

198. Otto Fischer: Ueber Benzimidazoldicarbonsäure.

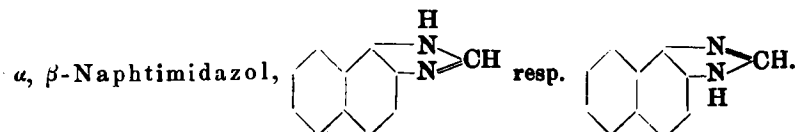
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Mai.)

Diese Mittheilung bildet einen Theil einer im grösseren Umfang unternommenen Untersuchung über das Verhalten von Aminosäuren resp. deren Salze zu Jodalkylen (Halogenalkylen). Namentlich sind solche Säuren in Arbeit genommen, deren Stickstoff sich in einem Ringsystem befindet. Die Veranlassung zu diesen Studien gab mir das eigenthümliche Verhalten der zweibasischen Harminsäure, deren Salze beim Behandeln mit Jodmethyl nur Methylharminsäure und niemals Methylester ergaben (diese Berichte 30, 2487). Es zeigte sich ferner, dass die von mir und G. Körner (diese Berichte 17, 765) beschriebene Tetrahydrochinolin-7-carbonsäure als Kalium- oder Silber-Salz mit Jodmethyl ebenfalls keinen Ester sondern Methyltetrahydrosäure giebt. Andererseits ergaben jedoch die unten beschriebenen benzimidazoldicarbonsauren Salze mit Jodmethyl nur Ester, indem der Imidwasserstoff unsubstituiert bleibt.

Es fragt sich nun, wie sich dieses verschiedene Verhalten erklären lässt. Hängt der Verlauf der Reaction lediglich von der basischen Natur des Stickstoffs ab, oder sind noch andere Factoren in Betracht zu ziehen? Man könnte geneigt sein, Ersteres anzunehmen, seit man durch E. Bamberger und Berlé weiss, dass der Imidstickstoff der Imidazole saure Functionen zeigt. Jedoch lässt sich deren Wasserstoff, wie ich (diese Berichte 22, 644) zeigte, leicht durch Methyl substituieren, und auch die Harminsäure ist kaum mehr basisch. Das Apoharmin, dessen Dicarbonsäure die Harminsäure ist, enthält auch sicher nur eine sehr schwach basische resp. neutrale Imidogruppe, da dieselbe durch Eintritt nur einer Nitrogruppe sauer wird. Das diese Berichte 30, 2481 beschriebene Mononitroapoharmin löst sich, wie die Imidazole sowohl in Alkalien, wie auch in Ammoniak und sogar in der Wärme auch in kohlensauren Alkalien.

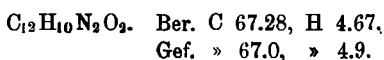
Ich behalte mir vor, später diese Verhältnisse nach Vollendung der Untersuchung näher zu beleuchten.



Wie diese Berichte 25, 2714 mitgetheilt wurde, bildet sich bei der Einwirkung von Ameisensäure auf α - β -Naphtylendiamin ein bei 174° schmelzendes Anhydroproduct, dem eine der beiden obigen Formeln zukommen muss. Es sei bemerkt, dass bei diesem Process

immer nur eine Verbindung erhalten wurde, und es ist noch nicht sicher, welche der beiden möglichen Formeln ihr zukommt. Diese Verbindung ist nun nach mancherlei Richtungen hin von den HHru. H. Meyer¹⁾ und O. Zahn²⁾ untersucht worden.

Zunächst wurde die Darstellung dadurch verbessert, dass die verlustbringende Isolirung des α - β -Naphtylendiamins umgangen wurde, indem dessen salzsaures Salz im trocknen Zustande mit 2 Theilen Ameisensäure und der berechneten Menge von trockenem ameisen-saurem Natrium etwa 10 Stunden auf 130—140° erhitzt wurde. Nachdem die überschüssige Ameisensäure meist abdestillirt war, erstarrte die Masse krystallinisch als ameisensaures Naphtimidazol. Dasselbe wurde aus wenig heissem Wasser und Kochen mit Thierkohle gereinigt und aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln erhalten, welche sich leicht in Wasser lösen.

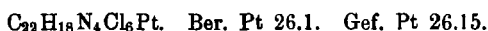


Die wässrige Lösung des ameisensauren Salzes scheidet auf Zusatz von Salzsäure das Hydrochlorat ab, aus welchem durch Neutralisation mit Soda die Base gewonnen wurde. Dieselbe wurde vortheilhaft aus Benzol krystallisirt.

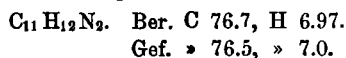
Von den Salzen wurden noch das Gold- und Platin-Salz analysirt, die beide aus heisser verdünnter Salzsäure gewonnen wurden. Das Goldsalz bildet orangerothe, strahlenförmig vereinigte Nadeln vom Schmp. 269°.



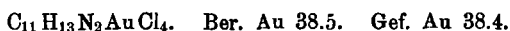
Das Platinsalz bildet aus heissem Wasser kleine gelbe Nadelchen.



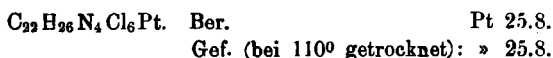
Tetrahydroproduct, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Reducirt man das Naphtimidazol mit Natrium und Amylalkohol (nach E. Bamberger), so erhält man dieses Reactionsproduct, welches aus Benzol-Ligroïn in feinen, weissen Nadelchen vom Schmp. 196° erhalten wurde.



Das Goldsalz krystallisirt aus warmer, verdünnter Salzsäure in kleinen, gelben Nadeln.



