

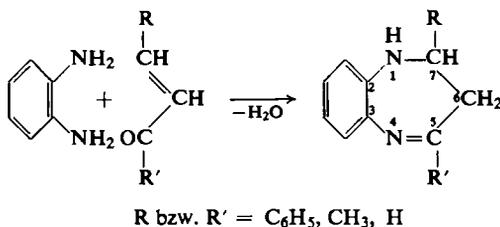
WALTER RIED und PAUL STAHLHOFEN<sup>1)</sup>Über heterocyclische Siebenringsysteme, V<sup>2)</sup>UMSETZUNG VON *o*-PHENYLENDIAMIN  
MIT  $\alpha,\beta$ -UNGESÄTTIGTEN CARBONYLVERBINDUNGEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 5. Februar 1957)

Bei der Umsetzung von *o*-Phenylendiamin mit Verbindungen mit der Gruppierung  $\text{>C}=\underset{\text{|}}{\text{C}}-\underset{\text{|}}{\text{C}}=\text{O}$  ist der Reaktionsverlauf weitgehend von den Substituenten des ungesättigten Systems abhängig. Im Benzyliden-aceton und Benzyliden-acetophenon ist die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe derart herabgesetzt, daß lediglich Addition an die polarisierte C=C-Bindung eintritt. Der Verlauf dieser Additionsreaktionen weicht um so mehr von den entsprechenden und vergleichbaren typischen Umsetzungen an der Carbonylgruppe ab, je schwächer die C=C-Bindung polarisiert ist. So kann beim Zimtaldehyd die C=C-Bindung nicht mehr mit der hochreaktiven Aldehydgruppe konkurrieren und infolgedessen nur Anil-Bildung eintreten. Eine Cyclisierung zu einem 7-Ringsystem gelingt nur mit solchen Verbindungen, in denen die C=O- und C=C-Bindungen im Molekül annähernd gleich stark aktiviert sind (Mesityloxyd, Crotonaldehyd).

Im Rahmen unserer Studien über die Bildung heterocyclischer 7-Ringsysteme wurde in früheren Mitteilungen gezeigt<sup>3,4)</sup>, daß sich aromatische *o*-Diamine mit Crotonsäure unter Bildung heterocyclischer 7-Ringe mit 2 Stickstoff-Atomen umsetzen. Wir haben diese Reaktionen allgemein auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen ausgedehnt und untersucht, inwieweit sich die an Crotonsäure gewonnenen Erkenntnisse hierauf übertragen lassen. Beabsichtigt war die Synthese eines heterocyclischen 7-Ringsystems nach folgendem Schema:



Benzyliden-acetophenon bzw. Benzyliden-aceton addieren beim mehrstündigen Kochen der alkalischen Lösung in Gegenwart von Piperidin *o*-Phenylendiamin an die

1) P. STAHLHOFEN, Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1956. Vorgetragen auf der Südwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung in Karlsruhe 1956.

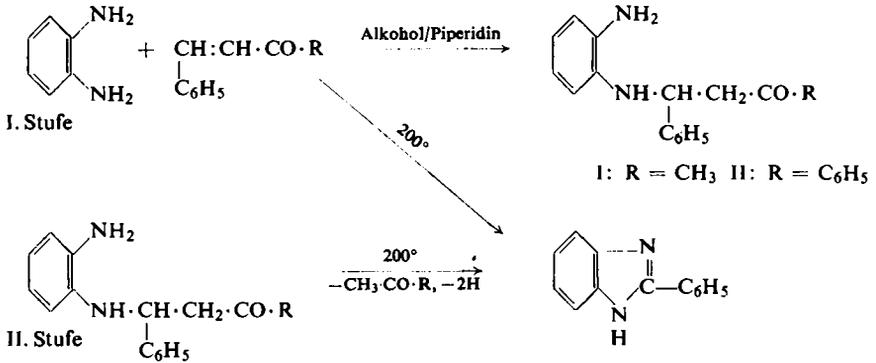
2) IV. Mittel.: W. RIED und P. STAHLHOFEN, Chem. Ber. **87**, 1814 [1954].

3) W. RIED und G. URLASS, Chem. Ber. **86**, 1101 [1953].

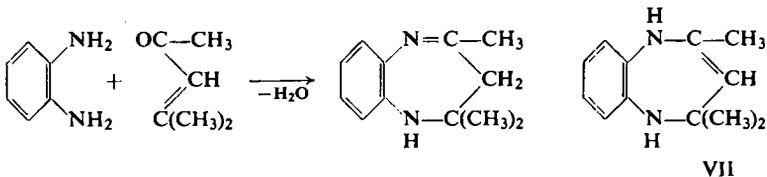
4) W. RIED und W. HÖHNE, Chem. Ber. **87**, 1801 [1954].

