

Die Reaktionsprodukte werden aus Alkoholen oder aus Essigester umkristallisiert; geeignet ist auch Eisessig; dagegen verändert heiße 50-proz. Essigsäure die Substanzen in unbekannter Weise.

Die bereits bekannte²⁾ *Phenyl*-Verbindung (V: X = H) erhielten wir nach Methode a) in 70-proz., nach Methode b) in nur geringer Ausbeute; aus 3.51 g Benzylcyanid (Methode d) und 4.5 g Nitrosodimethylanilin in je 25 ccm Äthanol erhielten wir durch Versetzen mit 2 ccm 5 n NaOH bei bis 60° 7 g (94% d. Th.) des betr. cyanierten Anils vom Schmp. (aus Alkohol) 90°. — Die *p*-Nitrophenyl-Verbindung^{2,3)} entstand nach Methode a) quantitativ, nach Methode b) in 96% Ausbeute; Schmp. aus Eisessig 180–181°.

FRITZ KRÖHNKE und HEINRICH LEISTER*)

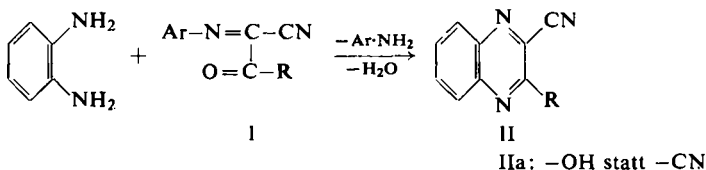
Heterocyclen aus Aroylcyanid-anilen

Aus dem Chemischen Institut der Justus Liebig-Universität Gießen

(Eingegangen am 27. März 1958)

Aroylcyanid-anile geben mit *o*-Phenylendiamin in heißem Eisessig glatt 2-Amino-3-aryl-chinoxaline, die damit aus Benzylhalogeniden oder Benzyl-pyridiniumsalzen, praktisch in *einem* Arbeitsgang, leicht zugänglich werden. In Gegenwart von Ameisensäure sowie auch mit *o*-Amino-diphenylamin entstehen Benzimidazole. Aus Aroylcyanid-anilen und *o*-Amino-phenol erhält man 2-Arylbenzoxazole, mit *o*-Amino-thiophenol quantitativ 2-Arylbenzthiazole, mit Naphthylendiamin-(1.8) Perimidine, mit Thiosemicarbazid u. a. Mercapto-triazine. — Die Umsetzung von Phenyl-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitronen mit *o*-Phenylendiamin oder mit *o*-Amino-thiophenol führt in ausgezeichnete Ausbeute zu Benzimidazolen bzw. zu Benzthiazolen, wobei offenbar der Nitron-Sauerstoff dehydrierend wirkt.

In den leicht erhältlichen *Benzoyl-glyoxylsäure-nitril-anilen* (I)¹⁾ entspricht die Gruppe >C=N-Ar in der Reaktivität einer Carbonylfunktion: Mit *o*-Phenylendiamin entstehen unter Abspaltung des Anil-Restes praktisch quantitativ Cyan-chinoxaline (II):



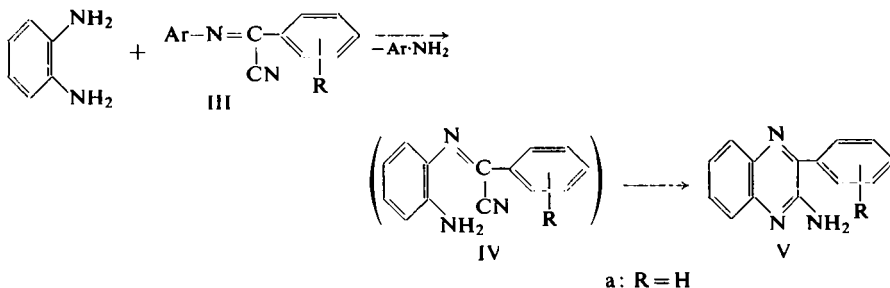
Ist bei der Kondensation Mineralsäure zugegen, so wird außerdem der Cyan-Rest durch die Hydroxylgruppe ersetzt (IIa)²⁾.

*) Teil der Dissertat. H. LEISTER, Universität Gießen 1958.

1) F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 80, 300 [1947].

2) I. c. 1), S. 309/310; vgl. J. BORKOVEC, J. MICHALSKY et al., Chem. Listy 48, 717, 865 [1954]; 49, 1379, 1405 [1955].

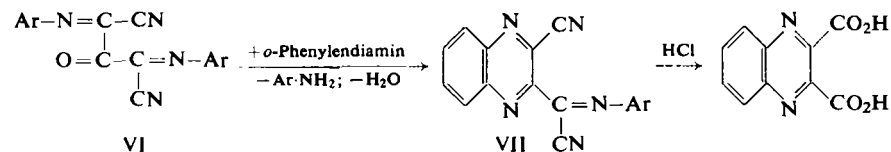
Überraschend ist nun, daß es zur Chinoxalin-Bildung des Carbonyls in I nicht bedarf: Anile von Aroylcyaniden (III) geben mit *o*-Phenylendiamin in heißem Eisessig fast quantitativ die bisher nicht bekannten 2-Amino-3-aryl-chinoxaline (V); dabei tritt also, außer der C-Anil-Gruppe, auch der Cyan-Rest in Reaktion:



Die Konstitution von V a ließ sich leicht beweisen; salpetrige Säure führte zu dem bekannten³⁾ 2-Hydroxy-3-phenyl-chinoxalin.

