Zur Theorie der Ringschließung;

von *Richard Meyer* und *Hermann Lüders*.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 9. Mai 1917.)

Vor längerer Zeit wurde im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Oxal-ester auf aromatische Amine angestellt, welche zu dem Ergebnisse führten, daß o-Diamine unter Bildung eines 6-Ringes *Chinoxaline* liefern:

während aus m- und p-Diaminen unter denselben Umständen die *Ester substituierter Oxaminsäuren* erhalten werden¹⁾:

Diese Feststellung wurde der Ausgangspunkt für eine größere Untersuchung, bei welcher uns der Wunsch leitete, zu erfahren, ob m- und p-Diamine zur Bildung von Ringamiden überhaupt nicht fähig sind, und ob sich aus o-Diaminen nicht auch Verbindungen mit mehr als 6 Ringgliedern herstellen lassen.²⁾ Die erste Frage erhielt eine verneinende Antwort: es erfolgte wohl Kondensation, aber die Kondensationsprodukte waren nicht von ringförmiger Konstitution. o-Diamine dagegen gaben mit *Malonsäure*, *Bernsteinsäure*, *i-Bernsteinsäure*, *Adipinsäure*, *Sebacinsäure*, *Phthalsäure* Verbindungen, welche wir als Ringamide auffaßten, z. B.:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2640 (1896); **30**, 768, 770, 775 (1897).

²⁾ Diese Annalen **327**, 1 (1903); **347**, 17 (1906).

o-Phenylmalonamid
7-Ring

o-Phenylsuccinamid
8-Ring

o-Phenylphthalamid
8-Ring.

Die Kondensationsprodukte von o-Phenylendiamin mit Bernsteinsäure und Phthalsäure bzw. deren Anhydriden hatte vor uns schon F. Anderlini¹⁾ dargestellt. Wir fanden aber, daß die von ihm beschriebenen Körper nicht die einzigen Produkte der Umsetzung sind. Mit Phthalsäure erhielten wir zwei Verbindungen, die wir formulierten:

o-Phenylphthalamid

o-Phenyldiphthalimid

Die Einwirkung von Bernsteinsäure auf o-Phenylendiamin ergab uns 3 Produkte, denen wir die Formeln III, IV und V zuschrieben:

o-Phenylsuccinamid

Di-o-aminophenylsuccinamid

Benzimidazolpropionsäure.

Inzwischen war im Straßburger Universitätslaboratorium auf anderem Wege eine *Phenylbenzimidazolcarbonsäure*

¹⁾ Atti d. R. Accad. d. Linc. Rend. 1893, I, 425; Ber. d. d. chem. Ges. 26, Ref. 600 (1893).

erhalten worden, welche sich mit dem Anderlinischen o-Phenylenphthalamid identisch erwies.¹⁾ Beide liefern mit Alkohol und Schwefelsäure denselben Monoäthylester, wodurch die Anwesenheit einer Carboxylgruppe erwiesen und die Ringamidformel beseitigt wurde.

Diese Tatsachen erweckten Zweifel an der Richtigkeit unserer Beobachtungen über die Produkte aus o-Phenylendiamin und Bernsteinsäure. Die Formeln III und V entsprechen derselben empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2N_2$; die Eigenschaften der beiden Präparate waren zwar äußerlich ziemlich verschieden: wir erhielten III, übereinstimmend mit Anderlini, in perlmutterglänzenden Schuppen, V dagegen in langen, glatten Nadeln. Aber die Löslichkeitsverhältnisse waren ähnlich, und die von uns ermittelten Schmelzpunkte unterschieden sich nur um 10° : III schmolz bei 236° , V bei 226° .

Es schien uns deshalb notwendig, unsere früheren Beobachtungen einer Nachprüfung zu unterwerfen. Die Kondensationen waren damals nach zwei Methoden ausgeführt worden: 1. Zusammenschmelzen des Diamins mit freier Bernsteinsäure; 2. Kondensation des Diamins mit Bernsteinsäureanhydrid in absolut alkoholischer Lösung. Die erste Methode lieferte als Hauptprodukt den Körper V, daneben kleine Mengen von IV und anscheinend von III; das zweite Verfahren ergab nur den Anderlinischen Körper, dem wir in Übereinstimmung mit dem Entdecker die Formel III zuschrieben.

Wir haben jetzt die Versuche genau in der früher beschriebenen Weise wiederholt und erhielten in der Tat wieder die beiden anscheinend verschiedenen Produkte. Als aber beide wiederholt aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert wurden, verschwanden die Unterschiede immer mehr, und wir überzeugten uns schließlich, daß die Verschiedenheit nicht besteht: die beiden Produkte sind identisch. Beide bildeten schließlich lange, glänzende Nadeln von dem konstanten Schmelzp. 236° .

¹⁾ J. Thiele und K. G. Falk, diese Annalen **347**, 112 (1906).