C=C-Bindung. Eine Cyclisierung infolge Wasserabspaltung zwischen der zweiten Aminogruppe und der Carbonylfunktion tritt unter diesen Bedingungen nicht ein. Die gleichen Reaktionsprodukte bilden sich beim Zusammenschmelzen der Komponenten in einem Ölbad von 150°. Von verd. Mineralsäuren werden sie wieder in die Ausgangskomponenten gespalten. Ähnlich verhalten sich diese Additionsverbindungen gegenüber siedendem Acetanhydrid, wobei *N,N'*-Diacetyl-*o*-phenylendiamin entsteht. Durch vorsichtige Acetylierung bei Zimmertemperatur läßt sich das Acetylprodukt der entsprechenden Additionsverbindung isolieren. Katalytisch erregter Wasserstoff reduziert die Ketogruppe zum sek. Carbinol. Letzteres wird von verd. Mineralsäuren nicht mehr in die Ausgangskomponenten gespalten. Siedendes Acetanhydrid überführt es in das entsprechende *O,N*-Diacetyl-Derivat, ohne daß es zu einer Spaltung des Carbinols kommt.

Erhitzt man *o*-Phenylendiamin mit Benzyliden-aceton bzw. Benzyliden-acetophenon im Ölbad dagegen auf etwa 200°, so wird Aceton bzw. Acetophenon abgespalten unter Bildung von 2-Phenyl-benzimidazol. Das gleiche Verhalten zeigen die oben beschriebenen Additionsprodukte.

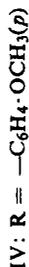
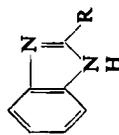


Mesityloxyd reagiert mit *o*-Phenylendiamin in ganz anderer Weise. Bei mehrstündigem Kochen äquivalenter Mengen der Komponenten in Benzol oder rascher, wenn man *o*-Phenylendiamin mit einem geringen Überschuß von Mesityloxyd kurze Zeit am Sieden hält, erfolgt Kondensation unter Bildung einer Base, wobei die eine Aminogruppe des *o*-Phenylendiamins sich an die C=C-Bindung anlagert und die andere mit der Ketogruppe des Mesityloxyds unter Wasserabspaltung reagiert. Da die Base ein Dinitroso-Derivat bildet, besitzt sie offenbar die Struktur VII und ist als 5.7.7-Trimethyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cycloheptadien-(2.5) zu bezeichnen.



Die noch mögliche Formulierung als 2-Methyl-2-isobutenyl-benzimidazolin scheidet aus, weil sich eine ungesättigte Seitenkette nicht nachweisen läßt und das Kon-

## Übersicht über die dargestellten Benzimidazole und 1-Nitroso-benzimidazole

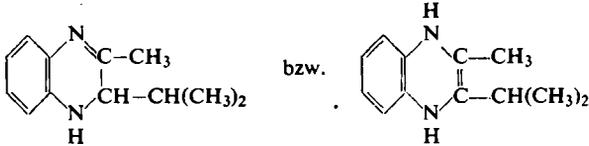


$\alpha,\beta$ -ungesätt. Keton	Reaktionsprodukt	Aussehen und Schmp.	umkristallisiert aus	Ausbeute in %	Löslichkeit	Summenformel, Mol.-Gew. Analyse
$\text{C}_6\text{H}_5\text{:CH:CH:CO}\cdot\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{:CH:CH:CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	III	farblose Nadeln 297°	Benzol	71,5	gut in Alkohol, schwer in Wasser	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (194.2) Ber. C 80.39 H 5.20 N 14.42 Gef. C 80.46 H 5.39 N 14.65
	Pikrat	gelbe Nadeln 274°	Alkohol	88	gut in heißem Alkohol	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ (423.3) Ber. N 16.54 Gef. N 16.60
	I-Nitrosoverb.	farblose Nadeln 194° (Zers.)	Wasser	91	gut im Alkohol, schwer in Wasser	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ON}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (259.3) Ber. N 16.21 Gef. N 16.34
(p) $\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{:CH:CH:CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	IV	farblose Nadeln 228°	Xylol	68	gut in Alkohol, schwer in Benzol	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (224.2) Ber. C 75.00 H 5.12 N 12.49 Gef. C 74.96 H 5.40 N 12.35
	Pikrat	gelbe Nadeln 235°	Alkohol	90	gut in heißem Alkohol	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ (453.3) Ber. N 15.45 Gef. N 15.47
	I-Nitrosoverb.	farblose Nadeln 192° (Zers.)	Wasser	77	gut in Alkohol, schwer in Wasser	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (307.3) Ber. N 13.67 Gef. N 13.52
$\text{CH:CH:CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	V	farblose Spieße 290°	Benzol	72,3	gut in Alkohol	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ON}_2$ (184.2) Ber. N 15.21 Gef. N 15.34
	Pikrat	gelbe Blättchen 262° (Zers.)	Alkohol	79	gut in heißem Alkohol	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ON}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ (431.3) Ber. N 16.94 Gef. N 16.97
	I-Nitrosoverb.	farblose Nadeln 189° (Zers.)	Wasser	89	gut in Alkohol	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (267.2) Ber. N 15.72 Gef. N 15.76
	VI	farblose Nadeln 334°	Xylol	64	gut in Alkohol, schwer in Wasser	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ (200.2) Ber. N 13.99 Gef. N 13.96
$\text{CH:CH:CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	Pikrat	gelbe Prismen 257°	Alkohol	81	gut in heißem Alkohol	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ (429.4) Ber. N 16.31 Gef. N 16.46



