

mit der sogenannten rohen salpetrigen Säure, entstehen; es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass es bisher viel schwieriger erscheint, constant zusammengesetzte Producte mit Stickstoffdioxid, als mit der salpetrigen Säure, zu erhalten.

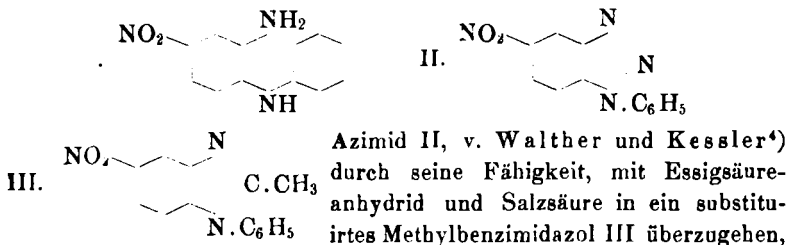
Den HHrn. Dr. phil. Reuter und Dr. phil. Weil, welche mich bei dieser Untersuchung unterstützten, danke ich herzlich.

**10. Arnold Reissert und G. Goll:**  
**Ueber einige aus 2-Amido-4-nitro-diphenylamin erhaltliche**  
**Chinoxalin- und Benzimidazol-Verbindungen<sup>1)</sup>.**

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. December 1904.)

Die partielle Reduction des im Jahre 1870 von Clemm<sup>2)</sup> durch Condensation von 2,4-Dinitrobrombenzol mit Anilin hergestellten 2,4-Dinitrodiphenylamins wurde zuerst im Jahre 1895 von Nietzki und Almenräder<sup>3)</sup> ausgeführt. Das auf diese Weise erhaltene Amido-nitro-diphenylamin besitzt die Constitution I, wie Nietzki und Almenräder durch die Ueberführung des Nitroamidokörpers in das entsprechende



bewiesen.

Wir wählten dieses Amido-nitro-diphenylamin als Ausgangsmaterial zur Darstellung einer Reihe von neuen Verbindungen der Chinoxalinreihe und erhielten dabei auch einige Vertreter der Benzimidazolgruppe, welche bisher nicht dargestellt wurden.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation von Georg Goll, Marburg 1904.

<sup>2)</sup> Clemm, Journ. für prakt. Chem. [2] 1, 175; diese Berichte 3, 123 [1870].

<sup>3)</sup> Nietzki und Almenräder, diese Berichte 28, 2971 [1895] — Vergl. auch Petermann, Inaug.-Dissert., Marburg 1896; Zincke und Petermann, Ann. d. Chem. 313, 261 [1900].

<sup>4)</sup> v. Walther und Kessler, Journ. für prakt. Chem. [2] 69, 40 [1904].





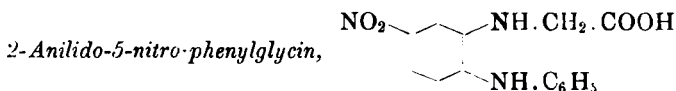
Die beiden, oben beschriebenen, nitrirten Chinoxalinverbindungen wurden ebenso wie das Phenyl-nitro-benzimidazol der Reduction unterworfen. Hierbei ergaben sich zunächst einige Schwierigkeiten, welche jedoch durch richtige Wahl des Reductionsmittels überwunden werden konnten. Diese Versuche sind weiter unten genauer beschrieben.

### Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Dinitrodiphenylamins bezw. des Amido-nitrodiphenylamins erwiesen sich die folgenden Verfahren als zweckmässiger wie die von früheren Forschern eingehaltenen Bedingungen.

**2,4-Dinitro-diphenylamin.** 200 g Dinitrochlorbenzol werden mit 400 g Anilin übergossen und in einem Porzellanopf 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der entstandene Krystallbrei wird zur Entfernung des Anilins noch heiss unter Umrühren mit 10-procentiger Salzsäure übergossen und in einer grossen Reibschale mit Salzsäure angerührt. Kochen mit Salzsäure ist nicht erforderlich. Darauf werden die Krystalle abgesaugt, noch mehrmals mit Salzsäure und sodann mit Wasser gut ausgewaschen, mit der Filterpresse abgepresst und behufs vollständiger Trocknung ohne weiteres in einer Porzellanschale über freiem Feuer geschmolzen. Die dunkelrothe Flüssigkeit wird dann noch ungefähr 10—15 Minuten auf etwas über Schmelztemperatur gehalten, worauf man erkalten lässt. So dargestellt, schmilzt der Körper bei 153° und stellt somit schon ein sehr reines Product dar. Mit Hilfe dieser Darstellungsweise ist es möglich, binnen 5—6 Stunden Dinitrodiphenylamin in jeder gewünschten Menge zu erhalten. Die Ausbeute betrug aus 200 g Dinitrochlorbenzol 256 g, entspricht somit der theoretischen.

