

wobei ein weißer, schlammiger Niederschlag ausfiel. Diesen saugt man ab und preßt ihn auf Ton, wobei er eine schwach gelbliche, bröckliche Masse ergibt, die man nicht über Nacht (selbst nicht im Vakuum) aufbewahren darf, da sie sonst braun und harzig wird. Man verreibt sie vielmehr sofort mit 10 ccm Aceton, saugt das dabei verbliebene gelbe Pulver (1 g) ab, löst es in etwa 110 ccm trockenem, siedendem Äther, filtriert und dampft die Lösung auf etwa 25 ccm ein, wonach sich kleine, citronengelbe, kurze Prismen abscheiden. Das nach dem Erkalten abfiltrierte Krystallpulver wird auf dem Wasserbade bald braun und schmierig und mußte daher für die Analyse im Vakuum getrocknet werden.

I. 0.1089 g Subst.: 0.3378 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — II. 0.1141 g Subst.: 0.3458 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — III. 0.1439 g Subst.: 12 ccm N (16°, 764 mm).
 (C₁₀H₁₀N)_x. Ber. C 83.83, H 6.94, N 9.71.
 Gef. » 83.87, 83.30, » 6.77, 6.48, » 9.81.

Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Base schon unterhalb 100° orange und schmilzt zwischen 110—112° unter Gasentwicklung zu einer orangeroten, unklaren, zähen Flüssigkeit.

Die Beziehung zwischen der Verbindung (C₁₀H₁₀N)_x und dem Aminoketon ließ sich aus Materialmangel nicht ermitteln.

Den HHrn. Dr. K. August Böttcher und Dr. André Bister bin ich für ihre geschickte und unermüdliche Mitarbeit zu bestem Dank verpflichtet.

198. D. Maron, Marie Kontórowitsch und Jean-Jacques Bloch: Über einige Monoacidyl-*o*-phenylendiamin-acetonitrile und deren Überführung in die entsprechenden Diacidyl- und Benzimidazol-Derivate. II.

(Eingegangen am 14. April 1914.)

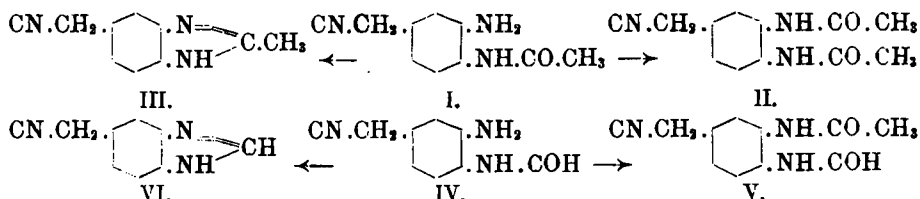
Vor kurzem haben D. Maron und J.-J. Bloch¹⁾ darauf hingewiesen, daß die Monoacidyl-Derivate der aromatischen *o*-Diamine geeignete Ausgangsmaterialien für mancherlei Synthesen sind, und daß sich daraus mit gleichen oder verschiedenen Säureresten diacidylierte *o*-Diamine, sowie die entsprechenden Benzimidazol-Abkömmlinge rationell gewinnen lassen, und zwar auch solche, welche durch die bis jetzt bekannt gewordenen Methoden nicht oder außerordentlich schwer erhältlich sind. Hier möchten wir dies mit einigen typischen

¹⁾ B. 47, 718 [1914].

Beispielen belegen und beschreiben demgemäß einige Monoacidyl-, Diacidyl- — mit gleichen und verschiedenen Säureresten —, *o*-Diamino-phenacetone, sowie die entsprechenden Benzimidazolyl-acetonitrile¹⁾.

Es ist kaum notwendig, hervorzuheben, daß die zuletzt erwähnten Verbindungen sich infolge der Anwesenheit der recht empfindlichen CN-Gruppe, sowie der wegen der Nachbarschaft eines Benzolringes einerseits und der CN-Gruppe andererseits sehr reaktionsfähigen CH₂-Gruppe kaum nach den alten Methoden herstellen lassen.