densationsprodukt relativ beständig ist. Demgegenüber zeichnen sich 2,3-Dihydrobenzimidazole, von denen es bisher nur sehr wenige Repräsentanten gibt, durch ihre große Unbeständigkeit aus.

1905 haben J. B. EKELEY und R. J. WELLS<sup>5)</sup> *o*-Phenylendiamin mit Aceton bzw. Mesityloxyd in Gegenwart von trockenem Chlorwasserstoff umgesetzt und für die hierbei resultierende Substanz, welche mit unserem Kondensationsprodukt identisch ist, die Struktur eines Dihydrochinoxalins vorgeschlagen.



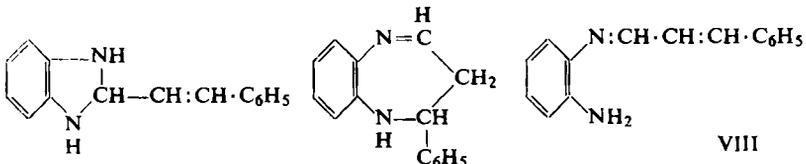
Gegen diese Formulierung haben wir ernsthafte Bedenken. Schon auf Grund der Anlagerungsregeln von Aminen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone erscheint hier eine 6-Ringformulierung als sehr unwahrscheinlich. Bekanntlich vollziehen sich diese Anlagerungen immer in dem Sinne, daß das Proton an das zur CO-Gruppe  $\alpha$ -ständige C-Atom und der verbleibende Rest an das  $\beta$ -ständige C-Atom tritt.

In Analogie hierzu steht die Beobachtung von D. K. MUSCHKALO<sup>6)</sup>, wonach sich *o*-Amino-thiophenol mit Mesityloxyd in ganz entsprechender Weise zu einem 7-Ringsystem umsetzt.

Bei der katalyt. Hydrierung wird 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen unter Bildung von 5.7.7-Trimethyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2). Das Hydrierungsprodukt wurde durch sein Pikrat und Dinitroso-Derivat charakterisiert.

Von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden wurden Acrolein, Crotonaldehyd und Zimtaldehyd mit *o*-Phenylendiamin umgesetzt. Die Reaktion mit Acrolein verläuft selbst unter starker Kühlung so heftig, daß nur undefinierte Polymerisationsprodukte erhalten werden.

Während Zimtaldehyd sowohl mit *p*-Phenylendiamin<sup>7)</sup> als auch mit Äthylendiamin<sup>8)</sup> unter Bildung der entsprechenden *N,N'*-Di-cinnamyliden-Verbindungen im Verhältnis 2:1 reagiert, setzt sich *o*-Phenylendiamin mit Zimtaldehyd im Verhältnis 1:1 um. Die Kondensation erfolgt bei Zimmertemperatur schon in kürzester Zeit. Für das in goldgelben Blättchen kristallisierende, sauerstofffreie Produkt sind folgende drei Formulierungen in Betracht zu ziehen:



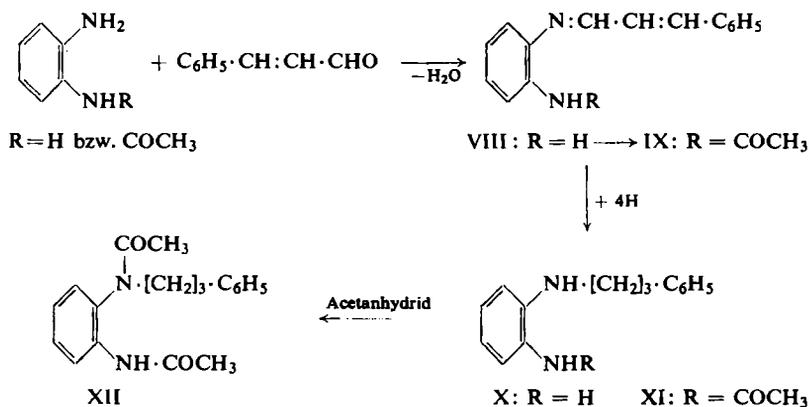
Die Benzimidazolin-Struktur kommt nicht in Frage, da sich die Substanz nicht zu einem Benzimidazolderivat abbauen läßt. Verd. Mineralsäuren und siedendes Acet-

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2259 [1905]. <sup>6)</sup> Ukrain. chem. J. 19, 193 [1953].

