

Diimidazole. II<sup>1)</sup>**Synthese von aliphatisch und aromatisch  
überbrückten N,N'-Diimidazolen**Von HERMANN SCHUBERT und HEINZ STODOLKA<sup>2)</sup>**Inhaltsübersicht**

Nach der Imidazolsynthese von DAVIDSON wurden mit aliphatischen und aromatischen primären Aminen 1-substituierte Imidazole, mit Diaminen N,N'-verknüpfte Diimidazole mit aliphatischen und aromatischen Brücken dargestellt. Basizität und Konstitution der Amine und Diamine begrenzen den Anwendungsbereich.

---

Kürzlich berichteten G. DREFAHL u. H. HERMA<sup>3)</sup> über eine Variante der Imidazolsynthese nach D. DAVIDSON u. Mitarb.<sup>4)</sup> zur Darstellung bestimmter 1-arylierter Basen. Durch Erhitzen des Diketons und der Aldehydkomponente mit NH<sub>4</sub>-Acetat als NH<sub>3</sub>-Donator in essigsaurer Lösung mit der stöchiometrischen Menge Anilin erhielten sie die gewünschten 1-Phenyl-imidazole. Etwa zur gleichen Zeit beschäftigten wir uns mit ähnlichen Umsetzungen als orientierenden Versuchen für die Verwendung dieser Methode zum Aufbau von N,N'-verknüpften Diimidazolen. Die Erweiterung der DAVIDSON-Synthese zur Darstellung von 1-Aryl-imidazolen stellt methodisch eine wesentliche Vereinfachung des sonst üblichen Weges dar. Sie ist auch ein sehr willkommener Ersatz für viele, nur in schlechten Ausbeuten verlaufende Alkylierungsreaktionen trisubstituierter Imidazole (z. B. die Benzylierung von Lophin).

Wie wir fanden, sind der Auswahl der Aminkomponente zum Einbau in die 1-Stellung gewisse Einschränkungen auferlegt. Während sich die gegenüber NH<sub>3</sub> stärker basischen primären Alkylamine ausnahmslos verwenden lassen, können in der aromatischen Reihe viele primäre Amine nicht

---

<sup>1)</sup> I. Mittlg. W. SCHÜTZE u. H. SCHUBERT, J. prakt. Chem. [4] 8, 306 (1959).

<sup>2)</sup> Aus der Diplomarbeit H. STODOLKA, Halle 1961.

<sup>3)</sup> G. DREFAHL u. H. HERMA, Ber. dtsh. chem. Ges. 93, 486 (1960).

<sup>4)</sup> D. DAVIDSON u. Mitarb., J. org. Chem. 2, 319 (1938).

eingebaut werden. Dazu gehören die drei Nitraniline, o-Toluidin und  $\alpha$ -Naphthylamin. Da mit  $\beta$ -Naphthylamin der erwartete Einbau erfolgt, könnte zur Erklärung für das Versagen eine sterische Hinderung, hervorgerufen durch den o-Substituenten, angenommen werden. Viele p-substituierte Aniline, selbst wenn ein Rest wie die  $C_6H_5N=$ -Gruppe vorliegt, sind, wenn keine durchgreifende Basizitätsschwächung auftritt, zu verwenden. Als heterocyclische Vertreter ließen sich  $\alpha$ -Amino-pyridin und 2-Amino-thiazol nicht einbauen. Bei Umsetzungen mit dem stark basischen Guanidin wurden keine definierten Produkte erhalten.