**2-Amido-4-nitro-diphenylamin.** 485 g Dinitrodiphenylamin werden mit 1528 g krystallisirtem Natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{aq}$ ) — wir benutzten das technische Product von C. A. F. Kahlbaum — in 5 Liter 50-procentigem Alkohol gelöst und 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die tief dunkelroth gefärbte Lösung wird noch heiss in einen grösseren Emailletopf gegeben und über Nacht erkalten gelassen. Hierbei scheidet sich das Amido-nitro-diphenylamin zum grössten Theil in prachtvollen, dunkelroth gefärbten Nadeln aus der Reductionsflüssigkeit ab. Nachdem man die Flüssigkeit sorgfältig von der Krystallmasse abgegossen hat, wird die letztere abgesaugt, mit etwas Alkohol nachgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Aus der Reductionsflüssigkeit kann man durch Zugabe der 8--10-fachen Menge Wasser noch den Rest des Amidoproductes ausfällen, welches nach mehrstündigem Stehen colirt, abgepresst und in gleicher Weise getrocknet wird. Das so erhaltene Product ist zur Weiterverarbeitung rein genug: eine Probe desselben löste sich in verdünnter Salzsäure ohne Rückstand. Aus 485 g Dinitrodiphenylamin erhielten wir 346 g Amido-nitro-diphenylamin, d. h. 81 pCt. der theoretischen Ausbeute.

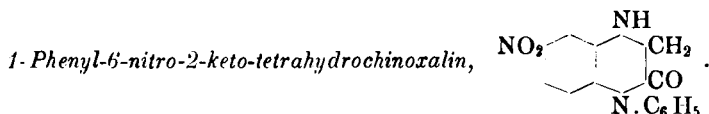


3.75 g 40-procentiger Formaldehyd werden unter guter Kühlung mit einer wässrigen Lösung von 3.25 g 100 procentigem Cyankalium gemischt, in diese Lösung 11.45 g Amido-nitro-diphenylamin eingetragen und 400–500 ccm 60-procentiger Alkohol hinzugefügt. Nach kräftigem Umschütteln wird das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler eine halbe bis eine Stunde erhitzt. Das Eintreten der Reaction wird gekennzeichnet durch Entwicklung von Ammoniak. Nach längerem Stehen wird die Reactionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt, durch ein Faltenfilter gegossen und die Säure aus dem Filtrat mit Salzsäure ausgefällt. Nach kurzem Stehen, wobei sich die Säure etwas zusammenballt, kann dann abgesaugt werden.

Natriumcarbonat wirkt ebenso wie Natronlauge und Salzsäure zum Theil auf die Säure ein unter Condensation zum Chinoxalin, welches sich aus der Lösung abscheidet. In Eisessig, Aceton oder Alkohol ist die Säure sowohl in der Hitze als in der Kälte leicht löslich, schwer dagegen in Aether, Benzol und Benzin. Da sich die Säure beim Erhitzen stets theilweise anhydrisirt und dadurch beim Erkalten schmierig ausfällt, konnte sie nicht umkrystallisirt werden. Behufs weiterer Reinigung wurde sie daher in warmem Natriumcarbonat gelöst und aus der kalt filtrirten Lösung wieder durch Salzsäure abgeschieden. Zur Analyse wurde sie noch mehrmals in Natriumcarbonat gelöst, mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und nach gutem Auswaschen auf Thon getrocknet. Die so gereinigte Säure schmolz bei 96° und war ziemlich hygroskopisch. Sie wurde direct zur Analyse verwandt.

0.1573 g Sbst.: 0.3354 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O. — 0.1764 g Sbst.: 20 ccm N (10°, 757 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 58.49, H 4.57, N 14.66.  
Gef. » 58.18, » 4.60, » 14.96.



Zur Darstellung dieser Verbindung aus Amido-nitro-diphenylamin und Bromessigsäure erwies sich das folgende Verfahren als das zweckmässigste:

11.45 g Amidonitrodiphenylamin, 6.95 g Bromessigsäure, 4.2 g geschmolzenes Natriumacetat und 120 ccm absoluter Alkohol werden in einer Druckflasche 10–15 Stunden im Wasserbade erhitzt; darauf wird der Alkohol etwa zur Hälfte abgedampft, das gelbgrüne Reactionsproduct abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug etwa ein Drittel der berechneten.

Sehr leicht erhält man die Verbindung aus dem Anilido-nitro-phenylglycin durch Wasserentziehung. Man verfährt dabei folgendermaassen:

8 g der Säure werden heiss in absolutem Alkohol gelöst und 1—2 cem reiner concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, worauf das Chinoxalin bereits in der Wärme als Krystallbrei ausfällt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus dem Filtrat der Rest mit Wasser ausgefällt. Die Ausbeute ist zufriedenstellend.

Das Chinoxalinderivat ist in Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich, in concentrirten löst es sich farblos und kann mit Wasser leicht wieder unverändert ausgefällt werden. Im Gegensatz zu den ähnlich constituirten, nicht phenylirten Verbindungen der Chinoxalinreihe ist der von uns dargestellte Körper sehr beständig. Während das Oxydihydrotoluchinoxalin<sup>1)</sup> sich in alkalischer Lösung leicht oxydirt und in saurer Lösung einen rothen Körper absetzt, wird die von uns erhaltene Verbindung selbst bei längerem Kochen mit verdünnter oder concentrirter Salzsäure an der Luft nicht verändert. In heissem Aceton oder Eisessig ist der Körper leicht löslich, etwas schwerer in heissem Aethyl- oder Methyl-Alkohol. In Benzol und Aether, sowie in Benzin ist er sowohl in der Kälte als in der Wärme schwer löslich bezw. unlöslich.