<sup>7)</sup> D. VORLÄNDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4536 [1907].

<sup>8)</sup> A. T. MASON, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 271 [1887].

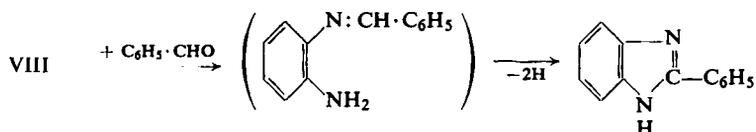
anhydrid spalten die Verbindung in die Ausgangskomponenten. Bei der katalyt. Hydrierung werden 2 Moll. Wasserstoff aufgenommen, was eindeutig auf die Struktur eines ringoffenen Azomethins (VIII) hinweist. Für diese Formulierung sprechen eine Anzahl weiterer Umsetzungen, wie folgende Übersicht zeigt.



Beim vorsichtigen Acetylieren von VIII wird ein Acetylprodukt (IX) erhalten, das identisch ist mit dem Umsetzungsprodukt von *N*-Acetyl-*o*-phenylendiamin mit Zimt-aldehyd. Schließlich wurde IX katalyt. hydriert und das Hydrierungsprodukt weiter acetyliert. Diese Verbindung erwies sich identisch mit dem Diacetyl-Derivat des Reaktionsproduktes nach der katalyt. Hydrierung (XII).

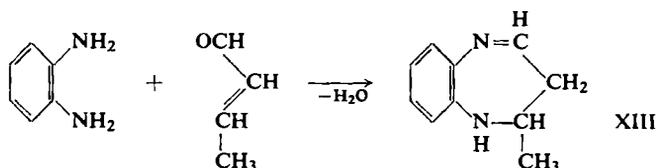
Cyclisierungsversuche zur Bildung eines 7-Ringes verliefen ohne Erfolg.

Interessant verläuft die Umsetzung von *N*-Cinnamyliden-*o*-phenylendiamin (VIII) mit Benzaldehyd in siedendem Xylol bei Gegenwart von Piperidin.



Es findet Verdrängung des Cinnamyliden-Restes durch den Benzyliden-Rest statt mit nachfolgender Cyclisierung zu 2-Phenyl-benzimidazol.

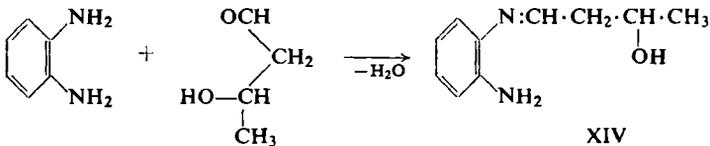
Mit Crotonaldehyd reagiert *o*-Phenylendiamin zu einer Base, der wir 7-Ringstruktur zuschreiben [7-Methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cycloheptadien-(2.4)] (XIII).



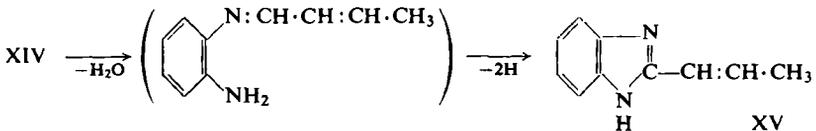
Durch Nitrosierung konnte die Anwesenheit von nur einer sek. Aminogruppe nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur Verbindung VII findet bei Verbindung XIII keine nachträgliche H-Verschiebung statt. Offenbar hat sich bei der Einwirkung von

*o*-Phenylendiamin auf Crotonaldehyd die eine Aminogruppe des *o*-Phenylendiamins an die polarisierte C=C-Bindung des Crotonaldehyds angelagert, während die andere Aminogruppe unter Wasserabspaltung mit der Carbonylgruppe reagiert hat. Ähnlich verläuft bekanntlich die Reaktion zwischen Hydrazin und Crotonaldehyd<sup>9)</sup>.

Mit Acetaldol reagiert *o*-Phenylendiamin in siedendem Benzol unter Bildung von *N*-[3-Hydroxy-butyliden]-*o*-phenylendiamin.

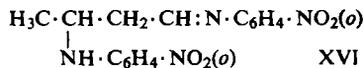


Cyclisierung zum 7-Ring tritt hierbei nicht ein. Auch nachträgliches Schmelzen auf Temperaturen über 200° mit und ohne wasserabspaltende Mittel führte nicht zu dem gewünschten Erfolg. Mit Polyphosphorsäure dagegen, die sich in letzter Zeit als gutes Dehydratisierungs- und Cyclisierungsmittel erwiesen hat<sup>10)</sup>, findet Reaktion statt; es entsteht über das unter den Versuchsbedingungen nicht isolierbare *N*-Crotonyliden-*o*-phenylendiamin das bisher noch nicht bekannte 2-Propenyl-benzimidazol (XV), welches früher durch Umsetzung von *o*-Phenylendiamin mit Crotonsäure nicht erhalten worden war.