Substituierte N,N'-überbrückte Diimidazole lassen sich aus primären aliphatischen und aromatischen Diaminen mit Hilfe der DAVIDSON-Synthese<sup>4)</sup> recht gut aufbauen. Als Diketon haben wir Benzil und einige p,p'-substituierte Derivate, als Aldehydkomponenten Benz- und Acetaldehyd verwendet. Bei Versuchen, mit Urotropin oder Paraformaldehyd zu Diimidazolen mit freien 2,2-Stellungen zu kommen, erhielten wir nur sehr schwer aufzuarbeitende Reaktionsprodukte. Mit der Verwendung von Diaminen zeigen sich einige bemerkenswerte Unterschiede. Werden die Umsetzungen z. B. mit p-Phenylendiamin nach der „Standardvorschrift“<sup>4)</sup> durchgeführt, so kommt es schon nach 20–30 Minuten zur Abscheidung des Diimidazols. Die hohe Arylsubstitution dieser Diimidazole erniedrigt ihre Basizität so erheblich, daß in siedendem Eisessig die Salzbildung ausbleibt. Beim Aufarbeiten des essigsäuren Filtrats erhält man als zweite Verbindung ein tetrasubstituiertes Imidazol. Während der Umsetzung findet eine partielle Acetylierung der aromatischen Diamine statt. Damit steht für den Ringschluß nur noch eine Aminogruppe zur Verfügung. Beginnt man die Synthese z. B. mit dem monoacetylierten p-Phenylendiamin, so entsteht als einziges Produkt das tetrasubstituierte Imidazol, das mit der zweiten Verbindung aus dem p-Phenylendiaminansatz identisch ist.

Die Methode bietet die Möglichkeit, zu Diimidazolen mit einem beachtlichen Molekulargewicht zu kommen. Das aus p,p'-Diphenylbenzil, p-Phenyl-benzaldehyd und Benzidin dargestellte 4,4'-Bis-[2,4,5-tris-(p-diphenyl)-imidazolyl-1]-diphenyl besitzt ein solches von 1199,4. Die Base hat einen definierten Schmp. Ihre Dioxanlösungen haben eine prachtvolle blauviolette Fluoreszenz. Die feste Substanz vergilbt oberflächlich bei Tageslichteinwirkung nach 2–3 Stunden. Die Verwendung von o-Phenylendiamin als Brückenglied scheidet wegen bevorzugter Benzimidazolbildung von vornherein aus. Mit m-Phenylendiamin sollte ein sehr stark gewinkeltes Molekül erwartet werden, doch es kommt zu keinem Ringschluß.

In Ansätzen mit Benzil, Benzaldehyd (auch Acetaldehyd),  $NH_4$ -Acetat und Polymethylendiaminen lassen sich ohne Komplikationen N,N'-verknüpfte Diimidazole mit  $(CH_2)_{3-12}$ -Brückengliedern aufbauen. Die stärker basischen Diimidazole dieses Typs bleiben während der Darstellung in



Der Schmp. der Verbindung liegt mit 277° weit „außer der Reihe“. Der Schmelzpunktsgang derselben folgt annähernd der Reihe der  $\omega,\omega'$ -Diphthalimido-alkane. Unter den 2,2'-Polymethylen-dibenzimidazolen ragt der Schmp. der  $(\text{CH}_2)_2$ -Verbindung<sup>5)</sup> auch weit heraus. Der Vergleich leidet etwas darunter, daß in den Dibenzimidazolen eine andere Ringverknüpfung vorliegt, die für die beiden NH-Gruppen Assoziationskräfte zuläßt, deren Einfluß nicht sicher abzuschätzen ist.

Für die Darstellung des Methylen-dilophins kommt nur der nachträgliche Einbau des kurzen Verbindungsstückes in Betracht. Die Na- und Ag-Salze des Lophins setzen sich in inertem Lösungsmittel nicht mit Dibrom-methan um. Auch Erhitzen von Lophin mit dem Dibromid im geschlossenen Gefäß brachte keinen Erfolg.