Diese Methode, zu Chinoxalinen zu gelangen, dürfte einen gewissen praktischen Wert haben, weil Aroylcyanid-anile (III) im Gegensatz zu den Aroylcyaniden recht beständig und nach mehreren Methoden leicht erhältlich sind^{4, 5)}. Man kann das Verfahren dadurch noch vereinfachen, daß man auf die Isolierung der Aroylcyanid-anile verzichtet, sie vielmehr aus Benzylhalogeniden⁵⁾ oder Benzyl-pyridiniumsalzen⁶⁾ mit *p*-Nitroso-dialkylanilin/Natriumcyanid in Alkohol darstellt, das Lösungsmittel verdampft und nun den Rückstand mit *o*-Phenylendiamin/Eisessig umsetzt.

Daß IV Zwischenprodukt ist, d. h., daß die Anil-C-Gruppe vor der Cyangruppe reagiert, ergibt sich mit großer Sicherheit daraus, daß anderenfalls aus dem Anil I mit *o*-Phenylendiamin in heißem Eisessig 2-Amino-3-aryl-chinoxaline (nebenstehende Formel) entstehen müßten. Auch hier reagiert das Dianil VI⁷⁾ mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig zum Chinoxalin VII, das übrigens leicht mit Salzsäure in die Chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3) überführbar ist:



3) J. BURACZEWSKI und L. MARCHLEWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 4009 [1901]; Schmp. 247°.

4) a) P. EHRlich und F. SACHS, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 2341 [1899]; b) V. BELLAVITA, Gazz. chim. ital. 65, 755, 889, 897 [1935]; c) F. KRÖHNKE, Angew. Chem. 65, 612 [1953].

5) F. KRÖHNKE und G. KRÖHNKE, Chem. Ber. 91, 1474 [1958], vorstehend.

6) F. KRÖHNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2583 [1938].

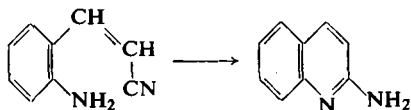
7) F. KRÖHNKE und O. LÜDERITZ, Chem. Ber. 83, 60 [1950].

8) J. A. BLADIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 666 [1885]; O. HINSBERG und E. SCHWANTES, ebenda 36, 4039 [1903]; vgl. auch D. SHIHO und SH. TAGAMI, Pharm. Bl. Japan 5, 45 [1957].

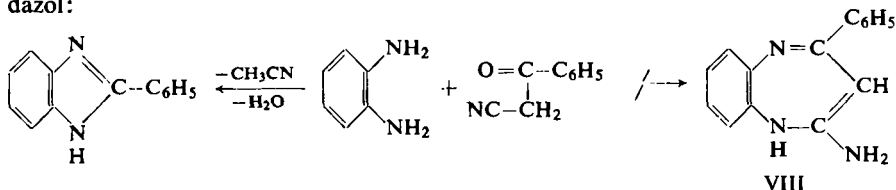
9) R. PSCHORR, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1289 [1898].

10) R. PSCHORR und G. HOPPE, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2543 [1910].

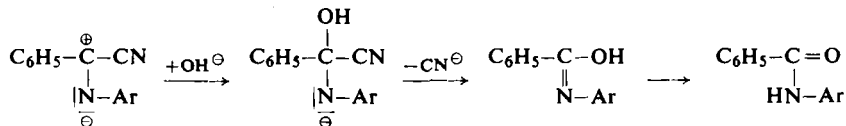
Wie bei der bekannten⁸⁾ Bildung von 2,3-Diamino-chinoxalin durch Einleiten von Dicyan in die alkoholische Lösung von *o*-Phenylendiamin und wie bei der durch Natriumäthylat bewirkten Entstehung von 2-Amino-chinolin aus *o*-Amino-zimt-



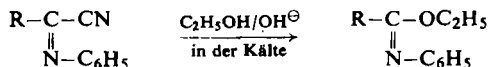
säurenitril⁹⁾ oder der von 2-Amino-indol aus *o*-Amino-benzylcyanid¹⁰⁾ profitiert die zu V führende Reaktion von der Bildung des aromatischen Systems. Es ist daher verständlich, daß III sich mit Äthylendiamin, Oxamid und Aminoguanidin nicht cyclisieren läßt. Deshalb reagiert auch ω -Cyan-acetophenon mit *o*-Phenylendiamin nicht zu VIII, sondern, jedenfalls unter Abspaltung von Acetonitril, zu 2-Phenyl-benzimidazol:



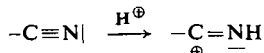
Während aber in der Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Amin-Nitril-Cyclisierungen *alkalische* Katalysatoren, wie Natriumäthylat, Natriumamid usw., verwendet werden, bewährten sich in unseren Fällen nur aliphatische Carbonsäuren, vorzugsweise heißer Eisessig. Alkalische Mittel sind nicht verwendbar, weil einmal der Primärschritt, die Reaktion der $>C=N-Ar$ -Gruppe mit einer der Aminogruppen, Protonen erfordert und weil außerdem die Aroylcyanid-anile durch alkoholisches Alkali, zumindest beim Kochen, eine Umlagerung in Säureanilide erfahren:



Es handelt sich um eine nucleophile Substitution der CN-Gruppe, wie sie ähnlich schon von BELLAVITA^{4b)} beobachtet wurde:

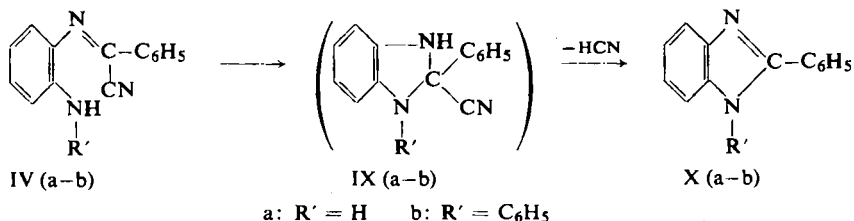


Während Mineralsäuren als Katalysatoren für die Chinoxalin-Bildung (III \rightarrow IV \rightarrow V) ausscheiden, weil sie die Aminogruppe blockieren und außerdem das Aroylcyanid-anil schnell zum unbeständigen Aroylcyanid spalten, dürfte bei Verwendung der schwächeren Essigsäure sich vor allem die Steigerung der Elektrophilie der Nitrilgruppe auswirken:

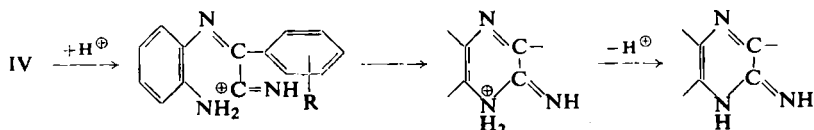


Die im Vergleich zur Essigsäure mindestens zehnmals stärkere Ameisensäure steht in ihrer Wirkung zwischen der Essigsäure und den Mineralsäuren: es entsteht damit das 2-Phenyl-benzimidazol (Ausbeute 52% d. Th.), vielleicht, indem zunächst Spaltung des Anils zu Benzoesäure erfolgt usw.

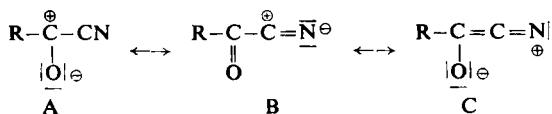
An sich könnten bei unserer Synthese statt der Chinoxaline auch Benzimidazole entstehen, und zwar einfach durch Blausäure-Abspaltung aus den Zwischenprodukten vom Typus IV:



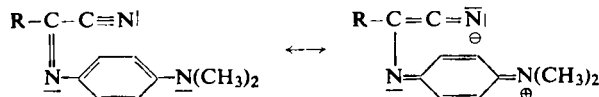
Ist eine der Aminogruppen im *o*-Phenylendiamin durch Phenyl substituiert, ist also ihre Nucleophilie herabgesetzt, so erhält man tatsächlich über IXb in 94-proz. Ausbeute das 1.2-Diphenyl-benzimidazol (Xb). Der Chinoxalin-Ringschluß dagegen dürfte sich nach folgendem Schema vollziehen:



Nach THESING und Mitarbb.¹¹⁾ nehmen Acylcyanide eine Mittelstellung ein zwischen Carbonyl-Verbindungen und Acylhalogeniden; Carbonyl- und Cyan-Gruppe in ihnen erzeugen wechselseitig eine Elektronenverarmung an den beiden C-Atomen; doch vermag vor allem Grenzstruktur A das reaktive Geschehen zu symbolisieren.



Bei den Aroylcyanid-[*p*-dimethylamino-anilen] wird diese Positivierung der fraglichen C-Atome durch folgende Mesomerie-Beziehung¹²⁾ abgeschwächt:

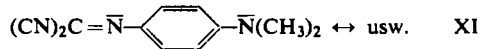


Unsere Anile sind daher stabiler und einem nucleophilen Angriff schwieriger zugänglich als Acylcyanide und sollten zwischen diese und Carbonyl-Verbindungen eingestuft werden. Die Verwandtschaft mit Acylhalogeniden kommt in den Reaktionen zum Ausdruck, die unter Abspaltung der Cyangruppe verlaufen. Im *p*-Di-

¹¹⁾ J. THESING, D. WITZEL und A. BREHM, *Angew. Chem.* **68**, 425 [1956].