Es fragte sich nun, welche der beiden Formeln III und V ihnen zukommt. Beide Präparate lösen sich sowohl in Säuren wie in Alkali, ja sogar in Sodalösung. Besonders der letztere Umstand schien mehr für die Formel V zu sprechen. Wenn sie richtig war, so mußten sich Ester darstellen lassen. Dies ist nun auch der Fall, und zwar sowohl unter Anwendung von Schwefelsäure als von Salzsäure nach Emil Fischer. Selbstverständlich waren die aus beiden Präparaten erhaltenen Ester identisch. — Ferner wurde das Amid sowie einige Salze dargestellt und analysiert. Auffallenderweise konnte mit Silber nur ein saures Salz erhalten werden. — Auch in sofern zeigte der Körper ein entsprechendes Verhalten wie es Thiele und Falk an ihrer *Phenylbenzimidazolcarbonsäure* beobachteten,¹⁾ als er durch Erhitzen unter Wasserabspaltung in *Propionylenbenzimidazol* übergeht.

Damit war die Formel V und der Charakter des Kondensationsproduktes als *Benzimidazolpropionsäure* erwiesen. Diese enthält nicht den früher angenommenen 8-Ring, sondern einen 5-Ring:

Benzimidazolpropionsäure

Ester

Amid

Propionylenbenzimidazol.

Nachdem sich so die Annahme 8-gliedriger Ringe in den Kondensationsprodukten von o-Phenylendiamin

¹⁾ a. a. O. S. 129.

mit Phthalsäure und Bernsteinsäure als irrig erwiesen hatte, fragte es sich, wie es in dieser Hinsicht mit den Verbindungen aus anderen zweibasischen Säuren stehen mag. Aus *o*-Phenylendiamin und Malonsäure hatten wir seinerzeit einen Körper erhalten, dem wir die Formel I erteilten:

Daneben mußte jetzt die Formel II in Betracht gezogen werden.

Nach I war die Verbindung als *o*-Phenylmalonamid zu bezeichnen, wie wir es auch früher getan hatten. Diese Auffassung führt zur Annahme eines 7-Ringes, welche aber nach den mit der Bernsteinsäure und Phthalsäure gemachten Erfahrungen wenig Wahrscheinlichkeit hatte. Die Frage ist auch bereits im Straßburger Laboratorium untersucht worden¹⁾, wodurch in ziemlich unerwarteter Weise die von uns angenommene Formel I bestätigt wurde. Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe, wie sie die Formel II aufweist, konnte nicht nachgewiesen werden. Auch ist der Körper leicht in seine Komponenten spaltbar, was von einem Imidazol nicht zu erwarten wäre.

Hiernach war es wünschenswert, auch das von uns früher dargestellte Produkt aus *o*-Phenylendiamin und *i*-Bernsteinsäure von neuem zu untersuchen. Wir hatten es als *o*-Phenyl-*i*-succinamid I aufgefaßt, es konnte aber auch eine Imidazolcarbonsäure II sein:

Der Körper wurde wie früher durch Erhitzen von

¹⁾ A. H. Cox, Diss. Straßburg 1908.

o-Phenylendiamin mit i-Bernsteinsäureester dargestellt. Er zeigte die damals angegebenen Eigenschaften. Ein Schmelzpunkt ließ sich nicht ermitteln, auch nicht durch Erhitzen auf Woodschem Metall. In den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel ist er kaum löslich, ebenso wenig in Soda- und Ammoniaklösung; dagegen löst er sich in Natronlauge und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. In verdünnten Säuren ist er unlöslich, konz. Salzsäure löst ihn unter Spaltung und Bildung von o-Phenylendiamin. Aus Eisessig läßt er sich umkrystallisieren. — Der Versuch der Veresterung durch Alkohol und Salzsäure nach Emil Fischer führte zur Abspaltung von o-Phenylendiamin.

Dieses Verhalten bestätigt die von uns angenommene Konstitution als *o-Phenylen-i-succinamid*, der Körper ist das wahre Homologe des o-Phenylenmalonamids und enthält wie dieses einen wenig beständigen 7-Ring. — Seine Eigenschaften deuten aber auf Polymerie. Leider ließ sich wegen der zu geringen Löslichkeit, auch in Eisessig, das Molekulargewicht nicht bestimmen.

Wir haben dann noch einige Versuche gemacht, welche die Reaktionsfähigkeit des Methinwasserstoffatoms im i-Bernsteinsäureester betreffen.

Durch Umsetzung der Natriumverbindung mit Benzoylchlorid in ätherischer Lösung erhielten wir das *benzoyl-i-bernsteinsäure Äthyl*

eine krystallinische, bei 36—38° schmelzende Verbindung. Bei dem Versuche, den Ester zu verseifen, zerfiel er in Benzoessäure und i-Bernsteinsäure. Auch der Versuch, mittels Phenylhydrazin ein Hydrazon darzustellen, führte zur Spaltung, unter Bildung von *Benzoylphenylhydrazin* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

In entsprechender Weise wurde mit Zimtsäurechlorid das *cinnamoyl-i-bernsteinsäure Äthyl*,

erhalten. Es ist eine zähe, hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche dieselben Spaltungen erleidet wie die Benzoylverbindung.