Mit Brom reagieren dagegen die Ag-Salze des Lophins in absolutem Benzol glatt zum N,N'-Dilophin. Diese Verbindung, deren benzolische Lösung beim Erwärmen oder Belichten sehr schnell permanganatfarben wird, stellt einen neuen Typ eines Stickstoffradikals dar. Wir können die Angaben darüber von H. ZIMMERMANN und Mitarb.<sup>6)</sup> in vollem Umfang bestätigen. Wir sind damit beschäftigt, durch geeignete Substitution des heterocyclischen Kerns die N,N'-Valenz noch stärker zu „belasten“ und die Imidazolsynthese nach R. WEIDENHAGEN u. Mitarb.<sup>7)</sup> so für diesen Zweck zu verwenden, daß die dabei anfallenden Cu-Salze nach sorgfältiger Reinigung unmittelbar in die Diimidazole übergeführt werden.

### Beschreibung der Versuche<sup>8)</sup>

Beispiele zur Darstellung der in den Tab. 1–3 beschriebenen Imidazole.

1. 5 g Benzil, 2,6 g Benzaldehyd und 4 g p-Aminoazobenzol werden mit 7,5 g  $\text{NH}_4$ -Acetat in 50 ml Eisessig 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte rote Lösung wird unter Kühlung in konz.  $\text{NH}_3$  eingerührt. Der harzige Niederschlag erstarrt nach kurzer Zeit. Er wird abgesaugt und getrocknet. 10,9 g Rohprodukt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dioxan erhält man 4,5 g (40% d. Th.) kräftige rotgelbe Kristalle des 1-Phenylazophenyl-lophins vom Schmp. 212–213°. Pikrat nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rotgelbe Nadeln vom Schmp. 192–194°.

2. 5 g Benzil, 2,6 g Benzaldehyd und 3,5 g  $\beta$ -Naphthylamin werden mit 7,5 g  $\text{NH}_4$ -Acetat in 50 ml Eisessig 2 Stunden im Rückfluß erhitzt. Beim Einrühren in 300 ml konz.  $\text{NH}_3$  fällt ein hellgelber Niederschlag aus. 10 g Rohimidazol. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol/Dioxan erhält man 4,7 g (46% d. Th.) farblose Kristalle des 1- $\beta$ -Naphthyl-lophins vom Schmp. 240–241°.

Pikrat aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 203–204°.

3. 3 g Anisil, 1,2 g Benzaldehyd und 1,2 g p-Phenylendiamin werden mit 4 g  $\text{NH}_4$ -Acetat in 50 ml Eisessig 2 Stunden im Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in 300 ml konz.  $\text{NH}_3$  eingerührt. 4,5 g graugelber Niederschlag. Er wird gut getrocknet und zweimal aus Chlorbenzol umkristallisiert. Man erhält 2 g (37% d. Th.) farbloses 1-(p-Acetaminophenyl)-2-phenyl-4,5-bis-(p-methoxyphenyl)-imidazol vom Schmp. 318–319°.

4. 30 g Benzil, 15,6 g Benzaldehyd und 9 g p-Phenylendiamin werden mit 45 g  $\text{NH}_4$ -Acetat im 300 ml Eisessig 2 Stunden im Rückfluß erhitzt. Nach 20–30 Minuten beginnt die

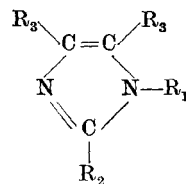
<sup>5)</sup> R. L. SHRINER u. R. W. UPSON, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2277 (1941).

<sup>6)</sup> H. ZIMMERMANN u. Mitarb., Angew. Chem. **73**, 682 (1961).

<sup>7)</sup> R. WEIDENHAGEN u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 575 (1937).

<sup>8)</sup> Alle Schmp. korr.