Die katalyt. Hydrierung von XV führt zu 2-Propyl-benzimidazol, das identisch ist mit der aus *o*-Phenylendiamin und Butyraldehyd in Gegenwart von Nitrobenzol erhaltenen Verbindung.

Mit *o*-Nitro-anilin reagiert Crotonaldehyd zu einem Azomethin (XVI), das an die C=C-Bindung noch ein weiteres Mol. *o*-Nitro-anilin angelagert hat.



Dieser Reaktionsverlauf zeigt deutlich, daß die Carbonylfunktion und die olefinische C=C-Bindung im Crotonaldehyd annähernd gleich stark aktiviert sind, so daß bei der Umsetzung mit Amino-Gruppen gleichzeitig eine Reaktion an der Carbonyl-Gruppe und an der C=C-Bindung erfolgt.

Frau H. SPIETSCHKA danken wir für die gewissenhafte Anfertigung der Mikroanalysen. Dem FONDS DER CHEMIE und den FARBWERKEN HOECHST A.G., insbesondere Herrn Prof. Dr. A. SIEGLITZ danken wir für die Förderung der Arbeit durch Sachbeihilfen.

<sup>9)</sup> R. v. ROTHENBURG, J. prakt. Chem. **52**, 52 [1895].

<sup>10)</sup> F. UHLIG, Angew. Chem. **66**, 435 [1954].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$\omega$ -[ $\alpha$ -(2-Amino-anilino)-benzyl]-aceton (I): Die Lösung von 10,8 g *o*-Phenylendiamin und 14,6 g Benzyliden-aceton in 50 ccm heißem Äthanol wird in Gegenwart von 5 Tropfen Piperidin 4 Stdn. auf dem Wasserbad am Sieden gehalten. Hierauf wird die rot gefärbte Reaktionslösung noch vor dem Abkühlen mit soviel heißem Wasser versetzt, daß der entstehende Niederschlag sich gerade wieder löst. Aus dem Filtrat beginnen sich beim Abkühlen blaßgelbe Spieße abzuscheiden, die aus verd. Alkohol oder aus Ligroin umkristallisiert werden. Lange farblose Spieße, Schmp. 114–115°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

$C_{16}H_{18}ON_2$  (254.3) Ber. N 11.00 Gef. N 10.86

$\omega$ -[ $\alpha$ -(2-Amino-anilino)-benzyl]-acetophenon (II): Die Lösung von 10,8 g *o*-Phenylendiamin und 20,8 g Benzyliden-acetophenon in 150 ccm Äthanol wird in Gegenwart von 5 Tropfen Piperidin 4–5 Stdn. auf dem Wasserbad am Sieden gehalten. Die Lösung färbt sich allmählich rot. Nach dem Abkühlen wird das auskristallisierte Reaktionsprodukt abfiltriert, gut mit Methanol gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 145°. Ausb. 75% d. Th. Schwer löslich in Alkohol, dagegen gut löslich mit roter Farbe in Eisessig.

$C_{21}H_{20}ON_2$  (316.4) Ber. C 79.73 H 6.37 Gef. C 80.02 H 6.35

$\omega$ -[ $\alpha$ -(2-Acetamino-anilino)-benzyl]-acetophenon: 3,1 g II werden mit 5–10 ccm Acetanhydrid bis zum Entstehen einer homogenen Lösung geschüttelt, während das Reaktionsgefäß von außen gekühlt wird. Nach wenigen Min. beginnt sich das Acetylprodukt abzuscheiden, welches nach dem Abfiltrieren gut mit Äther gewaschen wird. Aus Äthanol erhält man farblose Nadeln. Schmp. 156°.

$C_{23}H_{22}O_2N_2$  (358.4) Ber. N 7.81 Gef. N 7.88

$\omega$ -[ $\alpha$ -(2-Amino-anilino)-benzyl]-methyl-phenyl-carbinol: 3 g II werden in Essigester gelöst und in Gegenwart von Raney-Nickel hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff wird der Katalysator entfernt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 138°.

$C_{21}H_{22}ON_2$  (318.4) Ber. C 79.23 H 6.98 Gef. C 79.45 H 7.21

$\omega$ -[ $\alpha$ -(2-Amino-anilino)-benzyl]-propanol-(2): 2 g I werden in 100 ccm Essigester wie oben hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff ist die ursprünglich gelbe Lösung farblos geworden. Nach Entfernen des Katalysators und des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Öl, das langsam zu kristallisieren beginnt. Aus Ligroin erhält man blaßgelbe Prismen, die bei 115° schmelzen.