Mit Succinyl- und Phthalylchlorid konnten keine Kondensationsprodukte erhalten werden. Ebenso verliefen Versuche der Umsetzung von i-Bernsteinsäureester mit Formaldehyd und Benzaldehyd negativ; desgleichen wurde aus Benzaldehyd und freier i-Bernsteinsäure kein Kondensationsprodukt erhalten.

Endlich ist noch über einige Versuche zu berichten, die wir mit den früher von uns dargestellten *Nitroanilsäuren*¹⁾ gemacht haben. Die Anregung dazu gab uns eine Zuschrift der Beilstein-Redaktion vom Oktober 1916, welche uns auf einen Widerspruch in der Literatur aufmerksam machte. Wir hatten den Schmelzpunkt der *m-Nitrophthalanilsäure* zu 240° angegeben, während er nach einer späteren Angabe von J. B. Tingle und H. F. Rolker bei 202° liegen sollte.²⁾ Die Nachprüfung ergab, daß beides richtig ist. Bei schnellem Erhitzen schmilzt die Säure bei 202° unter lebhaftem Aufschäumen, sie wird dann aber wieder fest und schmilzt zum zweiten Male bei 240°. Erhitzt man aber langsam, so wird der erste Schmelzpunkt gar nicht beobachtet und die Verflüssigung erfolgt glatt bei 240°. Dasselbe Verhalten hatten wir bei der *p-Nitrophthalanilsäure* beobachtet und auch in unserer Abhandlung angegeben. Offenbar war uns die sehr charakteristische Erscheinung auch bei der *m*-Säure nicht entgangen, und es war nur vergessen worden, sie anzuführen.

Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der Abspaltung von Wasser unter Bildung der *Nitrophthalanile*, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten:

¹⁾ Diese Annalen 327, 53 (1903).

²⁾ Amer. chem. Journ. 30, 1889 (1908).

Bei langsamem Erhitzen erfolgt die Wasserabspaltung in der Capillare schon bevor die Säure geschmolzen ist, und man beobachtet dann gleich den Schmelzpunkt des Nitroanils.

Bei der *o*-Nitrophthalanilsäure haben wir diesen doppelten Schmelzpunkt nicht beobachtet: Die intensiv gelb gefärbte Säure schmilzt bei 146—148° glatt zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, ohne Aufschäumen und ohne bei weiterem Erhitzen wieder fest zu werden. Dennoch spaltet auch sie in der Wärme Wasser ab, unter Bildung des farblosen, bei 200° schmelzenden *o*-Nitrophthalanils. Aber dieser Übergang erfolgt erst bei 190—200°, also ganz nahe dem Schmelzpunkte des Nitransils; auch geht die Spaltung langsamer vor sich, als bei den beiden Isomeren, so daß sie bei der Schmelzpunktsbestimmung in der Capillare unvollständig bleibt. Erhitzt man nach dem Erkalten die Capillare mit der immer noch gelben Masse von neuem, so beginnt das Schmelzen wieder ungefähr bei 150°, und gegen 200° beobachtet man abermals das Entweichen von Wasserdampf.

Auch die *m*-Nitrosuccinanilsäure geht beim Erhitzen in das Anil über. Auffallenderweise liegen die Schmelzpunkte beider Körper sehr nahe, und zwar ist der des Anils etwas tiefer: die Säure schmilzt bei 180°, das Anil bei 174°. Auch die Schmelzpunkte der *p*-Verbindungen weichen nur wenig voneinander ab, während bei den *o*-Körpern der Unterschied größer ist. Die Phthalanile schmelzen dagegen durchweg beträchtlich höher als die Säuren:

Phthalanilsäure	Phthalanil
158°	203°
<i>o</i> -Nitrophthalanilsäure	<i>o</i> -Nitrophthalanil
146—148°	200—201°
<i>m</i> -Nitrophthalanilsäure	<i>m</i> -Nitrophthalanil
200—202°	240—242°
<i>p</i> -Nitrophthalanilsäure	<i>p</i> -Nitrophthalanil
190—192°	260—261°

o-Nitrosuccinanilsäure 132°	o-Nitrosuccinanil 156°
m-Nitrosuccinanilsäure 180°	m-Nitrosuccinanil 174°
p-Nitrosuccinanilsäure 202°	p-Nitrosuccinanil 210°

Experimentelles.¹⁾

Benzimidazolpropionsäure.

Das erforderliche o-Phenylendiamin wurde anfangs nach L. Pumpelly²⁾ durch Reduktion von o-Nitranilin mittelst Zinkstaub in wäßriger Lösung, bei Gegenwart von etwas Chlormagnesium, dargestellt. Vorteilhafter erwies sich aber die Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung nach O. Hinsberg und F. König.³⁾ Die Base wurde durch Destillation im Wasserstoffstrome rein erhalten.