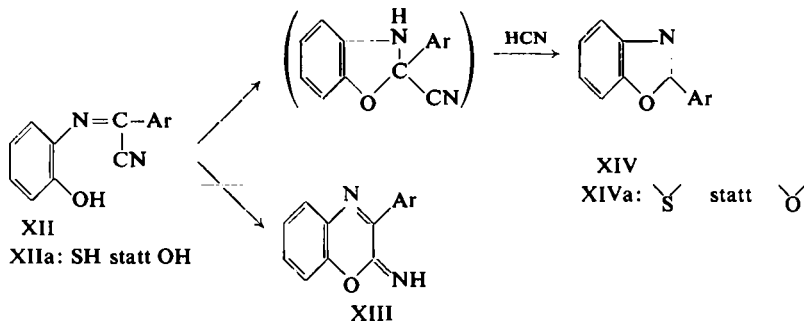
¹²⁾ F. KRÖHNKE, *Angew. Chem.* **65**, 615 [1953], Formel XVa.

methylamino-anil des Mesoxalsäure-dinitrils (XI) ist die Mesomerie-Stabilisierung bereits so groß, daß es sich mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig nicht mehr umsetzen läßt.



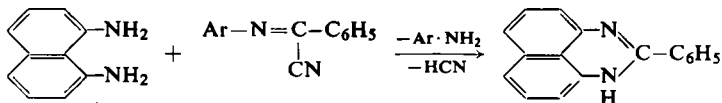
Aroylcyanid-anile (III) eignen sich als Ausgangsstoffe auch für die Darstellung anderer Ringsysteme, wofür vier Fälle aufgeführt seien:

1. Mit *o*-Amino-phenol statt *o*-Phenylendiamin erhält man in heißem Eisessig über XII nicht das Benzoxazin-System XIII, sondern unter Abspaltung von *p*-Aminodimethyl-anilin und Blausäure 2-Aryl-benzoxazole (XIV):

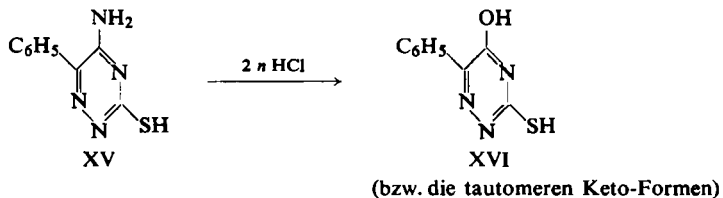


2. Analog läßt *o*-Amino-thiophenol über XIIa in ausgezeichneter Ausbeute 2-Aryl-benzthiazole (XIV a) entstehen. Hierbei, wie bei der Darstellung der Benzoxazole, kann man auf die Isolierung der Aroylcyanid-anile verzichten.

3. Die Umsetzung der Aroylcyanid-anile mit *Naphthylendiamin*-(1.8) erschließt einen neuen Weg zu den *Perimidinen*¹³⁾ (84% Ausbeute):



4. Während Semicarbazid mit III in Eisessig das Benzoylcyanid-semicarbazon liefert, gibt *Thiosemicarbazid* außer dem Thiosemicarbazon ein Triazin-Derivat XV, dessen Struktur sich daraus ergibt, daß es mit Salzsäure in das bereits bekannte 5-Hydroxy-3-mercapto-6-phenyl-1.2.4-triazin¹⁴⁾ (XVI) übergeht:



¹³⁾ F. SACHS, Liebigs Ann. Chem. 365, 53, 135 [1909].

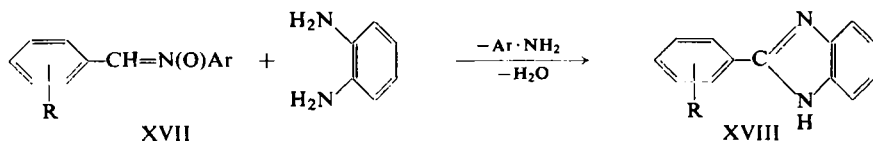
¹⁴⁾ J. BOUGAULT und L. DANIEL, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 186, 151, 1216 [1928]; zit. nach C. 1928 I, 1194, 3077.

ANHANG

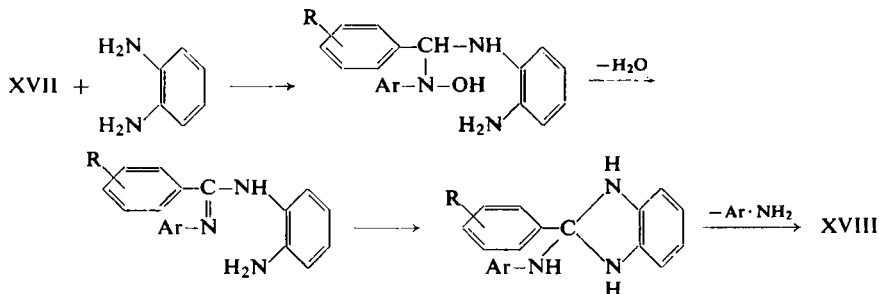
DEHYDRIERUNGEN MIT NITRONEN

Wie die Aroylcyanid-anile kann man auch die α -Keto-aldo-nitrone mit *o*-Phenylendiamin zu Chinoxalinen umsetzen^{1,2)}. Benzaldehyd-nitrone sollten sich daher, an Stelle der Benzaldehyde, zur Darstellung von Benzimidazolen durch Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin oder anderen *o*-Diaminen eignen. Denn kürzlich konnte JERCHEL¹⁵⁾ aromatische und heterocyclische *o*-Diamine mit aromatischen oder heterocyclischen Aldehyden bzw. deren Bisulfit-Verbindungen, aber auch mit den entsprechenden Schiffchen Basen, durch Erhitzen in Nitrobenzol (das als Lösungs- wie auch als Dehydrierungsmittel fungiert) in guten Ausbeuten (50–95% d. Th.) in Benzimidazole überführen. Auch katalytische Dehydrierung mit Luftsauerstoff in Gegenwart eines Sauerstoff-Überträgers wie Palladium oder Raney-Kupfer in siedendem Benzol war erfolgreich¹⁶⁾.