Die Verbindung lässt sich in zwei verschiedenen Krystallformen erhalten, in langen Nadeln und in kurzen, tafelförmigen Krystallen. Meistens erhält man beide Formen nebeneinander.

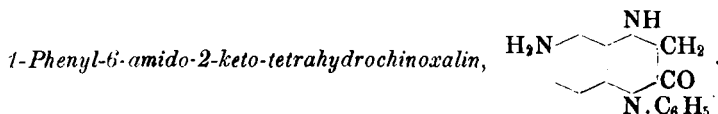
Um nur oder wenigstens vorwiegend Nadeln zu erhalten, haben wir das Chinoxalinderivat in der Hitze in einem geringen Ueberschuss von Eisessig gelöst, heiss filtrirt und langsam erkalten gelassen. Will man nur tafelförmige Krystalle erhalten, so löst man gleichfalls in heissem Eisessig, bewirkt nach dem Filtriren jedoch schuelles Abkühlen durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser und stört ausserdem die Krystallisation durch fortwährendes schnelles Umrühren. Die nadelförmigen Krystalle zeigen eine hellgelbe bis strohgelbe Farbe, die tafelförmigen sind etwas tiefer gefärbt. Zur Analyse wird das Product mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt und zeigt — bei 100° im Vacuum getrocknet — den Schmp. 230.5°.

- a) 0.2128 g Sbst.: 0.4244 g CO<sub>2</sub>, 0.0817 g H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>.
- a) 0.1789 g Sbst.: 24.2 cem N (10°, 741 mm).
- b) 0.1745 g Sbst.: 0.3968 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>.
- b) 0.1384 g Sbst.: 18.5 cem N (10.2°, 746 mm).

<sup>1)</sup> Vergl. Hinsberg, diese Berichte 18, 2872 [1885]; Plöchl, diese Berichte 19, 10 [1886].

<sup>2)</sup> Die mit a) bezeichneten Analysen wurden mit der aus Bromessigsäure erhaltenen, die mit b) bezeichneten mit der aus dem Anilido-nitro-phenylglycin hergestellten Substanz ausgeführt.

$C_{14}H_{11}O_3N_3$ . Ber. C 62.40, H 4.13, N 15.65.  
 Gef. a) » 62.23, » 4.30, » 15.85.  
 » b) » 62.03, » 4.30, » 15.82.



21.1 g Zinnchlorür werden in 50 ccm Eisessig gegeben und so lange Salzsäuregas eingeleitet, bis alles in Lösung gegangen ist, dann werden 5 g Nitrochinoxalin eingetragen und das Einleiten von Salzsäure fortgesetzt. Zuerst geht das Nitroproduct vollkommen in Lösung, bald fällt jedoch allmählich das Zinndoppelsalz der Base aus. Es krystallisirt in laugen, farblosen, dünnen Nadelchen. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, saugt nach dem Erkalten die abgeschiedene Krystallmasse ab und wäscht mit Aether nach. Das Zinndoppelsalz wird dann in Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat wird mit Pottasche neutralisirt, wobei das Amidochinoxalin als Oel ausfällt, das jedoch bald zu dicken, rautenförmigen Täfelchen erstarrt. Nach kurzem Stehen klärt sich die anfangs trübe Lösung vollständig, worauf das Amidoprodukt abgesaugt wird.

In Aceton und Eisessig ist das Amidochinoxalin leicht, in Aether, Benzol und Benzin dagegen sehr schwer löslich. Es wurde aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in farblosen Nadelchen, die jedoch in Folge von Oxydation schnell eine gelbliche Farbe annehmen. Um dies soviel wie möglich zu verhindern, haben wir sie schnell abgesaugt und im Vacuumexsiccator getrocknet. Sie zeigen den Schmp. 158°.

In Alkalien ist das Chinoxalinderivat entsprechend seiner Constitution unlöslich. Es zeichnet sich durch leichte Oxydirbarkeit aus, die besonders leicht beim salzsauren Salz beobachtet werden kann. Die farblose Lösung desselben nimmt bei Zugabe von Ferrichlorid sofort eine röthlichblaue Farbe an, die schnell über Dunkelviolett nach Braunroth übergeht. Gleichzeitig scheidet sich ein Farbstoff aus. Aendert man den Versuch derart ab, dass man die salzsaure Lösung auf ein Uhrglas giebt und vom Rande aus einige Tropfen Ferrichlorid in die Lösung fließen lässt, so beobachtet man an der Berührungsstelle der beiden Lösungen das Auftreten eines schönen Blaus, das je nach der Concentration der salzsauren Lösung und der Menge des zugefügten Ferrichlorids kürzere oder längere Zeit anhält, um dann der erwähnten rothbraunen Farbe Platz zu machen.