$C_{16}H_{20}ON_2$  (256.3) Ber. N 10.93 Gef. N 11.13

$\omega$ -[ $\alpha$ -(2-Acetamino-anilino)-benzyl]-*O*-acetyl-propanol-(2): 1 g  $\omega$ -[ $\alpha$ -(2-Amino-anilino)-benzyl]-propanol-(2) werden mit 5 ccm Acetanhydrid etwa 3 Min. gekocht. Die beim Abkühlen sich langsam abscheidende *O*,*N*-Diacetylverbindung wird aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Kristalle, die bei 166° schmelzen.

$C_{20}H_{24}O_3N_2$  (340.4) Ber. N 8.23 Gef. N 8.41

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von in 2-Stellung substituierten Benzimidazolen: Je 1/100 Mol *o*-Phenylendiamin und  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton werden innig vermischt und in einem kleinen Rundkolben im Ölbad langsam auf etwa 200° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird 1–2 Stdn. bei dieser Temp. gehalten und anschließend noch vor dem endgültigen Erstarren in heißem Xylol, Benzol oder verd. Alkohol (1:1) aufgenommen. Beim Abkühlen des Filtrats kristallisiert das gewünschte Benzimidazol aus (s. Tab. S. 817).

*Allgemeine Darstellungsmethode zur Nitrosierung der in 2-Stellung substituierten Benzimidazole:* 1/100 Mol des entsprechenden Benzimidazols wird in 25 ccm Eisessig gelöst und unter gutem Rühren und Kühlen tropfenweise mit einer wäßrigen gesätt. Lösung von 2–3 g Natriumnitrit versetzt. In den meisten Fällen scheidet sich das Nitroso-Derivat aus der Reaktionslösung schon nach kurzer Zeit aus. Es wird aus Wasser umkristallisiert und etwa 12 Stdn. in der Trockenpistole bei 65° unter vermindertem Druck getrocknet (s. Tab. S. 817).

*5.7.7-Trimethyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cycloheptadien-(2.5) (VII):* 9.8 g *Mesityloxyd* (1/10 Mol) werden mit 10.8 g *o-Phenylendiamin* in 50 ccm Benzol etwa 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierbei färbt sich die Reaktionslösung allmählich gelb. Beim Abkühlen scheidet sich das Kondensationsprodukt in farblosen Blättchen aus. Schneller erhält man es, wenn man *o-Phenylendiamin* in geringem Überschuß von *Mesityloxyd* 2 Stdn. unter Rückfluß kocht. Hierbei kristallisiert VII beim Abkühlen des Reaktionsgemisches in großen gelblichen Prismen. Aus Ligroin erhält man monokline Prismen. Schmp. 127°. Ausb. 77% d. Th. Die Base ist schwer löslich in Wasser und Petroläther, dagegen gut in Alkohol, Äther und in Mineralsäuren.

$C_{12}H_{16}N_2$  (188.3) Ber. C 76.59 H 8.51 N 14.87 Gef. C 76.30 H 8.31 N 14.92

Das *Pikrat* kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die bei 161° unter Zersetzung schmelzen.

*5.7.7-Trimethyl-1.4-dinitroso-2.3-benzo-1.4-diaza-cycloheptadien-(2.5):* Versetzt man die Lösung von 5 g VII in 30 ccm Eisessig unter gutem Rühren tropfenweise mit einer eiskalten wäßr. Lösung von 4 g Natriumnitrit, so tritt ein gelbroter Niederschlag auf, der nach 1 Stde. abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen wird. Aus Methanol kristallisiert das Nitroso-Derivat in kleinen gelben Nadeln, die bei 170° unter leichter Zersetzung schmelzen. Die Liebermann-Reaktion ist positiv.

$C_{12}H_{14}O_2N_4$  (246.3) Ber. N 22.76 Gef. N 23.02

*5.7.7-Trimethyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2):* Man hydriert die Lösung von 1 g VII in 50 ccm Essigester in Gegenwart von Raney-Nickel, entfernt den Katalysator nach erfolgter Aufnahme von 1 Mol. *Wasserstoff* und destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab. Das Hydrierungsprodukt hinterbleibt als farbloses Öl, das langsam zu kristallisieren beginnt. Aus Petroläther erhält man farblose große Prismen, die bei 69° schmelzen.

$C_{12}H_{18}N_2$  (190.3) Ber. C 75.74 H 9.53 Gef. C 75.60 H 9.71

*5.7.7-Trimethyl-1.4-dinitroso-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2):* Analog wie oben aus 2 g *5.7.7-Trimethyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)*, 25 ccm Eisessig und 2 g Natriumnitrit dargestellt, wird die schmutziggelbe Substanz aus verd. Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 157°. Die Liebermann-Reaktion ist positiv.

