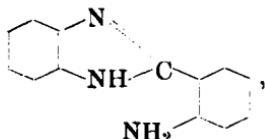


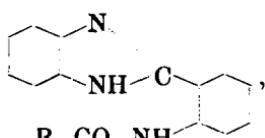
**228. St. von Niementowski: Ueber neue Arten
der Anhydroverbindungen.**

(VI. Mittheilung zur Kenntniß der Anhydroverbindungen¹⁾).
[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 1. Mai 1899.]
(Eingegangen am 15. Mai.)

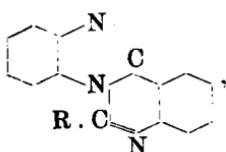
Im Laufe meiner in letzter Zeit fortgesetzten Studien der (β)-o-Aminobenzimidazole,



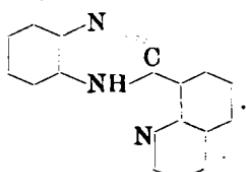
habe ich einige neue Arten von Derivaten dieser Körper aufgefunden. Als den Muttersubstanzen nächstliegend sind die Acylderivate der o-Aminobenzimidazole zu nennen,



dann kommen Körper, welche aus diesen durch Wasseraustritt entstanden sind,



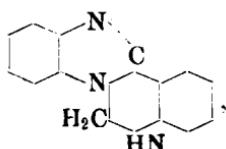
die als eine neue Art von Dianhydroverbindungen aufgefasst werden dürfen und zum (β)-o-Aminophenylbenzimidazol in demselben Verhältniss stehen wie das Hobrecker'sche Aethenyltoluylendiamin zum m-p-Toluylendiamin; schliesslich wurde auch eine Verbindung vom Charakter der Chinolinbasen durch Behandlung des (β)-o-Aminobenzimidazols nach der Skraup'schen Methode dargestellt:



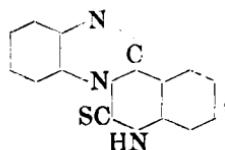
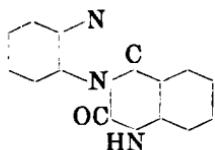
Am zahlreichsten repräsentirt sind die Verbindungen der zweiten Art. Es sind hier einige Körper aufgefunden worden, welche als

¹⁾ Diese Berichte 19, 715; 20, 1874; 25, 860; 30, 3062; 31, 314.

Derivate der in freiem Zustande noch unbekannten Dihydrodianhydrobase:



aufgefasst werden dürfen. Dieselben enthalten Sauerstoff oder Schwefel,



und entstehen durch Einwirkung von Carbamid, Phosgen, Chlorameisensäureester oder Schwefelkohlenstoff auf (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol; die sauerstoffhaltigen bilden sich auch durch Oxydation der normalen Dianhydroverbindungen, z. B. aus Methenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol.

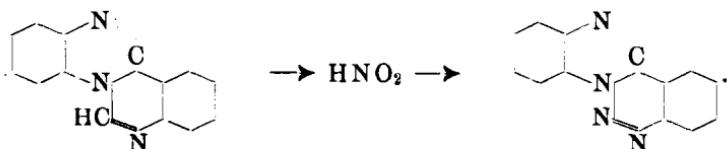
Bezüglich der Nomenklatur der neuen Verbindungen sei Folgendes bemerkt: Damit durch Schaffung neuer Stammbezeichnungen keine Verwirrung entstehe, bin ich im Rahmen der bis jetzt üblichen Benennungen der Anhydroverbindungen verblieben und habe mit ihrer Hülfe Namen für neue Körper wie folgt gebildet: Ich behalte überall als Stamm den Namen der Muttersubstanz, z. B. (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol, (β)-*o*-Amino-*p*-tolyl-*m*-(resp. *p*)-tolimidazol, ... und vervollständige denselben durch die Bezeichnung desjenigen Radicals, welches in der betreffenden Reaction in das Molekül des ursprünglichen Benzimidazols eingefügt wurde. Hierdurch entstehen die Namen: Methenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol und Carbonyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol zur Bezeichnung der Einwirkungsproducte der Ameisensäure resp. des Harnstoffs auf (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und die Namen (β)-*o*-Acetamino-*p*-tolylbenzimidazol und (β)-*o*-Benzamino-*p*-tolylbenzimidazol für solche Derivate des (β)-*o*-Amino-*p*-tolylbenzimidazols, welche an Stelle eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe das Acetyl- resp. Benzoyl-Radical enthalten. Diese Nomenklatur hat vor anderen, vielleicht rationelleren, den Vorzug der Uebersichtlichkeit und des Wiedergebens der genetischen Beziehungen der neuen Verbindungen zu den schon bekannten Benzimidazolen.

Zur allgemeinen Charakteristik der neuen Verbindungen übergehend, will ich mit der am besten untersuchten Klasse der Dianhydroverbindungen anfangen. Sie entstehen, analog den einfachen

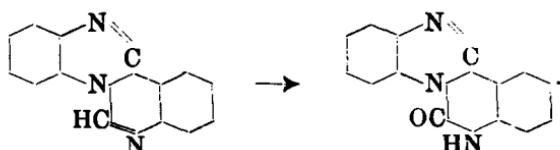
Benzimidazolen, durch Einwirkung organischer Säuren, ihrer Anhydride oder Amide auf (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und dessen Homologe. Gewöhnlich bilden sich gleichzeitig als Nebenprodukte die entsprechenden Acylverbindungen; durch trockne Destillation kann in solchen Fällen das Rohproduct leicht in die Dianhydroverbindung übergeführt werden. Die Dianhydroverbindungen sind gleich den Benzimidazolen Basen, sie lösen sich leicht in Säuren und sind meistens in Alkalien unlöslich. In den Salzen binden sie ein oder zwei Moleküle einer einbasischen Säure, was hauptsächlich von den Bedingungen der Darstellung des Salzes abhängt. Sie sind minder beständig, als die einfachen Benzimidazole; während jene mehrstündigtes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° unverändert vertragen, werden diese meistens schon durch Kochen unter gewöhnlichem Druck mit verdünnten Säuren oder Alkalien, manchmal sogar durch Kochen mit Wasser, in die zugehörigen Aminobenzimidazole und organischen Säuren gespalten. Die geringere Beständigkeit der neuen Verbindungen ist eine Folge ihrer Structur, sie enthalten einen sechsgliedrigen Ring, in welchem offenbar grössere Spannung der Affinitäten herrscht, als im fünfgliedrigen Ring. Die Verhältnisse sind hier ganz analog denjenigen, die ich schon früher an Azimidoverbindungen der Benzimidazole nachgewiesen habe; sie sprechen für eine Erweiterung der Baeyer'schen Spannungstheorie auf heterocyclische Systeme.

Als allgemeine charakteristische Merkmale der Dianhydroverbindungen können wahrscheinlich folgende Umsetzungen gelten:

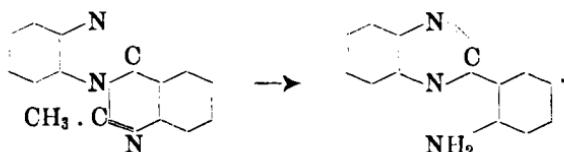
Durch Einwirkung des Amylnitrits oder der Alkalinitrite auf saure Lösungen der Dianhydroverbindungen entstehen die entsprechenden Azimidoverbindungen, z. B. aus der einfachsten Methenyldianhydrobase das Azimid des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols,



Oxydrende Agentien, am besten Chromsäure in eisessigsaurer Lösung, führen das Methenyl-(β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und seine Homologen in entsprechende Carbonylderivate über, z. B.



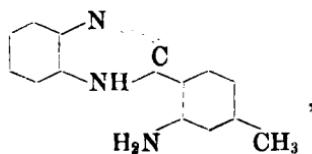
Durch energische Reductionen, z. B. mittels Natrium und Alkohol, wird der sechsgliedrige Ring unter Bildung des entsprechenden Amino-benzimidazols aufgespalten:



Die Allgemeinheit dieser drei Reactionen wird insofern mit Vorbehalt mitgetheilt, als dieselben nur an einigen speciellen Fällen genau untersucht sind.

In organischen Lösungsmitteln sind die Dianhydroverbindungen meistens leicht löslich und krystallisiren gewöhnlich in Nadeln; in seltenen Fällen wurde die Neigung zur Bildung colloidaler Massen beobachtet, z. B. am Aethenyl-(*p*)-*o*-amino-*p*-tolyl-*m*- (resp. -*p*)-tolylimidazol.

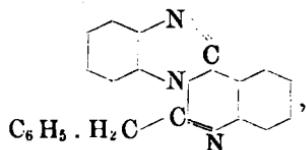
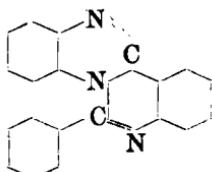
In homologen Reihen, der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-19}N_3$, derjenigen Dianhydroverbindungen, welche sich von demselben Amino-phenylbenzimidazol ableiten, lässt sich eine Regelmässigkeit in den Schmelztemperaturen bemerken: die Verbindung schmilzt nämlich desto niedriger, je schwerer das Radical ist, welches das Wasserstoffatom der Methingruppe des sechsgliedrigen Ringes ersetzt, vorausgesetzt, dass Derivate mit Radicalen derselben homologen Reihe verglichen werden. Von den Derivaten des einfachsten (*p*)-*o*-Amino-phenylbenzimidazols schmilzt die Methenylverbindung $C_{14}H_{9}N_3$ bei 227° , die Aethenylverbindung $C_{15}H_{11}N_3$ bei 177° und die Propenylverbindung $C_{16}H_{13}N_3$ bei 147° ; in der Reihe des (*p*)-*o*-Amino-*p*-tolylbenzimidazols,



schmilzt die Methenylbase $C_{15}H_{11}N_3$ bei ca. 215° , während die Aethenylbase $C_{16}H_{13}N_3$ bei $187-189^\circ$ schnilzt; in der Reihe der isomeren Base, unter den Abkömmlingen des (*p*)-*o*-Aminophenyl-*m*- (resp. -*p*)-tolylimidazols,



zeigt die Methenylbase $C_{15}H_{11}N_3$ Schmp. 237° und die Aethenylbase $C_{16}H_{13}N_3$ Schmp. 160° . Sogar zwei Dianhydrobasen folgender Structur:

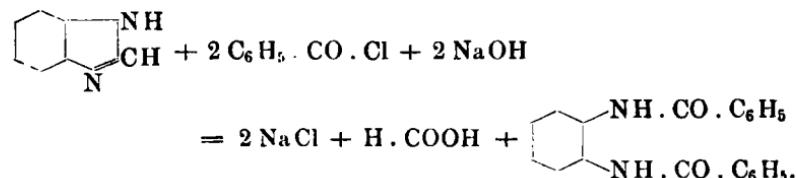


fügen sich der Regel, da die erste bei 239° und die zweite bei 196° schmilzt.

Diejenigen Derivate, welche sich vom Dihydrodianhydroring ableiten, das Carbonyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol und das Thiocarbonyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol, nähern sich in allen ihren Eigenchaften den Dianhydroverbindungen, nur sind sie widerstandsfähiger als jene gegen zersetzende Einflüsse von Säuren, Alkalien und Wasser, schmelzen höher, in der Nähe von 300° , und lösen sich schwerer in organischen Lösungsmitteln.

Die Acylderivate der (β)-o-Aminophenylbenzimidazole entstehen in der Regel neben den Dianhydroverbindungen und können von jenen auf Grund ihrer geringeren Löslichkeit in organischen Solventien getrennt werden. Die Acylderivate schmelzen höher als diejenigen Dianhydroverbindungen, welche aus ihnen durch Condensation entstehen. Es sind das neutrale Körper vom Charakter des Acetanilids, welche leicht verseift werden können.

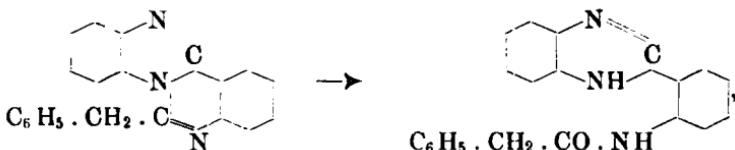
Gelegentlich der Darstellung der Benzoylderivate habe ich einige Beobachtungen von allgemeinerem Interesse gemacht. Nach E. Bambergers und Berlé's¹⁾ Untersuchungen werden die Benzimidazole durch Benzoylchlorid und Natronlauge unter Aufspaltung des Imidazolringes in Dibenzoylderivate der Diamine übergeführt. Sehr leicht erfolgt diese Reaction beim Glyoxalin, dem einfachsten Benzimidazol, *m*-Methylbenzimidazol und dem Nitrobenzimidazol, Schmp. 203° ; in allen Fällen wird das β -Kohlenstoffatom des Imidazolringes als Ameisensäure ausgeschieden.