Die Kondensationen wurden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, nur konnte in diesem Falle statt des Chlorhydrates direkt die freie Base verwendet werden. Wie erwähnt zeigten die Hauptprodukte der Umsetzung mit freier Bernsteinsäure und mit Bernsteinsäureanhydrid nach genügend häufigem Umkrystallisieren in Krystallhabitus, Löslichkeit, Schmelzpunkt und chemischem Verhalten keine Unterschiede. Aus kochendem Wasser schießen sie bei großer Verdünnung in langen glatten Nadeln an; aus konzentrierten Lösungen dagegen in sechsseitigen Blättchen. Beide Präparate schmolzen am gleichen Thermometer gleichzeitig bei 235—236° unter momentanem Aufschäumen (Wasserabspaltung). Eine aus beiden Präparaten gemischte Probe schmolz unter der selben Erscheinung bei 235°.

¹⁾ Lüders, Diss. Braunschweig 1916.

²⁾ Diss. Straßburg 1907, S. 18. Das Verfahren wurde ohne Zusatz von Chlormagnesium schon von E. Bamberger angewandt, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 250 (1895).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2947 (1895).

Produkt aus freier Bernsteinsäure.

0,1884 g	gaben	0,4385 CO ₂	und	0,0951 H ₂ O.
0,2041 g	„	0,4719 CO ₂	„	0,1008 H ₂ O.
0,1643 g	„	20,8 cem	Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.	
		Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂	Gef.	
C		63,1	63,5	63,1
H		5,3	5,6	5,5
N		14,7	14,7	—

Produkt aus Bernsteinsäureanhydrid.

0,1785 g	gaben	0,4142 CO ₂	und	0,0875 H ₂ O.
0,1303 g	„	16,6 cem	Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.	
		Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂	Gef.	
C		63,1	63,3	
H		5,3	5,5	
N		14,7	14,7	

Veresterung beider Produkte.

a) *Mittels Schwefelsäure.* 1 g Imidazolcarbonsäure wurde in 20 cem Alkohol gelöst, dem 1,5 g konz. Schwefelsäure zugesetzt war, 8 Stunden gekocht und in überschüssige Sodalösung gegossen. Nach einigem Stehen schied sich der Ester in Nadeln ab. Er wurde in Äther aufgenommen, der Äther verdampft und der Rückstand in kochendem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol ge-

löst. Der Ester, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, schmilzt

dabei zu feinen Öltröpfchen, scheidet sich aber beim Erkalten wieder in Nadeln aus. Schmelzp. 135—136°. Der Körper ist in kaltem Wasser und in Sodalösung nicht merklich löslich; ziemlich leicht dagegen in Alkohol und Äther.

b) *Mittels Salzsäure, nach E. Fischer.* In 20 g Alkohol, der 3—5 Proz. Salzsäure aufgenommen hatte, wurde 1 g Imidazolcarbonsäure gelöst und 4 Stunden gekocht; darauf der Ester mit Soda ausgefällt, mit Äther aufgenommen und aus heißem Wasser umkrystallisiert, wie unter a). Das Produkt war mit dem nach a) erhaltenen identisch. Schmelzp. 135—136°.

*Äthylester des Produktes aus freier Bernsteinsäure.*0,1616 g gaben 0,3919 CO₂ und 0,0948 H₂O.

0,1604 g „ 18,6 ccm Stickgas bei 23° und 755 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₉ O ₂ N ₂ .C ₂ H ₅	Gef.
C	66,1	66,1
H	6,4	6,5
N	12,8	13,0

*Äthylester des Produktes aus Bernsteinsäureanhydrid.*0,1417 g gaben 0,3459 CO₂ und 0,0841 H₂O.

0,1382 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 21,5° und 756 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₉ O ₂ N ₂ .C ₂ H ₅	Gef.
C	66,1	66,6
H	6,4	6,6
N	12,8	12,6

Die Veresterung mit Methylalkohol und die Reindarstellung des Esters geschah in derselben Weise wie die Darstellung des Äthylesters. Der *Methylester*

krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in quadratischen Blättchen. Schmelzp. 144—145°.

Methylester des Produktes aus freier Bernsteinsäure.

0,1577 g gaben 19,1 ccm Stickgas bei 20° und 759,5 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₉ O ₂ N ₂ .CH ₃	Gef.
N	13,7	13,9

*Methylester des Produktes aus Bernsteinsäureanhydrid.*0,2046 g gaben 0,4868 CO₂ und 0,1100 H₂O.

0,1575 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₉ O ₂ N ₂ .CH ₃	Gef.
C	64,7	64,9
H	5,9	6,0
N	13,7	13,9

Benzimidazolpropionamid,

Ein Teil des Methylesters wurde mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak längere Zeit auf der Maschine ge-

schüttelt. Zuerst entstand eine klare Lösung, aus der sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag abschied. Er wurde aus verdünntem Alkohol in kleinen, prismatischen Nadeln erhalten. Schmelzp. 254° unter Zersetzung.

