

2. Bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1536 g Subst.: 0.1571 g CO<sub>2</sub>, 0.0374 g H<sub>2</sub>O. — 0.0983 g Subst.: 27.91 ccm N (19°, 760.9 mm).  
C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 27.91, H 2.34, N 32.57. Gef. C 27.90, H 2.72, N 32.67.

3. Bestimmung des Wasserverlustes. Damit verbunden Ermittlung der Molekulargröße.

0.4827 g Subst. (bei gew. Temperatur getrocknet) liefern beim Erhitzen auf 100° bis zum konstanten Gewicht: 0.4240 g Subst., also 0.0587 g H<sub>2</sub>O.

Ber. H<sub>2</sub>O 8.77. Gef. H<sub>2</sub>O 8.78.

Aus der Gleichung:  $x:18 = 0.4240:0.0587$  ergibt sich  $x = 130$  (ber. für C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> M = 129).

Bei der Titration erweist sich die Verbindung als einbasische Säure: 0.0985 g Subst.: 7.1 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Na OH. Ber. 6.75. Daraus ergibt sich das Molekulargewicht = 141 (ber. 147).

Die Säure krystallisiert in langen Prismen und verhält sich sehr charakteristisch beim Erhitzen: Bei 218° sintert sie unter Gas- und Wasserbildung zusammen, schmilzt aber vollständig erst bei 237°. Läßt man die Schmelze abkühlen und erhitzt wieder, so liegt der Schmelzpunkt scharf bei 237° und es tritt keine Gasentwicklung mehr ein.

#### Carbonyl-2.4-cyclo-triazbutan.

Erhitzt man 0.6 g der bei 218° schmelzenden Säure 1 Stde. auf 210° im Dampfe von siedendem Naphthalin, so beobachtet man die Bildung von Wasser und von Kohlendioxyd, und es tritt gleichzeitig eine bräunliche Färbung der Masse auf. Nach beendigter Reaktion wird das Rohprodukt mehrmals aus siedendem Wasser, in dem es löslicher ist als die Säure, unter Verwendung von Tierkohle, umkrystallisiert, wobei sich farblose Prismen abscheiden, die große Neigung zu Durchwachsungen zeigen. Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt 0.1 g.

0.1138, 0.1221 g Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 0.1159, 0.1252 g CO<sub>2</sub>, 0.0376, 0.0409 g H<sub>2</sub>O. — 0.0522 g Subst.: 22.2 ccm N (16°, 759 mm). — 0.0587 g Subst.: 25.68 ccm N (22°, 760.9 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 28.24, H 3.53, N 49.41. Gef. C 28.43, 27.97, H 3.78, 3.74, N 49.48, 49.68.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt scharf bei 237°.

### 119. W. Borsche und G. John: Über Hydrinden (II) <sup>1)</sup>.

[Aus d. Allgem.-Chem. Institut d. Universität Göttingen.]

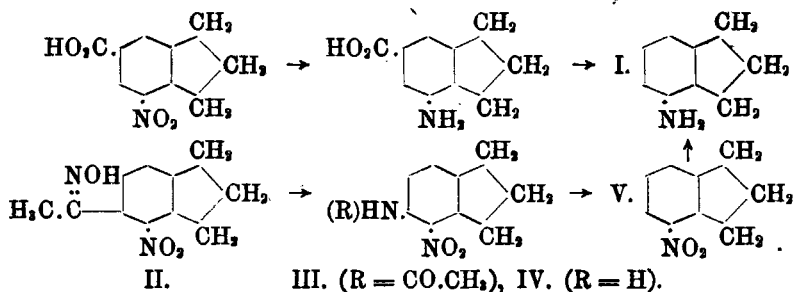
(Eingegangen am 11. Februar 1924.)

Die Nitrierung des Hydrindens führt sowohl unter den von J. v. Braun, Arkuszewski und Köhler angegebenen Bedingungen <sup>2)</sup> wie nach Borsche und Pommer <sup>3)</sup> zu einem Gemisch von 4- und von 5-Nitrohydrinden, deren Trennung bisher auch nach der Reduktion zu den zugehörigen Aminen nicht gelungen ist. Borsche und Pommer haben aber wenigstens 5-Amino-hydrinden in reinem Zustande gewonnen, indem sie das Oxim des 5-Acetyl-hydrindens zu 5-Acetyl-amino-hydrinden umlagerten und dieses entacetylierten. Wir haben die Base inzwischen auch aus Hydrinden-5-carbonsäure-amid dargestellt und im Anschluß daran einige Orientierungsversuche unternom-

<sup>1)</sup> Mitteilung: W. Borsche und M. Pommer, B. 54, 102 [1921].