¹⁾ E. Bamberger und B. Berlé, Ann. d. Chem. 273, 342.

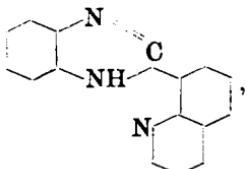
Die Spaltung erfolgt schwerer, wenn das (β)-Kohlenstoffatom mit weiteren Radicalen verbunden ist, wenn es demnach nicht als Ameisensäure, sondern als Essigsäure oder dergl. bei der Spaltung austreten muss; dieses hat Bamberger schon beim β -Methylbenzimidazol beobachtet. Noch extremer sind die Verhältnisse bei den von mir nach dieser Richtung untersuchten Substanzen. (β)-o-Aminophenylbenzimidazol und seine Homologen liefern als Product der Benzoylierung nach Schotten und Baumann's Verfahren einfache, in der Aminogruppe substituirte Benzoylderivate, ihr Benzimidazolring ist unangegriffen geblieben. Aus meinen Beobachtungen geht hervor, dass die von Bamberger und Berlé studirte Aufspaltung des Imidazolringes keine allgemeine Reaction ist, sie beschränkt sich wahrscheinlich auf das Glyoxalin und einige einfache Derivate desselben, ist aber nicht durchführbar an den in β -Stellung phenylierten Benzimidazolen, und auch an Bromderivaten der einfachen Benzimidazole, was ich in einer in Gemeinschaft mit Hrn. Włod. Baczyński durchgeföhrten Arbeit feststellte.

Noch mehr auffallend ist die Thatsache, dass auch bei den Di-anhydroverbindungen das Benzoylchlorid und Natronlauge ohne Einwirkung bleibt, und auch der sonst nur wenig beständige sechsgliedrige Ring einer Aufspaltung unzugänglich ist. Von dieser Regel habe ich nur eine Ausnahme beobachtet; das Benzylcarb-(β)-o-aminophenylbenzimidazol erlag zum geringen Theil bei Schotten-Baumann's Reaction einer Hydrolyse, indem es ein (β)-o-Phenylacetaminophenylbenzimidazol ergab:



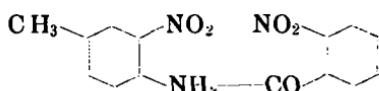
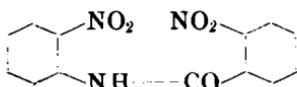
doch blieb auch hier der fünfgliedrige Imidazolring unangegriffen.

In der dritten Klasse der neuen Verbindungen ist bisher nur ein einziger Körper, das (β)-o-Chinolinbenzimidazol oder o-(β)-Benzimidazolchinolin,

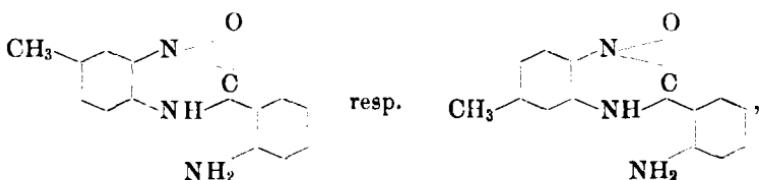


dargestellt worden, da indess seine Reinigung sehr mühsam ist, habe ich den Körper nicht genau untersuchen können und kann vorläufig nur soviel hervorheben, dass er eine zweisäurige Base darstellt, deren Sulfat der Formel $C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4$ entspricht.

Die als Ausgangsmaterial zur Untersuchung nothwendigen (*p*)-*o*-Aminophenylbenzimidazole habe ich nach den früher beschriebenen Methoden¹⁾ oder auch durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt. Das *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid und das *o*-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid,



habe ich durch Condensation der entsprechenden Nitramine mit *o*-Nitrobenzoylechlorid dargestellt. Bei der Reduction dieser Nitrokörper entstanden in der Regel neben den Benzimidazolen auch Diaminoderivate, beim *o*-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid ausserdem noch ein dritter Körper, Schmp. 240°, scheinbar isomer oder in der Zusammensetzung nur um 2 Wasserstoffatome verschieden vom *o*-Amino-*m*-amino-*p*-toluid, Schmp. 137°, welcher ein Stereoisomeres von diesem oder wahrscheinlicher einen Oxanhydrokörper,



darstellt.

Das experimentelle Material ist in dieser Arbeit in fünf Abschnitte eingetheilt:

- I. *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilide und ihre Reductionsproducte.
- II. Acyl-(*p*)-*o*-aminophenylbenzimidazole.
- III. Dianhydroverbindungen.
- IV. Dihydrodianhydroverbindungen:
 - a) Sauerstoffhaltige Derivate.
 - b) Schwefelhaltige Derivate.
- V. Chinolinbenzimidazole.

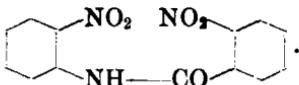
Das, was in dieser Mittheilung über *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid, *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilid, Aethenyl-(*p*)-*o*-aminophenylbenzimidazol, Thiocarb-(*p*)-*o*-aminophenylbenzimidazol und (*p*)-*o*-Chinolinbenzimidazol mitgetheilt ist, stützt sich hauptsächlich auf die von meinem Assistenten, Hrn. Stanislaus Kozakowski, ausgeführten Experimente. Seinen Anteil an dieser Arbeit hebe ich noch besonders durch Nennung seines Namens in den Ueberschriften der betreffenden Kapitel hervor.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3066.

I. o-Nitrobenz-o-nitranilide und ihre Reductionsproducte.

o-Nitrobenz-o-nitranilid.

(Gemeinschaftlich mit St. Kozakowski.)



Das zur Darstellung des Körpers nothwendige *o*-Nitrobenzoylchlorid wurde aus Phosphorpentachlorid und *o*-Nitrobenzoësäure gewonnen. Bei dieser Gelegenheit wurden die Angaben von Claisen¹⁾ bezüglich der explosionsartigen Zersetzung des Chlorids bei der Destillation, auch bei stark verminderter Druck, bestätigt gefunden; wir begnügten uns mit der Verwendung des Rohproductes, welches aus äquimolekularen Mengen beider Componenten nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids und Verjagen der Salzsäure bei 30 mm Druck im Wasserbade resultirte. Dieses wurde im Rundkolben mit äquimolekularen Mengen *o*-Nitranilin zusammengebracht und nach Ablauf der ersten, sehr heftigen Reaction so lange im Wasserbade erhitzt, als noch Salzsäuredämpfe entwichen. Die erhärtete Reactionsmasse wurde im Mörser verrieben, mit Wasser und heissem Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol oder besser aus Eisessig umkrystallisiert. Zu Reductionszwecken kann das mit Alkohol ausgewaschene Product direct verwendet werden.

0.2330 g Sbst.: 0.4595 g CO₂, 0.065 g H₂O.

0.19775 g Sbst.: 26.4 ccm N (17.5°, 737 mm).

C₁₃H₉N₃O₅. Ber. C 54.35, H 3.13, N 14.63.

Gef. » 53.78, » 3.09, » 14.97.

o-Nitrobenz-o-nitranilid bildet blassgelbe, fast farblose Nadeln vom Schmp. 167—168°. Es ist sehr lichtempfindlich: durch mehrmonatliches Stehen im directen Sonnenlichte wurde es dunkelbraun, es schmolz niedriger, bei ca. 157°, und enthielt jetzt eine, aus Alkohol in rothen, zu Warzen vereinigten Nadelchen krystallisirende Substanz, welche bei ca. 133—136° schmolz; vorläufig war indess die Menge der Substanz, über die ich verfügte, zu gering, um den Körper genauer zu untersuchen. *o*-Nitrobenz-o-nitranilid ist in den meisten organischen Solventien sehr schwer löslich; verhältnismässig am besten löst es sich in heissem Eisessig und Aceton, bedeutend schwerer in Alkohol, Benzol und Toluol, äusserst schwer in Wasser. In Alkalilaugen ist es schon in der Kälte löslich und wird daraus auch nach kurzem Kochen unverändert ausgefällt. Ziemlich widerstandsfähig erweist es sich auch gegenüber Säuren: Durch vierstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120° mit überschüssiger con-

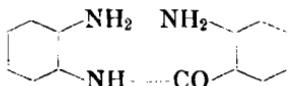
¹⁾ L. Claisen und J. Shadwell, diese Berichte 12, 351; L. Claisen und C. M. Thompson, diese Berichte 12, 1943.

centrirter Salzsäure wurde kaum der zehnte Theil der ursprünglichen Masse in *o*-Nitranilin und *o*-Nitrobenzoësäure gespalten. Diese grosse Beständigkeit der Verbindung ist besonders auffallend im Vergleich zur leichten Verseifbarkeit des *o*-Nitracetanilids¹⁾, sie hängt hier offenbar mit der Eigenthümlichkeit des Säurerestes zusammen.

Reduction des *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilids.

o-Aminobenz-*o*-aminoanilid.

(Gemeinschaftlich mit St. Kozakowski.)



Die Reduction des *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilids wurde vorerst in kleinerem Maassstabe mit verschiedenen Agentien und unter verschiedenen Bedingungen ausprobirt, da es sich um Auffindung günstigster Reactionsverhältnisse handelte, unter welchen der Diaminokörper oder sein Condensationsproduct, das (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol, entsteht. Es gelangten zur Anwendung: Zinkstaub und Essigsäure, Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung, Zinn und Salzsäure in wässriger Lösung, Zinnchlorür und Salzsäure. Es stellte sich heraus, dass nicht nur die Natur der Reductionsagentien, sondern im gleichen, vielleicht noch höheren Maasse die Energie des Reductionsproesses entscheidet. Zinkstaub und 50-procentige Essigsäure, Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung liefern fast ausschliesslich das (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol; dagegen ergeben Zinn und gewöhnliche rohe Salzsäure, specif. Gewicht 1.66, Zinnchlorür und Salzsäure, Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung fast gleiche Theile an *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilid und (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol.

Zur Reduction wurden gewöhnlich berechnete Mengen der Reagenzien verwendet. Säuren in 10-prozentigem Ueberschuss. Die Ausscheidung der Basen erfolgte durch Ausschütteln der mit überschüssiger Natronlauge alkalisierten Reductionsproducte mit Aether und fraktionirte Krystallisation des Aetherrückstandes aus Alkohol oder durch Ausziehen mit kochendem Weingeist des beim Alkalisiren mit Natronlauge erzeugten Niederschlages und besondere Aetherextraction der von diesem Niederschlage abfiltrirten alkalischen Lösung. Beim zweiten Verfahren krystallisiert aus den alkoholischen Auszügen vorwiegend das *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilid, aus den ätherischen Extracten das *o*-Aminophenylbenzimidazol, welches offenbar in der mit Mineralsalzen stark gesättigten Lauge löslich ist. Dieses heben wir hier deswegen besonders hervor, weil das reine, aus organischen Lösungs-

¹⁾ S. Kleemann, diese Berichte 19, 834.

mitteln umkristallisierte (ρ)-*o*-Aminophenylbenzimidazol in Alkalien unlöslich ist. Wurden zur Reduction des Nitrokörpers Zinn oder Zinncchlorür angewandt, so hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Zinndoppelsalz aus dem rohen Reductionsproducte auszukristallisieren und besonders zu verarbeiten.

Zur genaueren Orientirung über die quantitativen Verhältnisse der Reaction seien folgende Beispiele angeführt:

80 g *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid wurden allmählich mit 330 g Zinncchlorür und 440 g roher 32-procentiger Salzsäure reducirt. Die Reaction verläuft energisch unter bedeutender Wärmeentwicklung. Ausbeute: 25 g reinen (ρ)-*o*-Aminophenylbenzimidazols, 10 g eines Gemisches mit *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilid vom Schmp. 120—170° — zusammen ca. 60 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Aus den letzten Laugen wurden 0.5 g unverändertes Nitrobenznitraulid zurückgewonnen.

20 g *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid, 37 g Zinn und 230 g rohe Salzsäure vom specif. Gewicht 1.16 wurden nach Ablauf der ersten, sehr energischen Reaction mit weiteren 170 g Salzsäure versetzt und vier Stunden lang über freiem Feuer bis zum Sieden erwärmt. Aus der alkalisirten Reactionsmasse wurden durch erschöpfende Extraction mit Aether folgende Fractionen ausgezogen: 5.1 g *o*-Aminophenylbenzimidazol (Schmp. 211°), 4.5 g *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilid (Schmp. 125—135°) und 4.5 g einer Mischung beider Körper vom Schmp. 150—175°; zusammen 14.1 g, was ca. 90 pCt. der theoretischen Ausbeute ausmacht. Aufallend in diesem Versuche war die Bildung bedeutender Mengen des Diaminkörpers, welcher doch durch längeres Kochen in salzsaurer Lösung hätte sich zum Benzimidazol condensiren sollen.

