stünd. Sieden wurde der Dehydrierungsprozeß abgebrochen, aus der Apparatur die Hälfte des Chlorbenzols abdestilliert und der verbleibende Rest rasch abgedunstet. Der mit kaltem Aceton behandelte rotbraune Kristallbrei wurde abgesaugt. Am Filter verblieb eine fast farblose Kristallmasse, die sich aus verd. Aceton bzw. verd. Essigsäure in Plättchen kristallisieren ließ. Sie zeigten einen eigenartig stechenden Geruch und sublimierten schon bei Zimmertemp. Schmp. 57°; Ausbeute 0,8 g. Die Substanz war chlorhaltig und stickstofffrei.

Das acetonische Filtrat wurde langsam eindunsten gelassen, das braune Kristallisat auf eine kleine Nutsche gebracht und dieses mit wenig eiskühlem Aceton gewaschen. Der am Filter verbleibende Anteil war nach dem Kristallisieren aus Alkohol als Isatin-dianil XIII erkennbar. Schmp. 212°; Ausbeute 0,2 g (= 13%).

Aus dem letzten Filtrat konnte durch H_2O -Zusatz eine orangefarbene Substanz abgeschieden werden, die sich nach dem Reinigen aus Alkohol- H_2O als 2-Phenylimino-3-phenylamino-dihydroindol (IX) erwies. Schmp. 108°; Ausbeute 0,4 g (siehe auch Versuch 4).

Bei längerer Einwirkung von O_2 (3 Stdn.) entstand neben der bei 57° schmelzenden und in ihrer Struktur nicht erkannten Verbindung das Isatin-dianil (X) in einer Ausbeute von etwa 30 bis 35%.

¹³ Bezogen von Eastman Kodak Company, Rochester, N. Y.

14. *N,N'*-Diphenyl-formamidin (XIV).

a) Aus Glyoxylsäure-N,N'-diphenylamidin-anil (VI). 1 g VI wurde unter schwachem Erwärmen in wenig verd. HCl oder H_2SO_4 gelöst und 10 bis 15 Min. stehengelassen, dann mit sehr viel H_2O versetzt und so lange Natronlauge zugegeben, bis die Lösung alkalisch blieb. Der sofort kristallin anfallende Niederschlag konnte aus verd. Alkohol in Stäbchen rein erhalten werden. Schmp. 140° . Die Verbindung erwies sich mit einem aus Anilin und Ameisensäure hergestellten N,N'-Diphenylformamidin identisch.

b) Aus 2-Phenylimino-3-phenylamino-dihydroindol (IX). Unter analogen Reaktionsbedingungen konnte auch in diesem Falle XIV mit einem Schmp. von 140° gefaßt werden.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 79,56, H 6,16, N 14,28. Gef. C 79,80, H 6,41, N 14,60.

In den Filtraten wurde die Anwesenheit des Anilins mit Hilfe der Chlorkalkreaktion nachgewiesen.