<sup>2)</sup> B. 51, 292 [1918]. <sup>3)</sup> B. 54, 102 [1921].

men, die uns einen gangbaren Weg zu einheitlichem 4-Amino-hydrinden erschließen sollten. Allem Anschein nach läßt es sich ebenfalls mit Hilfe der Hydrinden-5-carbonsäure und noch besser vom 5-Acetyl-hydrinden aus erhalten. Denn die Aminoverbindung, die bei der Reduktion von Nitrohydrinden-5-carbonsäure entsteht, liefert bei der Decarboxylierung eine Base, die vom 5-Amino-hydrinden verschieden ist, und die gleiche Base bildet sich, wenn man das Oxim des bereits von Pommer untersuchten Nitro-5-acetyl-hydrindens der Beckmannschen Umlagerung unterwirft, das Nitro-amin aus dem Umlagerungsprodukt entaminiert und reduziert:



Bei dieser Formulierung nehmen wir an, daß die Nitrogruppe im Molekül der Hydrinden-5-carbonsäure ebenso wie in der Benzoesäure vor allem die *m*-Stellung zum Carboxyl aufsucht. 5-Acetyl-hydrinden sollte wie Acetophenon *m*- und *o*-Derivat nebeneinander liefern, also ein Gemisch von 4- bzw. 6- und 7-Nitro-5-acetyl-hydrinden. Wir betrachten den von uns aus dem rohen Acetyl-nitro-hydrinden herausgearbeiteten Stoff als 4-Derivat, weil das durch Entacetylieren und Reduktion daraus hervorgehende Amino-hydrinden vom 5-Amino-hydrinden verschieden ist (also .NO<sub>2</sub> nicht in 6!) und weil die Benzoylverbindung des Nitro-amins, das bei der Entacetylierung als Zwischenstufe auftritt, sich nach der Reduktion der Nitrogruppe in ein Benzimidazol umwandeln läßt (also NH<sub>2</sub>:NO<sub>2</sub> nicht 5:7).

5-Oxy-hydrinden entsteht beim Diazotieren und Verkochen der Aminoverbindung nur in mäßiger Ausbeute, reichlicher durch Alkalisichelze aus dem leicht zugänglichen hydrinden-5-sulfonsauren Natrium. Es wird durch energisches Nitrieren in 4,6-Dinitro-5-oxy-hydrinden, durch Bromieren in Eisessig über ein unbeständiges Zwischenprodukt hinweg in ein Dibrom-5-oxy-inden und durch Kupplung mit Diazobenzol-sulfonsäure in einen Azofarbstoff übergeführt, der bei der Reduktion in Sulfanilsäure und das Amino-5-oxy-hydrinden von Dünkelsbühler<sup>4)</sup> zerfällt. Die 4-Stellung der Azo- bzw. Aminogruppe in diesen Stoffen ist noch nicht sicher nachgewiesen. Wir halten sie aber für sehr wahrscheinlich, weil das Ring-Homologe des 5-Oxy-hydrindens, 6-Oxy-tetralin, nach Schroeter<sup>5)</sup> auch in der  $\alpha$ -Stellung kuppelt.

Schließlich haben wir noch das Chlorid der Hydrinden-5-carbonsäure mit Hydrinden zu 5,5'-Dihydrindyl-keton vereinigt. Seine Konstitution folgt daraus, daß sein Oxim bei der Beckmannschen Umlagerung ein Hydrinden-5-carbonsäure-hydrindamid ergibt, das identisch ist mit dem Produkt aus Hydrinden-5-carbonsäurechlorid und 5-Amino-hydrinden.

<sup>4)</sup> B. 33, 2895 [1900].

<sup>5)</sup> A. 426, 99 [1922].

