

1. Reduktion zu 1.2.3.5-Tetraaminobenzol,

2. Darstellung eines roten Additionsproduktes mit Anilin,

sind nicht beweiskräftig für das Entstehen eines neuen Nitroproduktes aus dem Dinitro-dinitroso-benzol, denn dieses selbst zeigt die gleichen Reaktionen, welche der Tetranitro-Verbindung zugeschrieben werden.

Durch Kochen von Pikrylchlorid mit Hydroxylamin-chlorhydrat in alkoholischer Lösung bei Abwesenheit von Natriumacetat erhielt Nietzki ein gelbes, schwer lösliches Produkt, das er als Trinitrophenyl-hydroxylamin bezeichnet; es soll nach seinen Angaben ebenfalls bei der Oxydation mit Salpetersäure Tetranitrobenzol liefern. Aber auch diese Untersuchungsergebnisse konnten wir nicht bestätigen. Das einzige Produkt der Einwirkung starker Salpetersäure im Bombenrohr war Pikrinsäure, die mitunter schon beim Abkühlen der Salpetersäure im Bombenrohr auskristallisierte. Auch andre Oxydationsmittel, wie z. B. Persulfat, Chromsäure, Permanganat, lieferten kein Tetranitrobenzol. Ein Teil der Substanz blieb bei den Oxydationsversuchen in der Regel völlig unverändert. Daneben entstand ein von Nietzki als Trinitro-nitroso-benzol<sup>1)</sup>, Schmp. 174°, bezeichnetes Oxydationsprodukt, aus welchem auch Nietzki, wie ihm seinerzeit selbst auffiel, kein Tetranitro-benzol erhalten konnte. Der Rest wurde in Pikrinsäure übergeführt oder verbrannte völlig.

Wir sind daher der Ansicht, daß die Angaben Nietzkis nicht ausreichen, um die Existenz eines Tetranitro-benzols zu beweisen, und daß dies bis auf weiteres, ebenso wie das bei 133° schmelzende Dinitro-dinitroso-Produkt, aus der chemischen Literatur zu streichen ist.

An der Durchführung der vorstehenden Arbeit waren mit Fleiß und gründlicher Sachkenntnis die HHrn. Dr. G. Knöffler und M. Beetz beteiligt.

#### 104. D. Maron und J. J. Bloch: Über Acidyllerung der aromatischen *o*-Diamine mit verschiedenen Säure-Resten.

(Eingegangen am 11. Februar 1914.)

Die meistens geringe Beständigkeit der aromatischen *o*-Diamine legt es nahe, deren beständigere Acidylderivate zur Gewinnung und Charakterisierung von noch unbekanntem *o*-Diaminen sowie zu mancherlei andren Synthesen zu verwerten.

<sup>1)</sup> Ich darf hinzufügen, daß Nietzki mir auf eine Anfrage mitgeteilt hat, daß ihm selbst die Existenz des Tetranitro-benzols trotz der mitgeteilten stimmenden Analyse nicht sicher geklärt erscheine.

Es kommen hier infolge der Anwesenheit von 2 Aminogruppen 2 Arten von Acidylderivaten in Betracht und zwar Mono- und Diacidyl-*o*-diamine. Allein die Gewinnung dieser Verbindungen stößt wegen der, wie bekannt, großen Neigung der *ortho*-nitrierten Amine bei der üblichen mineral-sauren Reduktion<sup>1)</sup> sowie bei Behandlung der freien *o*-Diamine mit organischen Säuren<sup>2)</sup> in cyclische Verbindungen überzugehen, auf erhebliche Hindernisse. Einen gewissen teilweisen Erfolg in dieser Richtung weist der Befund von Bistrzycki und Ulfers<sup>3)</sup> auf, wonach man Diacetyl-*o*-diamine erhält, wenn man die Diamine der Einwirkung des Essigsäureanhydrids unter gewissen Bedingungen unterwirft.