Bei der Reduction der Nitroverbindung mit Zinkstaub und 50-prozentiger Essigsäure entstehen als Nebenproducte braune, amorphe, basische Substanzen.

Zum reinen *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilid gelangt man am besten durch fractionirte Krystallisation der rohen Basen aus Aether. Der Körper bildet schneeweisse, lange Nadeln vom Schmp. 129—130°. Er ist sehr leicht löslich in organischen Solventien, nur in Aether und Ligroin etwas schwerer löslich. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren. In schwefelsauren Lösungen der Base erzeugt Kaliumbichromat einen schmutzig-braunen Niederschlag.

0.16625 g Sbst.: 0.41825 g CO₂, 0.08875 g H₂O.

0.149 g Sbst.: 24.8 ccm N (17.6°, 734 mm).

C₁₃H₁₃N₃O. Ber. C 68.72, H 5.72, N 18.50.

Gef. » 68.61, » 5.93, » 18.59.

Durch trockne Destillation verliert *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilid Wasser und geht in das (ρ)-*o*-Aminophenylbenzimidazol über:



Durch dreistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade erleidet es keine Veränderung.

Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}N_3O \cdot 2HCl + 2H_2O$. Aus der verdünnten salzauren Lösung der Base fällt concentrirte Salzsäure ein in feinen weissen Nadeln krystallisiertes Chlorhydrat, welches nach mehrstündigem Stehen in der Mutterlauge die Form dicker, compacter Krystallchen annimmt; diese zeigten bei der Analyse obige Zusammensetzung.

0.155 g Sbst.: 0.13286 g AgCl.

0.117 g Sbst.: 0.1021 g AgCl.

$C_{13}H_{13}N_3O \cdot 2HCl + 2H_2O$. Ber. Cl 21.06. Gef. Cl 21.19, 21.57.

Die Bestimmung des Krystallwassergehaltes gab keine genauen Resultate: die Ausscheidung von Wasser fängt schon bei 105° an, doch geht sie bei dieser Temperatur sehr langsam (0.3 pCt. in der Stunde) vor sich; bei höheren Temperaturen, z. B. bei 130° verliert das Salz nicht nur sein Krystallwasser, sondern noch ein drittes Wassermolekül, welches in Folge der Bildung des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols ausgeschieden wird. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt das Salz bei 201° , verliert Wasser, erstarrt zum Chlorhydrat des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols und schmilzt als solches bei ca. 260° . Eine Probe des Chlorhydrates, welche auf 205° erhitzt war, gab mit Ammoniak versetzt, reines, bei 211° schmelzendes (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol.

Platinsalz, $C_{13}H_{13}N_3O \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe, prismatische Krystallchen. In kaltem Wasser unlöslich. Beim Erhitzen wird es bei 211° grau, dann schwärzt es sich, schmilzt aber noch nicht bei 330° .

0.156 g Sbst.: 0.0475 g Pt.

$C_{13}H_{13}N_3O \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.57. Gef. Pt 30.45.

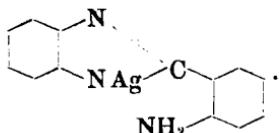
Zur Vervollständigung der Charakteristik des früher beschriebenen (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols habe ich sein

Silbersalz, $C_{13}H_{10}N_3Ag$, dargestellt. Es entsteht als dichter, weisser, in Alkohol unlöslicher Niederschlag beim Versetzen der weingeistig-ammoniakalischen Lösung des Imidazols mit Silbernitrat.

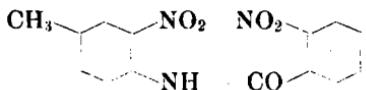
0.2619 g Sbst.: 0.0882 g Ag.

$C_{13}H_{10}N_3Ag$. Ber. Ag 34.18. Gef. Ag 33.64.

Gestützt auf die Untersuchungen von E. Bamberger und Lorenzen¹⁾ nehme ich für diesen Körper folgende Structurformel an:



¹⁾ Eugen Bamberger und Jul. Lorenzen, Ann. d. Chem. 273, 279.

o-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid,

Der Körper wurde aus *m*-Nitro-*p*-toluidin und *o*-Nitrobenzoylchlorid analog dargestellt und gereinigt wie das *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid.

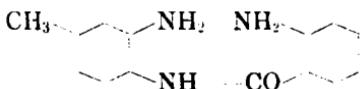
0.1545 g Sbst.: 0.3175 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

0.1725 g Sbst.: 21.2 ccm N (17°, 738 mm).

0.1395 g Sbst.: 17.2 ccm N (15.5°, 730 mm).

C₁₄H₁₁N₃O₅. Ber. C 55.82, H 3.65, N 13.95.
Gef. » 56.03, » 4.74, » 13.82, 13.86.

o-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid krystallisiert in hellgelben Stäbchen vom Schmp. 198°. Es ist in Weingeist sehr schwer löslich, bedeutend leichter in Aceton, Toluol und Eisessig. Aus den beiden ersten Solventien krystallisiert es in sehr feinen, fast weißen Nadeln. In Wasser praktisch unlöslich, löslich mit gelber Farbe in Alkalilaugen. Es ist gegen Laugen sehr beständig und verändert sich nicht trotz mehrstündigen Kochens. Stark lichtempfindlich, die gelbe Farbe geht in Braun über.

Reduction des *o*-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluids.*o*-Aminobenz-*m*-amino-*p*-toluid.

o-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid wurde in der Regel mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure bietet keine besonderen Vortheile. Es wurden z. B. 68 g Nitroverbindung, 90 g granulirtes Zinn und 460 g rohe Salzsäure in Portionen zusammengebracht, vorsichtig angewärmt und nach Ablauf der heftigen Reaction noch 1/2 Stunde am Drahtnetz bis nahe zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten der Reactionsmasse sich ausscheidende Krystallmasse des Zinndoppelsalzes wurde durch Natronlauge zersetzt und mit siedendem Alkohol erschöpft. Durch systematische fractionirte Krystallisation wurden die in den alkoholischen Extracten und in den Mutterlaugen des Zinndoppelsalzes enthaltenen organischen Substanzen in drei verschiedene Individuen zerlegt, nämlich: das bei 189° schmelzende, schon früher von mir beschriebene (*β*)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol und zwei andere, bei 137 und 240° schmelzende Körper, die beide bei der Analyse so nahe an einander liegende

Zahlen ergaben, dass man unwillkürlich an eine Isomerie denkt. Mir ist es aber wahrscheinlicher, dass die Substanzen in der Zusammensetzung um 2 H von einander differieren und dass, während der einen Verbindung die oben angegebene Formel eines Acylderivates entspricht, der anderen die Structur einer Oxanhydroverbindung kommt, und zwar diejenige eines (*p*)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-oxtolimidazols. Ich bemerke aber ausdrücklich, dass ich vorläufig keine zwingenden Beweise für eine solche Deutung der Constitution des fraglichen Körpers besitze.

Bezüglich der Ausbeuten sei bemerkt, dass aus 68 g der Nitroverbindung zusammen von allen drei Reactionsproducten 30 g gewonnen wurden.

Das *o*-Aminobenz-*m*-amino-*p*-toluid krystallisiert aus Alkohol in farblosen oder blass lila gefärbten, viereckigen, gewöhnlich rhomboidal geformten Plättchen. Es schmilzt bei 137°, bei höheren Temperaturen verliert es 1 Mol. Wasser und condensiert sich zu (*p*)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol, Schmp. 189°.

0.2166 g Sbst.: 0.5592 g CO₂, 0.1246 g H₂O.

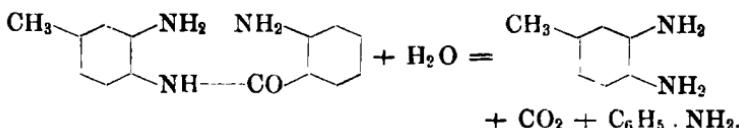
0.158 g Sbst.: 24.8 ccm N (12°, 720 mm).

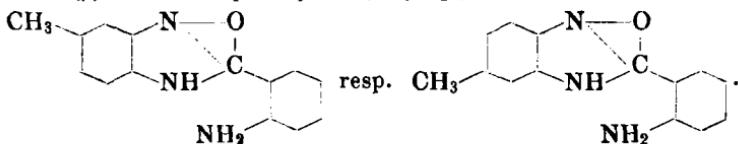
C₁₄H₁₅N₃O. Ber. C 69.71, H 6.22, N 17.43.
Gef. » 70.41, » 6.39, » 17.64.

Der Körper ist in Chloroform und Aceton sehr leicht löslich, mässig löslich in heissem Alkohol und Benzol, äusserst schwer löslich in Aether, Ligroin und Wasser. Löslich in verdünnten Säuren, wird durch Ammoniak oder Alkalilaugen daraus unverändert ausgefällt.

Durch sechsstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 180° wurde die Hauptmasse des Amino-benzaminotoluids zu (*p*)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. *p*)-tolimidazol verdichtet, der bedeutend geringere Theil erlitt Spaltung in *m*-*p*-Toluylendiamin, Anilin und Kohlensäure, welch' letztere wahrscheinlich als Zersetzungspachte der primär entstehenden Anthranilsäure auftreten. Im Rohr waren die Basen als Chlorhydrate enthalten, sie wurden durch Alkali in Freiheit gesetzt, vom auskrystallisierten Benzimidazol befreit und ausgeäthert; als Aetherrückstand verbleibt eine halb feste Krystallmasse des Toluylendiamins, welche im Anilin als Mutterlauge eingebettet lag.

Die Säurespaltung vollzog sich also nach der Gleichung:



(β)-o-Aminophenyl-m (resp. -p)-oxtolimidazol.

Diese Verbindung tritt nur in untergeordneter Menge zu ca. 10 p.Ct.) unter den Reductionsproducten des *o*-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluids auf. Sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen, compacten Kräställchen vom Schmp. 240°.

0.2228 g Sbst.: 0.5693 g CO₂, 0.1306 g H₂O.

0.1541 g Sbst.: 24 ccm N (13°, 719 mm).

C₁₄H₁₃N₃O. Ber. C 70.29, H 5.54, N 17.57.

Gef. » 69.68, » 6.51, » 17.39.

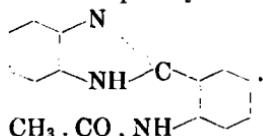
Das Aminophenoxyloxtolimidazol ist in Chloroform, Aceton und Alkohol leicht löslich, äusserst schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol. Unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren, sein Chlorhydrat ist auch in concentrirter Salzsäure leicht löslich, wodurch es sich vom Chlorhydrat des *o*-Aminobenz-*m*-amino-*p*-toluids, welches darin schwer löslich ist, unterscheidet.

Aehnlich dem *(β)-o-Aminophenylbenzimidazol* liefert auch das *(β)-o-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol* ein

Silbersalz, C₁₄H₁₂N₃Ag, dessen Constitution und Eigenschaften denjenigen der einfachsten Base entsprechen.

0.2840 g Sbst.: 0.0918 g Ag.

C₁₄H₁₂N₃Ag. Ber. Ag 32.73. Gef. Ag 32.32.

*II. Acyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazole.**(β)-o-Acetaminophenylbenzimidazol,*

Werden gleiche Gewichtstheile von *(β)-o-Aminophenylbenzimidazol* und Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden unter Rückfluss gekocht und in Wasser gegossen, so scheidet sich als Hauptproduct ein weisser Niederschlag der Aethenyldianhydrobase aus und im sauren Filtrate befindet sich das Acylderivat in Lösung. Dieses kann leicht durch Ammoniak in Form gelblicher Flocken gefällt und nach dem Aus trocknen aus Alkohol umkristallisiert werden.

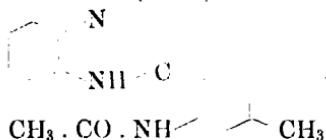
0.0639 g Sbst.: 0.1643 g CO₂, 0.0331 g H₂O.

C₁₅H₁₃N₃O. Ber. C 71.71, H 5.18.

Gef. » 70.12, » 5.75.

Das Acetaminophenylbenzimidazol krystallisiert in Nadeln, die bei $213 - 214^\circ$ unter Gasentwickelung schmelzen. Bei der Schmelztemperatur verliert es 1 Molekül Wasser und geht in das Aethenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol über. Es ist in organischen Solventien leicht löslich.

(β)-*o*-Acetamino-*p*-tolylbenzimidazol.



Der Körper ist neben der Aethenyldianhydroverbindung im Einwirkungsproducte von Essigsäureanhydrid auf das (β)-*o*-Amino-*p*-tolylbenzimidazol enthalten, und wird von jenem auf Grund seiner bedeutend geringeren Löslichkeit in Alkohol leicht getrennt. Es krystallisiert aus Alkohol in sehr feinen Nadeln, deren Farbe und Glanz an rohe Seide erinnern und die bei 252° erweichen und bei 255° unter Gasentwickelung schmelzen¹⁾.