Tabelle 1



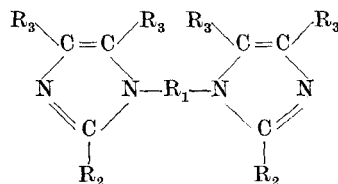
| Substituenten   | Schmp.       | Ausbeute<br>% | Summenformel                  |
|---|--------------|---------------|-------------------------------|
| $R_1: CH_2C_6H_5$<br>$R_2 = R_3: C_6H_5$                                | 168–169°     | 83            | $C_{23}H_{22}N_2$ (386,47)    |
| $R_1 = R_2 = R_3: C_6H_5$   | 219–223°     | 77,5          | $C_{27}H_{20}N_2$ (372,44)    |
| $R_1 = R_3: C_6H_5$<br>$R_2: CH_3$                                      | 200,5–201,5° | 59,6          | $C_{22}H_{18}N_2$ (310,38)    |
| $R_1: \beta-C_{10}H_7$<br>$R_2 = R_3: C_6H_5$                           | 240–241°     | 46            | $C_{31}H_{22}N_2$ (422,5)     |
| $R_1: p-C_6H_4N_2C_6H_5$<br>$R_2 = R_3: C_6H_5$                         | 212–213°     | 40            | $C_{33}H_{23}N_4$ (475,54)    |
| $R_1: p-C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_3$<br>$R_2 = R_3: C_6H_5$            | 311,5–313°   | 20–25         | $C_{29}H_{23}N_3O$ (429,49)   |
| $R_1: p-C_6H_4C_6H_4NHCOCH_3$<br>$R_2 = R_3: C_6H_5$                    | 292–294°     | 15            | $C_{35}H_{27}N_3O$ (506,58)   |
| $R_1: p-C_6H_4C_6H_4NHCOCH_3$<br>$R_2 = R_3: p-C_6H_4C_6H_5$            | 316–318°     | 16            | $C_{53}H_{39}N_3O$ (733,86)   |
| $R_1: p-C_6H_4NHCOCH_3$<br>$R_2: CH_3$<br>$R_3: C_6H_5$                 | 291–293°     | 22            | $C_{24}H_{21}N_3O$ (367,43)   |
| $R_1: p-C_6H_4C_6H_4NHCOCH_3$<br>$R_2: CH_3$<br>$R_3: C_6H_5$           | 217–218°     | 28            | $C_{30}H_{25}N_3O$ (443,54)   |
| $R_1: p-C_6H_4NHCOCH_3$<br>$R_2: C_6H_5$<br>$R_3: p-C_6H_4OCH_3$        | 318–319°     | 37            | $C_{31}H_{27}N_3O_3$ (489,55) |
| $R_1: CH_2CH_2NHCOCH_3$<br>$R_2 = R_3: C_6H_5$                          | 232–234°     | 12            | $C_{25}H_{23}N_3O$ (381,45)   |
| $R_1: p-C_6H_4C_6H_4NHCOCH_3$<br>$R_2: C_6H_5$<br>$R_3: p-C_6H_4C_6H_5$ | 294–296°     | —             | $C_{47}H_{35}N_3O$ (657,77)   |

