

Natriumsalz isolirt wurde; analog wurde mit β -Naphtol das β -Naphtolsalol und mit Guajacol das Guajacolsalol erhalten, welches sich aus absolutem Alkohol in compacten, glänzenden Kryställchen vom Schmp. 70° abscheidet.

Die Methode, welche von der Salicylsäure zum Disalicylid geführt hat, lässt sich, wie Hr. Mettler auf Veranlassung des Einen von uns festgestellt hat, auch auf andere *o*-Oxysäuren der aromatischen Reihe übertragen und führt auch bei den Alkoholsäuren zu dimolekularen Anhydriden; so wurden aus den Kresotinsäuren das *o*-, *m*- und *p*-Dikresotid vom Schmp. 231.5° , 207.5° und 243.5° und aus α -Oxyisobuttersäure, Mandelsäure und Benzilsäure die dimolekularen Anhydride vom Schmp. 27.78° , 240° und 196° erhalten. Ueber diese Verbindungen soll im Zusammenhang demnächst berichtet werden.

451. Bol. Miklaszewski und St. von Niementowski:
Vergleichendes Studium der drei isomeren (β)-Amino-
phenylbenzimidazole.

(VII. Mittheilung zur Kenntniß der Anhydroverbindungen¹⁾ von
 St. von Niementowski.)

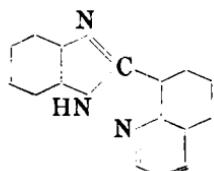
[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau am 7. Mai 1900.]
 (Eingegangen am 13. August 1901.)

Im Anschluss an die letzthiu publicirte Mittheilung des Einen von uns über die neuen Arten der Anhydroverbindungen, in welcher verschiedene Derivate des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols eingehend beschrieben wurden, war es von besonderem Interesse, nach derselben Richtung auch das (β)-*m*- und (β)-*p*-Aminophenylbenzimidazol zu erforschen, um, wie vorauszusehen war, den Gegensatz in den chemischen Eigenschaften dieser drei Basen und ihre Analogien mit den drei isomeren Phenylendiaminen hervortreten zu lassen. Jedoch auch durch andere Ursachen, zum Theil technischer Natur, wurde ursprünglich das nähere Studium dieser Körper angeregt; es sei hier nur auf die Möglichkeit des Directfärbens der Baumwolle durch die von den drei Aminophenylbenzimidazolen derivirenden Azofarbstoffe hingewiesen, eine Frage, welche im Momente der Aufnahme dieser Arbeit von Lauth²⁾ nur angedeutet und grössttentheils noch unerledigt war, seit-

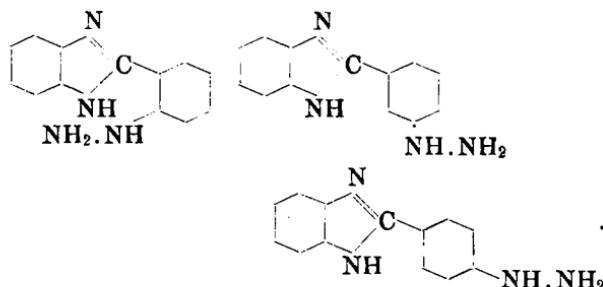
¹⁾ Diese Berichte 19, 715 [1886]; 20, 1874 [1887]; 25, 860 [1892]; 30, 3062 [1897]; 31, 314 [1898]; 32, 1456 [1899].

²⁾ Lauth, Bull. soc. chim. [3] 17, 619.

her jedoch durch ausführliche Untersuchungen von F. Muttelet¹⁾ wenigstens für die Azofarbstoffe der *p*-Reihe gelöst worden ist, demnach für uns an Interesse wesentlich verloren hat. Dagegen fesselten unsere volle Aufmerksamkeit im Laufe dieser Arbeit zwei, wegen ihres chemischen Verhaltens interessante, neue Körperklassen, nämlich die Chinobenzimidazole, deren erster Repräsentant



von Kozakowski und Niementowski beschrieben worden ist, und die durch Reduction von Diazosalzen der drei isomeren (*β*)-Aminophenylbenzimidazole von uns dargestellten Hydrazine, nämlich