In der vorliegenden Mitteilung lassen wir nun eine kurze Beschreibung der folgenden Verbindungen folgen:



Die so erhaltenen Benzimidazolyl-acetonitrile lassen sich glatt in Nitroverbindungen überführen, welche ihrerseits reduziert werden können. Ein Mononitroderivat (und dessen Reduktionsprodukt) des 2-Methyl-5-acetonitril-benzimidazols soll gleichfalls hier beschrieben werden.

Experimentelles.

I. Nach Versuchen von Frl. Marie Kontórowitsch.

3-Amino-4-acetamino-phenyl-acetonitril (Formel I).

Das von Gabriel²⁾ beschriebene 3-Nitro-4-acetamino-phenyl-acetonitril, welches uns als Ausgangsmaterial diente, konnten wir unter Einführung einiger Modifikationen in ziemlich glatter Weise gewinnen, indem wir *p*-Nitro-benzylcyanid durch Eisen reduzierten, das erhaltene Amin mit kaltem Essigsäureanhydrid und Benzol behandelten und die resultierende Acetylverbindung mittels 90-proz. Salpetersäure bei 5° nitrirten.

Wird nun dieser Nitrokörper mit etwa der 2-fachen Menge Eisen bei Gegenwart von Essigsäure reduziert, so resultiert in guter Ausbeute das entsprechende Amin. Etwa 60% des Amins scheiden sich

¹⁾ Über weitere Beispiele dieser Verbindungen s. Pat.-Anmeld. F. 37013 IV/ep., welche am 4. August 1913 von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Leverkusen eingereicht ist. D. Maron.

²⁾ B. 15, 835 [1882].

direkt nach Abkühlen der Lösung aus, während der Rest durch Einengen im Vakuum erhalten wird. Das reine Amin schmilzt bei 137—138°.

0.1339 g Sbst.: 0.3093 g CO₂, 0.0727 g H₂O.

C₁₀H₁₁N₃O (189). Ber. C 63.49, H 5.82.

Gef. » 62.99, » 6.07.

Dieses Amin ist leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser löslich, löslich in Alkohol, Aceton, Essig- und Mineralsäuren, sehr wenig in Ligroin, etwas mehr in Benzol.

Wird zu seiner salzsauren Lösung eine Lösung von Natriumnitrit zugesetzt, so entsteht ein Azimid vom Schmp. 109—110°.

Diacetyl-*o*-phenylendiamin-acetonitril (Formel II).

Monoacetyl-*o*-phenylendiamin-acetonitril wird in Benzol suspendiert und etwa die 2-fache Menge Essigsäureanhydrid in der Kälte zugegeben. Nach einigem Stehen wird das Benzol verjagt und das Ganze mit kochendem Wasser behandelt. Nach dem Erkalten scheidet sich die Diacetylverbindung krystallinisch aus und zeigt den konstanten Schmelzpunkt von 177—178°.

0.1584 g Sbst.: 0.3625 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

C₁₂H₁₃N₃O₂ (231). Ber. C 62.34, H 5.63.

Gef. » 62.41, » 5.63.

Diese Verbindung ist in kochendem Wasser, warmem Alkohol, Chloroform, Essig- und Mineralsäuren leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol, sehr wenig in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin.

2-Methyl-5-acetonitril-benzimidazol (Formel III).

Monoacetyl-*o*-phenylendiamin-acetonitril wird in etwa der 5-fachen Menge Eisessig 5—6 Stunden im Sieden gehalten. Darauf die Essigsäure zum größten Teil abdestilliert, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak versetzt. Nach einigen Krystallisationen erhält man diese Verbindung fast weiß vom Schmp. 206—207°. Sie läßt sich auch sehr leicht durch Sublimation reinigen, wobei man sie ganz weiß erhält.

0.1290 g Sbst.: 0.3328 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.0922 g Sbst.: 19.9 ccm N (10.5°, 723 mm).

C₁₀H₉N₃ (171). Ber. C 70.17, H 5.27, N 24.56.