Mit Wasserstoffsperoxyd geht die Oxydation beträchtlich langsamer vor sich.

0.1465 g Sbst.: 0.3755 g  $CO_2$ , 0.0759 g  $H_2O$ . — 0.1071 g Sbst.: 15.8 ccm N (12.2°, 748 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O$ . Ber. C 70.22, H 5.49, N 17.61.  
Gef. » 69.90, » 5.80, » 17.38.

Diacetylderivat,  $CH_3CO.NH.C_6H_3 \begin{cases} N(COCH_3).CH_2 \\ N(C_6H_5) - CO \end{cases}$

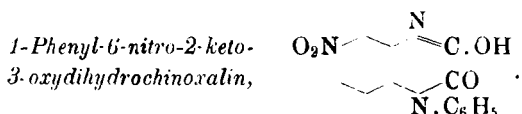
Das Amidoprodukt wird in wenig Essigsäureanhydrid gelöst, wobei unter sehr starker Wärmeentwicklung Reaction eintritt. Nach kurzem Erhitzen wird die Lösung in Wasser gegossen. Durch Anreiben kann man die Diacetylverbindung dann allmählich in fester Form erhalten. Nach längerem Stehen wird sie abgesaugt und mit Aether ausgewaschen.

In Alkohol, Aceton und Eisessig ist sie sehr leicht, in Benzol ziemlich schwer, in Aether und Benzin sehr schwer löslich. Zur Reinigung wird aus Eisessig umkrystallisirt, wobei man folgendermaassen verfährt. Die Diacetylverbindung wird in möglichst wenig Eisessig in der Hitze gelöst, filtrirt, mit der 6—10-fachen Menge Wasser versetzt und mehrere Stunden sich selbst überlassen. Allmählich scheidet sich dann die Diacetylverbindung in farblosen, sternförmig angeordneten, lanzettförmigen Blättchen ab. Der Schmelzpunkt des einmal auf die angegebene Weise umkrystallisirten Products lag bei 128—131° (unscharf).

Auch aus Alkohol oder Aceton kann man in gleicher Weise umkrystallisiren.

0.1482 g Subst.: 0.3593 g  $CO_2$ , 0.0770 g  $H_2O$ . — 0.1312 g Subst.: 0.3193 g  $CO_2$ , 0.0677 g  $H_2O$ . — 0.1245 g Subst.: 13.7 ccm N (16.4°, 750 mm).

$C_{18}H_{17}N_3O_3$ . Ber. C 66.80, H 5.30, N 13.03.  
Gef. » 66.12, 66.31, » 5.81, 5.77, » 12.81.



50 g Nitro-amido-diphenylamin werden in 500 g Oxalester gelöst und 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Zum Einleiten der Reaction werden, wenn nöthig, einige Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure zugefügt. Das Reactionsproduct scheidet sich schon in der Hitze als voluminöse Masse aus. Es wird nach dem Erkalten abgesaugt und das Filtrat auf den als Nebenproduct entstandenen Phenylnitrobenzimidazolcarbonsäureester verarbeitet. Das Chinoxalinderivat wird darauf mit Aether und Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Zerrieben stellt es so ein graues, wie Zinkstaub aussehendes Pulver dar, das zur weiteren Verarbeitung rein genug ist.

Die gebräuchlichen Lösungsmittel wie Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Benzin, Eisessig, Essigester lösen sowohl in der



Kälte als in der Wärme nur Spuren. In heissem Oxalester oder Nitrobenzol ist es ziemlich löslich, in kaltem Oxalester nahezu unlöslich, während kaltes Nitrobenzol immerhin noch geringe Mengen löst. Aus beiden Lösungsmitteln kann es also umkrystallisirt werden, und man erhält es daraus als einen dicken, voluminös aussehenden Brei äusserst kleiner, selbst unter dem Mikroskop nur eben noch als solche erkennbarer Nadelchen. Es löst sich in Natronlauge und bildet ein schwer lösliches Natriumsalz. Aus der gelb gefärbten alkalischen Lösung wird es durch Ansäuern voluminös ausgefällt, ballt sich jedoch rasch zusammen. In verdünnten Säuren ist es unlöslich, in concentrirter Salzsäure schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es dagegen leicht; aus der Lösung wird es durch Wasser wieder unverändert ausgefällt.

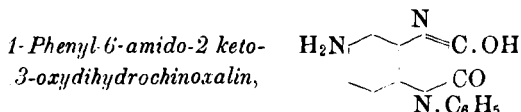
Zur Analyse wurde der Körper einer sorgfältigen Reinigung unterzogen. Er wurde 2—3 Mal aus heissem Nitrobenzol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Zur Entfernung des Nitrobenzols wurde zuerst mit Alkohol und dann noch mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und ausgewaschen, bis der Geruch nach Nitrobenzol vollständig verschwunden war, worauf bei 120° im Vacuum getrocknet wurde. Man erhält die Verbindung so als farbloses Pulver, das sich beim Erhitzen auf 330° noch nicht verändert.