### Beschreibung der Versuche.

#### I. 5-Amino-hydrinden, $C_9H_{11}N$ .

a) Aus 5-Acetyl-hydrinden-oxim: In eine Lösung von 11.6 g des reinen Oxims vom Schmp. 119° in 120 ccm Äther werden allmählich 18 g feingepulvertes Phosphorpentachlorid eingetragen. Nach einiger Zeit tritt unter Aufsieden des Äthers eine lebhafte Reaktion ein, die man durch Kühlung mit Eiswasser mildert. Wenn sie vorüber und alles Phosphorchlorid hinzugefügt ist, wird der Äther abdestilliert und der Rückstand, ein orangefarbenes, zähes Harz, mit 100 ccm Eiswasser übergossen. Er wird erst nach wochenlangem Stehen damit langsam krystallin. Wir haben das aber in der Regel nicht abgewartet, sondern ihn am nächsten Tage nach dem Abgießen des Wassers 4 Stdn. mit 50 ccm Alkohol und 20 ccm rauchender Salzsäure gekocht, dann mit 150 ccm Wasser verdünnt und eingengt. Dabei fällt ein dunkelbraunes Harz aus. Das Filtrat davon wird alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther-Rückstand durch Destillation gereinigt. Sdp.<sub>745</sub> des reinen 5-Amino-hydrindens 247—249°, Sdp.<sub>25</sub> 146—147°; farbloses Öl, das bei Zimmertemperatur schnell zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Ausbeute etwa 4 g.

b) Aus Hydrinden-5-carbonsäure-amid: 8 g Hydrinden-5-carbonsäure-amid vom Schmp. 139° werden mit etwas Natronlauge ange-teigt und in dieser Form in eine eiskalte Lösung von 8 g Brom in 110 ccm 25-proz. Natronlauge eingetragen. Das Ganze wird auf 40° erwärmt, bis sich alles Amid gelöst und das Amin als Öl abgeschieden hat. Dann wird es isoliert wie vorher. Ausbeute 3—3.5 g.

5-Amino-hydrinden ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Aus niedrigsiedendem Petroläther krystallisiert es in derben Nadeln vom Schmp. 37—38°, die sich an der Luft schnell bräunen.

0.2598 g Sbst.: 0.7715 g  $CO_2$ , 0.1954 g  $H_2O$ .

$C_9H_{11}N$ . Ber. C 81.14, H 8.33. Gef. C 81.02, H 8.42.

Von Derivaten haben wir daraus, außer der a. a. O. schon beschriebenen Benzoylverbindung und dem Thioharnstoff<sup>6)</sup>, gewonnen:

Hydrindyl-5'-azo-1-naphthol-2,  $C_9H_9 \cdot N:N \cdot C_{10}H_8 \cdot OH$ : Aus 1.33 g 5-Amino-hydrinden durch Diazotieren und Kuppeln mit der äquimolekularen Menge  $\beta$ -Naphthol in verd. Natronlauge. Aus Eisessig carminrote Blättchen vom Schmp. 156—157°.

0.1155 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 756 mm). —  $C_{19}H_{16}ON_2$ . Ber. N 9.73. Gef. N 9.78.

Hydrinden-5'-azo-4(?) -oxy-5-hydrinden,  $C_9H_9 \cdot N:N \cdot C_9H_8 \cdot OH$ , wie vorher mit der berechneten Menge 5-Oxy-hydrinden. Aus Eisessig braune Nadelchen, die sich bei 175° zersetzen.

0.1303 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 755 mm). —  $C_{18}H_{18}ON_2$ . Ber. N 10.07. Gef. N 10.32.

#### II. 5-Oxy-hydrinden, $C_9H_{10}O$ .

a) Aus 5-Amino-hydrinden: 4 g der Base werden in warmer verd. Schwefelsäure (35 ccm Wasser + 10 g  $SO_4H_2$ ) gelöst. Die Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem Brei feiner Nadelchen von Sulfat. Er wird bei 0° mit 2.1 g Nitrit in 10 ccm Wasser verrührt, bis alles klar gelöst ist, danach bis zum Aufhören der N-Entwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei fällt das Rohphenol als dunkles Öl aus. Es wird mit Äther aufgenommen (dabei bleibt viel schwarzes Harz zurück) und unter ver-

<sup>6)</sup> siehe J. v. Braun, Arkuszewski und Köhler, B. 51, 292 [1918].