Gef. » 70.36, » 5.74, » 24.51.

Das Methyl-acetonitril-benzimidazol löst sich leicht in Eisessig, starken Mineralsäuren, Alkohol, Aceton und Chloroform, löst sich in kochendem Wasser, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser, etwas löslich in Äther. Sein Chlorhydrat ist wenig in kaltem Wasser löslich, so daß man es durch Salzsäure aus seiner wäßrigen Lösung fällen kann.

Nitro-5-acetonitril-2-methyl-benzimidazol.

5-Acetonitril-2-methyl-benzimidazol wird in eine 7–8-fache Menge starker rauchender Salpetersäure bei -5 bis -10° eingetragen, ca. 15 Minuten sich selbst überlassen und darauf in eine Mischung von Ammoniak und Eis eingeführt. Der entstandene Nitrokörper scheidet sich bald aus, wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Einige Mal umkrystallisiert, zeigt er den Schmp. $215-217^{\circ}$.

0.1236 g Sbst.: 0.2530 g CO_2 (Wasserstoff-Best. verunglückt). — 0.1246 g Sbst.: 29.0 ccm N (17° , 710 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (216). Ber. C 55.55, H 3.70, N 25.97.

Gef. » 55.82, » — » 25.60.

Der Nitrokörper ist löslich in kochendem Wasser, warmem Alkohol, Benzol, starken Mineralsäuren und Eisessig, beißen Alkalien und Ammoniak, schwerer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin, Äther und Chloroform, gibt ein in Wasser leicht lösliches Nitrat vom Schmp. $115-116^{\circ}$, welches Krystallwasser enthält. Von letzterem befreit, schmilzt es bei 174° unter Zersetzung.

Amino-5-acetonitril-2-methyl-benzimidazol.

Diese Verbindung wird durch Reduktion des obigen Nitroproduktes durch Eisen und Essigsäure erhalten. Die freie Base stellt ein bräunliches, sehr rasch veränderliches Pulver dar. Sie wurde für die Analyse aus Aceton umkrystallisiert und zeigte den Schmp. $235-237^{\circ}$.

0.1130 g Sbst.: 0.2590 g CO_2 , 0.0549 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (195). Ber. C 61.54, H 5.64.

Gef. » 62.18, » 5.40.

Die Base wird von Alkalien mit gelber, von Säuren mit rosa Farbe aufgenommen, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig, etwas besser in heißem, wenig in kaltem Wasser löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe; ihre alkoholische Lösung fluoresciert stark gelb in durchfallendem, blau in auffallendem Lichte. Die Fluorescenz verschwindet beim Zusatz von Wasser.

Acetylamino-5-acetonitril-2-methyl-benzimidazol.

Entsteht durch Behandeln der Base mit Essigsäureanhydrid und Benzol bei $30-40^{\circ}$. Aus Wasser einige Mal umkrystallisiert, schmilzt das Acetyl-derivat bei $222-223^{\circ}$.

0.1530 g Sbst.: 0.3494 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.1124 g Sbst.: 24.9 ccm N (20° , 717 mm).

$C_{12}H_{12}N_4O$ (228). Ber. C 63.14, H 5.26, N 24.56.

Gef. » 62.28, » 5.32, » 24.35.

Die Acetylverbindung löst sich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

II. Nach Versuchen von Hrn. J.-J. Bloch.

p-Formylamino-phenacetonitril, $CN.CH_2.C_6H_4.NH.CHO$.

10 g *p*-Amino-benzylcyanid werden in Benzol gelöst, 10 g Ameisensäure zugegeben und das Gemisch sich selbst überlassen. Nach einigem Stehen beginnt die Formylverbindung sich auszuschcheiden. Das Benzol wird verjagt, der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und erkalten gelassen, wobei die Formylverbindung in Form von nicht deutlichen Büscheln auskristallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 135—136°.

0.1108 g Sbst.: 0.2729 g CO_2 , 0.0521 g H_2O .