0,1060 g Amid des Produktes aus freier Bernsteinsäure gaben
20,8 ccm Stickgas bei 19° und 745,5 mm Druck.

0,2019 g Amid des Produktes aus Bernsteinsäureanhydrid gaben
40,0 ccm Stickgas bei $19,5^{\circ}$ und 738,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_9ON_2 \cdot NH_2$	Gef.
N	22,2	22,2 22,2

Benzimidazolpropionsaures Silber, $C_{20}H_{19}O_4N_4Ag$.

1 g Benzimidazolpropionsäure wurde in verdünntem wäßrigem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak verdampft und dann mit 50 ccm einer $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung gefällt. Das Salz wurde aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, aus dem es in kleinen Prismen anschoß. Es erwies sich als recht lichtbeständig.

Silbersalz des Produktes aus freier Bernsteinsäure.

0,1581 g gaben 0,2771 CO_2 und 0,0563 H_2O .

0,1572 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 21° und 756,5 mm Druck.

0,2692 g „ 0,0598 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{19}O_4N_4Ag$	Gef.
C	49,3	49,4
H	3,9	4,1
N	11,5	11,4
Ag	22,2	22,2

Silbersalz des Produktes aus Bernsteinsäureanhydrid.

0,1581 g gaben 0,2844 CO_2 und 0,0548 H_2O .

0,1553 g „ 16,3 ccm Stickgas bei 25° und 752,5 mm Druck.

0,2741 g „ 0,0612 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{19}O_4N_4Ag$	Gef.
C	49,3	49,1
H	3,9	3,9
N	11,5	11,7
Ag	22,2	22,3

Da durch Fällung mit Silbernitrat ein saures Salz entstanden war, so versuchten wir die Darstellung des

neutralen Salzes durch Kochen der wäßrigen Lösung aus gleichen Teilen der beiden Kondensationsprodukte mit Silbercarbonat. Wir erhielten aber wieder dasselbe saure Salz.

0,1628 g gaben 0,0364 Ag.

0,2204 g „ 0,0491 Ag.

Ber. für $C_{20}H_{19}O_4N_4Ag$		Gef.	
Ag	22,2	22,3	22,3

Benzimidazolpropionsaures Kupfer, $(C_{10}H_9O_2N_2)_2Cu$.

1 g Substanz, bestehend aus gleichen Teilen der beiden Kondensationsprodukte wurde mit 2 g basischem Kupfercarbonat in Wasser geschlämmt, darauf 1 Stunde gekocht und heiß filtriert. Das klare Filtrat wurde eingedampft bis sich blaue, tafelförmige Krystalle neben unveränderter Säure abschieden. Beide konnten durch wiederholtes Schlämmen mit Wasser getrennt werden.

0,2290 g (im Vakuumexsiccator getrocknet) gaben 0,0416 CuO.

Ber. für $(C_{10}H_9O_2N_2)_2Cu$		Gef.
Cu	14,4	14,6

In entsprechender Weise wurde ein Bleisalz dargestellt, welches in farblosen Nadelchen anschoß, aber bei der Analyse keine brauchbaren Zahlen lieferte.

Chloroplatinat der Benzimidazolpropionsäure,
 $(C_{10}H_9O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Ein Gemisch gleicher Teile der beiden Kondensationsprodukte wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und Platinchlorid dazugegeben. Nach kurzer Zeit entstand ein gelber krystallinischer Niederschlag, der aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde.

0,2363 g (getrocknet wie das Cu-Salz) gaben 0,0582 Pt.

Ber. für $(C_{10}H_{11}O_2N_2)_2PtCl_6$		Gef.
Pt	24,7	24,6

Chloroplatinat des Methylesters,
 $(C_{10}H_9O_2N_2 \cdot CH_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Ein Gemisch aus gleichen Teilen Methylester der Kondensationsprodukte wurde in salzsaurer Lösung mit

Platinchlorid gefällt und der krystallinische Niederschlag aus heißem Wasser in kleinen Prismen erhalten.

0,1379 g gaben 0,0329 Pt.

Ber. für $(C_{10}H_{10}O_2N_2 \cdot CH_3)_2PtCl_6$	Gef.
Pt 23,86	23,85

Propionylenbenzimidazol.

Gleiche Teile der beiden Kondensationsprodukte wurden in einem weiten Reagenzglas im Ölbad auf 230 bis 240° erhitzt. Es sublimierten lange, seidenglänzende Nadeln, während der Rückstand eine dunkle, verkohlte Masse darstellte. Das Sublimat krystallisierte aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln. Der Körper ist löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser. Er löst sich auch in Säuren und wird daraus durch Sodalösung wieder gefällt. Schmelzp. 171°.

0,1770 g gaben 0,4514 CO₂ und 0,0712 H₂O.

0,1193 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 19° und 750,5 mm Druck.