Auf diese Weise haben Einhorn und Uhlfelder<sup>4)</sup> die Diacetyl-*o*-diamino-benzoessäure resp. deren Methyl- und Äthylester und Autenrieth und Hinsberg<sup>5)</sup> das Diacetyl-*o*-diamino-phenetol gewonnen. Wie ersichtlich, kann diese Methode, welche die Isolierung der freien, meistens wenig beständigen *o*-Diamine voraussetzt, kaum als eine rationelle betrachtet werden und für Auffindung von neuen *o*-Diaminen kaum in Betracht kommen. Auch ist sie nur auf die Darstellung von Diacetyl- oder Dichloracetyl-Derivaten beschränkt.

Mehr Aussicht auf Erfolg in der angedeuteten Richtung versprochen die monoacidylierten *o*-Diamine, von welchen bis jetzt nicht viele bekannt sind; sie verdienen unseres Erachtens eine größere Beachtung. Der eine von uns hat infolgedessen teils allein, teils in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern eine allgemeine Methode zur Darstellung derartiger Verbindungen ausgearbeitet. Es wurde festgestellt, daß durch Reduktion von *ortho*-nitrierten Acidylaminen mittels Eisens und wenig Essigsäure ganz allgemein die monoacidylierten *o*-Diamine entstehen. Letztere Verbindungen haben sich als dem anfangs angedeuteten Ziele entsprechend erwiesen. Es lassen sich nämlich von ihnen drei Körperklassen erhalten:

1. Diacidyl-*o*-diamine vom Typus  $\text{Aryl} \begin{matrix} \text{NH.CO.X} \\ \text{NH.CO.X} \end{matrix} (\text{X} = \text{X}), \text{X} = \text{H, Alkyl, Aryl, OR, NH}_2$ . Da die so erhaltenen Diacidyl-derivate meistens ganz glatt entstehen, ohne daß man dazu die freien *o*-Diamine zu isolieren braucht, so kann diese Gewinnung als rationell und zur Charakterisierung von unbekanntem *o*-Diaminen als geeignet betrachtet werden.

<sup>1)</sup> B. 5, 920 [1872].

<sup>2)</sup> B. 8, 677 [1875].

<sup>3)</sup> B. 23, 1878 [1890].

<sup>4)</sup> A. 471, 165.

<sup>5)</sup> Ar. 229, 456.

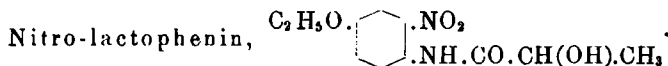
2. Diacidyl-*o*-diamine vom Typus  $\text{Aryl} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{X} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Y} \end{cases}$ , wobei X verschieden von Y ist. Von dieser Körperklasse ist bis jetzt unseres Wissens kein einziger Vertreter bekannt.

3. Benzimidazole, denn, wie der eine von uns gefunden hat, lassen sich die Monoacidyl-*o*-diamine beim bloßen Erwärmen mit Eisessig oder Ameisensäure mit vorzüglicher Ausbeute und Reinheit in die zugehörigen Benzimidazol-Derivate umwandeln. Auf diese Weise lassen sich auch solche Benzimidazol-Abkömmlinge in glatter Weise gewinnen, welche durch die bis jetzt bekannt gewordenen Methoden überhaupt nicht erhältlich sind.

In vorliegender Mitteilung sollen nun hauptsächlich einige typische Beispiele der Körperklasse 2 beschrieben werden, während über die in größerer Anzahl dargestellten Monoacidyl-*o*-diamine und deren Überführung in die Körperklassen 1 und 3 bei einer andren Gelegenheit von einem von uns berichtet werden soll.

Wir haben für unsere Versuche das *p*-Lactyl-phenetidid, Lactophenin, gewählt, da der Lactylrest, wie bekannt, am leichtesten abspaltbar ist und somit typisch für die sämtlichen Phenetidide ist. Es gelang nun, die Verbindung in *m*-Nitro-*p*-lactyl-phenetidid überzuführen und letzteres zu Monolactyl-*o*-diamino-phenetol zu reduzieren. In die so erhaltene freie Aminogruppe führten wir andre Säurereste, wie  $\cdot\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\cdot\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\cdot\text{CO} \cdot \text{NH}_2$  usw., ein. Gleichzeitig mag hier auch die Cyclisierung der Aminolactophenine zum Oxypropenyl-äthoxy-benzimidazol dargetan werden.

