

5-Äthoxy-2-[α -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 CO₂, 0.0983 g H₂O.

C₁₁H₁₄N₂O₂ (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 Universität¹⁾.

105. R. Stollé und K. Krauch²⁾: Über einige Abkömmlinge des Hydrazi-dicarbonhydrazids und Carbohydrazids.

(Eingegangen am 16. Februar 1914.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über das Hydrazi-dicarbonhydrazid³⁾ wurde richtig gestellt, daß der als Anisaldehyd-Kondensationsprodukt⁴⁾ beschriebene Körper vom Schmp. 218° das Zimtaldehyd-Derivat des Hydrazi-dicarbonhydrazids darstellt.

¹⁾ 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.

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

³⁾ B. 43, 2468 [1910].

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

0.1363 g Sbst.: 26.6 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_6$. Ber. N 22.34. Gef. N 22.35.

Das Anisaldehyd-Kondensationsprodukt, durch Schütteln der wäßrigen Lösung von salzsaurem Hydrazi-dicarbonhydrazid mit Anisaldehyd gewonnen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 222°; nicht in Wasser und Äther, nur schwer in heißem Alkohol löslich.

0.1554 g Sbst.: 29.5 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{18}H_{20}O_4N_6$. Ber. N 21.87. Gef. N 21 80.

Zu Vergleichszwecken waren die Zimtaldehyd-Kondensationsprodukte des Carbohydrazids und Amino-urazols dargestellt worden.

Cinnamyliden-carbohydrazid ist ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Alkohol, kaum in Äther, nicht in Wasser löslich. Schmp. 205°.

0.137 g Sbst.: 20.8 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{19}H_{18}ON_4$. Ber. N 17.61. Gef. N 17.66.

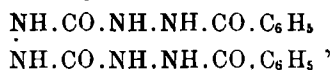
Die alkoholische Lösung zeigt auf Zusatz von verdünnter Chlorkalklösung schnell verschwindende Gelbfärbung. Benzyliden-carbohydrazid liefert unter den gleichen Bedingungen eine beständige Braunrotfärbung des überschichteten Äthers. Es dürfte in beiden Fällen vielleicht Oxydation zur entsprechenden Acidylverbindung und weiter zu einer Azoverbindung statthaben.

Cinnamyliden-amino-urazol stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine Blättchen vom Schmp. 234° dar, die sich nicht in Äther und Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol, leicht in Alkalien lösen. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung eine etwas gelblich-weiße Fällung, die sich in Ammoniak auflöst; beim Erhitzen tritt nach und nach Reduktion ein.

0.1898 g Sbst.: 40.2 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_4$. Ber. N 24.34. Gef. N 24.41.

Dibenzoyl-hydrazi-dicarbonhydrazid,



wird sowohl durch Benzoylieren von Hydrazi-dicarbonhydrazid als auch durch Einwirkung von Hydrazi-dicarbonazid auf Benzhydrazid erhalten.

2 g salzsaures Hydrazi-dicarbonhydrazid und 15 g Krystallsoda, in 200 ccm H_2O gelöst, wurden mit 4 g Benzoylchlorid 2 Stunden gut durchgeschüttelt. Das sich ausscheidende farblose Produkt wurde abgesaugt und mehrfach aus Wasser umkrystallisiert.

Kleine, rechteckige Täfelchen, die bei 197° schmelzen und 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.2652 g Sbst.: 52 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_6 + 2H_2O$. Ber. N 21.64. Gef. N 21.59.

Eine Probe der krystallwasser-haltigen Verbindung krystallisierte aus absolutem Alkohol in wasserfreien, länglichen Blättchen.

0.1773 g Sbst.: 36.7 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_6$. Ber. N 23.59. Gef. N 23.45.

Dibenzoyl-hydrazid-dicarbonhydrazid ist kaum in kaltem, schwer in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol, nicht in Äther löslich. Es löst sich in Alkalien, auch in Ammoniak und fällt auf Zusatz von Säuren wieder aus.

3 g Hydrazid-dicarbonazid und 4.8 g Benzhydrazid wurden mit 50 g über Natrium getrocknetem Toluol und 20 ccm wasserfreiem Pyridin 5 Stunden lang im Bombenrohr auf 70° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert und zeigten, mehrfach aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 197° des Dibenzoyl-hydrazid-dicarbonhydrazids.

0.2457 g Sbst.: 46.7 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_6 + 2H_2O$. Ber. N 21.64. Gef. N 21.59.

Stickstoffwasserstoffsäure konnte in den Mutterlaugen mittels der Eisenchlorid-Reaktion leicht nachgewiesen werden.

Dibenzoyl-azo-dicarbonhydrazid, $\begin{matrix} N.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ N.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$,

wurde durch Oxydation der Hydraziverbindung in alkalischer Lösung mit Natriumhypochlorit-Lösung zunächst als Natriumverbindung gewonnen.