Es zeigte sich nun, daß, wenn man Nitrone statt der Anile einsetzt, auch ohne Dehydrierungsmittel quantitativ die Benzimidazole entstehen:



Die Dehydrierung könnte dadurch zustande kommen, daß das Nitron in Aldehyd und *p*-Dimethylamino-phenylhydroxylamin gespalten wird, das sich zu schnell zu *p*-Nitroso-dimethylanilin und *p*-Amino-dimethylanilin disproportioniert¹⁷⁾, als daß es selbst quantitativ dehydrieren kann. Indessen gibt ein Zusatz von $\frac{1}{2}$ Mol. *p*-Nitroso-dimethylanilin zur Eisessiglösung von Anil + *o*-Phenylendiamin eine wesentlich schlechtere Ausbeute an Benzimidazol, als man sie mit Nitron erhält. Wir möchten daher für diese unseres Wissens erstmals an Nitronen beobachtete dehydrierende Wirkung folgenden Mechanismus annehmen:



Entsprechend liefert *o*-Amino-thiophenol mit Benzaldehyd-nitronen in sehr guter Ausbeute die erwarteten Benzthiazole (XIVa).

Wir danken dem FONDS DER CHEMIE aufrichtig für die Unterstützung unserer Arbeit.

¹⁵⁾ D. JERCHEL, H. FISCHER und M. KRACHT, Liebigs Ann. Chem. **575**, 162 [1952].

¹⁶⁾ D. JERCHEL, M. KRACHT und K. KRUCKER, Liebigs Ann. Chem. **590**, 232 [1954].

¹⁷⁾ F. KRÖHNKE, H. LEISTER und I. VOGT, Chem. Ber. **90**, 2795 [1957].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Amino-3-aryl-chinoxaline (V)

Methode a): Man kocht die Lösung von 1 mMol Aroylcyanid-[*p*-dimethylamino-anil] (III) 4,5) und 1.2–1.5 mMol *o*-Phenylendiamin in 2–5 ccm Eisessig 5–15 Min.; ein Zusatz von etwa 200 mg Natriumacetat beschleunigt den Farbumschlag von Rot nach Braun, Grün oder Gelb. Die beim Erkalten beginnende Kristallisation wird durch vorsichtigen Wasserzusatz vervollständigt.

Methode b): Man bereitet das Aroylcyanid-[*p*-dimethylamino-anil] aus 1 mMol Benzylpyridiniumsalz⁶⁾ (bei Vorhandensein elektrophiler Phenyl-Substituenten vorteilhaft⁵⁾ aus 1 mMol des substit. Benzylbromids, 1 mMol *p*-Nitroso-dimethylanilin und 2 mMol Natriumcyanid in etwa 50-proz. Äthanol bei 20°, nimmt nach 1 Stde. das Lösungsmittel i. Vak. bei möglichst niedriger Temp. weg und erhitzt mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig, wie oben beschrieben („Eintopf-Verfahren“). Bei unsubstituiertem Phenyl (R = H) geht man zweckmäßig von 1 mMol Benzylcyanid^{4a)} aus, das mit 1 mMol *p*-Nitroso-dimethylanilin in 50-proz. Äthanol in Gegenwart katalytischer Mengen verd. Natronlauge weit besser reagiert als das Benzylpyridiniumsalz oder gar das Benzylhalogenid.

2-Amino-3-phenyl-chinoxalin (Va): Ausb. nach Methode a) 90 % d. Th., nach Methode b) (aus Benzylcyanid) 59 % (roh) bzw. 41 % (rein) d. Th. Aus 15 Tln. Methanol oder aus 8 Tln. Essigester erscheinen blaßgelbe, rechteckige Täfelchen vom Schmp. 163°. Die methanol. Lösung zeigt im UV-Licht blaue Lumineszenz.

C₁₄H₁₁N₃ (221.3) Ber. C 75.99 H 5.01 N 18.99 Gef. C 76.20 H 5.17 N 18.96

Acetyl-Derivat: Farblose Stäbchen vom Schmp. 180° (aus 18 Tln. Essigester).

C₁₆H₁₃N₃O (263.3) Ber. C 72.98 H 4.98 N 15.96 Gef. C 73.02 H 5.01 N 15.99

2-Hydroxy-3-phenyl-chinoxalin aus Va: Man trägt 200 mg in wenig Wasser gelöstes Natriumnitrit bei 0° unter Rühren in die Suspension von 221 mg (1 mMol) *2-Amino-3-phenyl-chinoxalin (Va)* in 30 ccm Wasser + 15 ccm konz. Schwefelsäure ein und erwärmt auf 40–50°, bis die Stickstoff-Entwicklung beendet ist. Beim Erkalten kristallisieren 210 mg (95 % d. Th.) *2-Hydroxy-3-phenyl-chinoxalin*, das aus 140 Tln. Essigester blaßgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 243³⁾ bildet.