Das zur Darstellung der auf den folgenden Seiten beschriebenen Derivate nothwendige Ausgangsmaterial wurde durch Reduction der entsprechenden Nitrobenz-*o*-nitranilide beschafft, ein Verfahren, welches zur Darstellung der Anhydroverbindungen bekanntlich ganz allgemein anwendbar ist. Auf diesem Wege ist übrigens schon früher das (*β*)-*p*-Aminophenylbenzimidazol von Lauth (l. c.) dargestellt worden; wenn wir dennoch über diesen Körper hier ausführlich berichten, so geschieht es deswegen, weil die Angaben von Lauth recht düftig sind, wir dagegen bei Verarbeitung grösserer Mengen des Materials ausgezeichnete Gelegenheit hatten, diesen Körper und seine Derivate genau kennen zu lernen.

Um den chemischen Charakter der drei isomeren Aminophenylbenzimidazole festzustellen, haben wir folgende Derivate näher untersucht: Salzsäure und salpetersäure Salze, Aethyl- und Benzoyl-Derivate, Thioharnstoffe, Azofarbstoffe, Hydrazine, sammt ihren Hydrazonen, und Chinobenzimidazole. Zur besseren Orientirung sei den experimen-

¹⁾ F. Muttelet, Ann. Chim. Phys. [7] 14, 391.

teilen Angaben eine kurze zusammenfassende Charakteristik dieser Verbindungen vorausgeschickt.

Die Aminophenylbenzimidazole sind farblose, krystallinische, in heissem Wasser praktisch unlösliche, in organischen Solventien leicht lösliche Körper. Sie sind ausgesprochene Basen, welche mit zwei Aequivalenten Säuren beständige, schön krystallisirende Salze bilden. Die Nitrate und Chlorhydrate sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; in concentrirter Salzsäure sind die Chlorhydrate schwer löslich.

Die Acetylverbindungen der (β)-*m*- und -*p*-Aminophenylbenzimidazole sind zum Unterschied vom Verhalten der in der *o*-Stellung amidirten Base, aus welcher auch Dianhydroverbindungen entstehen, alleinige Producte der Einwirkung der Säureanhydride auf Aminooverbindungen. Es kann also zwischen dem in der *m*- oder *p*-Stellung befindlichen Acylaminreste und der Imidogruppe des Benzimidazolringes keine Ringschliessung erfolgen, ein Verhalten, welches unsere Basen völlig dem meta- und para-Phenyldiamin an die Seite stellt. So wohl die acetylirten, als auch die benzoylirten Derivate sind chemisch indifferent, in Wasser praktisch unlösliche, in organischen Solventien sehr schwer lösliche Verbindungen. Gelegentlich der Benzoylirung wurde festgestellt, dass Benzoylchlorid und Natronlauge keine Aufspaltung des Imidazolringes bewirken.

Analog den gewöhnlichen, primären, aromatischen Aminen liefern das (β)-*m*- und -*p*-aminophenylirte Benzimidazol in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff dibenzimidazolirte Thioharnstoffe; anders ist bekanntlich unter diesen Umständen das Verhalten des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols. Die Thioharnstoffe sind gelbe, in Alkali leicht lösliche Körper; aus den alkalischen Lösungen werden nicht mehr die ursprünglichen Thioharnstoffe, sondern neue Substanzen gefällt, welche wahrscheinlich identisch sind mit den aus Thioharnstoffen durch längeres Erhitzen mit Mineralsäuren entstehenden Umsetzungsproducten; möglicher Weise sind das die entsprechenden Senföle, sie wurden jedoch nicht näher untersucht.

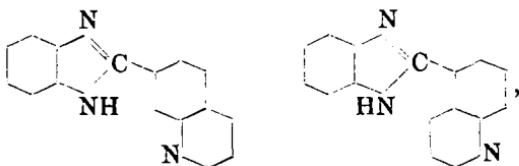
Unter gewöhnlichen Bedingungen, in stark sauren Lösungen, lassen sich die drei isomeren (β)-Aminophenylbenzimidazole diazotiren. Am günstigsten ist der Verlauf der Reaction bei 0°, bei Zimmertemperatur entstehen schon harzartige Nebenproducte. Durch Kuppelung der Diazolösungen mit der alkalischen β -Naphtollösung entstehen rothe, in Laugen lösliche Azofarbstoffe.