mindertem Druck destilliert. Das farblose Destillat erstarrt nach dem Impfen schnell zu schönen Nadeln, die übereinstimmend mit den Angaben von Moschner<sup>7)</sup> bei 55° schmelzen. Ausbeute etwa 0.7 g.

b) Aus hydrinden-5-sulfonsaurem Natrium: Bei der Ausführung des Versuches hielten wir uns im allgemeinen an die Angaben von Moschner<sup>7)</sup> und Dünkelsbühler<sup>8)</sup> (auf 1 Tl. des Salzes 4 Tle. Ätzkali und einige Tropfen Wasser; Verschmelzungstemperatur 280—290°, Schmelzdauer 1/2 Stde.). Die Ausbeute an Oxy-hydrinden ließ sich durch Zusatz von etwas Zinkstaub erheblich verbessern.

Benzoyloxy-5-hydrinden,  $C_9H_9 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ , krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen und schmilzt bei 106—107°.

0.1385 g Sbst.: 0.4103 g  $CO_2$ , 0.0752 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{14}O_2$ . Ber. C 80.63, H 5.93. Gef. C 80.82, H 6.08.

Mit *p*-Diazobenzol-sulfonsäure vereinigt sich 5-Oxy-hydrinden, in einem Überschuß 5-proz. Natronlauge gelöst, zu einem orangeroten Azofarbstoff, der sich gut aus heißem Wasser umkrystallisieren läßt.

0.1448 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 753 mm). —  $C_{15}H_{12}O_4N_2SNa_2$ . Ber. N 7.74. Gef. N 7.92.

2 g davon wurden in siedendem Wasser gelöst und bis zur Entfärbung mit Natriumhydrosulfit versetzt. Dabei fielen farblose Blättchen von 4(?)-Amino-5-oxy-hydrinden aus, die sich spielend leicht in Alkohol, etwas schwerer in Äther lösten und nach dem Umkrystallisieren aus viel Benzol bei 183—184° schmolzen, übereinstimmend mit einem Amino-oxy-hydrinden, das Dünkelsbühler bei der Reduktion seines bei 40° schmelzenden Nitro-5-oxy-hydrindens mit Zinn und Salzsäure erhielt.

0.0958 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 754 mm). —  $C_9H_{11}ON$ . Ber. N 9.39. Gef. N 9.48.

4.6-Dinitro-5-oxy-hydrinden,  $C_9H_7 \cdot OH(NO_2)_2$ , entsteht, wenn man 1 g 5-Oxy-hydrinden in kleinen Anteilen in 5 ccm Salpetersäure (D. 1.52) einträgt, deren Temperatur —10° nicht übersteigen darf, oder bequemer, wenn man 2 Gew.-Tle. des Phenols mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, in die gleiche Menge Eiswasser einrührt und zu der klaren violettrotten Lösung langsam die berechnete Menge Salpetersäure (D. 1.25) fügt. Es fällt dabei unter lebhafter Reaktion als braunes, schnell erstarrendes Öl aus. Aus Methylalkohol dunkelgelbe Blättchen oder derbe, fiederartig zusammenstehende Nadeln, Schmp. 106—107°.

0.1544 g Sbst.: 0.2740 g  $CO_2$ , 0.0525 g  $H_2O$ , — 0.0983 g Sbst.: 10.7 ccm N (22°, 753 mm).

$C_9H_8O_6N_2$ . Ber. C 48.21, H 3.60, N 12.50. Gef. C 48.41, H 3.80, N 12.50.

Dibrom-5-oxy-inden,  $C_9H_8OBr_2$ : Moschner hat 5-Oxy-hydrinden in Äther mit 1 Mol. Brom zusammengebracht und dabei einen nicht näher gekennzeichneten Stoff erhalten, der sich beim Erhitzen unter HBr-Abspaltung zersetzt<sup>9)</sup>. Er schließt daraus, daß die Substitution im alicyclischen Teils des Moleküls erfolgt sei. Unsere Beobachtungen deuten z. T. nach derselben Richtung. Wir lösten 1.34 g Oxy-hydrinden in 4 ccm Eisessig und ließen unter Kühlung 3.2 g Brom in 3 ccm Eisessig dazutropfen. Dabei schied sich ein farbloser, schön krystallisierter Stoff aus, dessen Dämpfe stark zu Tränen reizten. Die abgesaugten Krystalle verwandelten sich beim Aufbewahren unter HBr-Abgabe in ein farbloses Öl von der Zusammensetzung eines Oxy-dibrom-indens, das sich mit Wasserdampf rückstandslos übertreiben ließ.