Ber. für C ₁₀ H ₈ ON ₂	Gef.
C 69,8	69,55
H 4,6	4,5
N 16,3	16,4

Ein Teil des Propionylenbenzimidazols wurde längere Zeit mit Sodalösung erhitzt. Aus der neutralisierten und eingeeengten Lösung schieden sich nadelförmige Krystalle ab, welche durch den Schmelzp. 236° als *Benzimidazo/-propionsäure* erkannt wurden.

o-Phenylen-i-succinamid,

Die Darstellung geschah nach R. Meyer und P. Jaeger¹⁾ durch Erhitzen von 5 g o-Phenylendiamin mit 25 g i-Bernsteinsäureester. Die Ausbeute war sehr

¹⁾ Diese Annalen 347, 34 (1906).

gering: 0,5 g Amid. Ein Schmelzpunkt konnte im Schwefelsäurebade und auf Woodschem Metall nicht ermittelt werden. Bei 300° sublimierte ein Teil des Körpers, der Rest verkohlte bei 350°.

Wie schon früher angegeben, ist das o-Phenylensuccinamid in verdünnter Natronlauge löslich und wird durch Säuren daraus wieder gefällt. Dagegen ist es in heißer Sodalösung und in wäßrigem Ammoniak unlöslich.

Konzentrierte Salzsäure spaltet das Amid unter Rückbildung von o-Phenylendiamin: die eingeeengte Lösung gab auf Zusatz von Eisenchlorid Fällung von *Diaminophenazin* in den bekannten roten Nadeln.

Ein *Versuch der Veresterung* wurde in folgender Weise ausgeführt. 1 g Substanz aufgeschlämmt in 50 ccm Äthylalkohol, welcher 3—5 Proz. Salzsäure enthielt. Nach 2 stündigem Kochen war das Amid gelöst, unter dunkelbrauner Färbung der Flüssigkeit. Nach nochmals 5 stündigem Sieden schieden sich aus der erkalteten Lösung Krystalle ab, welche durch die Eisenchloridreaktion als salzsaures o-Phenylendiamin erkannt wurden. Beim Einengen der Lösung wurden noch weiter geringe Mengen des Diamins erhalten. Die nun zurückbleibende Flüssigkeit wurde sodaalkalisch gemacht und ausgeäthert, die ätherische Lösung mit ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Es hinterließ eine harzige Masse.

Eine *Molekulargewichtsbestimmung*, welche nach R. Meyer und P. Jaeger¹⁾ beabsichtigt war, mußte aufgegeben werden, weil der Körper selbst in Eisessig und Anilin zu wenig löslich ist.

Benzoyl-i-bernsteinsaures Äthyl,

4 g Natrium wurden als Draht in 100 ccm wasserfreien Äther gepreßt und der Kolben mit dem Rückfluß-

¹⁾ Abgeändertes Landsbergersches Verfahren, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1555 (1903).

kühler verbunden, worauf man allmählich 30 g i-Bernsteinsäureester durch den Kühler einfließen ließ. Zu völliger Umsetzung wurde die Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann 20 Stunden stehen gelassen. Darauf wurden 24 g Benzoylchlorid mittels Tropftrichters durch den Kühler eingeführt, während der Kolben durch Eis gekühlt wurde. Unter schwachem Aufschäumen trat zuerst Gelbfärbung ein und nach einiger Zeit Abscheidung von Kochsalz. Um die Umsetzung möglichst zu vervollständigen, blieb die Mischung einige Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die anfangs alkalische Reaktion war verschwunden, die Flüssigkeit reagierte neutral. Sie wurde nun, um Kochsalz und unverändertes Benzoylchlorid zu entfernen, mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, darauf die ätherische Lösung mit ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand, eine schwach gelblich gefärbte zähe Flüssigkeit, wurde im Vakuum der fraktionierten Destillation bei 18 mm Quecksilberdruck unterworfen. Der Vorlauf bestand zum größten Teil aus unverändertem i-Bernsteinsäureester, welcher zwischen 95—100° überging. Dann stieg das Thermometer schnell auf 190°, und zwischen 191—197° destillierte der größte Teil, während ein kleiner Rest unter Zersetzung bis 230° überging. Die Fraktion 191—197° wurde nochmals destilliert, und der zwischen 193—195° übergehende Teil gesondert aufgefangen. Es wurden 12 g einer farblosen, geruchlosen, zähen Flüssigkeit gewonnen, welche nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle bestanden aus kleinen, quadratischen Tafeln. Der Ester ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so leicht löslich, daß er nicht umkrystallisiert werden konnte. Schmelzp. 36—38°.

0,2102 g gaben 0,4982 CO₂ und 0,1188 H₂O.

0,2195 g „ 0,5210 CO₂ „ 0,1286 H₂O.

Ber. für C₁₅H₁₈O₅

Gef.