Die Reduction der Diazosalze mit Zinnchlorür und Salzsäure ergab drei i-omere, gelbgefärbte Hydrazine. Sie sind löslich in concentrirten Alkalilaugen — was durch die Anwesenheit der sauren Imidogruppe des Imidazolringes zu erklären ist — und werden durch Kohlensäure aus dieser Lösung gefällt. Die Hydrazine sind auch in

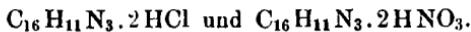
Säuren löslich und aus diesen Lösungen durch Ammoniak oder vorsichtigen Zusatz von Alkalilauge fällbar. In organischen Solventien sind sie meist schwer löslich. Sie reduciren ammoniakalische Silberlösung, sind aber auffallender Weise beständig der Fehling'schen Lösung gegenüber, mit welcher auch nach langem Kochen nur unbedeutende Ausscheidungen bräunlicher Flocken, deren Natur nicht näher erforscht wurde, entstehen. Die Basen sind zweisäurig, ihre Chlorhydrate und Nitrate krystallisiren sehr schön; sie bilden auch mit Platinchlorwasserstoffsäure gut krystallisirende Salze.

Mit Aldehyden, Ketonen und Ketocarbonsäuren condensiren sich die Hydrazine zu den entsprechenden Hydrazonen. Von jedem der drei isomeren Hydrazine wurden drei Hydrazone dargestellt und zwar durch Condensation mit Benzaldehyd, Acetophenon und Brenztraubensäure. Die Condensationsproducte sind eigelb, krystallinisch, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich, in anderen organischen Solventien meistens sehr schwer löslich. Sie schmelzen unscharf unter gleichzeitiger Zersetzung und Gasentwickelung; dadurch ist eine genaue Schmelzpunktsbestimmung fast unmöglich; auch ist der Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzen in hohem Grade abhängig. Durch Kochen lassen mit Mineralsäuren zerfallen einige dieser Hydrazone in ihre Componenten. Mit concentrirter Natriumnitritlösung erzeugen einige von ihnen eine rosarote Färbung; die Reaction gelingt besser, wenn man das Hydrazon mit Salzsäure oder Essigsäure aufkocht, mit Nitrit versetzt und zuletzt alkalisiert.

Von den vier theoretisch möglichen, von drei isomeren (β)-Aminophenylbenzimidazolen derivirenden Chinolinbasen sind nunmehr drei bekannt. Das (β)-*o*-Chinobenzimidazol ist schon früher von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Kozakowski beschrieben worden; die beiden weiteren wurden aus (β)-*m*- und (β)-*p*-Aminophenylbenzimidazol erhalten. Obwohl in der Metareihe zwei isomere Derivate von den Structurformeln:



möglich sind, wurde vorläufig nur ein anscheinend einheitlicher Körper isolirt. Die beiden neuen Chinoline ähneln ihrem Vorgänger in der Orthoreihe: beide enthalten ein Molekül Krystallwasser, lösen sich in organischen Solventien und bilden zweisäurige Salze, z. B.



Experimenteller Theil.

I. Nitrobenz-o-nitranilide und ihre Reductionsproducte.

Reduction des o-Nitrobenz-o-nitranilids.

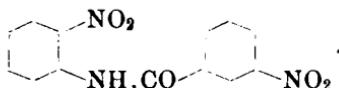
Den früheren Angaben¹⁾ des Einen von uns, betreffs Darstellung des o-Nitrobenz-o-nitranilids aus o-Nitranilin und o-Nitrobenzoylchlorid, haben wir nichts hinzuzufügen, jedoch wurde die Reduction des Körpers etwas anders und zwar möglichst energisch durchgeführt, weil diesmal hauptsächlich die Bildung des (β)-o-Aminophenylbenzimidazols, nicht aber die des o-Aminobenz-o-aminoanilids angestrebt wurde.