0.2042 g Sbst.: 0.547 g CO₂, 0.1067 g H₂O.

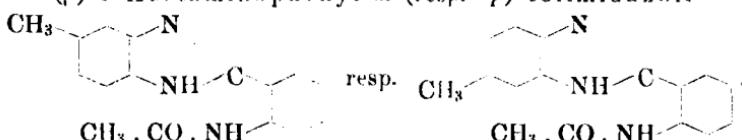
0.1012 g Sbst.: 15 ccm N (19.5°, 732 mm).

C₁₆H₁₅N₃O. Ber. C 72.46, H 5.66, N 15.85.

Gef. » 73.01, » 5.80, » 16.35.

Das Acetamino-*p*-tolylbenzimidazol ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien äusserst schwer löslich, leicht löslich in heissem Eisessig, praktisch unlöslich in Wasser. Es hat basischen Charakter; verdünnte Mineralsäure lösen es schon in der Kälte, Ammoniak oder Alkalilaugen fällen es aus solchen Lösungen unverändert in Form weißer Flocken. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, am besten aus einer unter stumpfem Winkel umgebogenen Eprouvette trocken destillirt, verliert es Wasser und gibt das bei 188° schmelzende Aethenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol. Es verträgt ohne Veränderung mehrstündigtes Kochen mit Alkalilösungen.

(β)-*o*-Acetaminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol.



Durch Erhitzen unter Rückfluss von (β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol mit Essigsäureanhydrid, oder besser durch mehrstündigtes Erhitzen von *o*-Aminobenz-*m*-amino-*p*-toluid mit Essigsäure-

¹⁾ Beim raschen Erhitzen des Bades kann man den Schmelzpunkt um 10—15° höher bestimmen.

anhydrid und trockne Destillation des Reactionsproductes, erhält man von 320—380° eine bernsteingelbe, glasartige Masse, welche in höher siedenden Anteilen röthlich gefärbt ist und nach längerem Stehen krystallinisch wird. Durch wiederholtes Umkristallisiren aus Toluol erhält man trauben- und nieren-artige Gebilde von strahlig krystallinischer Structur und strohgelber Farbe, welche bei 187° erweichen und bei 193° schmelzen.

0.1584 g Sbst.: 22 ccm N (13°, 734 mm).

0.1886 g Sbst.: 25.8 ccm N (11°, 746.5 mm).

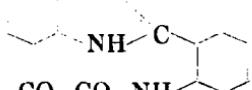
0.1443 g Sbst.: 20.5 ccm N (15°, 724 mm).

0.1292 g Sbst.: 18.7 ccm N (13.5°, 720 mm).

$C_{16}H_{15}N_3O$. Ber. N 15.85. Gef. N 15.85, 16.02, 15.84, 16.15.

Das (β)-*o*-Acetaminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol und aromatischen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, praktisch fast unlöslich in Ligroin, Aether und Wasser. Die fast völlige Unlöslichkeit in Aether und Ligroin unterscheidet diesen Körper charakteristisch vom Aethenyl- (β) -*o*-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol, welches ihn in den Rohproducten ständig begleitet. Der Körper hat basischen Charakter.

(β)-*o*-Pyrotraubenaminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol,



Gleiche Theile Brenztraubensäure und (β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol reagiren bei vorsichtigem Anwärmen über freiem Feuer sehr heftig. Damit die Reaction beendet werde und dennoch der compacte Kolbeninhalt in Folge localer Ueberhitzung nicht leide, giesst man etwas Alkohol hinzu und erhitzt die so gebildete alkoholische Suspension noch ca. 2 Stunden lang. Sodann beseitigt man durch wiederholtes Auskochen mit frischem Alkohol die löslicheren Anteile und kristallisiert den Rückstand aus siedendem Eisessig. Das Acylderivat scheidet sich beim Erkalten der Lösung in äusserst feinen, intensiv gelben Nadelchen, welche bei 254° unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche theilweise schon im Exsiccatore, gänzlich bei 105° entweichen.

0.4538 g Sbst.: 0.0526 g Krystallwasser.

$C_{17}H_{15}N_3O_2 + 2H_2O$. Ber. H₂O 10.94.

Gef. » 11.59.

0.2407 g Sbst.: 0.6154 g CO₂, 0.1159 g H₂O.

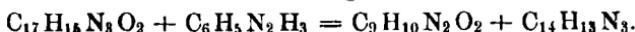
0.1847 g Sbst.: 17.5 ccm N (16.3°, 737 mm).

$C_{17}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 69.62, H 5.12, N 14.34.

Gef. » 69.48, » 5.35, » 14.65.

Der neue Körper ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Eisessig, äusserst schwer löslich oder unlöslich. Leicht löslich in Ammoniak; kann daraus durch vorsichtigen Zusatz von Mineralsäuren unverändert gefällt werden. In heissen Mineralsäuren ist er löslich. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser; die Lösung röhrt blaues Lakmuspapier.

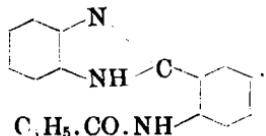
Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin erleidet das Acylderivat, unter Anzeichen energischer Reaction, Spaltung in das Hydrazon der Pyrotraubensäure und reines, bei 189° schmelzendes (β)-*o*-Aminophenyltolimidazol, nach der Gleichung:



0.129 g Sbst.: 21.8 ccm N (20.5°, 735.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. N 18.83. Gef. N 18.64.

(β)-*o*-Benzaminophenylbenzimidazol,



Es wurde schon in der Einleitung erwähnt, dass das (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge keine Aufspaltung des Benzimidazolringes erleidet, sondern ein einfaches Acylderivat, das (β)-*o*-Benzaminophenylbenzimidazol, ergibt. Dieses Resultat ist in weiten Grenzen unabhängig von den Temperatur- und Mengen-Verhältnissen der reagirenden Stoffe. Als Beweis führe ich an, dass sowohl in einem Versuch, wo 4 g Aminophenylbenzimidazol in 30 g siedenden Wassers und 3 g (50-proc.) Natronlauge suspendirt, mit 3 g Benzoylchlorid versetzt wurden, als auch im anderen, wo dieselben Mengen der reagirenden Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht wurden, wie auch schliesslich bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Beuzoylchlorid, nämlich auf 1 g Base in 46 ccm 10-procentiger Natronlauge 6 g Benzoylchlorid, immer dasselbe Benzaminophenylbenzimidazol entstand und keine Bildung der dibenzoylierten *o*-Phenyldiaminderivate beobachtet wurde. Das Rohproduct wurde zur Reinigung mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, mit Aether ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die in den alkoholischen Mutterlaugen und ätherischen Auszügen enthaltenen, niedriger schmelzenden Fractionen können zweckmässig auf Benzenyl-dianhydrobase durch trockne Destillation verarbeitet werden.

0.2213 g Sbst.: 0.6214 g CO₂, 0.0982 g H₂O.

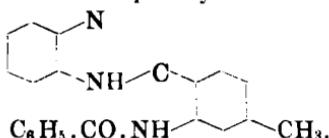
0.1154 g Sbst.: 14.6 ccm N (18°, 729 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 76.68, H 4.79, N 13.42.

Gef. » 76.58, » 4.93, » 14.00.

Der neue Körper ist neutral und krystallisiert in langen, weissen Nadeln, die bei 251° schmelzen. Er ist leicht löslich in Aceton, etwas weniger in Alkohol, bedeutend schwerer löslich in Benzol und Toluol. In Aether und Wasser äusserst schwer löslich. Durch trockne Destillation geht er unter Wasserverlust in das Benzenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol über.

(β)-Benzamino-p-tolylbenzimidazol,



Es wurden 10.6 g o-Amino-p-tolylbenzimidazol in 60 g Wasser mit 2 g Natriumhydrat und 7.5 g Benzoylchlorid zusammengebracht und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das grünlich-graue Rohproduct wurde analog der vorhergehenden Benzoylverbindung verarbeitet.

0.2035 g Sbst.: 0.5692 g CO_3 , 0.0945 g H_2O .

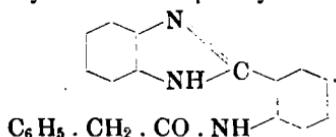
0.1063 g Sbst.: 12.4 ccm N (14.50 , 733 mm).

$C_{21}H_{17}N_3O$. Ber. C 77.07, H 5.19, N 12.84.

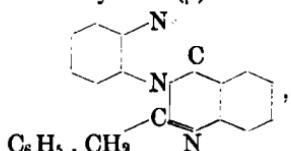
Gef. » 76.26, » 5.16, » 13.20.

Benzamino-p-tolylbenzimidazol krystallisiert besonders schön in Nadeln aus Alkohol; Schmp. 268° . Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich oder praktisch unlöslich, nur in Eisessig ist es leicht löslich. Unlöslich in Ammoniak, schwer löslich in concentrirter Salzsäure. Durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr wurde es zu Amino-p-tolylbenzimidazol und Benzoësäure verseift. Durch trockne Destillation liefert es die entsprechende, bei 241° schmelzende Benzenyldianhydrobase.

(β) - o - Phenylacetaminophenylbenzimidazol,



Behandelt man das Benzylcarb-(β)-o-aminophenylbenzimidazol,



in alkalischer Suspension mit Benzoylchlorid, so entsteht in Folge der hydrolytischen Aufspaltung des sechsgliedrigen Ringes das obige

Acylderivat, allerdings in recht geringer Ausbeute. Es sammelt sich an in den Mutterlaugen vom Umkristallisiren der zurückgewonnenen Dianhydربase.

0.1476 g Sbst.: 16.7 ccm N (15.8°, 724 mm).

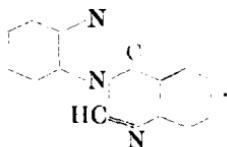
$C_{21}H_{17}N_3O$. Ber. N 12.84. Gef. N 12.56.

Dieses Acylderivat krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, Schmp. 240°. Trocken destillirt, ergiebt es das Benzylcarb-(β)-o-aminophenylbenzimidazol vom Schmp. 196°.

Es ist leicht löslich in organischen Solventien, praktisch unlöslich in Wasser. Unlöslich in Ammoniak, löslich in concentrirter Salzsäure, wahrscheinlich unter tiefer eingreifender Zersetzung.

III. Dianhydroverbindungen.

Methenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol,



Die Produkte des zwölfstündigen Kochens gleicher Gewichtstheile (β)-o-Aminophenylbenzimidazol und wasserfreier Ameisensäure oder Formamid, giesst man in Wasser oder unterwirft sie der trocknen Destillation, am besten aus unter einem stumpfen Winkel gebogenen Eprouvetten. Die durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigte Base bildet Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 227°. Sie ist das Anfangsglied einer homologen Reihe von Verbindungen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-19}N_3$.

0.2388 g Sbst.: 0.6720 g CO_2 , 0.0941 g H_2O .

0.1003 g Sbst.: 16.6 ccm N (8.9°, 733 mm).

$C_{14}H_9N_3$. Ber. C 76.71, H 4.11, N 19.18.

Gef. » 76.66, » 4.37, » 19.20.

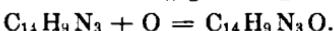
Methenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol ist sehr schwer löslich in Aether, etwas leichter in siedendem Benzin, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, sehr leicht in Aceton und Chloroform. In siedendem Wasser sehr schwer löslich (mehr als 1000 auf 1), unlöslich in Ammoniak und kalten Alkalilaugen. Löslich in Säuren. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure ist durch schöne blass-grüne Fluoreszenz ausgezeichnet.

Durch einstündigtes Kochenlassen mit verdünnter Alkalilauge zerstetzt sich die Methenylbase unter Bildung von (β)-o-Aminophenylbenzimidazol, Schmp. 211°. Die Kräställchen der Aminobase besassen eine goldgelbe Farbe, was zweifellos auf Bildung eines Nebenproduktes beruhte; die Färbung war an einem durch zehnstündiges Kochen dargestellten Präparat nicht bemerkbar.

Gleiche Zersetzung erleidet die Methenylidianhydrobase durch Einwirkung von Säuren. Mit Salpeter- oder Chlorwasserstoff-Säure geschieht dies schon durch viertelstündiges Kochenlassen der Lösung, ein die Darstellung reiner Salze der Methenylbase ungemein erschwerendes Moment. Erhitzt man das Methenylaminophenylbenzimidazol mit concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang auf 110°, so entsteht ausser dem Aminophenylbenzimidazol eine niedriger schmelzende, in weingeistigen Lösungen intensiv grünlich-blau fluorescirende Substanz, welche aus Alkohol in kleinen, aus concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzten Warzen, Schnip. 177° unter Aufschäumen, auskrystallisiert.