0.2113 g Sbst.: 0.4590 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O. — 0.1715 g Sbst.: 20.4 ccm N (9.4°, 757 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59.32, H 3.21, N 14.87.

Gef. » 59.25, » 3.61, » 14.32.

Das unserer Verbindung entsprechende, nicht phenylirte Chinoxalinderivat ist bereits seit längerer Zeit<sup>1)</sup> bekannt.



10 g Phenylnitroketoxydihydrochinoxalin werden mit 28.8 g Natriumsulfid und wenig Wasser gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten ist, wobei sich die Flüssigkeit zuerst röthlich und dann tief dunkelbraun färbt. Die erkaltete Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, vom entstandenen Niederschlag, der hauptsächlich aus abgeschiedenem Schwefel besteht, abfiltrirt und aus dem Filtrat das Reductionsproduct durch Neutralisation mit Soda gefällt. Das Amidoprodukt wird aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt und so in feinen, gelblich-weissen Nadelchen erhalten, welche bei 300° noch nicht schmelzen.

<sup>1)</sup> Dörbecker, Inaug.-Dissertation, Marburg 1896.

In Eisessig ist das Chinoxalinderivat leicht löslich, ziemlich leicht in heissem Alkohol. In kaltem Alkohol löst es sich schwer, in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol oder Benzin ist die Löslichkeit sehr gering. Es löst sich leicht in Säuren und in Alkalien, auch in heissem Natriumcarbonat ist es in der Hitze ziemlich löslich.

Das reine Product ist in neutraler wie in saurer oder alkalischer Lösung gegen Oxydationsmittel wie Ferrichlorid oder Wasserstoff-superoxyd unempfindlich.

0.1527 g Sbst.: 0.3707 g CO<sub>2</sub>, 0.0659 g H<sub>2</sub>O. — 0.1636 g Sbst.: 22.6 ccm N (9.3°, 748.5 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.34, H 4.39, N 16.63.  
Gef. » 66.21, » 4.38, » 16.45.

Das schwefelsaure Salz von der Formel C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> kann man leicht erhalten, wenn man das Chinoxalinderivat heiss in Eisessig oder Alkohol löst und einige Tropfen reiner, concentrirter Schwefelsäure hinzufügt. Es ist farblos und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich oder unlöslich.

C.1231 g Sbst.: 0.2164 g CO<sub>2</sub>, 0.0469 g H<sub>2</sub>O. — 0.1474 g Sbst.: 14.1 ccm N (8.5°, 748.5 mm). — 0.1794 g Sbst.: 0.1175 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. C 47.82, H 3.74, N 12.00, S 27.35.  
Gef. » 47.93, » 4.25, » 11.42, » 26.97.

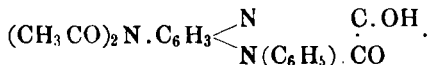
Diacetylverbindung, CH<sub>3</sub>CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> <  $\begin{matrix} \text{N}(\text{COCH}_3).\text{CO} \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CO} \end{matrix}$

oder CH<sub>3</sub>CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> <  $\begin{matrix} \text{N} = \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{matrix}$

Das Amidproduct wird zur Darstellung der Diacetylverbindung mit Essigsäureanhydrid behandelt. Es löst sich darin nicht beim Erwärmen, beim Kochen geht jedoch die gelbe Farbe in Weiss über unter Bildung der Diacetylverbindung. Das farblose Product ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Aether, Benzol, Benzin oder Eisessig, sehr schwer löslich oder unlöslich. Bis 300° zeigt es noch keinen Schmelzpunkt. Aus sehr viel Alkohol oder Eisessig kann man kleine Kryställchen in Form farbloser Nadelchen erhalten; da jedoch der Löslichkeitsunterschied in der Hitze und Kälte nur ganz gering ist, eignet sich diese Methode nicht zum Umkrystallisiren zwecks Reinigung.

In Säuren ist die Diacetylverbindung unlöslich, dagegen löst sie sich auffallender Weise leicht in Alkalien unter Bildung von Alkalisalzen auf. Dieses Verhalten ist nach den oben angegebenen Constitutionsformeln nichtrecht verständlich; man wird daher die Möglichkeit nicht ganz von der Hand weisen können, dass die beiden Acetyl-

gruppen an der Amidogruppe haften, dass also der Verbindung die folgende Formel beizulegen ist:

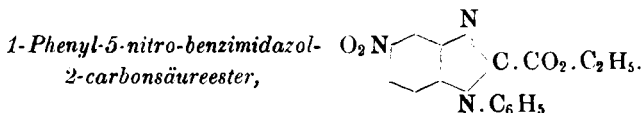


Zur Reinigung löst man die Verbindung in wenig Natronlauge auf. Die anfangs klare Lösung trübt sich bald und scheidet das Natriumsalz in schönen, farblosen Nadeln ab. Man löst diese in Wasser und erhält nun durch Fällen mit Säure die reine Verbindung.