<sup>7)</sup> B. 33, 737 [1900].

<sup>8)</sup> B. 33, 2895 [1900].

<sup>9)</sup> a. a. O.

Es wurde in Form seiner Benzoylverbindung, die aus viel heißem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 139° herauskommt, zur Analyse gebracht.

0.1229 g Subst.: 0.2208 g CO<sub>2</sub>, 0.0340 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 48.74, H 2.56. Gef. C 48.84, H 3.10.

Ein weiterer Versuch, bei dem wir 4.8 g Brom verwandten, hatte ein ähnliches Ergebnis. Anfangs verschwand die Bromfarbe augenblicklich; schließlich blieb sie bestehen. Am nächsten Morgen hatte die Lösung 2.1 g dicker, farbloser Tafeln abgeschieden, die sich leicht in Alkohol, Äther, Petroläther und Eisessig lösten und in rohem Zustande ebenso wie nach dem Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure bei 40—41° schmolzen. Sie wurden von verd. Natronlauge erst in der Wärme aufgenommen. Aus der Lösung, die reichlich Br' enthielt, fällte Salpetersäure ein gelbliches Öl. Im Exsiccator wurden sie bald klebrig und zerflossen dann zu einem Harz, das beim Benzoylieren in Pyridin wieder die Benzoylverbindung vom Schmp. 139° ergab.

### III. 5.5'-Dihydrindyl-ke-ton, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O.

3.6 g Hydrinden-5-carbonsäurechlorid werden mit 2.5 g Hydrinden in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 2.9 g feingepulvertem Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen versetzt und schließlich 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann wie üblich aufgearbeitet. Sdp.<sub>15</sub> des Dihydrindylketons 245—250°. Es erstarrt schnell und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 117—118°.

0.1014 g Subst.: 0.3238 g CO<sub>2</sub>, 0.0657 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 86.98, H 6.84. Gef. C 87.12, H 7.05.

Sein Oxim, in der gleichen Weise wie Benzophenon-oxim bereitet, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 173°.

0.1171 g Subst.: 5.1 ccm N (18°, 742 mm). — C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. N 5.05. Gef. N 4.97.

Das Umlagerungsprodukt daraus, Hydrinden-5-carbonsäure-hydrindyl-5'-amid, setzt sich aus heißem Alkohol ebenfalls in farblosen Nadeln ab und schmilzt wie das Oxim bei 173°. Dieser Schmelzpunkt ändert sich nicht, wenn man es mit dem Amid mischt, das aus Hydrinden-5-carbonsäurechlorid und 5-Amino-hydrinden in Pyridin erhalten wird. Dagegen erniedrigt das Oxim ihn um etwa 50°.

0.1102 g Subst.: 4.5 ccm N (17°, 753 mm). — C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. N 5.05. Gef. N 4.76.

### IV. 4-Amino-hydrinden, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N (I).

[Vorläufige Versuche.]

#### a) 4-Amino-hydrinden aus Hydrinden-5-carbonsäure.

Zu 4.86 g der Säure, die in 50 g konz. Schwefelsäure gelöst sind, tropft man bei -10° 5 ccm Schwefelsäure + 1.5 ccm Salpetersäure (D. 1.52). Nach 2 Stdn. wird durch Einrühren in 150 ccm Eiswasser die rohe Nitrohydrinden-5-carbonsäure in weißen Flocken gefällt; sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig und verflüssigt sich um 140°. Ihr Amid krystallisiert aus viel heißem Benzol in weißen Blättchen, die sich bei 194° zersetzen.

0.0954 g Subst.: 11.6 ccm N (18°, 738 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 13.83. Gef. N 13.68.

Ein Versuch, es in derselben Weise wie das Amid der nicht nitrierten Säure zu Nitro-5-amino-hydrinden abzubauen, mißlang, es wurde dabei nur ein schwarzes Harz gebildet. Wir griffen deshalb wieder auf die Säure selbst zurück, reduzierten 3 g davon mit Zinn und Salzsäure und unterwarfen den Eindampfrückstand der entzinnten Lösung, mit der gleichen Menge Ätzkalk verrieben, der trocknen Destillation. Dabei erhielten wir eine kleine Menge einer bräunlichen, öligen Base.