C₁₄H₁₀N₂O (222.2) Ber. N 12.61 Gef. N 12.56

2-Amino-3-[4-chlor-phenyl]-chinoxalin: Die Ausb. nach Methode a) beträgt 94 % d. Th. Aus 10 Tln. Methanol oder aus 7 Tln. Essigester kommen hellgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 185°. Die methanol. Lösung zeigt im UV-Licht blaue Lumineszenz.

C₁₄H₁₀ClN₃ (255.7) Ber. N 16.44 Gef. N 16.44

2-Amino-3-[4-nitro-phenyl]-chinoxalin: Ausb. nach Methode a) 94 % d. Th., nach Methode b) (aus *p*-Nitro-benzylbromid) 75 % (roh) bzw. 55 % (rein) d. Th. — Aus 120 Tln. Essigester erscheinen tiefgelbe Lanzetten vom Schmp. 283.5°.

C₁₄H₁₀N₄O₂ (266.3) Ber. N 21.05 Gef. N 21.10

Umsetzung des Dianils VI mit o-Phenylendiamin: Man erhitzt die Lösung von 372 mg VI (1 mMol) und 432 mg *o*-Phenylendiamin (4 mMol) in 25 ccm Eisessig unter Zusatz von 200 mg Natriumacetat 15 Min. Das Kristallisat (304 mg = 93 % d. Th. VII) bildet aus 30 Tln. Dimethylformamid violettrote, kleine Nadeln vom Schmp. 328°.

C₁₉H₁₄N₆ (326.4) Ber. C 69.92 H 4.32 N 25.75 Gef. C 69.55 H 4.10 N 25.93

VII läßt sich durch Erwärmen mit 6*n* HCl in *Chinoxalin-dicarbonsäure*-(2.3) überführen.

*Umsetzung von ω -Cyan-acetophenon mit *o*-Phenylendiamin:* Durch $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen von 1.45 g ω -Cyan-acetophenon (0.01 Mol) und 1.2 g *o*-Phenylendiamin (0.011 Mol) in 10 ccm Eisessig erhält man 1.6 g (82 % d. Th.) 2-Phenyl-benzimidazol, das aus 60 Tln. Essigester farblose Rauten vom Schmp. und Misch-Schmp. 288° gibt.

*Bildung von *N*-Benzoyl-*p*-dimethylamino-anilin:* Man versetzt die Lösung von 498 mg Benzoylcyanid-[*p*-dimethylamino-anil] (2 mMol) in 10 ccm Äthanol mit 1 ccm 5*n*NaOH (5 mMol) und läßt 1 Stde. auf dem Wasserbad sieden. Die beim Erkalten beginnende Kristallisation wird durch Wasserzusatz vervollständigt. Ausb. 352 mg (73 % d. Th.). — Aus 12 Tln. Essigester kommen farblose, lange Nadeln vom Schmp. 223—224°. Misch-Schmp. mit einem aus Benzoylchlorid und *p*-Amino-dimethylanilin¹⁸⁾ dargestellten Präparat vom Schmp. 223—224°:223°. — In der Kälte hatte sich nach 2 Tagen nur ein Teil umgesetzt. Mit $\frac{1}{2}$ ccm Piperidin an Stelle von Natronlauge fand keine Reaktion statt, wenn man wie oben 1 Stde. kochte.

1,2-Diphenyl-benzimidazol (Xb): Durch 10 min. Kochen von 249 mg (1 mMol) Benzoylcyanid-[*p*-dimethylamino-anil] und 202 mg (1.1 Mol) 2-Amino-diphenylamin in 3 ccm Eisessig erhält man 255 mg (94 % d. Th.) Xb. Es bildet aus 40 Tln. Ligroin farblose Prismen vom Schmp. 111°; Misch-Schmp. mit einem aus 2-Amino-diphenylamin und Benzoylchlorid^{19,20)} dargestellten Präparat vom Schmp. 111°:111°.

2-Phenyl-benzimidazol (Xa): Erhitzt man 498 mg (2 mMol) Benzoylcyanid-[*p*-dimethylamino-anil] und 250 mg (2.3 mMol) *o*-Phenylendiamin $\frac{1}{2}$ Stde. in 4 ccm Ameisensäure, so kristallisieren 200 mg (52 % d. Th.) Xa vom Schmp. (aus 50 Tln. Äthanol) und Misch-Schmp. 286°.

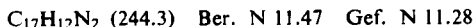
2-Aryl-benzoxazole (XIV) und -benzthiazole (XIVa) *aus Aroylcyanid-[*p*-dimethyl-amino-anilen]*

Methode a): Man erhitzt mit 1.2—1.5 mMol *o*-Amino-phenol bzw. *o*-Amino-thiophenol in Eisessig. — *Methode b):* Man verfährt ganz wie bei Methode b) obiger Chinoxalin-Synthese. Die Ergebnisse sind in der Tab. am Ende der Arbeit zusammengestellt.