$C_{12}H_{16}O_2N_4$  (248.3) Ber. N 22.56 Gef. N 22.59

*N-Cinnamyliden-o-phenylendiamin (VIII):* Zu einer Lösung von 10.8 g (1/100 Mol) *o-Phenylendiamin* in 100 ccm Alkohol läßt man unter gutem Rühren 13.2 g (12 ccm) frisch dest. *Zimtaldehyd* langsam hinzufießen. Die Reaktion setzt nach wenigen Augenblicken ein, und bald ist die Reaktionslösung zu einer gelben Masse erstarrt. Das Reaktionsprodukt wird sofort abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert. Goldgelbe Blättchen oder Spieße, die bei 134° schmelzen. Ausb. 90% d. Th. Die Kondensation gelingt in siedendem Xylol. Dagegen entsteht in siedendem Alkohol nach 1 stdg. Kochen ein harziges Polymerisationsprodukt.

$C_{15}H_{14}N_2$  (222.3) Ber. C 81.05 H 6.34 N 12.60 Gef. C 80.88 H 6.44 N 12.60

*N-[ $\omega$ -Phenyl-propyl]-o-phenylendiamin (X):* Die gelbe Lösung von 8 g VIII in 250 ccm Essigester entfärbt sich bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel

nach Aufnahme von 2 Moll. *Wasserstoff*. Der Katalysator wird entfernt und der Essigester auf dem Wasserbad abdestilliert. Das zurückbleibende rotbraune Öl ist nach 1 Tag kristallin geworden. Aus Ligroin erhält man lange farblose Nadeln, die bei 45° schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkalien, dagegen gut löslich in Alkohol und Mineralsäuren.

$C_{15}H_{18}N_2$  (226.3) Ber. C 79.60 H 8.01 N 12.33 Gef. C 79.55 H 8.15 N 12.38

*N-Cinnamyliden-N'-acetyl-o-phenylendiamin (IX)*: Gibt man zu einer Lösung von 1.5 g (1/100 Mol) *N-Acetyl-o-phenylendiamin* in 10 ccm Alkohol unter Schütteln 1.3 g *Zimtaldehyd*, so ist die Reaktionslösung nach wenigen Augenblicken zu einem gelben Kristallbrei erstarrt, welcher abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen wird. Aus Alkohol erhält man zitronengelbe Nadeln, die bei 154° schmelzen. (*N-Acetyl-o-phenylendiamin* wurde durch katalyt. Reduktion von *o-Nitro-acetanilid* in Methanol bei Gegenwart von Raney-Nickel dargestellt.)

$C_{17}H_{16}ON_2$  (264.3) Ber. C 77.24 H 6.10 N 10.60 Gef. C 77.42 H 6.18 N 10.74

*IX* erhält man auch bei der Einwirkung von *Acetanhydrid* auf *VIII* bei Zimmertemperatur, wobei eine Temperaturerhöhung durch Kühlung von außen vermieden werden muß. Das Reaktionsprodukt ist nach Beendigung der Kristallisation sofort abzufiltrieren und mit Äther gut zu waschen.

*N-[ω-Phenyl-propyl]-N'-acetyl-o-phenylendiamin (XI)*: Die Lösung von 0.5 g *IX* in 50 ccm Essigester wird in Gegenwart von Raney-Nickel nach Aufnahme der für 2 Moll. *Wasserstoff* berechneten Menge entfärbt. Man entfernt den Katalysator, destilliert den Essigester ab und kristallisiert das zurückbleibende Hydrierungsprodukt aus Ligroin um. Verfilzte, feine, farblose Nadeln, Schmp. 129°.

$C_{17}H_{20}ON_2$  (268.3) Ber. N 10.44 Gef. N 10.61

*N-[ω-Phenyl-propyl]-N,N'-diacetyl-o-phenylendiamin (XII)*: Man erhitzt 1 g *XI* mit 5 ccm *Acetanhydrid* zum Sieden und schüttelt die klare Lösung nach dem Abkühlen bis zur Abscheidung von *XII* mit Wasser. Aus Ligroin erhält man farblose Nadeln, die bei 144° schmelzen. Sie sind gut löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Das gleiche Reaktionsprodukt entsteht unter denselben Bedingungen aus *X* und *Acetanhydrid*.

$C_{19}H_{22}O_2N_2$  (310.4) Ber. N 9.35 Gef. N 9.12

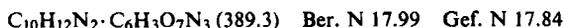
*2-Phenyl-benzimidazol (III)*: 2.2 g (1/100 Mol) *VIII* werden zusammen mit 1 g frisch dest. *Benzaldehyd* in 25 ccm Xylol gelöst und in Gegenwart von 3 Tropfen Piperidin 2 Stdn. unter Rückfluß am Sieden gehalten. Die beim Abkühlen sich abscheidenden Kristalle werden aus Xylol umkristallisiert. Farblose Nadeln, die bei 297° schmelzen.