Auch durch Kochen mit Wasser kann der neue sechsgliedrige Ring aufgespalten werden, die Reaction erfordert aber eine viel längere Zeit und ein bedeutendes Wasserquantum zur Lösung der Dianhydrobase. Ausser Aminophenylbenzimidazol entsteht hier eine andere, nicht näher untersuchte Substanz, welche aus kurzen und dicken Nadeln bestehende Warzen bildet, die bei ca. 182° erweichen und bei 195° schmelzen.

Um den chemischen Charakter der Methenylidianhydrobase näher zu erforschen, wurde ihr Verhalten gegenüber reducirenden und oxydiren Agentien untersucht. Aus dem Reactionsproduct von Natrium in Amylalkohol konnten keine reinen einheitlichen Körper isolirt werden — dagegen war der Verlauf der Oxydation sehr glatt: 1 g Base in 15 g Eisessig wurde in einigen Partien mit 1 g Chromsäure, in 15 g Eisessig gelöst, versetzt und zwei Stunden im Sieden erhalten. Schon nach wenigen Minuten war die Flüssigkeit rein grün und gegen Ende der Operation mit weissen Nadeln des Oxydationsproductes erfüllt. Dasselbe wurde am Filter mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Es enthält 1 Mol. Krystalleisessig, schmolz bei 334° und war identisch mit dem Condensationsproduct aus *o*-Aminophenylbenzimidazol und Harnstoff, dem Carbonyl-(β)-*o*-amino-phenylbenzimidazol. Seine Bildungsgleichung ist:



0.1344 g Sbst.: 16.7 ccm N (13°, 747 mm).



Minder glatt war der Verlauf der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit. Es entstanden hier nur sehr geringe Mengen von Carbonyl-(β)-*o*-amino-phenylbenzimidazol neben einem noch nicht näher erforschten Körper von schöner sauerlach-rother Farbe, welcher bei 200° erweichte und bei 300° schmolz. Es ist indessen sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper ein Derivat des *o*-Aminophenylbenzimidazols darstellt, welches primär in der alkalischen Lösung in Folge der Aufspaltung des sechsgliedrigen Ringes der Di-

anhydrobase entstanden ist. Mit Rücksicht darauf angestellte Versuche sind im Gange.

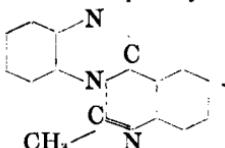
Das Methenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol verträgt ohne Veränderung die Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge.

Es wurde schon angedeutet, dass die Unbeständigkeit des Di-anhydroringes gegenüber Säuren störend war bei der Darstellung der Salze dieser Base. Statt des Chlorhydrates oder Nitrates der Methenylbase wurden Salze des (β)-o-Aminophenylbenzimidazols erhalten. Dieses wurde auch durch eine Aanalyse des aus der Methenyldianhydbose dargestellten Nitrates bestätigt.

0.1036 g Sbst.: 19.2 ccm N (18.8°, 734 mm).

$C_{13}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$. Ber. N 20.58. Gef. N 20.57.

Aethenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol,



(Gemeinschaftlich mit St. Kozakowski.)

Schnell und rein erhält man die Aethenyldianhydbose durch trockne Destillation des Rohproductes, welches durch mehrstündigtes Kochen unter Rückfluss gleicher Gewichtstheile (β)-o-Aminophenylbenzimidazol und Essigsäureanhydrid bereitet war. Die krystallinisch erstarrten Destillate zeigen nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 177—178°. Wird das Rohproduct, anstatt trocken destillirt zu werden, in Wasser gegossen, so können ausser der Aethenyldianhydbose noch zwei Nebenproducte in geringer Menge isolirt werden: das schon beschriebene Acetaminophenylbenzimidazol und ein bei 171° schmelzender, die Aethenyldianhydbose begleitender Körper, der durch seine leichte Löslichkeit schon in kaltem Alkohol von jener leicht zu trennen ist. Dieser letztere, in feinen Nadeln krystallisierte Körper ist noch nicht analysirt worden.

Das Aethenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol krystallisiert in Prismen, die in den meisten heissen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Aether und Ligroin schwer löslich sind. Praktisch unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren.

0.1485 g Sbst.: 0.4175 g CO_2 , 0.06625 g H_2O .

0.125 g Sbst.: 19.5 ccm N (15.5°, 746 mm).

$C_{15}H_{11}N_3$. Ber. C 77.25, H 4.72, N 18.03.

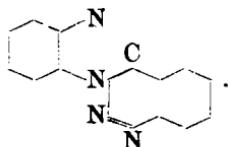
Gef. » 76.67, » 4.95, » 17.89.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Feine Nadeln, Schmp. 252°. Sehr schwer löslich in verdünnter Salzsäure.

0.20025 g Sbst.: 0.19185 g $AgCl$.

$C_{15}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 23.14. Gef. Cl 23.69.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das Chlorhydrat wurde unter Eliminirung der CH-Gruppe das Azimid des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols erhalten:



Durch Reduction einer (300 g) amylalkoholischen Lösung von (3 g) Aethenyldianhydrobase mit (4 g) Natrium in der Siedehitze wurde das (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol vom Schmp. 211° erhalten.

0.11525 g Sbst.: 0.3155 g CO₂, 0.0635 g H₂O.

C₁₁H₁₁N₃. Ber. C 74.64, H 5.26.

Gef. » 74.65, » 6.11.

Propenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol.

2.1 g Aminophenylbenzimidazol und 1 g Propionamid wurden 6 Stunden lang unter Rückfluss gekocht und aus einer umgebogenen Eprouvette destillirt. Zweimaliges Umkristallisiren aus Alkohol ergab compacte, harte Krystalle vom Schmp. 147°.

0.27035 g Sbst.: 0.7758 g CO₂, 0.14475 g H₂O.

0.23325 g Sbst.: 37.6 cem N (15.5°, 730 mm).

0.1078 g Sbst.: 16.6 cem N (11°, 728 mm).

C₁₆H₁₃N₃. Ber. C 77.73, H 5.26, N 17.00.

Gef. » 78.26, » 5.95, » 18.00, 17.55.

Die Propenyldianhydroverbindung ist in siedendem Aether, Benzol, Alkohol u. dergl. leicht löslich, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkalilaugen. Aus Aether krystallisiert sie in sehr feinen Nadeln, aus Benzol in dickeren, baumartig verästelten Nadeln, Schmp. 147°.

Chlorhydrat, C₁₆H₁₃N₃.2HCl + 1/2H₂O, weisse Nadeln. Verliert bei 104° das Krystallwasser.

0.3296 g Sbst.: 0.0067 g H₂O.

0.3229 g Sbst.: 0.3033 g AgCl.

C₁₆H₁₃N₃.2HCl + 1/2H₂O. Ber. H₂O 2.73. Gef. H₂O 2.03.

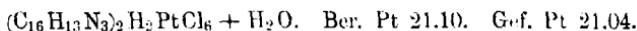
C₁₆H₁₃N₃.2HCl. Ber. Cl 22.14. Gef. Cl 23.23.

Chlorplatinat. (C₁₆H₁₃N₃)₂H₂PtCl₆ + H₂O¹⁾. Eine stark mit Salzsäure angesäuerte, kochend heisse Lösung des Chlorhydrates wurde

¹⁾ Der Krystallwassergehalt wurde durch directe Bestimmung nicht controllirt.

mit Platinchlorid versetzt, wodurch ein klein krystallinischer, gelber Niederschlag entstand, welcher nach Auswaschen mit kaltem Wasser schon beim Austrocknen an der Luft seine gelbe Farbe verlor. Die Substanz wurde bei 260° dunkel, schmolz aber nicht auch bei 350°.

0.1188 g Sbst.: 0.025 g Pt.

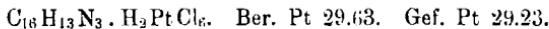


Aus der von diesem Salz abfiltrirten Mutterlauge schied sich beim völligen Erkalten ein intensiver gefärbtes Salz der zweisäurigen Base aus:

Chlorplatinat, $C_{16}H_{13}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Färbt sich dunkel bei 220°, unschmelzbar bis 350°.

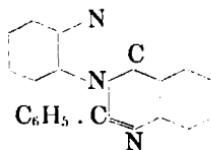
0.2048 g Sbst.: 0.0074 g H_2O .

0.1974 g Sbst.: 0.0577 g Pt.



Das Propenyl-(*p*)-*o*-aminophenylbenzimidazol gab bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unter Bedingungen, die den bei der Benzenyldianhydrobase angegebenen völlig entsprachen, in quantitativer Ausbeute das Carbonyl-(*p*)-*o*-aminophenylbenzimidazol, Schmp. 334°.

Benzetyl-(*p*)-*o*-aminophenylbenzimidazol,

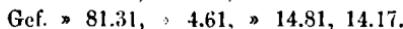
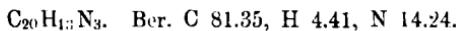


Es wurde durch trockne Destillation des Benzaminophenylbenzimidazols dargestellt.

0.2248 g Sbst.: 0.6702 g CO_2 , 0.0934 g H_2O .

0.1245 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 736 mm).

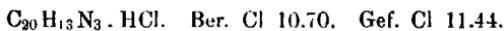
0.2058 g Sbst.: 25 ccm N (10°, 740.5 mm).



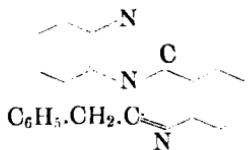
Die Benzenyldianhydrobase krystallisiert aus Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln, Schmp. 239°; sie ist in Chloroform schon in der Kälte leicht löslich, etwas schwerer löslich in Benzol, Aethyl und Isobutylalkohol etc. Schwer löslich in Aether. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

Chlorhydrat, $C_{20}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Kugelig verwachsene, kleine Täfelchen, die bei 235° unter Aufschäumen schmelzen.

0.2389 g Sbst.: 0.1116 g AgCl.



Benzylcarb-*(p*)-o-aminophenylbenzimidazol.



Eine gehörig verriebene Mischung äquimolekularer Mengen von (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und Phenylessigsäure wurde mit Phenylessigsäureäthylester angefeuchtet und zwölf Stunden lang über freier Flamme unter Rückfluss erwärmt. Das Reactionsprodukt wurde aus Alkohol krystallisiert.

0.2019 g Sbst.: 0.6053 g CO₂, 0.0936 g H₂O.

0.1527 g Sbst.: 18.4 ccm N (15° , 715 mm).

$C_{21}H_{15}N_3$. Ber. C 81.55, H 4.85, N 13.60.

Ges. » 81,76; » 5,15; » 13,26;

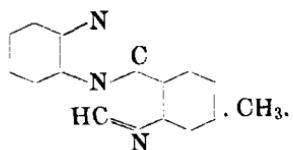
Benzylcarbaminophenylbenzimidazol krystallisiert in Nadeln vom Schmp. 196°. Es ist in Chloroform sehr leicht löslich, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich, bedeutend schwerer löslich in Aether, noch weniger in Ligroin. Praktisch unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Oxydirt man 1 g dieser Dianhydroverbindung in 40 g Eisessig mit 2 g Chromsäure, so entsteht gemäss der Gleichung:



Carbonylaminophenylbenzimidazol in einer fast quantitativen Ausbeute von 0.6 g.

Bei Anwendung des Schotten-Baumann'schen Benzoylierungsverfahrens bleibt die Hauptmasse der Base unangegriffen, der geringere Anteil erleidet Hydrolyse unter Bildung von (β)-*o*-Phenylacetamino-phenylbenzimidazol, Schmp. 240°.

Methenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol.



Aus gleichen Gewichtsteilen (β -*o*-Aninophenylbenzimidazol und wasserfreier Ameisensäure durch 10-stündiges Kochenlassen unter Rückfluss dargestelltes Rohprodukt wurde trocken destilliert oder in Wasser eingegossen. In diesem letzteren Fall wurde der Niederschlag aus Alkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak fraktioniert krystallisiert; dabei wurde bemerkt, dass neben der die Hauptmasse bildenden Dianhydربase geringe Mengen einer in sauren Lösungen hellgrün fluorescirenden Substanz und eines höher als die Dianhydrover-

bindung schmelzenden Körpers, wahrscheinlich (β)-*o*-Formamino-*p*-tolylbenzimidazol, vorhanden sind. Die beiden Nebenprodukte sind in der durch trockne Destillation gereinigten Dianhydrobase nicht enthalten.

0.2105 g Sbst.: 0.5940 g CO₂, 0.0915 g H₂O.

0.1373 g Sbst.: 21.4 ccm N (18.8°, 736 mm).

C₁₅H₁₁N₃. Ber. C 77.25, H 4.72, N 18.03.

Gef. » 76.95, » 4.82, » 17.36.

Methenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol krystallisiert in Nadeln, die sich zu wolligen Massen zusammenballen. Es erweicht bei 200° und schmilzt bei 215°. Es ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform, leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol, fast völlig unlöslich in Aether und Wasser. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Seine Salze, das Sulfat und Chlorhydrat, sind in Wasser sehr leicht löslich, besonders das Sulfat; das Chlorhydrat ist schwer löslich in concentrirter Salzsäure.