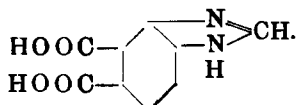
Das Platinsalz bildet aus heisser, verdünnter Salzsäure orangerothe Nadelchen.



¹⁾ S. dessen Dissertation, Erlangen 1897.

²⁾ S. dessen Dissertation, Erlangen 1897.

Benzimidazol-o-Dicarbonsäure,



Dieselbe entsteht bei der Oxydation des Naphtimidazols und verhält sich der Phtalsäure analog. Die Oxydation wurde in siedender Eisessiglösung mit etwas mehr, als der berechneten Menge Chromtrioxyd bewirkt. Nach Beendigung derselben wurde mit Wasser verdünnt und die Essigsäure durch Wasserdampf meist ausgetrieben. Beim Einengen schied sich ein Theil grüngelblicher Säure ab, der Rest wurde mit heissem Benzol extrahirt. Die Säure wurde aus siedendem Wasser bei Gegenwart von Thierkohle umkrystallisirt und in weissen, atlasglänzenden Blättchen gewonnen, deren Schmp. bei 251° gefunden wurde.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig auch in heissem Wasser, schwer in Aether und Ligroin.



Ber. C 52.4, H 2.9, N 13.7.

Gef. (bei 100° getrocknet): » 52.26, 5.22, » 3.14, 3.05, » 13.6.

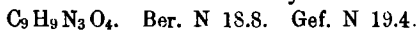
Das Silbersalz, in gewöhnlicher Weise dargestellt, bildet weisse, lichtempfindliche Flocken.



Gef. Ag 51.4.

Ber. » 51.4, 51.18.

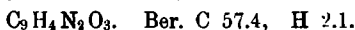
Die Säure ist demnach zweibasisch; sie giebt jedoch vorwiegend saure Salze, auch wurde beim Titriren mit Normalkalilauge neutrale Reaction erreicht, als genau 1 Mol.-Gew. Kalilauge zugesetzt war. Es ist also die eine Carboxylgruppe durch die Basicität des Stickstoffs neutralisirt. Das saure Ammoniumsalz krystallisirt in weissen Nadeln.



Ber. N 18.8.

Gef. N 19.4.

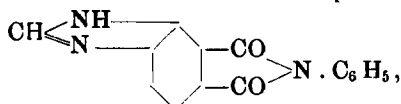
Bei Erhitzen über 150° geht die Dicarbonsäure nach und nach in ihr Anhydrid, $\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ über, rasch gegen 180°. Dieses sublimirt und destillirt unzersetzt und bildet bei 224—225° schmelzende Nadelchen.



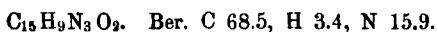
Ber. C 57.4, H 2.1.

Gef. » 57.3, » 2.3.

Durch Kochen der Säure mit 2 Theilen Anilin, bis klare Lösung eingetreten ist, wird das dem Phtalanil entsprechende Anilproduct,



gewonnen. Das Reactionsgemisch schied diese Verbindung beim Erkalten krystallinisch ab. Sie wurde aus heissem Alkohol in concentrisch gruppirt in Nadeln gewonnen. Sie ist in Wasser und Sodalösung unlöslich.



Ber. C 68.5, H 3.4, N 15.9.

Gef. » 68.0, » 3.7, » 15.8.

Gegen Phenole verhält sich die Säure wie auch ihr Anhydrid genau so wie Phtalsäure resp. Phtalsäureanhydrid. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure entsteht ein dem Phenolphtalein analoges Product, dessen Lösung in wenig Kalilauge violett, in dickeren Schichten roth ist, während überschüssige Kalilauge entfärbt. Mit Resorcin bildet sich ein dem Fluorescein entsprechendes Product, dessen wässrige Lösung im durchfallenden Lichte dunkelroth, im auffallenden grün ist. Die ammoniakalische Lösung fluorescirt fast genau wie Fluoresceinlösung.

Dimethylester der Benzimidazoldicarbonsäure. Die Säure wurde in Holzgeistlösung mit 2 Mol.-Gew. Kalilauge gekocht, dann erkalten gelassen und nun 2 Mol.-Gew. Jodmethyl zugesetzt und einige Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Es hatte sich ziemlich glatt der Dimethylester gebildet. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol in weissen, baumartig verzweigten Nadeln, welche von 231° an zusammensintern, gewonnen.

$C_{11}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 56.4, H 4.28.

Gef. » 56.5, » 4.36.

Zum Beweise, dass beide Methyle an den Carboxylgruppen sitzen und nicht etwa die eine an der Imidgruppe eingetreten ist, wurde der Ester verseift und zwar durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120°. Die Lösung wurde etwas eingeeengt, worauf sich kleine glänzende Blättchen vom Schmp. 251° abschieden, die also die regenerirte Säure waren.

Diese Untersuchung soll auf analoge cyclische Aminodicarbonsäuren ausgedehnt werden.

190. C. Harries:

Ueber einige Reactionen der ungesättigten Ketone.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Die in den folgenden Abhandlungen mitgetheilten Untersuchungen, welche ich mit Schülern ausgeführt habe, beschäftigen sich grösstentheils mit der weiteren Ausarbeitung früher von mir und meinen Mitarbeitern entdeckter Reactionen.

Gemeinschaftlich mit Georg Eschenbach¹⁾ und Fritz Hübner²⁾ habe ich gezeigt, dass die $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketone bei der Reduction neben anderen Producten dimolekulare Verbindungen liefern, welche

¹⁾ Diese Berichte 29, 380 u. 2121.

²⁾ Ann. d. Chem. 296, 295.