Tabelle 1

## 1,2,4,5-substituierte Imidazole

| Analyse   | Pikrat-Schmp. | Summenformel und Analyse   |
|---|---------------|--|
| gef.: C 86,86; H 5,7 ; N 7,44;<br>ber.: C 87,2; H 5,7; N 7,26   |               |  |
| gef.: C 87,12; H 5,63; N 7,57<br>ber.: C 87,2; H 5,37; N 7,53   | 203–204°      | $C_{27}H_{20}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (601,49)<br>gef.: N 10,7 ber.: N 11,6   |
| gef.: C 84,49; H 6,0; N 9,0<br>ber.: C 85,2; H 5,81; N 9,03     | 172–173°      | $C_{22}H_{18}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (539,43)<br>gef.: N 13,5; ber.: N 13,0  |
| gef.: C 86,9; H 5,36; N 6,8<br>ber.: C 88,2; H 5,23; N 6,64     | 203–205°      | $C_{31}H_{22}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (651,55)<br>gef.: N 10,68 ber.: N 10,74 |
| gef.: C 83,25; H 5,56; N 12,15<br>ber.: C 83,4; H 4,83; N 11,79 | 192–194°      | $C_{33}H_{23}N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (704,59)<br>gef.: N 13,64 ber.: N 13,91 |
| gef.: C 81,63; H 6,13; N 10,2<br>ber.: C 81,3; H 5,39; N 9,8    | —             | —  |
| gef.: C 81,0; H 5,54; N 8,6<br>ber.: C 83,2; H 5,38; N 8,3      | —             | —  |
| gef.: C 86,5; H 5,17; N 6,53<br>ber.: C 86,9; H 5,3; N 5,73     | —             | —  |
| gef.: C 77,76; H 5,82; N 11,41<br>ber.: C 78,4; H 5,72; N 11,44 | —             | —  |
| gef.: C 80,83; H 5,87; N 9,86<br>ber.: C 81,26; H 5,64; N 9,48  | —             | —  |
| gef.: C 75,55; H 5,73; N 8,42<br>ber.: C 76,08; H 5,52; N 8,71  | —             | —  |
| gef.: C 77,84; H 6,29; N 10,62<br>ber.: C 78,8; H 6,05; N 11,0  | 146–147°      | $C_{25}H_{23}N_3O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (610,5)<br>gef.: N 13,56 ber.: N 13,78 |
| gef.: C 83,84; H 6,02; N 5,82<br>ber.: C 85,8; H 5,33; N 6,4    | —             | —  |

Tabelle 2



| Substituenten  | Schmp.                | Ausbeute<br>% | Summenformel   |
|--|-----------------------|---------------|--|
| $R_1$ : p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br>$R_2 = R_3$ : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 344–346°<br>(unkorr.) | 38,6          | C <sub>48</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> (666,78)  |
| $R_1$ : p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br>$R_2 = R_3$ : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 346–347°              | 53,5          | C <sub>54</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> (742,87)  |
| $R_1$ : 2,6-C <sub>10</sub> H <sub>6</sub><br>$R_2 = R_3$ : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | 346–348°              | 28            | C <sub>52</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> (716,83)  |
| $R_1$ : p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br>$R_2$ : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; $R_3$ : p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 394–396°<br>(unkorr.) | —             | C <sub>78</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> (1047,24) |
| $R_1$ : p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br>$R_2 = R_3$ : p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                   | 354–356°<br>(unkorr.) | —             | C <sub>90</sub> H <sub>62</sub> N <sub>4</sub> (1199,42) |
| $R_1$ : p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br>$R_2$ : CH <sub>3</sub> ; $R_3$ : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | > 360°                | 11,5          | C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> (542,64)  |
| $R_1$ : p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br>$R_2$ : CH <sub>3</sub> ; $R_3$ : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 357–361°              | 27            | C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> (618,73)  |

Abscheidung farbloser Kristalle. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 18,4 g (38,6% d. Th.) N,N'-p-Phenylen-dilophin. Nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid Schmp. 345° (unkorr.).

Dipikrat aus Alkohol/Dimethylformamid dicke gelbe Klötzchen vom Schmp. 240–242°.

Das essigsäure Filtrat wird stark eingeeengt, der Rest in konz. NH<sub>3</sub> eingerührt. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man 31,2 g vom Schmp. 230–280°. 4–6 g begleitendes Lophin lassen sich durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Dioxan oder Chlorbenzol abtrennen. Man erhält durch Umkristallisieren aus Dioxan/Alkohol 13–15 g (20–25% d. Th.) reines 1-(p-Acetaminophenyl)-lophin vom Schmp. 311–312°.

5. 3,62 g p,p'-Diphenyl-benzil, 0,91 g Benzidin und 1,82 g p-Phenyl-benzaldehyd werden mit 3 g NH<sub>4</sub>-Acetat in 60 ml Eisessig 3 Stunden im Rückfluß erhitzt. Der beim Zusammengeben der Komponenten sofort ausfallende Niederschlag der SCHIFFSchen Base verändert sich während des Siedens, es entsteht ein gelblicher, voluminöser Bodenkörper. Es wird ganz heiß abgesaugt. Nach dem Trocknen wiegt der Niederschlag 1,6 g (26,8% d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren schmilzt das 4,4'-Bis-[2,4,5-tris-(p-diphenyl)-imidazolyl-1]-diphenyl von 394–396° (unkorr.) Dioxanlösungen zeigen eine kräftige blauviolette Fluoreszenz.