$C_9H_9N_2O$ (160). Ber. C 67.46, H 5.03.

Gef. » 67.47, » 5.23.

Die Verbindung ist wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, wenig in kaltem, leicht in warmem Alkohol löslich, in Benzol, Äther und Ligroin fast unlöslich.

o-Nitro-formanilid-*p*-acetonitril.

3.5 g *p*-Formylamino-benzylcyanid werden langsam unter gutem Rühren in 28 g rauchender Salpetersäure bei — 10 bis — 5° eingetragen. Nach erfolgter Lösung wird 5 Minuten stehen gelassen, worauf das Gemisch auf Eis gegossen wird. Der ausgeschiedene Körper wird rasch abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Er stellt ein schwefelgelbes Pulver dar und besitzt einen Schmelzpunkt von 154—155°.

0.1078 g Sbst.: 0.2083 g CO_2 , 0.0358 g H_2O .

$C_9H_7N_3O_3$ (205). Ber. C 52.66, H 3.44.

Gef. » 52.69, » 3.69.

Der Nitrokörper ist so gut wie unlöslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, Eisessig und Ameisensäure, leichter in warmem Alkohol und Benzol, noch leichter in Chloroform.

Durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure entsteht das Monoformyl-acetonitril-*o*-phenylendiamin (Formel IV). Die Base kristallisiert aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmp. 124°.

0.1445 g Sbst.: 0.3252 g CO_2 , 0.0664 g H_2O .

$C_9H_9N_3O$ (175). Ber. C 61.67, H 5.18.

Gef. » 61.38, » 5.10.

Die Base ist ziemlich löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol, wenig in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Durch Zusatz von Natriumnitrit-Lösung zu einer salzsauren Lösung der Base scheidet sich ein Azimidkörper aus.

Acetyl-formyl-acetonitril-*o*-phenylendiamin
(Formel V).

Durch Behandeln des oben beschriebenen Monoformyl-Derivates mit kaltem Essigsäureanhydrid in Benzol-Suspension resultiert die Acetyl-formyl-Verbindung, welche, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 173° zeigt.

0.0950 g Sbst.: 16.7 ccm N (17.5°, 708 mm).

$C_{11}H_{11}N_3O_2$ (217). Ber. N 19.35. Gef. N 19.28.

Diese Verbindung ist löslich in Alkohol und heißem Wasser, wenig in Chloroform, noch weniger in kaltem Wasser und Äther.

5-Acetonitril-benzimidazol (Formel VI).

40 g Monoformyl-acetonitril-*o*-phenylendiamin werden in 200 g Eisessig oder Ameisensäure gelöst und 4—5 Stunden im Sieden gehalten. Darauf wird der größte Teil der Säure abdestilliert, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak versetzt. Das ausgeschiedene Produkt läßt sich durch Umkrystallisieren oder Sublimation leicht reinigen. Es schmilzt bei 150°.

0.1500 g Sbst.: 0.3780 g CO_2 , 0.0638 g H_2O .

$C_9H_7N_3$ (157). Ber. C 68.75, H 4.49.

Gef. • 68.49, » 4.66.

Das Acetonitril-benzimidazol löst sich leicht in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, wenig in Benzol und heißem Wasser.

Genf. Organ. Laboratorium der Universität.

199. F. F. Blicke: Über Furfuracrylsäure-allylester.

(Eingegangen am 4. April 1914.)

Im Anschluß an die Arbeit von C. Liebermann und M. Kardos¹⁾ über Polyzimtsäureester habe ich zu ermitteln versucht, wie sich Furfuracrylsäure-allylester unter den Bedingungen des Erhitzens verhält, wie sie A. Kronstein und Fr. Seeligmann²⁾ für den Zimtsäure-allylester angewendet haben. Es hat sich dabei ergeben, daß eine der dem Zimtsäure-allylester ganz parallel laufende Polymerisation stattfindet.

¹⁾ B. 46, 1055 [1913].

²⁾ Seeligmann, Diss., Karlsruhe 1906.