10 g Dibenzoyl-hydrazid-dicarbonhydrazid wurden mit so viel 20-prozentiger Natronlauge geschüttelt, daß auch nach längerer Zeit ein Teil des Hydrazids ungelöst blieb. Die von dem ungelösten Anteil getrennte Flüssigkeit wurde gut gekühlt und nach und nach mit Natriumhypochlorit-Lösung versetzt. Die jeweils entstehenden rotbraunen, amorphen Niederschläge der Natriumverbindung wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 8 g. Eine geringe Gasentwicklung bei Zugabe der Hypochlorit-Lösung wurde auch bei sorgfältiger Kühlung beobachtet.

8 g der so gewonnenen Natriumverbindung (N- und Na-Bestimmungen einer Probe ergaben auf eine Verbindung $C_{16}H_{13}O_4N_6Na_3$ annähernd stimmende Werte) wurden mit verdünnter Essigsäure unter Kühlung verrieben und einige Zeit in der Kälte stehen gelassen. Der ungelöste Anteil wurde abgesaugt, mit kalter, verdünnter Essigsäure, dann mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Ausbeute, wohl infolge der Bildung löslicher Zersetzungsprodukte, nur 3 g. Diese wurden aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Die so gewonnenen gelbroten Nadelchen schmelzen bei 172° unter Gasentwicklung und Entfärbung.

0.2526 g Sbst.: 0.4998 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.1808 g Sbst.: 37 ccm N (18°, 770 mm).

C₁₆H₁₄O₄N₆. Ber. C 54.23, H 3.95, N 23.73.

Gef. » 53.97, » 4.09, » 23.85.

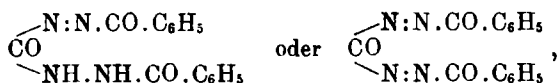
Dibenzoyl-azo-dicarbonhydrazid ist nicht in Wasser, kaum in Äther und Benzol, ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Alkohol löslich. Wird in alkoholischer Lösung durch Jodwasserstoff oder Natriumhydrosulfit zu Dibenzoyl-hydrazi-dicarbonhydrazid reduziert. Eine Disilberverbindung des letzteren konnte in folgender Weise gewonnen werden.

Dibenzoyl-hydrazi-dicarbonhydrazid wurde in kaltem Alkohol unter Zusatz von Natriumäthylat gelöst, dann vorsichtig soviel einprozentige Schwefelsäure zugesetzt, bis die gelbe Lösung eben farblos wurde. Das sich abscheidende violettgefärbte Silbersalz wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

0.1523 g Sbst.: 0.057 g Ag.

C₁₆H₁₄O₄N₆Ag₂. Ber. Ag 37.50. Gef. Ag 37.42.

Dibenzoyl-carbohydrazid wurde dargestellt, um auch dessen Verhalten gegen Natriumhypochlorit-Lösung zu untersuchen. Diese bewirkt Gelbrotfärbung, die aber sofort unter Gasentwicklung verschwindet, woraus sich die Unbeständigkeit einer Azoverbindung,



ergibt, so daß das Oxydationsprodukt des Dibenzoyl-hydrazi-dicarbonhydrazids mit Recht als Dibenzoyl-azo-dicarbonhydrazid angesprochen worden ist.

3 g Carbohydrazid wurden in Sodalösung allmählich mit 10 g Benzoylchlorid unter kräftigem Schütteln versetzt. Das sich abscheidende Kondensationsprodukt wurde zur Verseifung des überschüssigen Benzoylchlorids einige Zeit mit Wasser gekocht, abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus viel Wasser mehrfach umkrystallisiert. Das so gewonnene Dibenzoyl-carbohydrazid krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallwasser in glänzenden, feinen, rechteckigen Blättchen vom Schmp. 205°.

0.2142 g Sbst.: 32.1 ccm N (20°, 750 mm). — 0.3798 g Sbst. verloren bei 110° 0.0318 g H₂O.

C₁₅H₁₄ON₄ + 2H₂O. Ber. N 16.73, H₂O 8.24.

Gef. » 16.88, » 8.38.

Die durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gewonnenen länglichen Blättchen erwiesen sich als krystallwasserfrei.

0.1487 g Sbst.: 23.8 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{15}H_{14}ON_4$. Ber. N 18.79. Gef. N 19.07.

Ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Wasser, besser in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Wird aus der Lösung in Alkalien durch Säuren wieder ausgefällt. Die ammoniakalische Lösung reduziert Silbernitrat-Lösung. Dibenzoyl-carbohydrazid löst sich mit gelblichgrüner, Dibenzoyl-hydrazi-dicarbonhydrazid mit brauner Farbe in Alkalien.

In Ergänzung der kurzen Mitteilung über das Hydrazi-dicarbonazid¹⁾ sei eine geeignete Darstellungsmethode angegeben.