#### Experimentelles.



Nach Angaben von Autenrieth und Hinsberg<sup>1)</sup> über Nitro-lactophenin läßt sich zwar auch Lactophenin nitrieren, das resultierende Produkt aber stellt ein Gemenge von Nitro-lactophenin, Verseifungsprodukt und Harz dar. Nach mehreren Versuchen wurde die folgende Arbeitsweise als zum Ziele führende gefunden.

250 g Lactophenin wurden in der zur Lösung notwendigen Menge Essigsäure gelöst, dazu werden 500—600 ccm 16-prozentige Salpetersäure-Lösung zugesetzt und das Gemisch einige Minuten auf 35—45° gehalten. Nach dem Erkalten scheidet sich das Nitro-lactophenin als krystallinische Masse in vorzüglicher Ausbeute aus.

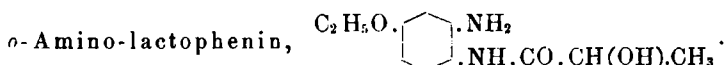
<sup>1)</sup> Ar. 229, 496.

Nitro-lactophenin krystallisiert aus Wasser in citronengelben Nadeln vom Schmp. 115°.

0.1309 g Subst.: 12.8 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{11}H_{14}O_5N_2$  (254). Ber. N 11.02. Gef. N 10.94.

Nitro-lactophenin ist in Alkohol und Essigsäure löslich, wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, löst sich schwer in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.



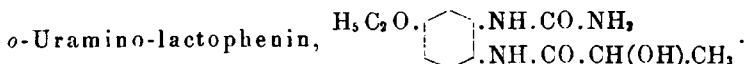
50 g Nitrokörper wurden mittels 100 g Eisenpulver und 10 ccm Essigsäure reduziert, sodaalkalisch gemacht und heiß filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sich das Amin krystallinisch aus, der Rest wird durch Eindampfen im Vakuum gewonnen. Ausbeute so gut wie quantitativ. Sein Schmelzpunkt liegt bei 135—136°.

0.1650 g Subst.: 0.3568 g  $\text{CO}_2$ , 0.1098 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$C_{11}H_{16}N_2O_3$  (224). Ber. C 58.92, H 7.15.

Gef. » 58.97, » 7.39.

Amino-lactophenin ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Säureu, reichlich löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser, sowie in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin und kaltem Benzol. Durch Alkalien und Säuren wird es verseift, wobei durch Erhitzen mit Mangansuperoxyd die Milchsäure durch Auftreten von Acetaldehyd nachgewiesen werden kann. Wird das Amin mit Natriumnitrit-Lösung in saurer Lösung versetzt, so scheidet sich das gebildete Azimid vom Schmp. 118—120° aus.



Zu einer wäßrigen Lösung des salzsauren Amino-lactophenins wird eine Lösung von Kaliumcyanat in äquimolekularem Verhältnisse zugesetzt. Nach einigen Stunden scheidet sich der gebildete Körper in krystallinischer Form aus. Sind aber die Lösungen zu verdünnt, so ist die Ausscheidung erst nach einigen Tagen vollendet. Aus Wasser auskrystallisiert, bildet das Uramino-lactophenin weiße Nadelchen vom Schmp. 174—175°.

0.1417 g Subst.: 0.2625 g  $\text{CO}_2$ , 0.0878 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$C_{12}H_{17}O_4N_3 + H_2O$  (285). Ber. C 50.52, H 6.67.

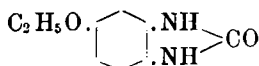
Gef. » 50.52, » 6.90.

Das Uramino-lactophenin ist in heißem leicht, in kaltem Wasser reichlich löslich, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin, wenig in Chloroform, mehr in Aceton löslich, leicht in warmem Alkohol, weniger in kaltem. Die Uramino-Verbindung krystallisiert mit 1 Mol. Wasser. Wird das Krystallwasser

entzogen, so schmilzt sie bei 157—158°, wobei sie gegen 160° in einen andern Körper übergeht vom Schmp. 240°.

Wird der neue Körper umkrystallisiert, so schmilzt er bei 264—266°. Dieser Körper ist weniger löslich in Wasser und leichter löslich in Alkohol als die Uramino-Verbindung.