$C_{13}H_{10}N_2$  (194.2) Ber. N 14.42 Gef. N 14.38

*7-Methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cycloheptadien-(2.4) (XIII)*: Versetzt man eine Lösung von 5.4 g *o-Phenylendiamin* in 50 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur mit 3.5 g (4.1 ccm) frisch dest. *Crotonaldehyd*, so erwärmt sich die Reaktionslösung stark unter Rotfärbung. Nach etwa 5 Stdn. beginnt sehr zögernd die Kristallisation des Reaktionsproduktes. Nach 2–3 tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird die inzwischen dunkel gewordene Reaktionslösung abfiltriert und der Rückstand mit Methanol gut gewaschen. Aus Xylol, Benzol oder Alkohol kristallisiert *XIII* in kleinen farblosen Nadeln, die bei 234° schmelzen. Unlöslich in Wasser und in Alkalien, dagegen gut löslich in Mineralsäuren. Die Ausbeuten sind infolge Polymerisationserscheinungen des Crotonaldehyds nicht gut (21% d. Th.). Das gleiche Reaktionsprodukt erhält man schneller durch 1 stdg. Kochen molarer Mengen der Reaktionspartner in alkoholischer Lösung.

$C_{10}H_{12}N_2$  (160.2) Ber. C 74.96 H 7.54 N 17.50 Gef. C 75.21 H 7.70 N 17.61

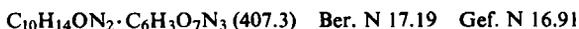
Das *Pikrat* kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, Schmp. 185° (Zers.).



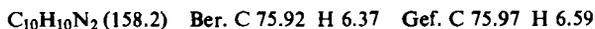
*N*-[3-Hydroxy-butyliden]-*o*-phenylendiamin (*XIV*): 10.8 g *o*-Phenylendiamin und 8.8 g *Acetaldol* werden mit 50 ccm Benzol 1 Stde. unter Rückfluß am Sieden gehalten. Die beim Abkühlen sich abscheidenden Kristalle werden abfiltriert und gut mit Benzol gewaschen. Aus Wasser kommt *XIV* in farblosen Nadeln vom Schmp. 197°.



Das *Pikrat* kristallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen, die bei 190° schmelzen.



2-Propenyl-benzimidazol (*XV*): *XIV* wird mit etwa der 20–30fachen Menge „Polyphosphorsäure“ mittels einer Sparflamme vorsichtig erwärmt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Hierbei wird mit einem Thermometer ununterbrochen gerührt, wobei man darauf achtet, daß die Temperatur nicht über 150° steigt. Dann wird der Kolben mit einem Steigrohr versehen und noch ½ Stde. auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wird die gelbe Lösung unter kräftigem Rühren auf Eis gegossen, wobei so lange gerührt wird, bis das zum Teil schmierig anfallende Produkt sich klar gelöst hat. Falls das Reaktionsprodukt nicht jetzt schon in kleinen weißen Nadeln auskristallisiert, wird die wäbr. Lösung mit konz. Ammoniak unter Eiskühlung vorsichtig neutralisiert. Aus Xylol erhält man farblose Nadeln, die bei 193° schmelzen.



Das *Pikrat* kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, Schmp. 214–215°.

2-Propyl-benzimidazol: a) Die Lösung von 1 g *XV* in 50 ccm Methanol nimmt in Gegenwart von Raney-Nickel 1 Mol. *Wasserstoff* auf. Nach Entfernung des Katalysators wird das Lösungsmittel abdestilliert und der weiße Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 159°.

b) Man übergießt 5.4 g *o*-Phenylendiamin und 3.4 g *Butyraldehyd* mit 5 ccm Alkohol und läßt 5 Min. stehen. Dann wird mit 3 ccm Nitrobenzol versetzt und langsam zum Sieden erhitzt. Nach Verjagen des Alkohols erhitzt man bis zum Siedepunkt des Nitrobenzols weiter, wäscht das beim Abkühlen ausfallende Reaktionsprodukt zur Entfernung von nicht umgesetztem *o*-Phenylendiamin gut mit Äther und kristallisiert aus Benzol um.

Das nach beiden Methoden dargestellte 2-Propyl-benzimidazol ist identisch mit dem von R. WEIDENHAGEN<sup>11)</sup> aus *o*-Phenylendiamin und *Butyraldehyd* in Gegenwart von Kupferacetat synthetisierten 2-Propyl-benzimidazol.

$\beta$ -[*o*-Nitro-anilino]-butyraldehyd-[*o*-nitro-anil] (*XVI*): Man versetzt die Lösung von 13.8 g *o*-Nitro-anilin in 75 ccm Eisessig unter gutem Schütteln mit 7 g frisch dest. *Crotonaldehyd*. Nach 2 stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur beginnt die Kristallisation des rotbraunen Reaktionsproduktes, welches nach 2 Tagen abfiltriert wird. Es wird mit Methanol gut gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Rotbraune Kristalle, die bei 203° schmelzen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Ligroin und Eisessig.



<sup>11)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2267 [1936].