Die Benzoylverbindung daraus krystallisierte aus Alkohol in farblosen, gegen 135° schmelzenden Blättchen. Ihr Schmelzpunkt wurde durch Beimengung des nach b) gewonnenen 4-Benzoylamino-hydrindens nicht verändert, durch 5-Benzoylamino-hydrinden dagegen um etwa 10° herabgedrückt.

b) 4-Amino-hydrinden aus 5-Acetyl-hydrinden.

5-Acetyl-4-nitro-hydrinden,  $C_9H_8(NO_2).CO.CH_3$ : Aus 5-Acetyl-hydrinden durch Nitrieren, wie Nitro-hydrinden-5-carbonsäure. Das Rohprodukt wird nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert, bis es einheitliche, lange, weiße Nadeln vom Schmp. 51—52° bildet.

0.0984 g Subst.: 5.8 ccm N (17°, 749 mm). —  $C_{11}H_{11}O_3N$ . Ber. N 6.83. Gef. N 6.77.

5-Acetyl-4-nitro-hydrinden-oxim,  $C_{11}H_{12}O_3N_2$  (II): 10 g des Ketons werden mit 5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 10 g kryst. Natriumacetat in 200 ccm Alkohol einige Stunden gekocht. Dann engt man ein, fällt mit Wasser und krystallisiert aus 40-proz. Alkohol um. Farblose Nadeln, Schmp. 153—154°.

0.1320 g Subst.: 14.1 ccm N (19°, 758 mm). —  $C_{11}H_{12}O_3N_2$ . Ber. N 12.73. Gef. N 12.46.

5-Acetylamino-4-nitro-hydrinden,  $C_{11}H_{12}O_3N_2$  (III), aus dem Oxim durch Umlagerung mit Phosphorpentachlorid. Dabei erwies es sich für den gewünschten Verlauf der Reaktion als zweckmäßig, den Äther bei möglichst niedriger Temperatur (Wasserbad von 40°!) und nicht vollständig abzudestillieren. Der rotbraune Rückstand wird nach dem Übergießen mit Eiswasser bald krystallin.

Wir haben ihn nicht weiter gereinigt, sondern sogleich durch Kochen mit 20-proz. Salzsäure entacetyliert und aus der filtrierten Lösung 5-Amino-4-nitro-hydrinden,  $C_9H_{10}O_2N_2$  (IV), in orangeroten Flocken gefällt. Es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 92—93°. Ausbeute etwa 80% des angewandten Oxims.

0.0890 g Subst.: 12.0 ccm N (17°, 751 mm). —  $C_9H_{10}O_2N_2$ . Ber. N 15.73. Gef. N 15.71.

5-Benzoylamino-4-nitro-hydrinden (analog III), aus verd. Alkohol gelbe Kryställchen vom Schmp. 118—119°, leicht löslich auch in Äther, Aceton, Benzol.

0.1024 g Subst.: 9.1 ccm N (21°, 750 mm). —  $C_{16}H_{14}O_3N_2$ . Ber. N 9.93. Gef. N 10.18.

Erwärmt man es mit einem kleinen Überschuß von Zinn und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade, so krystallisiert binnen kurzem eine schwerlösliche zinn-haltige Doppelverbindung des Reduktionsproduktes aus. Man zerlegt sie mit Schwefelwasserstoff und fällt aus dem Filtrat vom Schwefelzinn mit Ammoniak die freie Base, die wegen ihrer großen Löslichkeit in Alkohol, Benzol usw. am einfachsten durch Destillation gereinigt wird. Sdp.<sub>50</sub> gegen 280°, farbloses Öl, das in der Vorlage sogleich krystallin erstarrt und danach bei 224—226° unter Bräunung schmilzt. Sein N-Gehalt entspricht der Formel  $C_{16}H_{14}N_2$  des 2-Phenyl-4.5-trimethylen-benzimidazols,  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C_6H_5 < \begin{matrix} N \\ NH \end{matrix} > C_6H_5$ .

0.1137 g Subst.: 11.9 ccm N (20°, 744 mm). —  $C_{16}H_{14}N_2$ . Ber. N 11.96. Gef. N 11.92.