0.1894 g Sbst.: 0.4421 g  $\text{CO}_2$ , 0.0811 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1774 g Sbst.: 19.2 ccm N  $9^\circ$ , 744.5 mm). — 0.1069 g Sbst.: 11.1 ccm N ( $10.6^\circ$ , 748 mm).

$\text{C}_{18} \text{H}_{15} \text{N}_3 \text{O}_4$ . Ber. C 64.04, H 4.49, N 12.49.

Gef. » 63.66, » 4.79, » 12.83, 12.30.



Der bei der Condensation von Amido-nitro-diphenylamin mit Oxal-ester als Nebenproduct entstehende 1-Phenyl-5-nitro-benzimidazol-2-carbonsäureester ist auch in kaltem Oxal-ester im Gegensatz zu dem als Hauptproduct entstehenden Chinoxal-derivat ziemlich löslich und bleibt bei Anwendung angegebener Mengenverhältnisse vollständig in Lösung. Zu seiner Gewinnung aus dem Filtrat des Chinoxal-derivats wird dieses zum grössten Theil abdestillirt. Die dickflüssige Masse wird noch heiss in ein Becherglas gegossen und der beim Erkalten ausgeschiedene Ester abgesaugt. Das Filtrat des Letzteren wurde durch abermalige Destillation noch weiter eingengt und wieder wie angegeben verfahren.

Der so gewonnene Ester wird dann zuerst aus Aceton und darauf mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Krystallisation aus Eisessig ist nicht vorthellhaft, da dieser auf den Ester einen verseifenden Einfluss ausübt, der sich durch Auftreten des Geruches nach Essigester bemerkbar macht.

Das reine Product krystallisirt in farblosen, tafelförmigen Blättchen und schmilzt bei  $150.5^\circ$ . In Alkohol, Aceton, Eisessig und Oxal-ester ist der Ester in der Hitze leicht, in der Kälte beträchtlich schwerer löslich. In Chloroform löst er sich noch leichter, ist dagegen in Benzol, Aether und Benzin schwer löslich oder unlöslich.

0.1712 g Sbst.: 0.3845 g  $\text{CO}_2$ , 0.0690 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2251 g Sbst.: 0.5110 g  $\text{CO}_2$ , 0.0882 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2666 g Sbst.: 0.6025 g  $\text{CO}_2$ , 0.0990 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1970 g

Sbst.: 22.9 ccm N (10.4°, 730.5 mm). — 0.1734 g Subst.: 20.2 ccm N (10°, 741 mm).

$C_{16}H_{13}N_3O_4$ . Ber. C 61.69, H 4.22, N 13.53.  
Gef. » 61.25, 61.91, 61.65, » 4.51, 4.39, 4.16, » 13.63, 13.70,

*1-Phenyl-5-nitro-benzimidazol-2-carbonsäure.*

Zur Verseifung wird der Ester mit 10-procentiger Natronlauge gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist, wobei eine röthliche Färbung der Flüssigkeit auftritt. Beim Erkalten scheidet sich das in kalter Natronlauge ziemlich schwer lösliche Natriumsalz krystallinisch aus. Aus 10-procentiger Natronlauge umkrystallisirt, erhält man es in sehr schönen, dunkelgelben, goldglänzenden, schuppigen Blättchen, aus wenig Wasser in gelben Nadeln. Das Natriumsalz wird in möglichst wenig Wasser gelöst und aus der Lösung mit Salzsäure die voluminös sich abscheidende Säure ausgefällt. In Alkohol und Eisessig löst sie sich ziemlich leicht, sie konnte jedoch nicht krystallinisch erhalten werden.

Zur Reinigung wurde sie in Eisessig gelöst, längere Zeit mit Thierkohle gekocht und aus der filtrirten Lösung mit Wasser ausgefällt. Auf Thon getrocknet, erhält man sie dann als farbloses Pulver mit einem schwachen Stich in's Braune.

In Alkohol, Aceton und Eisessig ist sie ziemlich leicht, in Aether, Benzol und Benzin sehr schwer löslich. Die farblose Säure schmilzt noch nicht bei 300°.

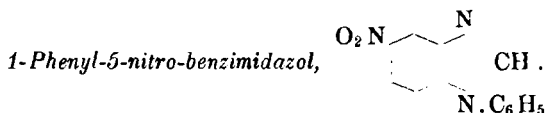
Wie bereits erwähnt, lässt sich das Natriumsalz der Säure auch direct erhalten. Man verfährt hierbei folgendermaassen:

4.58 g Amido-nitro-diphenylamin werden in absolutem Alkohol gelöst, 4.56 g Oxalester hinzugefügt und mit einer durch Auflösen von 1.84 g Natrium in 36 g absolutem Alkohol erhaltenen Lösung von Natriumäthylat versetzt. Die Mischung bleibt 2--3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei die anfangs rothe Farbe oberflächlich in Gelb bis Braun übergeht. Darauf wird die aus einem Brei von phenylnitrobenzimidazolcarbonsaurem Natrium bestehende Masse abgesaugt.