Eine nähere Prüfung hat gezeigt, daß dieser Körper sich schon beim Kochen der Uramino-Verbindung in Wasser, noch leichter bei Zusatz von Essigsäure unter Abgabe von Ammoniak bildet. Zwecks Aufklärung wurde, von Amino-phenacetin ausgehend, das Uramino-phenacetin dargestellt, welches bei 166° schmilzt. Diese neue Uramino-Verbindung ging unter dem Einfluß von Hitze ebenfalls in eine andre Verbindung über, welche sich als identisch mit derjenigen aus Uramino-lactophenin erhaltenen erwies. Daraus wurde gefolgert, daß eine Verseifung und Ammoniak-Entwicklung stattgefunden haben muß und daß das neu gebildete Produkt ein innerer Harnstoff von der Formel:



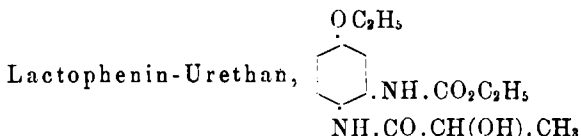
ist.

Nun hat Cohn<sup>1)</sup> einen solchen Körper beschrieben. Ein Vergleich hat die Identität bestätigt.

0.1214 g Subst.: 0.2730 g CO<sub>2</sub>, 0.0628 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (178). Ber. C 60.67, H 5.61.

Gef. » 61.23, » 5.74.



45 g Lactophenin werden in trockenem Benzol suspendiert, dazu 25—28 g Chlorameisensäure-äthylester zugegeben. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch in 1 l heißen Wassers gegossen, auf dem Wasserbade das Benzol verjagt und filtriert. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit in eine krystallinische Masse. Nach dem Abpressen wurde die Mutterlauge bis zu einem Fünftel ihres Volumens eingeeengt, wobei nach Erkalten eine weitere Ausscheidung stattfindet. Lactophenin-Urethan stellt ein weißes Pulver dar vom Schmp. 108—109°.

0.1330 g Subst.: 0.2746 g CO<sub>2</sub>, 0.0754 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (296). Ber. C 56.75, H 6.77.

Gef. » 56.33, » 6.30.

1 Tl. Urethankörper löst sich ungefähr in 200 Tle. Wasser bei 15° und 40 Tle. kochendem, ist löslich in Alkohol und Aceton, unlös-

<sup>1)</sup> B. 32, 2239 [1899].

lich in Ligroin, Äther und kaltem Benzol, sehr wenig löslich in heißem Benzol und Chloroform.

Acetyl-lactyl-*o*-diamino-phenetol,  $C_2H_5 \cdot O \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$   
 $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$

Amino-lactophenin wird in Benzol suspendiert und mit Essigsäureanhydrid in kleinem Überschuß in der Kälte behandelt. Nach Entfernen des Benzols und Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt das Acetyl-lactyl-Derivat bei 139°.

0.1296 g Sbst.: 12.7 ccm N (22.5°, 713 mm).

$C_{13}H_{19}N_2O_4$  (266). Ber. N 10.52. Gef. N 10.62.

Das Acetyl-lactyl-Derivat ist leicht in heißem, etwas schwerer in kaltem Wasser löslich; löslich in Alkohol, wenig in Äther, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Diese Verbindung krystallisiert in zwei Formen. Bei raschem Abkühlen einer heißen, gesättigten, wäßrigen Lösung scheiden sich feine, weiße Nadelchen ab, hingegen erhielt man Tafeln, wenn das Abkühlen langsam geschieht. Die letztere Krystallform ist die beständigere. Die erstere geht in diese über, sobald ein Tafelkrystall hinzugefügt wird.

Chloracetyl-lactyl-*o*-diamino-phenetol,  $C_2H_5 \cdot O \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$   
 $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$

Zu einer benzolischen Suspension von Amino-lactophenin wird die äquimolekulare Menge Natriumacetat und ein kleiner Überschuß von Chloracetylchlorid zugesetzt. Nach einstündigem Stehen wird mit heißem Wasser versetzt und das Benzol verjagt. Das entstehende Produkt aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt bei 140—141°.