4-Nitro-hydrinden,  $C_9H_9O_2N$  (V) und 4-Amino-hydrinden,  $C_9H_{11}N$  (I): 3.5 g des Nitro-amins werden in 40 ccm abs. Alkohol + 10 ccm rauchender Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 1.4 g Nitrit diazotiert. Dann erwärmt man bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung auf 50°, verdünnt und bläst mit Wasserdampf ab, der das rohe 4-Nitrohydrinden als gelbliches Öl mit sich führt. Wir haben es ohne weitere

Reinigung mit Eisen und 75-proz. Essigsäure zu 4-Amino-hydrinden reduziert. Es zeigt Sdp.<sub>754</sub> 235° und ist ein farbloses Öl von charakteristischem, von dem der 5-Aminoverbindung deutlich verschiedenen Geruch.

Die Benzoylverbindung daraus krystallisiert aus 60-proz. Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 135—136°, Misch-Schmp. mit 5-Benzoylamino-hydrinden (aus Alkohol + Wasser lange Nadeln vom Schmp. 137°) um 125°.

0.1012 g Sbst.: 0.3000 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 80,97, H 6,37. Gef. C 80,87, H 6,37.

Auch der Azofarbstoff, zu dem die Base nach dem Diazotieren mit β-Naphthol zusammentritt, besitzt andere Eigenschaften wie das 5-Amino-hydrinden-Derivat, das vorhin beschrieben wurde. Er krystallisiert aus Eisessig in langen, roten Nadeln und schmilzt bei 141—142°.

## 120. M. Bergmann und A. Miekeley: Notiz über Trialdehyd-Verbindungen primärer Amine.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 14. Februar 1924.)

Kürzlich<sup>1)</sup> wurde mitgeteilt, daß sich Formaldehyd mit Derivaten gewisser Protein-Bausteine (Glycin-ester, Glycin-amid, Serin-ester) zu wohlcharakterisierten, destillierbaren oder krystallisierten Triformalverbindungen vereinigt. Im Folgenden zeigen wir, daß dieser Verbindungstypus nicht auf Amino-säure-Derivate beschränkt ist. Auch Äthylamin und Allylamin vereinigen sich mit Formaldehyd im Verhältnis von 1:3 Mol. Triformal-äthylamin und Triformal-allylamin sind farblose, verhältnismäßig tief siedende Flüssigkeiten, die mit Säuren leicht wieder ihren Aldehyd abgeben. Daß auch andere Aldehyde, wenigstens aliphatische, mit primären<sup>2)</sup> Aminen nach demselben Verbindungstypus zusammentreten, zeigen Triacetaldehyd-äthylamin und Triacetaldehyd-allylamin.

Für die Formulierung dürften vorerst cyclische Strukturen nach dem Schema  $R \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} O \cdot CH(R) \\ O \cdot CH(R) \end{array} \right\rangle N \cdot R'$  ausreichen. Wir bemerken aber, daß wir bisher Zeichen für das Auftreten isomerer Formen, wie sie nach obigem Strukturbild denkbar sind, nicht beobachtet haben.

Benzaldehyd scheint keine Neigung zur Bildung so aldehyd-reicher Gebilde zu besitzen. Er vereinigt sich mit Allylamin in äquimolekularem Verhältnis zu dem angenehm riechenden, flüssigen Benzyliden-allylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:N.CH<sub>2</sub>.CH:CH<sub>2</sub>. Es dürfte manchmal mit Vorteil Verwendung finden, wenn die Doppelbindung des Allylamins verändert werden soll, ohne die stickstoff-haltige Gruppe in Mitleidenschaft zu ziehen. Der eingeführte Aldehyd ist hinterher leicht wieder zu entfernen.

### Beschreibung der Versuche.

Triformal-äthylamin, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>:N.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

In 60 ccm einer frisch destillierten 30-proz. wäßrigen Formaldehyd-Lösung wurden unter Kühlung mit Kältemischung 4 g Äthylamin in Por-

<sup>1)</sup> M. Bergmann, M. Jacobson und H. Schotte, H. 131, 18 [1923].

<sup>2)</sup> In der oben zitierten Arbeit ist auf S. 21 irrtümlicherweise von sekundären, statt von primären Aminen die Rede.