Das essigsäure Filtrat wird in konz. NH<sub>3</sub> eingerührt. Der abgesaugte gelbbraune Niederschlag wird auf Ton getrocknet. Nach dem Auskochen mit 40 ml Benzol wird der Rückstand in 30 ml heißem Chlorbenzol fast vollständig gelöst. Nach dem Filtrieren kristalli-

Tabelle 2

## N,N'-p-Arylen-diimidazole

| Analyse   | Pikrat-Schmp.          | Summenformel und Analyse  |
|---|------------------------|---|
| gef.: C 87,2; H 5,22; N 8,30<br>ber.: C 86,5; H 5,11; N 8,40    | 240–242°               | C <sub>48</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> · 2 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (1124,88)<br>gef.: N 12,05 ber.: N 12,45 |
| gef.: C 86,36; H 5,14; N 7,57<br>ber.: C 87,3; H 5,13; N 7,54   | ~ 270°<br>(u. Zers.)   | C <sub>54</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> · 2 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (1200,97)<br>gef.: N 11,91 ber.: N 11,65 |
| gef.: C 85,93; H 4,99; N 8,6<br>ber.: C 86,9; H 5,03; N 7,81    | 305–309°<br>(u. Zers.) | C <sub>52</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> · 2 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (1174,93)<br>gef.: N 10,91 ber.: N 11,91 |
| gef.: C 88,75; H 5,0; N 5,68<br>ber.: C 89,5; H 5,16; N 5,37    | —                      | —   |
| gef.: C 88,14; H 5,85; N 4,97<br>ber.: C 90,3; H 5,18; N 4,68   | —                      | —   |
| gef.: C 82,64; H 5,9; N 10,04<br>ber.: C 84,13; H 5,54; N 10,33 | —                      | —   |
| gef.: C 85,23; H 5,51; N 9,21<br>ber.: C 85,4; H 5,5; N 9,06    | —                      | —   |

sieren beim Abkühlen feine farblose Nadeln, die nochmals aus Chlorbenzol umkristallisiert werden. Schmp. des 1-(p-Acetaminodiphenyl)-2,4,5-tris-(p-diphenyl)-imidazols 318 bis 319°.

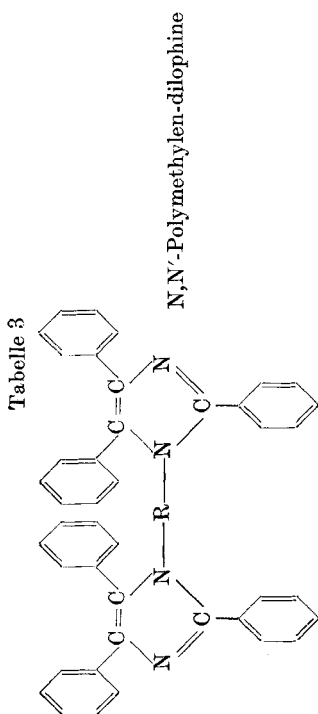
6. 30 g Benzil, 15,6 g Benzaldehyd und 12 g Hexamethylendiamin werden mit 45 g NH<sub>4</sub>-Acetat in 150 ml Eisessig 2,5 Stunden im Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zur Hälfte eingengt, dann in konz. NH<sub>3</sub> eingerührt. Es fällt ein gelblicher, sandiger Niederschlag aus. Nach dem Trocknen wird er mit 200 ml warmem Benzol behandelt. Es bleiben 9,5 g Lophin zurück. Das Benzol wird i. Vak. abgezogen. Das zurückbleibende bernsteinartige Harz wird mit 150 ml heißem Alkohol aufgenommen. Nach einer Woche kristallisieren 19,3 g (41% d. Th.). Zur weiteren Reinigung wird mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 170–171°. Molekulargewichtsbestimmung nach RAST in Kampfer ~ 630.