In einem Rundkolben von mindestens 2 L Fassungsraum wurden 420 g Zinnchlorür und 600 g roher Salzsäure (spec. Gewicht 1.2) aufgekocht und allmählich, löffelweise, mit 100 g o-Nitrobenz-o-nitranilid versetzt. Der exotherme Verlauf der Reaction lässt ein Abstellen des Brenners während des Eintragens der Nitroverbindung zu, sodann wurde die Flüssigkeit noch eine halbe Stunde im Sieden erhalten und dann in einer Krystallisierschale über Nacht stehen gelassen.

Das Zinnsalz des (β)-o-Aminophenylbenzimidazols scheidet sich hierbei fast vollständig in grauen Krystallmassen aus, welche, von der braun-gelben Mutterlauge an der Saugpumpe befreit und auf Thontellern getrocknet, bei 330° schmolzen. Sind die Krystalle trocken, so schreitet man zur Gewinnung der freien Base und zwar folgendermaassen:

In einem Rundkolben wurde eine gesättigte Lösung des obigen Zinnsalzes in ca. einem Liter siedenden Alkohols bereitet und am Rückflusskübler in kleinen Portionen mit höchst concentrirter Natronlauge versetzt. Der Kolbeninhalt scheidet sich dadurch in 2 Phasen, eine flüssige, dunkelbraune, alkoholische Basenlösung, und eine feste, fast rein weisse des Natriumstannats. Verwendet man zu wenig Alkali, so entstehen Emulsionen, welche die Reingewinnung der Base erschweren. Die obere alkoholische Lösung wurde abgezogen, das Stannat wiederholt mit frischem Alkohol ausgekocht und die sämmtlichen alkoholischen Auszüge durch Abdestilliren zur Krystallisation eingeengt. Nach einmaligem Umkrystallisiren wurde reines, bei 211° schmelzendes (β)-o-Aminophenylbenzimidazol erhalten, in einer fast 80 pCt. der theoretischen betragenden Ausbeute; ausgehend von 835 g o-Nitrobenzoësäure wurden nämlich 1302 g o-Nitrobenz-o-nitranilid erhalten, welche nach der Reduction 770 g Aminophenylbenzimidazol ergaben. Die Verarbeitung der Mutterlaugen des Zinndoppelsalzes verlohnzt sich nicht.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1463 [1900].

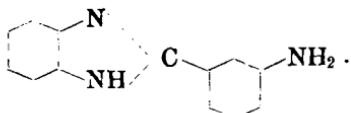
m-Nitrobenz-*o*-nitranilid,

Das käuflische, von Kablbaum bezogene *m*-Nitrobenzoylchlorid wurde in einer Reibschale im molekularen Verhältniss mit *o*-Nitranilin verrieben; starke Erwärmung der Reactionsmasse und Salzsäuregasentwicklung begleiten diese Operation. Sodann wurde 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser und schliesslich mit Alkohol behufs Entfernung des unangegriffenen *o*-Nitranilins gewaschen. Das zurückbleibende gelbe Rohproduct kann zur Darstellung des Benzimidazols direct verwendet werden, zur Analyse wurde es noch aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Aus 250 g *m*-Nitrobenzoylchlorid wurden 370 g *m*-Nitrobenz-*o*-nitranilid gewonnen.

0.154 g Sbst.: 0.3054 g CO₂, 0.048 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 23.1 ccm N (15°, 743.4 mm).

C₁₃H₉N₃O₅. Ber. C 54.35, H 3.13, N 14.65.
Gef. » 54.09, » 3.46, » 15.08.

Das *m*-Nitrobenz-*o*-nitranilid krystallisiert in hellgelben, wolligen Nadeln vom Schmp. 138°. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester, schwerer löslich in Toluol und Aether; löslich in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, dagegen nur sehr schwer löslich in Salzsäure. In heissen Alkalilaugen löst es sich, Säuren fällen daraus die unveränderte Substanz. Durch Liegen im Sonnenlichte wird seine Farbe nicht verändert. (Gegensatz zur *o*-Nitroverbindung.)

(β)-*m*-Aminophenylbenzimidazol,

Die Reduction des *m*-Nitrobenz-*o*-nitranilids zur (β)-*m*-Aminobase wurde in derselben Weise ausgeführt, wie oben für die *o*-Base angegeben ist. Die Ausbeute betrug hier 71 pCt. der theoretischen.