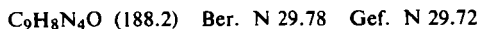
*Weitere Umsetzungen des Benzoylcyanid-[*p*-dimethylamino-anils]*

Jeweils durch 5—15 min. Erhitzen mit 1.2—1.5 mMol der Komponenten in 2—5 ccm Eisessig:

2-Phenyl-perimidin: Mit Naphthylendiamin-(1.8) in 84-proz. Ausb.; gelbe, rechteckige Tafelchen vom Schmp. 187° (aus 250 Tln. Ligroin).



Benzoylcyanid-semicarbazon: Mit Semicarbazid-hydrochlorid in 96-proz. Ausb.; farblose Nadeln vom Schmp. 195° (aus 25 Tln. Äthanol).



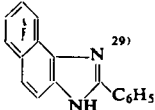
Benzoylcyanid-thiosemicarbazon und 5-Amino-3-mercapto-6-phenyl-1,2,4-triazin (XV): Nach 10 min. Einwirkung von Thiosemicarbazid erhält man 41 % d. Th. XV und, aus der Mutterlauge, 29 % d. Th. Thiosemicarbazon. Bei längerem Erhitzen nimmt die Ausbeute an XV etwas zu.

¹⁸⁾ E. BÖRNSTEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1482 [1896], Schmp. 228°; vgl. F. KRÖHNKE, Liebigs Ann. Chem. **604**, 207 [1957].

¹⁹⁾ J. BIEHRINGER und A. BUSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1970 [1902].

²⁰⁾ Vgl. L. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. **394**, 67 [1912].

2-Aryl-benzoxazole, -benzthiazole und -benzimidazole aus Aroylcyanid-[*p*-dimethylamino-anilen] bzw. aus Aryl-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitronen

Nr.	X	R	Methode	Ausb. in		Kristallform Schmp.	Formel Mol.-Gew.	Analyse			
				% d. Th.	roh rein			Ber.	Gef.		
1	O	H	a)	97		Aus 30 Tln. Petroläther (40–50°) glimmerartige Blättchen, Schmp. 103° ²¹⁾	C ₁₃ H ₉ NO (195.2)	C	79.98	79.52	
			b)	87	51			H	4.65	4.71	
2	O	Cl(<i>p</i>)	a)	100		Aus 30 Tln. Methanol oder 35 Tln. Ligroin Nadeln, Schmp. 150° ²²⁾	C ₁₃ H ₈ ClNO (229.7)	N	6.10	6.26	
			c)	96	65						
3	S	H	a)	100	70	Aus 40 Tln. Äthanol Nadeln, Schmp. 114° ²³⁾	C ₁₃ H ₉ NS (211.3)	N	6.63	6.70	
			b)								68
			d)								
4	S	NO ₂ (<i>p</i>)	d)	96	69	Aus 80 Tln. Benzol Nadeln, Schmp. u. Misch-Schmp. ^{24a,24b)} 227°					
			e)	78							
5	S	NO ₂ (<i>m</i>)	c)	58	41	Aus 35 Tln. Essigester Nadeln, Schmp. 185–186° ^{24a)}	C ₁₃ H ₈ N ₂ O ₂ S (256.3)	N	10.93	10.81	
			d)	100	62						
6	S	2,4-Di-chlor-	d)	100	82	Aus 15 Tln. Essigester Nadeln, Schmp. 144°.	C ₁₃ H ₇ Cl ₂ NS (280.2)	N	5.00	5.21	
7	NH	H	d)	73	54	Aus 60 Tln. Essigester Rauten, Schmp. u. Misch-Schmp. ²⁵⁾ 288°					
			e)	93							
8	NH	Cl(<i>p</i>)	d)	79	52	Aus 90 Tln. Essigester Nadeln, Schmp. 293° ²⁶⁾	C ₁₃ H ₉ ClN ₂ (228.7)	N	12.25	12.11	
			e)	98							
9	NH	NO ₂ (<i>p</i>)	d)	98	71	Aus 110 Tln. Äthanol hellgelbe Drusen, Schmp. 312° ²⁷⁾	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₂ (239.2)	N	17.57	17.65	
			e)	98							
10			d)	82	57	Aus 70 Tln. Benzol quadratische Krist., Schmp. 218° ²⁸⁾	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ (244.3)	N	11.47	11.68	

Methode a): Aus dem Aroylcyanid-[*p*-dimethylamino-anil].

Methode b): Ausgangsprodukt ist Benzylcyanid.

Methode c): Aus dem Benzylbromid über das Aroylcyanid-[*p*-dimethylamino-anil].

Methode d): Aus dem Pyridiniumsalz.

Methode e): Aus dem Nitron.

²¹⁾ BEILSTEINS Handbuch, 4. Aufl., Bd. XXVII, S.72; L. C. GALATIS, J. Amer. chem. Soc. 70, 1967 [1948]; E. L. HÖLLES und E. C. WAGNER, J. org. Chemistry 9, 31 [1944]; F. F. STEPHENS und D. J. BOWER, J. chem. Soc. [London] 1949, 2971.

²²⁾ BEILSTEINS Handbuch, 4. Aufl., Bd. XXVII, 1. Erg. Werk, S. 235.

²³⁾ l. c.²²⁾ sowie ebenda, Hauptwerk, S. 74.