Die Reinigung der Säure gelingt am besten durch fractionirte Fällung. Das Natriumsalz wird in Wasser gelöst, kräftig mit Thierkohle durchgeschüttelt und filtrirt. Das klare Filtrat wird mit wenigen Tropfen Salzsäure angesäuert, die abgeschiedene Säure nach kurzem Stehen abfiltrirt und dann auf Thon gegeben. Das Filtrat wird abermals mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzt und das Ansäuern und Filtriren so lange fortgesetzt, bis bei weiterer Zugabe von Salzsäure nichts mehr ausfällt. Man erhält so eine Reihe von Fractionen, von denen die ersten den grössten Theil der Verunreinigungen enthalten, sich rasch schwärzen und am besten nicht weiter verarbeitet werden. Die reineren Fractionen werden in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle durchgeschüttelt und filtrirt. Aus dem Filtrat wird die Säure mit Salzsäure abgeschieden.

a) 0.1426 g Sbst.: 0.3095 g CO<sub>2</sub>, 0.0427 g H<sub>2</sub>O. — 0.1080 g Sbst.: 14.2 ccm N (10.10, 731 mm). — b) 0.1714 g Sbst.: 0.3719 g CO<sub>2</sub>, 0.0538 g H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup>

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59.32, H 3.21, N 14.87.  
Gef. » a) 59.20, b) 59.18, » a) 3.35, b) 3.51, » a) 15.14.



Um diese Verbindung aus dem Phenylnitrobenzimidazolcarbon-säureester zu erhalten, haben wir den Ester mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr 3 Stdn. lang auf 150° erhitzt, die Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Benzimidazolderivat durch Ammoniak abge-schieden. Es schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 159.5°. Ganz in derselben Weise lässt sich die Verbindung auch aus der Phenyl-nitro-benzimidazol-carbonsäure darstellen.

Identisch mit den so hergestellten Producten erwies sich die Ver-bindung, welche man durch Kochen von Amido-nitro-diphenylamin mit Ameisensäure erhält, und welche gemäss ihrer Darstellung die oben angegebene Constitution besitzen muss. Man verfährt zu ihrer Ge-winnung folgendermaassen:

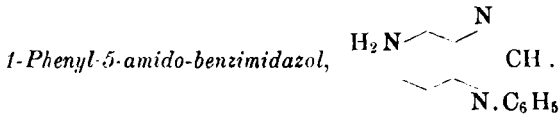
12 g Amido-nitro-diphenylamin werden mit 70 g Ameisensäure vom spec. Gew. 1.22 2—3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das entstandene Product zum grössten Theil als Krystallbrei ab. Der-selbe wird abgesaugt und das Benzimidazolderivat aus Alkohol oder ver-dünnter Essigsäure umkrystallisirt. Aus Alkohol erhält man es als einen vo-lumiuösen Brei sehr kleiner, farbloser Nadelchen, aus verdünnter Essigsäure in farkraut- oder strauch-förmigen Krystallaggregaten. Bei Anwendung von 25—100-procentiger Ameisensäure als Krystallisationsmittel erhält man das Benzimidazol in schönen, langen, graugrünen, silberglänzenden Nadeln.

Die vollständig reine Verbindung ist farblos und schmilzt bei 159.5°. Sie zeigt stark basischen Charakter und löst sich in Säuren sehr leicht. In Aceton und Eisessig ist sie gleichfalls sehr leicht lös-lich, in Benzol schwer löslich, in Aether und Benzin unlöslich.

0.1998 g Sbst.: 0.4787 g CO<sub>2</sub>, 0.0754 g H<sub>2</sub>O. — 0.2199 g Sbst.: 0.5261 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O. — 0.1432 g Sbst.: 21.1 ccm N (9.9°, 750 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.21, H 3.80, N 17.61.  
Gef. » 65.34, 65.25, » 4.22, 3.98, » 17.55.

<sup>1)</sup> Die mit a bezeichneten Analysen wurden mit der durch Verseifung des Esters dargestellten Säure, die mit b bezeichnete mit der mittels Natrium-äthylat erhaltenen Verbindung ausgeführt.



Das Phenylnitrobenzimidazol wird mit concentrirter Salzsäure und Zinn erwärmt, bis die Lösung rein hellgelb gefärbt ist, wobei sich bei Anwendung von wenig Flüssigkeit das Zinndoppelsalz schon in der Hitze zum Theil abscheidet. Man lässt dann erkalten, saugt das Zinndoppelsalz ab und wäscht mit concentrirter Salzsäure nach oder krystallisirt aus concentrirter Salzsäure um.

Das so gewonnene Zinndoppelsalz, das aus der heissen Lösung in farblosen Nadeln anschießt, wurde getrocknet und analysirt. Es besitzt die Formel  $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl \cdot SnCl_2$ .

0.2040 g Sbst.: 0.2487 g AgCl. — 0.2090 g Sbst.: 0.2590 g AgCl.

$C_{13}H_{11}N_3Cl_4Sn$ . Ber. Cl 30.08. Gef. Cl 30.14, 30.74.