Chloroplatinat, C₁₅H₁₁N₃.H₂PtCl₆ + 3 H₂O. 0.5 g Dianhydrobase wurden in 25 ccm heißer concentrirter Salzsäure gelöst, in eine heiße Auflösung von 1 g Platinchlorid in 5 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter Salzsäure eingegossen und mehrere Wochen ruhig stehen gelassen. Es entstanden zwei deutlich verschiedene Krystallisationen: in geringer Menge schieden sich auf den Wänden des Gefäßes lange, hellgelbe Spiesse, Schmp. 250°, aus; am Boden des Gefäßes und an der Oberfläche der Flüssigkeit entstanden als krystallinische Kruste derbe, dunkelbraune Krystalle, die bei 250° sich dunkel färben, jedoch bis 300° nicht schmelzen. Nur diese als Hauptproduct entstandene Krystallisation wurde analysirt, die andere stellt wahrscheinlich ein zweites Chloroplatinat dar, in welchem der Basencomplex einsäurig fungirt, ähnlich wie das an Chlorplatinaten des Propenylaminophenylbenzimidazols beobachtet wurde.

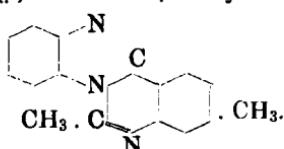
0.2200 g Sbst: 0.0163 g H₂O (bei 105°).

0.2137 g Sbst.: 0.0645 g Pt.

C₁₅H₁₁N₃.H₂PtCl₆ + 3 H₂O. Ber. H₂O 7.76. Gef. H₂O 7.09.

C₁₅H₁₁N₃.H₂PtCl₆. Ber. Pt 30.28. Gef. Pt 30.18.

Aethenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol,



In üblicher Weise dargestellt, bildet die Base Nadeln, durchsichtige Säulchen oder Plättchen, vom Schmp. 187—189°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Benzin, bedeutend schwerer

löslich in Aether, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Unlöslich in Laugen, löslich in Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure u. dergl. zu Salzen, welche in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind.

0.2058 g Sbst.: 0.5917 g CO₂, 0.0942 g H₂O.

0.1035 g Sbst.: 16.2 ccm N (22°, 733 mm).

C₁₆H₁₃N₃. Ber. C 77.73, H 5.26, N 17.00.

Gef. » 78.37, » 5.08, » 17.08.

Chloroplatinat, C₁₆H₁₃N₃.H₂PtCl₆ + 2 H₂O; hellgelbe Nadeln oder dunkler gefärbte Kugeln, die bei 290° noch nicht schmelzen.

0.2510 g Sbst.: 0.0131 g H₂O (bei 104°).

0.2379 g Sbst.: 0.0724 g Pt.

C₁₆H₁₃N₃.H₂PtCl₆ + 2 H₂O. Ber. H₂O 5.20. Gef. H₂O 5.22.

C₁₆H₁₃N₃.H₂PtCl₆. Ber. Pt 29.63. Gef. Pt 30.43.

Chloraurat, ausgezeichnet ausgebildete, goldgelbe, viereckige Platten von starkem Glanz, Schmp. 225°. Das Salz enthält wahrscheinlich Krystallwasser, welches theilweise schon an der Luft bei Zimmertemperatur entweicht, wodurch ein Mattwerden und Zerbröckeln der Krystalle bedingt wird.

Bromirung des Aethenyl-(*β*)-o-amino-p-tolylbenzimidazols.

Angesichts der Analogien, welche zwischen einfachen Benzimidazolen und meinen Dianhydroverbindungen bestehen, war es von besonderem Interesse, die Einwirkung von Brom auf diese neue Körperklasse näher kennen zu lernen. Es war kein glücklicher, nur durch die Verhältnisse der Materialvorräthe bedingter Umstand, dass ich eine zwei Methylgruppen enthaltende Base zu meinen Versuchen wählte, hierdurch wurde nämlich die Anzahl der möglichen Substitutionen bedeutend vermehrt, die Uebersichtlichkeit der Resultate getrübt. Trotz dieser Schwierigkeit zeigten gleich die ersten Versuche, dass im Verhalten der Dianhydroverbindungen und der gewöhnlichen Benzimidazole gegen Brom grosse Ähnlichkeit besteht.

Als 5 g der Aethenylbase, in 40 g Eisessig gelöst, mit 20 g Brom in 10 g Eisessig versetzt wurden, erhitzte sich die Flüssigkeit und schied am Boden des Kolbens ein dickes, orangefarbenes Oel ab, welches allmählich zu Klumpen erstarrte, während gleichzeitig in der darüber stehenden Flüssigkeit ein reichlicher, aus gelben Nadeln bestehender Niederschlag entstand. Zwei an dieser nadligen Substanz vorgenommene Analysen deuten darauf hin, dass ursprünglich ein penta-bromirtes Derivat der Aethenylbase vorlag, welches jedoch langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur Brom verliert. Die Brombestimmung wurde nämlich 4 Monate später, als die Stickstoffbestimmung an derselben Substanzprobe ausgeführt.

0.1821 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 730 mm).

0.150 g Sbst.: 0.19385 g Ag Br.

$C_{16}H_{12}N_3Br_5$. Ber. N 6.19. Gef. N 6.23.

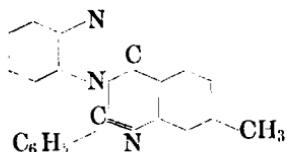
$C_{16}H_{13}N_3Br_4$. Ber. Br 56.44. Gef. Br 55.00.

Das analysirte Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 290°. Es ist unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Weingeist, dabei gleichzeitig wahrscheinlich eine Zersetzung erleidend; es wird unter kochendem Wasser zu einer pechartig halbweichen, braungelben Masse; mit Ammoniak übergossen nimmt es rein weisse Farbe an; dies alles erinnert an das Verhalten der entsprechenden Bromderivate der Benzimidazole oder der Azimide der Benzimidazole.

Bei einem anderen, etwas modifizirtem Bromirungsversuch wurden in der auf 60° erhitzten Eisessiglösung scharlachrothe Nadeln erhalten, die jedoch schon im Laufe von fünfzehn Minuten in die beständigeren Form dicker, gelber Nadeln sich umwandelten. Diese wurden bei 150° dunkler, schmolzen aber noch nicht bei 294°.

Das gleiche Interesse wie die Bromirung beansprucht auch die Methylierung der Dianhydroverbindungen durch Erhitzen mit Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren bei höheren Temperaturgraden. Vorversuche wurden am Methenyl- und Aethenyl-(β)-o-Aminophenylbenzimidazol angestellt, zum Theil mit günstigem Resultat. In einer späteren Abhandlung werde ich darüber näher berichten.

Benzetyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol,



Schneeweiße, seideglänzende Nadeln, Schmp. 240 - 241°. Es löst sich am besten in Chloroform, mäßig löslich in heißem Aceton, in Benzol und Toluol, in Aethyl- oder Isobutyl-Alkohol. Praktisch unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren. Zum Umkristallisiren eignen sich am besten die Alkohole.

0.1903 g Sbst.: 0.5652 g CO₂, 0.0873 g H₂O.

0.1080 g Sbst.: 13 ccm N (9°, 737 mm).

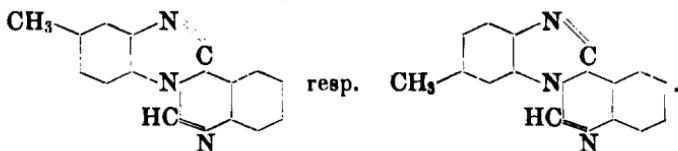
$C_{21}H_{15}N_3$. Ber. C 81.55, H 4.86, N 13.59.

Gef. » 80.97, » 5.09, » 14.03.

Chloroplatinat, $(C_{21}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$. Strohgelbe, mikroskopische Kugelchen oder goldgelbe Blättchen, Schmelzpunkt unter Zersetzung 286°.

0.2021 g Sbst.: 0.0372 g Pt.

$(C_{21}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.92. Gef. Pt 18.41.

Methenyl-(β)-o-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol.

Es krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, Schmp. 237°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, sehr schwer in Aether und Benzin. Basisch.

0.23095 g Sbst.: 0.6635 g CO₂, 0.1131 g H₂O.

0.256 g Sbst.: 0.7285 g CO₂, 0.1355 g H₂O.

0.1568 g Sbst.: 25.6 ccm N (16°, 725 mm).

C₁₅H₁₁N₃. Ber. C 77.25, H 4.72, N 18.03.

Gef. » 78.35, 77.16, » 5.43, 5.88, » 18.14.

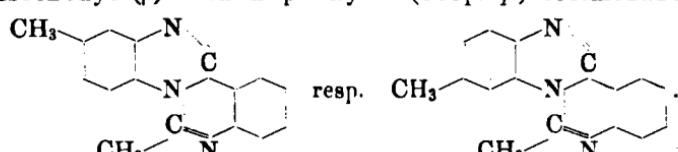
Durch vierständiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure erleidet der sechsgliedrige Ring Spaltung unter Bildung des

Chlorhydrates des (β)-o-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazols, C₁₄H₁₃N₃. 2HCl.

Das Salz schied sich im Rohr in derben, gelblichen Krystallen ab, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besassen, sondern gegen 245° erweichten und bei 250° unter Aufschäumen schmolzen.

0.2158 g Sbst.: 0.2086 g AgCl.

C₁₄H₁₃N₃. 2HCl. Ber. Cl 23.98. Gef. Cl 23.91.

Aethenyl-(β)-o-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol.

Gleiche Gewichtstheile (β)-o-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol und Essigsäureanhydrid wurden nach zwölfstündigem Kochen mit dem gleichen Volumen starken Alkohol versetzt und stehen gelassen. Die ausgeschiedenen weissen Nadeln wurden nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol analysirt. Sie erwiesen sich als das

Acetat des Aethenyl-(β)-o-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazols, C₁₆H₁₃N₃. C₂H₄O₂.

Nadeln, welche bei 135° erweichen und bei 142° schmelzen. Es ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in siedendem Wasser. Dissociirt sehr leicht. Verliert sämmtliche Essigsäure bei 106°.

0.3177 g Sbst.: 0.8261 g CO₂, 0.1596 g H₂O.

0.2356 g Sbst.: 0.0412 g C₂H₄O₂.

C₁₆H₁₃N₃.C₂H₄O₂. Ber. C 70.36, H 5.54, C₂H₄O₂ 19.54.

Gef. » 70.92, » 5.58, » 17.49.

Das bei 106° getrocknete Acetat ergab bei der Verbrennung die Zahlen der Dianhydربase:

0.1930 g Sbst.: 0.5462 g CO₂, 0.0925 g H₂O.

C₁₆H₁₃N₃. Ber. C 77.73, H 5.26.

Gef. » 77.18, » 5.32.

Durch Zersetzung des Acetates in weingeistiger Lösung mit Ammoniak und Umkristallisieren des Produktes aus verdünntem Alkohol erhält man Aethenyl-(*β*)-*o*-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol in langen Nadeln, Schmp. 160° (erweichen bei 155°), mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0.1928 g Sbst.: 0.4755 g CO₂, 0.1006 g H₂O.

0.2589 g Sbst.: 0.0295 g H₂O (bei 105°).

C₁₆H₁₃N₃ + 2H₂O. Ber. C 67.84, H 6.01, 2H₂O 12.72.

Gef. » 66.74, » 5.79, » 11.40.

Analyse der wasserfreien, bei 105° getrockneten Substanz:

0.230 g Sbst.: 0.6552 g CO₂, 0.1108 g H₂O.

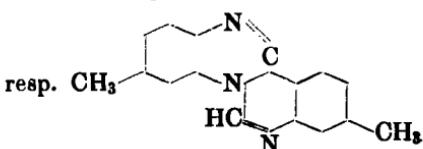
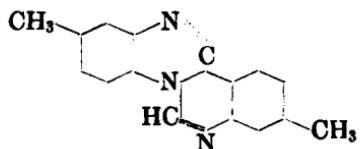
C₁₆H₁₃N₃. Ber. C 77.73, H 5.26.

Gef. » 77.68, » 5.35.

Die Aethenylbase ist praktisch unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, besonders in CHCl₃ und Aceton; doch auch in Weinste ist ihre Löslichkeit so bedeutend, dass zum Umkristallisieren nur stark verdünnter Weinste vortheilhaft verwendet werden kann. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

Aus Toluol oder Benzol krystallisiert die Base ohne Krystalllösungsmitte und zeigt einen um ca. 20° höheren Schmelzpunkt; dieses röhrt vielleicht von einer Beimischung der entsprechenden Acylverbindung her.

