

ein diazoartiges Gebilde vorliegt, für welches ich in einer späteren Untersuchung¹⁾ die Constitution $C_2H_5O \cdot CO > \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ N=N \\ | \\ O \end{matrix}$ als die zur Zeit annehmbarste befürwortete²⁾.

Ich lege übrigens auf diese Structurformel nicht den geringsten Werth, wohl aber erachte ich die diazoartige Beschaffenheit dieses Körpers durch das optische Verhalten desselben als zuverlässig festgestellt. Wenn der isomere Sauerstoff-Aether, welchem Hantzsch die Formel $C_2H_5O \cdot CO \cdot N = N \cdot OCH_3$ ertheilt, in der That ein Diazoäther ist, was ich auch für wahrscheinlich halte, so würden also zwei structurisomere Diazoäther vorliegen, deren verschiedene Beständigkeit nichts Ueberraschendes hätte.

Heidelberg, im Juli 1899.

335. O. Kym: Zur Kenntniss einiger amidirter *a*-Phenyl-Benzimidazolderivate.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im Anschluss an die kürzlich gebrachte Mittheilung über einige amidirte Phenyl-Benzoxazole³⁾ möchte ich im Folgenden noch einige analoge Benzimidazolderivate beschreiben.

Benzoyl-Dinitranilin⁴⁾ wird leicht erhalten durch Erhitzen von Dinitranilin (1:2:4) mit Benzoylchlorid auf 160—180°. Ich erhielt den in allen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Körper nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Xylol in Form weisser, etwas gelbstichiger Nadeln vom festen Schmp. 201—202°. (Muttelet gibt den Schmp. zu 220° an.)

$C_{13}H_9N_3O_5$. Ber. C 54.35, N 3.13.
Gef. » 54.42, » 3.01.

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 25, 604 (1898).

²⁾ Meine Versuche bezogen sich allerdings auf das nächst höhere Homologe, $C_2H_5O \cdot CO > \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ N=N \\ | \\ O \end{matrix}$, was aber für die vorliegende Frage natürlich ohne Bedeutung ist.

³⁾ Diese Berichte 32, 1427.

⁴⁾ Muttelet, Bull. Soc. Chim. [3] 19, 519—521.

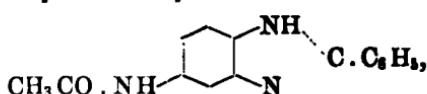


lässt sich leicht durch Reduction von Benzoyl-Dinitranilin mit Zinnchlorür und Salzsäure gewinnen. Sein Chlorzinn-doppelsalz ist schwerlöslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Uebersättigen mit Soda wird die freie Base als grauweisses Krystallpulver erhalten. Durch Reinkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weisse, etwas rothstichige Nadelchen vom Schmp. 296—297°. (Muttelet 286°)

Die Base hält hartnäckig Krystallwasser zurück und muss zur Analyse scharf getrocknet werden. Ihre Lösungen zeigen violette Fluorescenz.

C₁₃H₁₁N₃. Ber. C 74.64, H 5.26.
Gef. • 74.75, • 5.36.

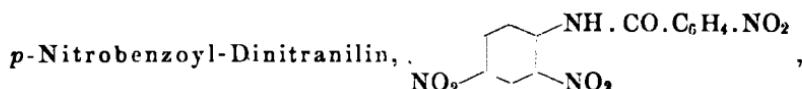
α -Phenyl-*m*-Acetylamido-Benzimidazol,



bildet sichogleich beim Uebergießen der Base mit Essigsäure-anhydrid; die Base löst sich darin unter starker Erwärmung und scheidet sich gleich wieder krystallinisch aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Acetyl-derivat in blassrothlichen, feinen Nadeln. Diese verlieren bei etwa 165° Krystallflüssigkeit und schmelzen bei weiterem Erhitzen scharf bei 245—246°.

C₁₅H₁₃N₃O. Ber. C 71.71, H 5.77.
Gef. • 71.62, • 5.61.

Das Acetyl-derivat löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; durch einen Ueberschuss von Salzsäure wird es als weisses, salzaures Salz ausgefällt, das sich farblos in kaltem Wasser löst. Aus der wässrigen Lösung fällt Natriumacetat das α -Phenyl-Acetylamido-Benzimidazol als dann rein weiss aus.



wird genau so dargestellt wie das zuvor beschriebene Benzoyl-Dinitranilin. Es wurde gegen Ende der Reaction bis auf 200° erhitzt. Der schliesslich erhaltene Krystallkuchen wird zur Entfernung von unveränderten Ausgangsmaterialien am besten mit etwas kaltem Aceton verrieben. Es bleibt dann ein blassgelbes, krystallinisches Pulver zurück, das durch andauerndes Kochen mit viel Eisessig oder

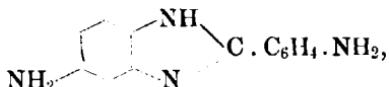
¹⁾ Muttelet, l. c.

Aceton in Lösung gebracht wird. Auf Zugabe von Wasser zu der heißen Lösung scheiden sich rasch voluminöse, blassgelbe Nadelchen ab, deren Schmp. bei 195—196° liegt.

$C_{13}H_8N_4O_7$. Ber. C 47.00, H 2.41.

Gef. » 46.65, » 2.73.

p-Amido-*a*-Phenyl-*m*-Amidobenzimidazol,



wird leicht erhalten durch Reduction des oben beschriebenen Körpers mit Zinnchlorür und Salzsäure. Das Zinndoppelsalz wird mit Schwefelwasserstoff entzündt und das Filtrat auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Das zurückbleibende, weisse, salzaure Salz wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit concentrirtester Sodalösung übersättigt; es scheidet sich die Base dann in Gestalt glänzender Nadelchen ab. Durch wiederholtes Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man lange, glänzende, bräunliche Nadeln, die bei etwa 150° Krystallflüssigkeit verlieren, wieder fest werden und scharf bei 235—236° schmelzen. Während die frisch mit Soda gefällte Base anfangs in Wasser und namentlich Alkohol leicht löslich ist, nimmt diese Löslichkeit bei wiederholtem Umkristallisiren ganz erheblich ab. Sämtliche Lösungen, namentlich aber die alkoholische oder ätherische, erscheinen im auffallenden Lichte prachtvoll violet.

Analyse (Sbst. bei 160° getrocknet).

$C_{13}H_{12}N_4$. Ber. C 67.24, H 5.36.

Gef. » 67.29, » 5.56.

Befeuchtet man die Diamidobase mit Essigsäureanhydrid, so acetyliert sie sich wie die analogen Basen unter starker Erwärmung. Da das weisse Acetyl derivat in den üblichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist und sein Schmelzpunkt außerdem über 305° liegt, wurde auf eine Analyse verzichtet.

Zürich, Universitätslaboratorium.