C	64,7	64,6	64,7
H	6,5	6,3	6,6

Versuch der Verseifung. Einige Gramm der Fraktion 193—195° wurden mit wäßriger Kalilauge erhitzt, bis auf Wasserzusatz alles klar gelöst blieb. Die alkalische Lösung gab dann mit Salzsäure eine Fällung, die sich als *Benzoessäure* erwies. Sie zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzp. 121°. Das Filtrat wurde mit Soda neutralisiert und zur Trockne verdampft, der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und im Exsiccator getrocknet. Das trockene Pulver wurde dann mit Äther ausgezogen, und die beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Säure einige Male aus Benzin und Essigester umkrystallisiert. Der Schmelzp. 130° und die sonstigen Eigenschaften stimmten mit denen der *i-Bernsteinsäure*.

Da die Einwirkung heißer Kalilauge zu vollständiger Spaltung geführt hatte, so wurde nun versucht, die Verseifung durch mildere Mittel herbeizuführen. 3 g Ester wurden mit 300 ccm Barytwasser 5—6 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Es war eine klare Lösung entstanden, aus der aber in der angegebenen Weise auch nur *Benzoessäure* und *i-Bernsteinsäure* gewonnen werden konnten. — Auch Kochen mit Wasser hatte vollständige Spaltung zur Folge. — Als dagegen 2 g Ester mit 200 ccm Wasser, dem 10 Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, mehrere Tage auf der Maschine geschüttelt wurden fand gar keine Umsetzung statt: es wurden 2 g unveränderten Esters zurückgewonnen.

Einwirkung von Phenylhydrazin. 2 g Ester wurden in 5 g Äther gelöst und 1,2 g Phenylhydrazin hinzugegeben. Es erfolgte eine krystallinische Abscheidung, die nach 24 Stunden abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Sie erwies sich als *Benzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5.NH.NH.COC_6H_5$. Schmelzp. 167 bis 168°. Das von den Krystallen getrennte Filtrat wurde von Alkohol befreit. Es blieben einige Öltröpfchen, die deutlich nach *i-Bernsteinsäureester* rochen.

Cinnamoyl-i-bernsteinsaures Äthyl,

1 Mol. Zimtsäurechlorid wurde mit 1 Mol. Natrium-i-bernsteinsaurem Äthyl in ätherischer Lösung in der, beim benzoyl-i-bernsteinsauren Äthyl beschriebenen Weise kondensiert. Das Reaktionsprodukt, ein hellgelbes Öl, wurde im Vakuum bei 15 mm Quecksilberdruck destilliert. Der bis 100° übergehende Vorlauf bestand im wesentlichen aus unverändertem i-Bernsteinsäureester. Darauf ging zwischen 160—170° eine Fraktion über, welche in der Vorlage erstarrte und sich als Zimtsäure erwies. Der größte Teil destillierte von 225—235°. Diese Fraktion wurde nochmals destilliert und der von 225—230° übergehende Anteil gesondert aufgefangen. Der so gewonnene Ester bildete eine hellgelbe, zähe Flüssigkeit, welche wir nicht zur Erstarrung bringen konnten.

0,2040 g gaben 0,5017 CO₂ und 0,1232 H₂O.

0,1744 g „ 0,4280 CO₂ und 0,1046 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₀ O ₅	Gef.	
C	67,1	67,1	66,9
H	6,6	6,8	6,7

Versuch der Verseifung. Beim Erwärmen der Fraktion 225—230° mit wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbade entstand eine klare Lösung, welche beim Ansäuern einen krystallinischen Niederschlag gab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zeigte er die Eigenschaften der Zimtsäure. Schmelzp. 132°. — Das Filtrat wurde ebenso weiter untersucht wie beim Benzoyl-i-bernsteinsäureester angegeben, und auch hier die Anwesenheit der i-Bernsteinsäure festgestellt. Schmelzp. 130°.

Einwirkung von Phenylhydrazin. 3,2 g Ester wurden in 10 g Äther gelöst, darauf mit 1,2 g Phenylhydrazin versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Er hatte die Eigenschaften des *Cinnamoylphenylhydrazins*, C₆H₅ · NH · NH · CO · CH : CH · C₆H₅. Schmelzp. 185°. — Das

Filtrat hinterließ nach dem Verdunsten des Alkohols eine kleine Menge *i*-bernsteinsaures Äthyl.

Kondensationsversuche von Succinyl- und Phthalylchlorid mit natrium-i-bernsteinsaurem Äthyl.

Diese Versuche wurden in der, bei der Darstellung des benzoyl-*i*-bernsteinsauren Äthyls beschriebenen Weise ausgeführt.

1 Mol. Succinylchlorid wurde zu 2 Mol. natrium-*i*-bernsteinsaurem Äthyl in ätherischer Lösung gebracht. Die, nach dem Abdunsten des Äthers bleibende ölige, stechend riechende Flüssigkeit wurde bei 18 mm Quecksilberdruck destilliert. Bis 100° ging hauptsächlich unveränderter *i*-Bernsteinsäureester über; die folgende Fraktion 150—160° wurde in der Vorlage fest und bestand aus Bernsteinsäureanhydrid. Der Hauptteil ging bis 230° über, ohne daß das Thermometer irgendwo konstant blieb. Die Analyse ergab keine brauchbaren Zahlen.