Methenyl-(*β*)-*o*-amino-*p*-tolyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol,



Das Product mehrstündigen Kochens des entsprechenden Tolimidazols mit wasserfreier Ameisensäure wurde trocken destilliert. Der Hauptanteil sott bei 410–430° und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 212°.

0.186 g Sbst.: 0.5335 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

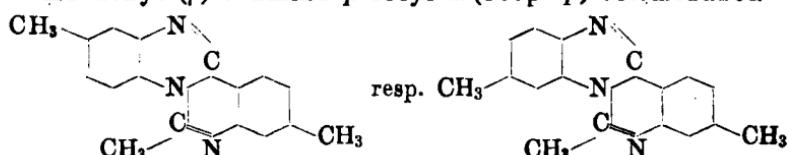
0.1343 g Sbst.: 19.6 ccm N (13°, 734 mm).

C₁₆H₁₃N₃. Ber. C 77.73, H 5.26, N 17.00.

Gef. • 78.22, » 5.40, » 16.59.

Das Methenylaminotolylimidazol krystallisiert in Nadeln vom Schmp. 212°. Es ist in Wasser, Aether und Ligroin äusserst schwer löslich, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton und besonders in Chloroform. Base. Durch Oxydation mit Chromsäure wird es in das entsprechende Carbonyl-*o*-aminotolylimidazol umgewandelt.

Aethenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolyl-*m* (resp.-*p*)-tolimidazol.



Beim Reinigen der rohen Base durch Umkristallisiren stiess ich auf Schwierigkeiten, die bis zum Moment des Niederschreibens dieser Zeilen nicht völlig behoben sind. Bei sorgfältigen fractionirten Kry stallisationen wurden Parthien erhalten, die anscheinend einheitlich waren, unter einander recht verschieden schmolzen und dennoch bei der Analyse für dasselbe Product leidlich stimmende Resultate ergaben. Die Analyse I war an einem bei 218° schmelzenden Präparat vorgenommen, II an einem solchen vom Schmp. 193°, Substanz für III schmolz bei 172°, für IV bei 173°.

I. 0.2036 g Sbst.: 0.5891 g CO₂, 0.1075 g H₂O.

II. 0.2303 g Sbst.: 0.6529 g CO₂, 0.1176 g H₂O.

III. 0.1517 g Sbst.: 21.1 ccm N (14.8°, 749 mm).

IV. 0.1394 g Sbst.: 19.8 ccm N (8.3°, 735.5 mm).

C₁₇H₁₅N₃. Ber. C 78.16, H 5.75, N 16.09.

Gef. • 78.91, 77.75, • 5.86, 5.67, • 15.84, 16.57.

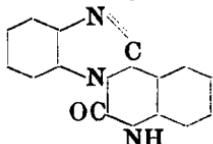
Die Lösungen dieses Körpers zeigten eine besondere Tendenz zur Ausscheidung colloidaler Massen, was, nebenbei bemerkt, auch am (β)-*o*-Amino-*p*-tolyl-*m* (resp.-*p*)-tolimidazol zu beobachten ist. Sollten vielleicht überhaupt tautomere Körper colloïdale Massen leichter bilden, als andere, stabil gebaute Substanzen?

Das bei 193° schmelzende Präparat krystallisierte in sehr feinen, weissen Nadeln, die an der Sonne rasch gelb wurden. Die Löslichkeitsverhältnisse waren analog denjenigen anderer Dianhydrobasen. Die niedriger schmelzende Fraction vom Schmp. 172° löste sich leichter in organischen Solventien, die höher (bei 218°) schmelzende bedeutend schwerer.

Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, diese merkwürdigen Thatsachen an grösseren Materialmengen genauer zu erforschen.

IV. Dihydrodianhydroverbindungen.

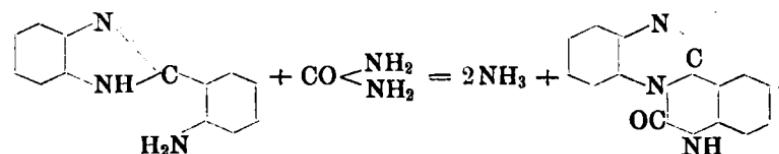
a) Sauerstoffhaltige Derivate.

Carbonyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol.

Diese Verbindung entsteht durch Condensation von (β)-o-Aminophenylbenzimidazol mit Harnstoff, Phosgen oder Chlorkohlensäureester; sie ist auch ein Product der Oxydation mittels Chromsäure in Eisessiglösung derjenigen Dianhydroverbindungen, welche sich vom (β)-o-Aminophenylbenzimidazol ableiten, also z. B. des Methenyl-, Propenyl-, Benzenyl-Carb-(β)-o-aminophenylbenzimidazols.

Zur Darstellung grösserer Mengen dieses Carbonylderivates eignet sich am besten die Condensation von 1 Theil Aminophenylbenzimidazol mit 2–3 Theilen Harnstoff.

Das fein verriebene Gemisch beider Körper erhitzt man im Kölbchen über freiem Feuer unter fortwährendem Umschwenken oder im Metallbade, so lange noch Ammoniak entweicht:



und reinigt dann das Rohproduct durch Umkrystallisiren aus Eisessig. Der Körper behält ein Molekül Krystalleisessig, welches bei 104° entweicht.

0.2597 g Sbst.: 0.6225 g CO₂, 0.11195 g H₂O.

0.2517 g Sbst.: 0.60425 g CO₂, 0.10755 g H₂O.

0.1533 g Sbst.: 20 ccm N (12°, 742 mm).

0.1081 g Sbst.: 13.3 ccm N (7.3°, 742.5 mm).

0.1923 g Sbst.: 0.0391 g C₂H₄O₂ (bei 104°).

C₁₄H₉N₃O + C₂H₄O₂.

Ber. C 65.08, H 4.41, N 14.24, C₂H₄O₂ 20.34.

Gef. » 65.37, 65.47, » 4.80, 4.75, » 15.12, 14.55, » 20.33.

0.1651 g Sbst. (bei 105° getr.): 0.4355 g CO₂, 0.0616 g H₂O.

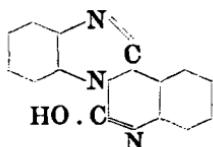
C₁₄H₉N₃O. Ber. C 71.49, H 3.83.

Gef. » 71.94, » 4.14.

Carbonyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol ist in den gebräuchlichen organischen Solventien äusserst schwer löslich, leicht löst es sich in heissem Eisessig und in Phenylhydrazin (aus letzterem krystallisiert es ohne Kralllösungsmittel); es schmilzt scharf bei 334° und destilliert bei be-

deutend höherer Temperatur unter nur geringer Zersetzung. In Wasser praktisch unlöslich.

Es besitzt gleichzeitig schwach basische und schwach saure Eigenschaften; es löst sich ziemlich leicht in der Siedehitze in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure u. dergl., indem es entsprechende Salze bildet: es löst sich aber auch in siedenden Alkalilaugen, — die alsdann entstehenden Metallsalze könnten das Metallatom in der früheren Imidgruppe enthalten, oder sie leiten sich vielleicht von der tautomeren Form eines Oxymethenylaminophenylbenzimidazols ab:



Der neue Körper ist, gleich den anderen Derivaten vom Typus der Dihydrodianhydroverbindungen, beständiger als die Dianhydroverbindungen. Durch 10-stündiges Erhitzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohr mit der 6-fachen Gewichtsmenge Wasser hat er keine Veränderung erlitten; erst als in dasselbe Rohr noch die 20-fache Gewichtsmenge der organischen Verbindung an concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.20) nachgefüllt und weitere zehn Stunden auf 190° erhitzt wurde, erfolgte die Aufspaltung des 6-gliedrigen Ringes zum Chlorhydrat des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols und Kohlensäure.

Das Carbonylderivat wiedersteht in amyalkoholischer Lösung der Einwirkung von Natriummetall.

Das Chlorhydrat enthält je nach den Bildungsverhältnissen ein oder zwei Moleküle Salzsäure gebunden: $C_{14}H_9N_3O \cdot HCl$ oder $C_{14}H_9N_3O \cdot 2HCl$. Beide Salze sind recht unbeständig, verlieren leicht Salzsäure, das zweisäurige z. B. vollkommen schon bei 105°; daher auch die ziemlich unsicheren Analysenresultate, die besonders bei dem zweisäurigen Salz den Krystallwassergehalt von 1 Molekül nicht ausschliessen. Das einfachsäure Salz bildet dicke, prismatische Nadeln von bräunlicher Farbe, das zweite mikroskopische, strohgelbe Nadeln.

0.2085 g Sbst.: 0.1107 g AgCl.

0.2597 g Sbst.: 0.2245 g AgCl.

$C_{14}H_9N_3O \cdot HCl$. Ber. Cl 13.07. Gef. Cl 13.13.

$C_{14}H_9N_3O \cdot 2HCl$. > > 23.05. > > 21.39.

$C_{14}H_9N_3O \cdot 2HCl + H_2O$. > > 21.78.

Sulfat, weisse Nadeln vom Schmp. 298°.

Dinitro-carbonyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol,
 $C_{14}H_7N_3O(NO_2)_2$.

Es wurden 2 Theile Carbonylaminophenylbenzimidazol in 13 Gewichtstheilen concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 ge-

löst und nach 14-stündigem Stehenlassen in Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert.

0.2222 g Sbst.: 0.4251 g CO₂, 0.0474 g H₂O.

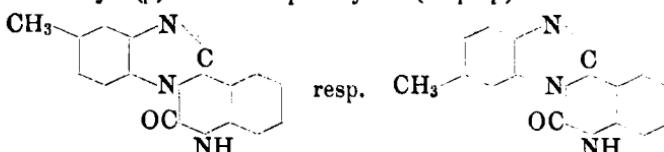
0.1223 g Sbst.: 24.4 ccm N (26°, 734.5 mm).

C₁₅H₁₁N₃O₂. Ber. C 51.69, H 2.15, N 21.54.

Gef. » 52.15, » 2.37, » 21.36.

Die Dinitroverbindung krystallisiert in gelben Warzen und aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzten Nieren; schmilzt bei 315°, jedoch unscharf, unter vorhergehendem Erweichen. Enthält keinen Krystalleisessig. In organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, sehr schwer löslich in Eisessig. In Folge der Anwesenheit zweier Nitrogruppen hat dieses Carbonylderivat mehr sauren Charakter, es ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Schwefelsäure, jedoch fällt es aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser unverändert aus. Mit Alkalilaugen übergossen, färbt es sich intensiv gelb, doch geht es nur in geringer Menge in Lösung — aus solchen alkalischen Lösungen wird es auf Säurezusatz in Form hellgelber Flocken ausgefällt.

Carbonyl-(β)-o-aminophenyl-m (resp.-p)-tolimidazol,



Das fein gepulverte Aminophenyltolimidazol wurde mit überschüssiger 20-prozentiger Lösung von Phosgen in Toluol übergossen und im geschlossenen Kolben bei einer Temperatur von 6—8° ca. drei Wochen lang stehen gelassen. Das überschüssige Phosgen wurde sodann durch Alkohol zerstört, das feste Product am Filter gesammelt und nach dem Austrocknen aus Alkohol, oder besser aus Eisessig umkristallisiert; in diesem letzteren Fall enthält es ein Molekül Krystalleisessig.

0.1583 g Sbst.: 0.0299 g C₂H₄O₂ (bei 104°).

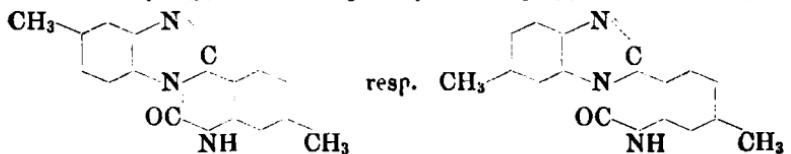
0.1284 g Sbst.: 18.2 ccm N (14°, 734 mm).

C₁₅H₁₁N₃O + C₂H₄O₂. Ber. C₂H₄O₃ 19.41. Gef. C₂H₄O₂ 18.88.

C₁₅H₁₁N₃O. Ber. N 16.86. Gef. N 16.10.

Carbonyl-(β)-o-aminophenyl-m (resp.-p)-tolimidazol krystallisiert in schneeweissen, mikroskopischen Nadeln, aus Alkohol in glänzenden Blättchen, Schmp. 343°. In Alkohol, Aceton, Benzol u. dergl. ist es sehr schwer löslich, etwas leichter löslich in Eisessig. In Wasser, Ammoniak und alkalischen Laugen, auch in verdünnten Mineralsäuren ist es praktisch unlöslich oder, wie in Säuren, äusserst schwer löslich.

Carbonyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m (resp.-p)-tolimidazol,



Der Körper wurde vorläufig nur durch Oxydation des Methenyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m (resp.-p)-tolimidazols mit Chromsäure erhalten. Ein Gewichtstheil dieser Methenyldianhydrobase wurde in 20 Theilen Eisessig gelöst und allmählich mit einer Lösung von 1 Theil Chromsäure in 10 Theilen Eisessig versetzt; währenddem und nachher wurde die Temperatur noch zwei Stunden lang nahe dem Sieden erhalten. Die grüne Reactionsmasse wurde sodann mit viel Wasser versetzt, der dadurch gefällte Niederschlag am Filter gesammelt, gewaschen und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Im Laufe von 24 Stunden haben sich am Boden und Wänden des Gefäßes kugelige Krystallaggregate gebildet, durchscheinend und rehbraun. Schmp. 182°.

0.1906 g Sbst.: 0.5048 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

0.1974 g Sbst.: 28 ccm N (20.3°, 732 mm).

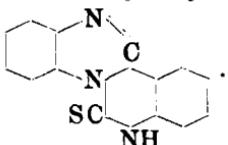
C₁₈H₁₅N₃O. Ber. C 73.00, H 4.94, N 15.97.

Gef. » 72.23, » 5.27, » 15.60.

In den Löslichkeitsverhältnissen dieses Körpers und seiner zwei nächsten Analogen besteht ein auffallender Unterschied, ähnlich dem, welchen wir schon an den Schmelztemperaturen dieser drei Körper bemerken. Carbonyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m (resp.-p)-tolimidazol ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton u. dergl.; sehr schwer in Aether und Ligroin. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; die Anwesenheit von 2 Methylgruppen hat den Charakter der typischen Verbindung in vielen Richtungen modifizirt.

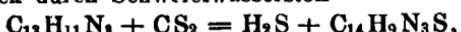
b) Schwefelhaltige Derivate.

Thiocarb - (β) - o - aminophenylbenzimidazol,



(Gemeinschaftlich mit St. Kozakowski.)

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 3 g (β)-o-Aminophenylbenzimidazol mit 12 ccm Schwefelkohlenstoff zuerst 8 Stunden auf 155°, sodann noch 4 Stunden auf 185°. Im Rohr herrscht bedeutender Druck durch Schwefelwasserstoff



und es ist mit einer festen Krystallmasse erfüllt, welche nach dem Umkristallisiren aus Alkohol bei 291° schmilzt.

0.20175 g Sbst.: 0.48925 g CO₂, 0.0825 g H₂O.

0.193 g Sbst.: 0.4735 g CO₂, 0.08 g H₂O.

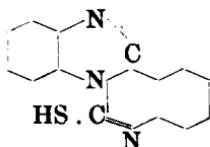
0.145 g Sbst.: 22.6 ccm N (16.7°, 735 mm).

0.2655 g Sbst.: 0.2415 g BaSO₄.

C₁₄H₉N₃S. Ber. C 66.93, H 3.59, N 16.73, S 12.75.

Gef. » 66.13, 66.90, » 4.54, 4.60, » 17.50, » 12.49.

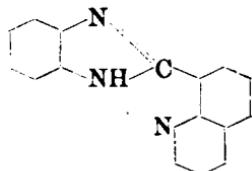
Blassgelbe Nadeln, Schmp. 291°. Ziemlich leicht löslich in heissem Chloroform, Aceton und Eisessig, bedeutend schwerer in Alkohol, noch schwerer in Benzol. unlöslich in Wasser und Mineralsäuren, löslich in Laugen. Die Verbindung hat also deutlich sauren Charakter, was in folgender Mercaptanformel Ausdruck finden könnte:



Sie ist sehr beständig und erlitt keine Veränderung durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 170° mit der zehnfachen Gewichtsmenge concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1.20, ebenso blieb sie beim Erwärmen im Rohr auf 170° mit Wasser und blankem Kupfer unverändert.

V. Chinolinbenzimidazole.

(β)-o-Chinolinbenzimidazol,



(Gemeinschaftlich mit St. Kozakowski.)

Zur Darstellung dieses Chinolinderivates wurden 3 g o-Amino-phenylbenzimidazol mit 3 g Glycerin, 3 g Nitrobenzol und 18 ccm concentrirter Schwefelsäure vermischt und unter Rückfluss über freier Flamme so lange erwärmt, bis die Mischung in eine heftige Reaction geriet. Dieses erfolgte in der Regel in dem Moment, wo die Flüssigkeit bis auf ca. 150° erhitzt ist. Sie erwärmt sich dann weiter von selbst bis auf ca. 205°, worauf die Temperatur sinkt. Bei 140° fängt das Erhitzen mit der Lampe von aussen wieder an und erst nach ca. 3 Stunden wurde das vorher etwas abgekühlte Reactionsproduct in 300 ccm Wasser eingegossen. Ohne die saure Masse mit Natriumnitrit zu versetzen, wurde zur Entfernung von Nitrobenzol im Wasser-

dampfstrom destillirt und der Rückstand alkalisirt, wodurch nach Filtration zwei Partien entstanden: der Niederschlag A und das Filtrat B, welche besonders verarbeitet wurden.

Der Niederschlag A wurde mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol des Auszugs bis auf ein geringes Volumen abdestillirt und die im Rückstand enthaltene organische Materie in Form chokoladebrauner Flocken durch Wasserzusatz gefällt. Das Chinolinderivat wurde nun von pechartigen Verunreinigungen befreit und krystallisiert erhalten durch Aufeinanderfolge der Operationen: Auflösung des flockigen Niederschlages in verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Alkalisiren des Filtrats und sofortiges Ausschütteln mit Aether (der Aetherrückstand kann eventuell denselben Manipulationen ein zweites Mal unterworfen werden). Der krystallinisch erstarrte Aetherrückstand wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in chemisch reinem Zustand, Schmp. 124°, isolirt.

In ganz analoger Weise wurde auch das alkalische Filtrat B verarbeitet. Das mühsame Ausschütteln mit Aether geht am raschesten vor sich, wenn in den Scheidetrichter vorerst Aether und Lauge, erst dann in kleinen Partien während fortwährenden Schüttelns das Sulfat der Base eingeführt wird.

0.207 g Sbst.: 0.56325 g CO₂, 0.093 g H₂O.

0.16 g Sbst.: 23.5 ccm N (22°, 735 mm).

0.2420 g Sbst.: 0.0184 g H₂O (bei 105°).

0.2560 g Sbst.: 0.0202 g H₂O (bei 105°).

C₁₆H₁₁N₃ + H₂O. Ber. C 73.00, H 4.94, N 15.97, H₂O 6.84.

Gef. » 74.20, » 4.99, » 16.07, » 7.60, 7.89.

0.2358 g Sbst.: 0.6782 g CO₂, 0.0975 g H₂O.

C₁₆H₁₁N₃. Ber. C 78.37, H 4.49.

Gef. • 78.39, • 4.59.

Aus den letzten schmierigsten Rückständen gelingt es gewöhnlich, noch etwas reines Chinolinbenzimidazol darzustellen durch Behandeln derselben während einiger Stunden in der Wärme mit viel Alkohol und pulverisiertem Kaliumhydrat. Durch eine zwei- oder dreimalige dergattige Extraction entzieht Alkohol den nunmehr schon schwarzen, amorphen Rückständen alle löslichen Basen. Die nach dem Abdampfen des Alkohols zurückbleibende Substanz muss wie früher durch Ueberführen in das Sulfat gereinigt werden.

Wurde das Condensationsproduct der Skraup'schen Reaction in der angegebenen Weise sorgfältig verarbeitet, so erreicht die Ausbeute an reinem Chinolinbenzimidazol 50 pCt. der theoretischen. Es ist selbstverständlich, dass auch entsprechend vergrösserte Mengenverhältnisse auf einmal verarbeitet werden können, es empfiehlt sich dann aber, die Aetherextraction durch Erschöpfen mit Chloroform zu ersetzen, da letzteres unvergleichlich leichter das Chinolinbenzimidazol löst.

(β)-*o*-Chinolinbenzimidazol krystallisiert aus Alkohol in concentrisch gräppirten, bräunlich-gelben Nadeln, oder scharf abgeschnittenen Säulchen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, welches bei 105° entweicht. Es schmilzt bei 124°. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol, sehr schwer löslich in Aether. Praktisch unlöslich in Ligroin, Wasser, Ammoniak und Laugen, löslich zu gelb gefärbten Lösungen der Salze in Säuren. Einige von diesen Salzen, wie z. B. das in verästelten Nadeln krystallisierte Nitrat, sind in Wasser sehr schwer löslich.

Sulfat, $C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4$. Krystallisiert in Warzen, die aus gelben Nadeln bestehen. Schmp. 287°.

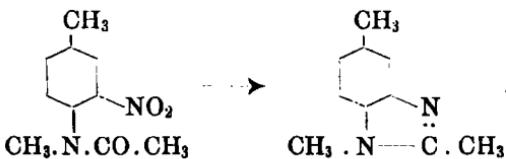
0.1611 g Sbst.: 0.1070 g BaSO₄.

$C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4$. Ber. SO₄ 27.99. Gef. SO₄ 27.32.

Weitere Versuche über das Chinolinbenzimidazol und seine Homologen sind in meinem Laboratorium im Gange.

Ueber den Bildungsmechanismus der Dianhydroverbindungen.

Zum Schluss dieser Arbeit scheint es mir angezeigt, mit ein paar Worten auf den Modus des Wasseraustritts aus den Molekülen der Acyl-*o*-aminophenylbenzimidazole in dem Moment ihrer Condensation zu Dianhydroverbindungen hinzuweisen. Es ist das eine Frage, die innig zusammenhängt mit dem Bildungsmechanismus gewöhnlicher Benzimidazole, worauf ich vor zwölf Jahren in meiner ersten Mittheilung »Zur Kenntniß der Anhydroverbindungen¹⁾ aufmerksam machte. In der zweiten Mittheilung über diesen Gegenstand²⁾ habe ich nachgewiesen, dass *m*-Nitro-*p*-Methylacetoluid durch Reduction ein Methyläthenyldiaminotoluol,



ergibt, dass also bei der Bildung dieser Anhydrobase das Sauerstoffatom des Säureradikales mit zwei Wasserstoffatomen derselben Aminogruppe als Wasser austritt. Dass an der alkylfreien Verbindung, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2) \cdot NH \cdot (CO \cdot CH_3)$, der Vorgang des Wasseraustritts ebenso vor sich geht, wurde ein paar Jahre später von Eugen Bamberger bewiesen³⁾.

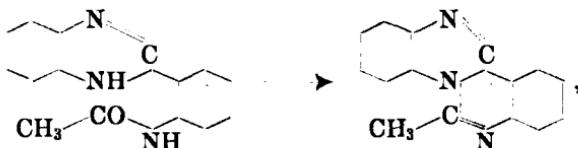
Die in dieser Abhandlung beschriebenen Dianhydroverbindungen enthalten einen neuen Ring, der, obwohl sechsgliedrig, in seinen Func-

¹⁾ Diese Berichte 19, 715.

²⁾ Diese Berichte 20, 1874.

³⁾ E. Bamberger u. Jul. Lorenzen, Ann. d. Chem. 273, 271.

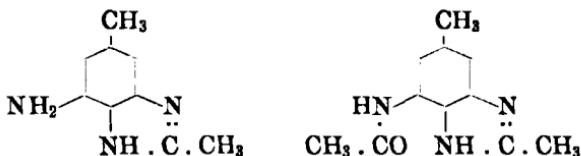
tionen dem fünfgliedrigen Ring der Benzimidazole nahe steht. Der selbe verdankt seine Entstehung einem anderen Modus des Wasser-austritts: das Sauerstoffatom der Acylgruppe entnahm im Momente der Bildung von Wasser die Wasserstoffatome zweier verschiedenen Stick-stoffatomen:



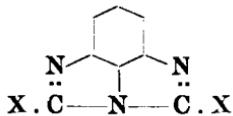
und dennoch erfolgt der Ringschluss bei der trocknen Destillation gerade so leicht an diesen Körpern, wie z. B. am Acetphenyldiamin im Momente seiner Umwandlung zu Aethenyldiaminobenzol.

Ist dieser Condensationsmodus nur den hier beschriebenen sechs-gliedrigen Ringen eigenthümlich? Wäre er nicht bei den gewöhnlichen fünfgliedrigen Benzimidazolringen durchführbar? Das sind Fragen, die sich von selbst aufdrängen und das Experiment herausfordern.

Die Structur der in meiner ersten Abhandlung beschriebenen Verbindungen



und die Art und Weise, wie aus Acetäthenyltriaminotoluol ein Di-äthenyltriaminotoluol entstehen müsste, erinnern lebhaft an die hier beschriebenen Condensationsvorgänge. Es erscheint demnach angezeigt, die Versuche zur Darstellung der Dianhydroverbindungen vom Typus



nochmals aufzunehmen, da kein triffiger Grund vorhanden ist, der gegen einen solchen Condensationsmodus sprechen würde.

Nach dieser Richtung sind in meinem Laboratorium Vorarbeiten im Gange.

Lemberg, im Mai 1899.

Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.