0.213 g Sbst.: 0.581 g CO₂, 0.078 g H₂O. — 0.278 g Sbst.: 51.1 ccm N (18°, 727.2 mm).

C₁₃H₁₁N₃. Ber. C 74.64, H 5.27, N 20.09.
Gef. » 74.37, » 5.11, » 20.73.

Das (β)-*m*-Aminophenylbenzimidazol krystallisiert in hellgelben, zu Warzen vereinigten Stäbchen vom Schmp. 251—252°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Toluol; löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Laugen; sehr schwer löslich in Wasser.

Durch Auflösen in Säuren und Stehenlassen zur Krystallisation wurden von den Salzen des (*β*)-*m*-Aminophenylbenzimidazols das Chlorhydrat und Nitrat dargestellt. Bei der Analyse dieser Salze ergab sich nun die merkwürdige Thatsache, dass das Chlorhydrat zwei Moleküle, das Nitrat aber nur ein Molekül Säure auf ein Aequivalent Base enthält.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$, bildet dicke, glänzende, prismatische Krystallchen vom Schmp. 328° . Leicht löslich in Wasser, bedeutend schwerer löslich in Alkohol.

0.315 g Sbst.: 0.324 g AgCl, entsprechend 0.0801 g Cl.

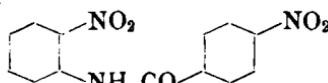
$C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 25.12. Gef. Cl 25.43.

Das salpetersaure Salz, $C_{13}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$, bildet weisse Nadeln, welche sich zu wolligen Massen zusammenballen. Es schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung und Schwärzung bei $265-270^{\circ}$. In Wasser und Alkohol ist es schwer löslich.

0.122 g Sbst.: 21.4 ccm N (11.2° , 731 mm).

$C_{13}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$. Ber. N 20.58. Gef. N 20.08.

p-Nitrobenz-*o*-nitranilid,



Bei der Darstellung dieses Körpers wurde analog verfahren wie bei seinen beiden Isomeren. Im äusseren Habitus gleicht der Körper dem *m*-Nitrobenz-*o*-nitranilid: er bildet hellgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 216° ¹⁾.

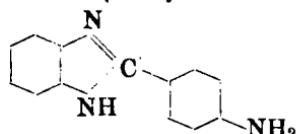
In organischen Solventien ist der Körper sehr schwer löslich, und zwar schwerer als die isomeren Verbindungen der *o*- und *m*-Reihe; in Aethyl- und Amyl-Alkohol sehr schwer löslich, fast unlöslich in Benzol und Toluol, sehr schwer löslich in Xylool; verhältnismässig am besten löslich in Eisessig und Aceton. In Alkalilaugen schon in der Kälte löslich, leichter beim Erwärmern; fällt daraus beim Erkalten unverändert aus.

0.2852 g Sbst.: 0.5711 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.102 g Sbst.: 12.8 ccm N (16.5° , 732.8 mm).

$C_{13}H_9N_3O_5$. Ber. C 54.35, H 3.13, N 14.63.

Gef. » 54.61, » 3.32, » 14.35.

(*p*)-*p*-Aminophenylbenzimidazol,



Der Körper krystallisiert in farblosen Stäbchen, Schmp. 240° (O. Kym fand $235-236^{\circ}$); er ist in Alkohol und Aceton leicht

¹⁾ O. Kym fand $219-220^{\circ}$. Diese Berichte 33, 2848 [1900].

löslich, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Toluol, praktisch unlöslich in Wasser. In verdünnten Säuren leicht löslich, schwerer löslich in concentrirter Salzsäure. In concentrirten Alkalilaugen ist die Base in der Hitze etwas löslich.

0.176 g Sbst.: 0.478 g CO₂, 0.086 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 21.6 ccm N (16°, 731.4 mm).

C₁₃H₁₁N₃. Ber. C 74.64, H 5.27, N 21.10.

Gef. » 74.09, » 5.39, » 21.42.

Aus den Mutterlaugen des bei der Reduction des *p*-Nitrobenz-*o*-nitranilids entstandenen Zinnsalzes konnten geringe Mengen *o*-Phenyldiamin gewonnen werden, was auf Verseifung eines geringen Antheils der Nitroverbindung während der Reduction hindeutet.