5 g salzsaures Hydrazi-dicarbonhydrazid wurden in 10 ccm Wasser, 3.3 g reines Natriumnitrit in 20 ccm Wasser gelöst. Letztere Lösung wurde in eine Kältemischung gestellt, bis sie gefror, dann aus dieser herausgenommen und tropfenweise unter gutem Umschütteln mit der Hydrazi-dicarbonhydrazid-bischlorhydrat-Lösung versetzt. Die Natriumnitrit-Lösung erwärmte sich dabei, und das ausgeschiedene Eis löste sich wieder auf. Die Lösung wurde nun in die Kältemischung gestellt, bis sich wieder Eisflocken abschieden, dann erst wieder Hydrazi-dicarbonhydrazid-bis-chlorhydrat-Lösung zugetropft. Nach und nach schied sich Hydrazi-dicarbonazid in schönen, weißen Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt und mit Eiswasser nachgewaschen.

Das so dargestellte Azid löste sich vollständig in trockenem Äther, war also frei von anorganischen Verunreinigungen. Durch vorsichtiges, langsames Erhitzen im Schwefelsäurebade wurde der Schmelzpunkt bei 146° ermittelt, wobei lebhaft Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Azid ist ziemlich schwer in kaltem Wasser, ebenso in Alkohol und Benzol, leicht in Äther löslich. Beim Erwärmen mit Wasser tritt unter Auflösung ohne Stickstoff-Entwicklung Verseifung zu Stickstoffwasserstoffsäure, Hydrazin und Kohlensäure ein.

Hydrazi-dicarbonazid war im wesentlichen zu dem Versuche, durch Abspaltung von N_3H zu dem bislang nicht bekannten $CO:N:N:CO$ ²⁾ zu gelangen, dargestellt worden.

Erhitzen des Azids in Xylollösung im Kohlensäurestrom ergab die Abspaltung von 4 Atomen Stickstoff aus einem Molekül Hydrazi-dicarbonazid.

0.877 g Azid gaben 225 ccm N (ber. für 4 At. 234 ccm).

0.9200 g Azid gaben 249 ccm N (ber. für 4 At. 241 ccm).

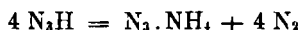
1.0700 g Azid gaben 273 ccm N (ber. für 4 At. 280 ccm).

Während des Erhitzens wurde im Kühler das Auftreten von weißen Krystallnadeln beobachtet, die außerordentlich flüchtig, in Wasser sehr leicht löslich waren, mit Eisenchlorid-Lösung die Blutrothfärbung der Stickstoffwasserstoffsäure und mit Neßlers Reagens Ammoniakreaktion gaben, Eigenschaften, nach denen der Körper sich als

¹⁾ B. 43, 2470 [1910].

²⁾ J. Thiele, A. 303, 70 [1898].

Stickstoffammonium¹⁾ erwies. Die beobachtete Stickstoffmenge steht mit der Abspaltung von 2 Molekülen Stickstoffwasserstoffsäure aus 1 Molekül Hydrazi-dicarbonazid und deren Weiterzersetzung im Sinne der Gleichung:



im Einklang²⁾).

Auffallend war, daß, als in einem Falle Hydrazi-dicarbonazid in Xylol ohne Durchleiten von Kohlensäure gekocht wurde, Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure und Entwicklung von Stickstoff, obwohl mehrere Stunden lang gekocht wurde, nicht beobachtet wurde.

Bei den Versuchen im Kohlensäurestrom hatte sich während des Kochens ein gelblich-weißer Körper abgeschieden. Seine wäßrige Lösung zeigte deutlich saure Reaktion, gab mit Silbernitrat ein gelatinöses Silbersalz, mit wenig Eisenchlorid Braunfärbung unter Abscheidung einer Eisenverbindung, mit verdünnter Chlorkalklösung Rotfärbung, die beim Durchschütteln mit Äther in diesen überging. Versuche, den Körper durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol zu reinigen, mißlangen, da das zunächst schön pulvrig ausfallende Produkt beim Trocknen im Vakuum-Exsiccator oder schon beim Absaugen verharzte.

Beim Kochen von Hydrazi-dicarbonazid mit Pyridin im Kohlensäurestrom trat verhältnismäßig geringe Stickstoff-Entwicklung³⁾ ein, während sich in der Lösung reichliche Mengen Stickstoffwasserstoffsäure nachweisen ließen (nach dem Verdünnen mit Wasser als Silbersalz; in Gegenwart von Pyridin tritt keine Rotfärbung mit Eisenchlorid ein).

Das aus der Pyridinlösung ausfallende Produkt wurde auch durch 2-maliges Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure nicht gespalten; beim Erhitzen mit konzentrierter HCl im Bombenrohr auf 250° kristallisierte Hydrazin-dichlorhydrat beim Erkalten aus.

Die Versuche mußten, da der eine von uns (K. Krauch) bei einer durch das Azid hervorgerufenen Explosion schwer verletzt wurde, unterbrochen werden, worauf die Unfertigkeit zurückzuführen ist.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Bei einigen Versuchen konnte neben Stickstoffammonium noch die Anwesenheit eines Silbernitrat stark reduzierenden Körpers im Kühler nachgewiesen werden.

²⁾ Vergl. Sitzungsbericht der Chem. Gesellschaft zu Heidelberg vom 17. November 1911. Ch. Z. 1911, S. 1389.

³⁾ Die Gegenwart von Pyridin scheint die größere Beständigkeit der Stickstoffwasserstoffsäure zu bedingen.