²⁴⁾ a) BEILSTEINS Handbuch, 4. Aufl., Bd. XXVII, 2. Erg. Werk, S. 38; b) H. RIVIER und J. ZELTNER, Helv. chim. Acta 20, 691 [1937].

²⁵⁾ BEILSTEINS Handbuch, 4. Aufl., Bd. XXIII, S. 230.

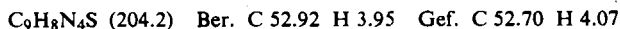
²⁶⁾ M. ROPE, R. W. ISENSEE und L. JOSEPH, J. Amer. chem. Soc. 74, 1095 [1952].

²⁷⁾ G. M. DYSON und F. F. STEPHENS, Brit. Pat. 669402 v. 2. 4. 1952; ref. nach C. A. 47, 2215 [1953]; dort Schmp. 329–330°.

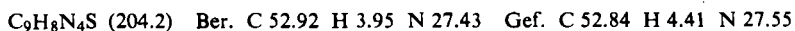
²⁸⁾ BEILSTEINS Handbuch, 4. Aufl., Bd. XXIII, S. 283; 1. Erg. Werk dazu, S. 78.

²⁹⁾ Erhalten aus Phenyl-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron und Naphthylen-diamin-(1.2).

Das Thiosemicarbazon bildet aus 40 Tln. Methanol gelbe, oft zu Drusen vereinte Nadeln vom Schmp. 182–183°.



Das Triazin XV bildet aus 200 Tln. Methanol farblose, rhombische Prismen vom Schmp. 270° (Sintern ab 265°).



Das Triazin XV ist in verd. Natriumcarbonatlösung löslich. Durch $\frac{1}{4}$ stdg. Erhitzen mit 2n HCl wird es zu XVI¹⁴⁾ abgebaut. Diese Hydroxy-Verbindung bildet aus 60 Tln. Methanol

fast farblose Nadeln vom Schmp. 256°, die sich aus verd. Natriumcarbonatlösung mit verd. Salzsäure ausfällen lassen.

$C_9H_7N_3OS$ (205.2) Ber. C 52.67 H 3.44 Gef. C 52.30, 52.90 H 3.51, 3.82

2-Aryl-benzimidazole (XVIII) und -benzthiazole (XIVa) aus Aryl-N-[p-dimethylamino-phenyl]-nitronen (XVII)

Methode a): Man erhitzt XVII mit 1.2–1.5 mMol *o*-Phenylendiamin bzw. *o*-Amino-thiophenol in Eisessig.

Methode b): Man bereitet das Nitron aus je 1 mMol *Benzyl-pyridiniumsalz* und *p*-Nitroso-dimethylanilin in 50-proz. Äthanol in Gegenwart von 1 ccm *n* NaOH (1 mMol) bei 0°, beläßt 1 Stde. bei dieser Temperatur und erhitzt dann mit dem in 10 ccm Eisessig gelösten *o*-substituierten *Arylamin*. Die Ausbeuten sind bei Verwendung von Nitronen etwa doppelt so groß wie, unter vergleichbaren Bedingungen, die aus Anilen³⁰⁾. — Auch ein Zusatz von $\frac{1}{2}$ Mol. Nitroso-dimethylanilin zu dem Versuch mit Anil verbesserte die Ausbeuten nicht nennenswert. Die Ergebnisse sind in der vorstehenden Tab. zusammengestellt.

³⁰⁾ Siehe H. LEISTER, Dissertat. Univ. Gießen 1958, S. 21, Tab. 1.

ERNST SCHMITZ

Isochinolin, II¹⁾

3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxyd

Aus dem Institut für Organische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 24. März 1958)

2-[β -Brom-äthyl]-benzaldehyd reagiert mit Hydroxylamin unter Ringschluß zu 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxyd (II). Weitere *N*-Oxyde werden nach dem gleichen Verfahren hergestellt. II geht bei 250° in Isochinolin, beim Erhitzen mit Acetanhydrid in 2-Acetyl-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin über. Auch aus Pyryliumsalzen lassen sich mit Hydroxylamin *N*-Oxyde herstellen.

In der 1. Mitteilung¹⁾ habe ich über eine neue Synthese des 3.4-Dihydro-isochinolins (VI) berichtet, die auf der Gewinnung des 2-[β -Brom-äthyl]-benzaldehyds (I) und dessen Umsetzung mit Ammoniak beruht. Bei der Herstellung stickstoffhaltiger Derivate des Aldehyds I zeigte sich nun, daß die Bildung von VI nur ein Spezialfall einer ganzen Reihe von Ringschlußreaktionen ist²⁾. Bei dem Versuch, aus I nach üblichen Verfahren ein Oxim herzustellen, wurde eine schwach basische, sehr hygroskopische Substanz erhalten, deren Summenformel auf eine HBr-Abspaltung aus dem zunächst gebildeten Oxim schließen ließ. Offensichtlich hatte eine intramolekulare Alkylierung des Oxims stattgefunden.

¹⁾ I. Mitteil.: E. SCHMITZ, Chem. Ber. 91, 1133 [1958].

²⁾ Vgl. E. SCHMITZ, Angew. Chem. 69, 728 [1957] (Vortragsbericht).