Chlorwasserstoffsaures Salz, C₁₃H₁₁N₃.2 HCl. Nadeln, Schmp. 348° unter Ausschäumen. In Wasser sehr leicht, in Alkohol bedeutend schwerer löslich; die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

0.186 g Sbst.: 24.8 ccm N (150, 728.5 mm). — 0.188 g Sbst.: 0.192 g AgCl.

C₁₃H₁₁N₃.2 HCl. Ber. N 14.89, Cl 25.12.

Gef. » 14.94, » 25.25.

Salpetersaures Salz, C₁₃H₁₁N₃.HNO₃. Undeutlich kry-stallinische, bräunliche Massen. Der Schmelzpunkt (unter Zersetzung) liegt zwischen 215—230° und hängt stark von der Schnelligkeit des Erhitzen der Probe ab. In Wasser leicht löslich, bedeutend schwerer löslich (mit bläulicher Fluorescenz) in Alkohol.

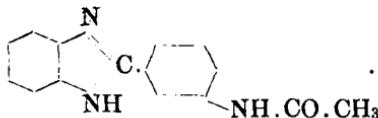
0.198 g Sbst.: 38.2 ccm N (20.5°, 730 mm).

C₁₃H₁₁N₃.HNO₃. Ber. N 20.58. Gef. N 21.12.

Aus diesen Analysen ergiebt sich also, dass auch die beiden Salze des (*β*)-*m*-Aminophenylbenzimidazols eine unter sich abnorme, mit den Salzen des (*β*)-*m*-Aminophenylbenzimidazols völlig analoge Zusammensetzung besitzen.

II. Acyl-(*β*)-Aminophenylbenzimidazole.

(*β*)-*m*-Acetaminophenyl-benzimidazol,



Gleiche Gewichtstheile (*β*)-*m*-Aminophenylbenzimidazol und Essig-säureanhydrid wurden 2—3 Stdn. am Rückflusskühler gekocht und dann in Wasser eingegossen; es bildet sich ein Niederschlag der Acetaminoverbindung, ein Theil derselben verbleibt jedoch im sauren Filtrate und wurde erst durch Zusatz von Ammoniak in weissen

Flocken ansgefällt. Das Acetyl derivat krystallisiert aus Alkohol in kurzen, weissen Nadeln vom Schmp. 288°.

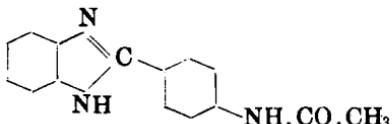
0.167 g Sbst.: 0.436 g CO₂, 0.083 g H₂O.

C₁₅H₁₃N₃O. Ber. C 71.71, H 5.18.

Gef. » 71.26, » 5.51.

Das (β)-*m*-Acetaminophenylbenzimidazol ist löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigester, schwerer löslich in Aceton, äusserst schwer löslich in Benzol und Toluol. In Ammoniak und kalter Natronlauge ist es unlöslich; in heißer Natronlauge löst es sich bei längerer Einwirkungsdauer, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppe; ähnlich ist sein Verhalten gegenüber verdünnten Säuren.

(β)-*p*-Acetaminophenyl-benzimidazol,



Darstellung wie bei dem vorhergehenden Derivat. Krystallisiert aus Alkohol in kurzen, dicken Nadeln vom Schmp. 299°.

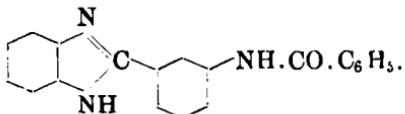
0.213 g Sbst.: 0.562 g CO₂, 0.103 g H₂O.

C₁₅H₁₃N₃O. Ber. C 71.71, H 5.18.

Gef. » 71.97, » 5.35.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind ähnlich wie beim Acetyl derivat der *m*-Reihe, nur ist dieser Körper in organischen Solventien und besonders in Alkohol etwas schwerer löslich.