0.1370 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 763 mm). — 0.3122 g Sbst.: 0.1482 g AgCl.

$C_{13}H_{17}N_2O_4Cl$  (300.5). Ber. N 9.32, Cl 11.79.

Gef. » 9.47, » 11.71.

Chloracetyl-lactyl-*o*-diaminophenetol ist leicht in Alkohol, schwer in heißem und so gut wie unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Glycyl-lactyl-*o*-diamino-phenetol,  $C_2H_5 \cdot O \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$   
 $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$

5 g obigen Chloracetyl-Derivats werden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak 6—7 Stunden im Rohr bei Wasserbad-Temperatur erhitzt. Der Rohrinhalt wird zur Trockne eingedampft, mit Salzsäure aufgenommen, filtriert und mit Wasser gefällt. Die Mutterlauge enthielt noch Substanz, welche durch Alkalien gewonnen werden kann. Beim Erhitzen verliert das Produkt  $\text{NH}_3$  und geht vermutlich in eine cyclische Verbindung über. Wird es in



5-Äthoxy-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzimidazol.

Amino-lactophenin wird in der etwa 4—5-fachen Menge Essigsäure gelöst und 5—6 Stunden im Sieden gehalten, die Säure abdestilliert, mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak versetzt und filtriert.

Aus Alkohol, Aceton oder Chloroform umkrystallisiert, schmilzt das Imidazol-Derivat bei 171—172°.

0.1568 g Sbst.: 0.3704 g CO<sub>2</sub>, 0.0983 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (206). Ber. C 64.07, H 6.79.

Gef. » 64.40, » 6.96.

Diese Verbindung ist in Alkohol, Benzol, Äther löslich, noch leichter in Aceton und Säuren, schwerer in warmem Aceton und heißem Wasser.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität<sup>1)</sup>.

**105. R. Stollé und K. Krauch<sup>2)</sup>: Über einige Abkömmlinge des Hydrazi-dicarbonhydrazids und Carbohydrazids.**

(Eingegangen am 16. Februar 1914.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über das Hydrazi-dicarbonhydrazid<sup>3)</sup> wurde richtig gestellt, daß der als Anisaldehyd-Kondensationsprodukt<sup>4)</sup> beschriebene Körper vom Schmp. 218° das Zimtaldehyd-Derivat des Hydrazi-dicarbonhydrazids darstellt.

<sup>1)</sup> Ich benutze diese Gelegenheit, um eine Unkorrektheit in der Abhandlung (B. 44, 2999 [1911]) von mir und D. Salzberg: »Konstitution des durch Nitrieren erhaltlichen Nitro-2.6-dimethyl-benzimidazols« richtig zu stellen. Auf S. 3000 heißt es: »... ein Nitrobenzimidazol von »dem Nitrobenzimidazol Niementowskys ähnlichen« Eigenschaften usw.« Die Anführungszeichen in diesem Satze vor »dem« und nach »ähnlichen« sollen nun gestrichen werden, da der ganze Satz den Sinn und nicht den Wortlaut der dort zitierten Autoren (Bistrzycki und Ulfers) wiedergeben soll.

Hr. Prof. Bistrzycki, welchem ich s. Z. dies brieflich mitteilte, hatte die Freundlichkeit, mich noch darauf aufmerksam zu machen, daß die Schreibweise einiger dort zitierten Autoren nicht korrekt wiedergegeben ist. Indem ich diesem Herrn verbindlichst danke, möchte ich es jetzt berichtigen. Es soll nämlich heißen: »Niementowski« anstatt »Niementowsky«, »Bankiewicz« anstatt »Bankievicz«, »Ulfers« anstatt »Ulfers«.

D. Maron.

<sup>2)</sup> Vergl.: Über Hydrazin-Abkömmlinge des Hydrazi-dicarbonesters. K. Krauch, Inaug.-Diss., Heidelberg 1912.

<sup>3)</sup> B. 43, 2468 [1910].

<sup>4)</sup> B. 43, 2469 [1910]. Es war von einer chemischen Fabrik bezogener, irrtümlicherweise als Anisaldehyd bezeichneter Zimtaldehyd zur Verwendung gelangt.