Dipikrat aus Alkohol gelbe Klötzchen vom Schmp. 223–225°.

7. 30 g Benzil, 15,6 g Benzaldehyd und 10 g Äthylendiamin werden mit 45 g NH<sub>4</sub>-Acetat in 150 ml Eisessig 3 Stunden im Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zur Hälfte eingengt, dann in konz. NH<sub>3</sub> eingerührt. Der abgesaugte Niederschlag wird auf Ton getrocknet. Beim Auskochen mit 100 ml Benzol bleiben Lophin und 1-(β-Acetamino-äthyl)-lophin zurück. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chlorbenzol erhält man das letztere rein vom Schmp. 232–234°. Ausbeute 10–12% d. Th.

Die benzolische Lösung wird im Vak. zur Trockne eingedampft. Der schwach gelbgefärbte Rückstand wird durch fraktionierte Kristallisation mit Benzol/Benzin aufgearbeitet.





| R                                | Schmp.   | Ausbeute % | Summenformel  | Analyse  | Pikrat-Schmp. | Summenformel u. Analyse  |
|----------------------------------|----------|------------|---|--|---------------|--|
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>  | 276–277° | 5          | C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> (618,74) | gef.: C 83,76; H 5,38; N 8,78<br>ber.: C 85,4 ; H 5,6; N 9,05  | 257–258°      | C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> · 2 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (1076,84)<br>gef.: N 13,6; ber.: N 13,0   |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | 197–198° | 44         | C <sub>45</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> (632,77) | gef.: C 84,54; H 5,67; N 9,06<br>ber.: C 85,4 ; H 5,7 ; N 8,86 | 236–240°      | C <sub>45</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> · 2 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (1090,87)<br>gef.: N 13,24; ber.: 12,82   |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>  | 226–227° | 36         | C <sub>46</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> (646,79) | gef.: C 83,92; H 5,76; N 8,65<br>ber.: C 85,3 ; H 5,87; N 8,65 | 253–255°      | C <sub>46</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> · 2 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (1104,89)<br>gef.: N 13,15; ber.: N 12,68 |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>  | 211–212° | 36         | C <sub>47</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> (660,82) | gef.: C 84,09; H 6,23; N 8,44<br>ber.: C 85,4 ; H 6,07; N 8,47 | —             | —  |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>  | 170–171° | 41         | C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> (674,84) | gef.: C 84,4 ; H 6,21; N 8,47<br>ber.: C 85,6 ; H 6,25; N 8,32 | 223–225°      | C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> · 2 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (1132,94)<br>gef.: N 12,42; ber.: N 12,32 |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>  | 151–152° | 21         | C <sub>50</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> (702,89) | gef.: C 85,16; H 6,79; N 7,85<br>ber.: C 85,6 ; H 6,56; N 7,98 | 197–203°      | C <sub>50</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> · 2 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (1160,99)<br>gef.: N 12,4; ber. N 12,08   |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> | 146–147° | 11         | C <sub>54</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> (758,99) | gef.: C 85,03; H 7,31; N 7,43<br>ber.: C 85,6 ; H 7,12; N 7,38 | —             | —  |

Das reine N,N'-Äthylen-dilophin schmilzt von 276–277°. Mischschmp. mit Lophin hat eine Depression von  $\sim 30^\circ$ . Molekulargewichtsbestimmung nach RAST in Kampfer  $\sim 580$ .

Dipikrat aus Alkohol/Dimethylformamid gelbe Klötzchen vom Schmp. 257–258°.

Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK danken wir sehr für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Halle (Saale), Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1963.