(β)-*m*-Benzoylaminophenyl-benzimidazol,



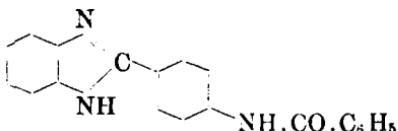
Das Benzoyliren wurde nach Schotten und Baumann's Methode durchgeführt. 1 g (β)-*m*-Aminophenylbenzimidazol wurde in 20 ccm Wasser suspendirt, mit 1.4 g Benzoylchlorid und einigen Tropfen Natronlauge versetzt und energisch durchgeschüttelt. Die Reactionsmasse färbt sich schmutzig grün und scheidet Oeltropfen von derselben Färbung ab, welche nach einiger Zeit an den Gefässwandungen als fest klebende Schmierere sich absetzen. Es wurde mit weiteren Mengen Natronlauge versetzt und tüchtig durchgeschüttelt, zur Bindung der gebildeten Salzsäure und des überschüssigen Benzoylchlorids, darauf wurde abgewartet, bis die schmierige Abscheidung erhärtete. Schliesslich wurde das feste Product mit verdünnter Lauge und Wasser gewaschen und aus organischen Solventien umkrystallisiert.

0.1962 g Sbst.: 0.5498 g CO₂, 0.0904 g H₂O. — 0.175 g Sbst.: 20.2 ccm N (14.5°, 726.8 mm).

C₂₀H₁₅N₃O. Ber. C 76.68, H 4.79, N 13.42.
Gef. » 76.43, » 5.12, » 13.19.

Das (β)-*m*-Benzoylaminophenylbenzimidazol bildet derbe Krystalle, welche bei 139° unter Aufschäumen schmelzen; es ist löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer löslich in Benzol; in Alkalien und verdünnten Säuren ist es praktisch unlöslich.

(β)-*p*-Benzoylaminophenyl-benzimidazol,



Der Körper wurde analog dargestellt wie das (β)-*m*-Benzamino-derivat. Aus Alkohol krystallisiert er in Nadeln, aus Aceton in rhombischen, durchsichtigen Blättchen vom Schmp. 333°. In verdünnten Säuren ist er praktisch unlöslich, in kochender Natronlauge spurenweise mit gelber Farbe löslich. In Aether ist er praktisch unlöslich, in den übrigen, häufiger gebrauchten organischen Solventien etwas leichter löslich als das (β)-*p*-Acetaminophenylbenzimidazol.

0.262 g Sbst.: 0.735 g CO₂, 0.116 g H₂O.

C₂₀H₁₅N₃O. Ber. C 76.68, H 4.79.
Gef. » 76.53, • 4.73.

III. Thioharnstoffe.

Thioharnstoff des (β)-*m*-Aminophenylbenzimidazols.

Durch mehrtägiges Erhitzen der alkoholischen Lösung des (β)-*m*-Aminophenylbenzimidazols mit der nach Gleichung



berechneten Menge Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler bis zu dem Momente, wo die Entwicklung des Schwefelwasserstoffes aufgehört hat, wurde eine gelbe, colloide Masse erhalten, welche in den kristallinischen Zustand nicht übergeführt werden konnte. Durch Auswaschen mit Alkohol, Lösen, Filtriren, Abdestilliren des Lösungsmittels und Trocknen der rückständigen Masse auf dem Wasserbade wurde der Thioharnstoff in zusammengeschrumpften, gelb durchscheinenden, fettglänzenden, amorphen Massen erhalten.

0.213 g Sbst.: 0.548 g CO₂, 0.077 g H₂O. — 0.3404 g Sbst.: 0.1694 g BaSO₄.

C₂₇H₂₀SN₆. Ber. C 70.44, H 4.34, S 6.96.
Gef. » 70.14, » 4.03, » 6.69.

Der Körper schmilzt unter Schwärzung bei 263°. Er löst sich in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Wasser, Benzol und Chloroform. unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Alkalilaugen.

Thioharnstoff des (β)-*p*-Aminophenylbenzimidazols.

Die Darstellung des *p*-Thioharnstoffes wurde in derselben Weise eingeleitet wie beim *m*-Derivat; schon nach 24-stündigem Erhitzen schieden sich hier in alkoholischer Lösung krystallinische, gelbe Massen ab, welche immer reichlicher wurden, bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung. Das Reactionsproduct wurde abfiltrirt und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch es in gelben, krümeligen Stäbchen vom Schmp. 236—237° unter Zersetzung resultirte.