Ähnlich verlief die Einwirkung von Phthalylchlorid. Auch hier ging bis 100° *i*-Bernsteinsäureester über, dann von 160—190° Phthalsäureanhydrid; der Rest zwischen 200—255°. Auch hier führte die Analyse nicht zu einem brauchbaren Ergebnis.

Kondensationsversuche von Benzaldehyd mit i-bernsteinsaurem Äthyl.

20 g Ester wurden mit 6,2 g Benzaldehyd in 50 ccm Alkohol gelöst und 2 g konz. wäßrige Ammoniaklösung in 10 ccm Alkohol hinzugefügt. Nach 2 tägigem Stehen wurde noch 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die Untersuchung ergab aber, neben unverändertem Ester und Benzoesäure, nur eine Flüssigkeit, die bei 20 mm Quecksilberdruck zwischen 140—190° überging, unter Zurücklassung einer harzigen Masse.

Weiter wurden 5 g Benzaldehyd, 16 g Ester und 15 g Essigsäureanhydrid im Rohr 10 Stunden auf 160°

erhitzt. Auch hier wurde, neben 12 g zurückgewonnenem Ester, eine bei 18 mm Quecksilberdruck von 130—195° ohne konstanten Siedepunkt übergehende Flüssigkeit erhalten.

*Kondensationsversuch von Benzaldehyd
mit freier i-Bernsteinsäure.*

5,5 g i-Bernsteinsäure und 5 g Benzaldehyd wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Aus der eingeeengten Lösung schied sich nach einiger Zeit eine Krystallmasse ab, welche abgesaugt und mit Chloroform gewaschen wurde. So wurden 4,5 g i-Bernsteinsäure zurückgewonnen. Schmelzp. 130°

o-Nitrophthalanilsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

$\frac{1}{10}$ Mol o-Nitranilin und $\frac{1}{10}$ Mol Phthalsäureanhydrid wurden in Essigester gelöst, der Essigester verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen. Schmelzp. 146—148°.

5 g o-Nitrophthalanilsäure wurden $\frac{1}{2}$ Stunde im Ölbad auf 200° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 200—201°.

0,1621 g gaben	15,1 ccm Stickgas bei 18,5° und 753 mm Druck.	
	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$	Gef.
N	10,4	10,7

m-Nitrophthalanilsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

Darstellung wie die der o-Nitrophthalanilsäure. Das aus Alkohol umkrystallisierte Kondensationsprodukt bildete *farblose* Nadeln¹⁾. Die Säure schmilzt bei 201° unter

¹⁾ Unsere frühere Angabe [diese Annalen **327**, 557 (1903)], wonach die Säure schwach gelb gefärbt wäre, ist hiernach zu berichtigen.

Aufschäumen, wird dann wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Mal bei 240° , dem Schmelzpunkt des *m*-Nitrophthalanils. Dieses Verhalten wird aber nur bei schnellem Erhitzen beobachtet. Erhitzt man langsam, so geht die Säure, schon bevor ihr Schmelzpunkt erreicht ist, unter Wasserabspaltung in das Anil über und das Schmelzen erfolgt dann erst bei 240° .

Die *m*-Nitrophthalanilsäure wurde im Ölbade $\frac{1}{2}$ Stunde auf 220° erhitzt und das Produkt aus Eisessig umkrystallisiert. Farblose Nadelchen. Schmelzp. $240-242^{\circ}$.

0,2032 g gaben 18,6 ccm Stickgas bei $21,5^{\circ}$ und 754,5 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$	Gef.
N	10,4	10,4

Darstellung wie bei der o- und m-Säure angegeben. Hellgelbe Nadeln. Entsprechend der früheren Beobachtung schmilzt die p-Säure bei $190-192^{\circ}$ unter stürmischem Aufschäumen, wird aber sogleich wieder fest und zeigt dann den Schmelzpunkt des *p*-Nitrophthalanils, 260° .

p-Nitrophthalanilsäure wurde $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Ölbade auf 220° erhitzt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 260 bis 261° .

0,2166 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei 22° und 746,5 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$	Gef.
N	10,4	10,6

m-Nitrosuccinanilsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

$\frac{1}{10}$ Mol *m*-Nitranilin und $\frac{1}{10}$ Mol Bernsteinsäureanhydrid in Essigester gelöst, der Ester verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Blättchen. Schmelzp. 179° (früher¹⁾ von uns beobachtet $181\text{--}182^\circ$, ohne sichtbare Zersetzung. Löst sich in Ammoniak mit schwachgelber Farbe und wird aus der Lösung durch Essigsäure nicht gefällt.

Die *m*-Nitrosuccinanilsäure wurde $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Ölbade auf 190° erhitzt und die Schmelze aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Blättchen. Schmelzp. 174° . In Ammoniak unlöslich.

0,2408 g gaben 27,0 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$	Gef.
N	12,7	12,8

¹⁾ Diese Annalen 327, 54 (1903).