Zur Gewinnung der freien Base wird das Zinndoppelsalz in Wasser gelöst und das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die filtrirte Lösung wird mit Pottasche neutralisirt, wobei das Benzimidazolderivat ölig ausfällt. Je nach der Reinheit des angewandten Zinndoppelsalzes erstarrt das Product beim Anreiben mit dem Glasstab früher oder später zu farblosen, sternförmig angeordneten, lanzettförmigen Blättchen. Nachdem die Lösung klar geworden ist, werden die Krystalle abgesaugt und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt.

Mehrmals aus Benzol umkrystallisirt, zeigten die farblosen Krystalle des Phenyl-amido-benzimidazols den Schmp. 130 — 131°. In Alkohol, Aceton und Eisessig ist es sehr leicht löslich, es löst sich dagegen nicht in Aether oder Benzin. Löst man es in wenig Alkohol, giebt noch heiss die doppelte Menge Wasser hinzu und lässt allmählich erkalten, so erhält man es in farblosen, glänzenden, schuppigen Blättchen.

Der stark basische Körper ist in Alkalien unlöslich, löst sich jedoch leicht in Säuren und bildet ein sehr leicht lösliches salzsaures und salpetersaures, sowie ein etwas schwerer lösliches schwefelsaures Salz.

0.1602 g Sbst.: 0.4358 g  $CO_2$ , 0.0790 g  $H_2O$ . — 0.0390 g Sbst.: 16.9 ccm N (11.5°, 748 mm).

$C_{13}H_{11}N_3$ . Ber. C 74.56, H 5.31, N 20.13.

Gef. » 74.19, » 5.52, » 20.16.

Acetylderivat,  $C_{13}H_{10}N_3 \cdot COCH_3$ . — Durch Einführung einer Acetylgruppe wird der basische Charakter des Amidobenzimidazols keineswegs aufgehoben. So gelingt es leicht, das salzsaure Salz der Acetylverbindung zu isoliren, wobei man folgendermaassen verfährt.

Das Amidobenzimidazol wird in wenig Essigsäureanhydrid gelöst, kurze Zeit gekocht und die Lösung nach dem Erkalten mit wenig Wasser und Salzsäure versetzt. Beim Stehen scheidet sich dann bald das salzsaure Salz der Acetylverbindung in schönen, langen, farblosen Nadeln ab, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen. Das abgesaugte salzsaure Salz kann durch Auswaschen

mit Aether direct rein erhalten werden. Da es sich sehr gut zur Reindarstellung der Acetylverbindung selbst eignet, stellt man letztere mit Vortheil aus dem salzsauren Salz dar. Das Salz wird zu diesem Zweck in Wasser gelöst und die freie Acetylverbindung durch Pottasche abgeschieden.

Aus Benzol umkrystallisirt, erhält man sie in schönen, farblosen Kryställchen vom Schmp. 170.5°. Dieselben lösen sich in Eisessig und Alkohol sehr leicht, in Aceton ist die Löslichkeit etwas geringer. In Benzol, Aether und Benzin dagegen sind sie schwer löslich bezw. unlöslich.

0.1521 g Sbst.: 0.3908 g CO<sub>2</sub>, 0.0697 g H<sub>2</sub>O. — 0.1307 g Sbst.: 18.4 ccm N (12°, 750 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 71.64, H 5.22, N 16.77.

Gef. » 71.31, » 5.13, » 16.64.

## 11. Hans Rupe und Gunnar Frisell: Cinnamal-campher und seine Reductionsproducte.

(Eingegangen am 12. December 1904.)

Die vor einiger Zeit von dem Einen von uns mitgetheilten Untersuchungen über den Einfluss der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen optisch activer Substanzen<sup>1)</sup> bedürfen nach allen Seiten hin der Erweiterung. Es war vor allem wünschenswerth, nicht nur Verbindungen an und für sich optisch inactiver Substanzen mit dem optisch activen Menthol (Mentholester) zu bearbeiten, sondern auch solche Körper zu berücksichtigen, welche den optisch activen Complex in engerer, unmittelbarer Verbindung mit dem die Doppelbindung enthaltenden Theile hatten. Solche Substanzen sind vornehmlich in der Terpenreihe zu finden, und es wurde vor kurzem schon eine Arbeit über das Drehungsvermögen der Citronellidensäure und des Citronelliden-acetons von Rupe und Lotz<sup>2)</sup> veröffentlicht. In Folgendem soll eine Untersuchung über ein optisch actives Terpenderivat mit zwei doppelten Bindungen, des Cinnamal-camphers, mitgetheilt werden.

Die Condensation von Campher mit aromatischen Aldehyden ist von Haller und seinen Mitarbeitern ausgeführt worden<sup>3)</sup>. Der Cinnamal-campher ist von ihm auch schon dargestellt worden; im Gegensatz zu allen anderen Körpern dieser Reihe, welche sich durch

<sup>1)</sup> Rupe, Ann. d. Chem. 327, 157 [1903].

<sup>2)</sup> Rupe und Lotz, diese Berichte 36, 2796 [1903].

<sup>3)</sup> Haller, Compt. rend. 113, 22.