0.184 g Sbst.: 0.475 g CO₂, 0.073 g H₂O. — 0.3876 g Sbst.: 0.1662 g BaSO₄.

C₂₇H₂₀SN₆. Ber. C 70.44, H 4.34, S 6.96.
Gef. » 70.38, » 4.40, » 6.77.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung in Säuren, Alkalien und Wasser gleichen denjenigen des Thioharnstoffes der *m*-Reihe; in organischen Solventien ist der Körper durchgehends etwas leichter löslich.

IV. Azofarbstoffe.

β -Naphtol-(β)-*o*-azophenylbenzimidazol.

Da das chlorwasserstoffsaurer Salz des Diazokörpers in Wasser löslich ist, wurde die Diazotirung des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols in wässriger Lösung vorgenommen, obgleich das Chlorhydrat dieser Base in Wasser nur schwer löslich ist. Damit die Einwirkung der salpetrigen Säure besser erfolge, wurde die Base in sehr fein gepulvertem Zustande angewandt und die Reaction in starker Verdünnung vorgenommen.

Eine Suspension von 2.27 g (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol in 200 g Wasser und 20 g concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.2) wurde bei einer unter 0° gehaltenen Temperatur mit 0.72 g Natriumnitrit in 10-prozentiger Lösung versetzt. Die anfangs trübe Flüssigkeit klärte sich gegen Ende der Reaction. Die Diazolösung wurde in eine Lösung von 1.5 g β -Naphtol und 25 g Natronlauge (1:2) in 100 g Wasser eingegossen und über Nacht stehen gelassen. Es entstand ein hellrother Farbstoff, welcher abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert wurde; so schieden sich lange, wollige Nadeln von ziegelrother Farbe ab, welche bei 272° schmolzen. Die Farbstoffbildung ist hier viel langsamer und die Ausbeute geringer als unter gleichen Bedingungen bei den analogen Basen der *m*- und *p*-Reihe.

0.1176 g Sbst.: 0.3281 g CO₂, 0.0446 g H₂O.

C₂₃H₁₆ON₄. Ber. C 75.83, H 4.39.

Gef. » 76.05, » 4.21.

β-Naphtol-(*β*)-*o*-azophenylbenzimidazol ist in organischen Solventien löslich, in Wasser praktisch unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit kirschrother Farbe; die Lösung absorbirt die grünen Strahlen des Sonnenspectrums, wobei zwei Maxima der Dunkelheit, eines dicht neben der D-Linie, das andere von b bis E, verschwommen gegen F, deutlich zu unterscheiden sind. Die orangerothe Lösung in Natronlauge absorbirt den blauen Theil des Spectrums.

β-Naphtol-(*β*)-*m*-azophenylbenzimidazol.

Betreffs der Darstellung dieses Farbstoffes ist hier angesichts des oben Mitgetheilten nichts Neues hinzuzufügen. Die Nuance des Farbstoffes ist heller, mit einem Stich in das Scharlachrothe. Aus Eisessiglösung in der Kälte durch Wasser gefällt, bildet der Körper colloïdale Massen, welche sich nur schwer filtriren lassen; in der Kochhitze ballt er sich stark zusammen und zeigt schönen, scharlachrothen Schimmer. Undeutlich krystallinisch; erwärmt bei 154°, schmilzt bei 156—157°.

0.1185 g Sbst.: 16.2 ccm N (13.5°, 727.3 mm).

C₂₃H₁₆ON₄. Ber. N 15.39. Gef. N 15.66.

Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in Aethyl- und Amyl-Alkohol, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Benzol, Toluol und Xylool. Praktisch unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Alkalien mit rother Farbe. Die alkalische Lösung zeigt im Spectroskop die einseitige Absorption des grünen, blauen und violetten Theiles des Spectrums ohne charakteristischen Streifen. In concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe löslich, wobei ein gleichmässig dunkler Streifen von D bis b, verschwommen gegen F bemerkbar ist; die braungelbe alkoholische Lösung absorbirt ähnlich, jedoch liegt der Streifen zwischen b und F, er ist also mehr gegen das Violet verschoben.

β-Naphtol-(*β*)-*p*-azophenylbenzimidazol.

Krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in rothen Nadeln, Schmp. 297—298°.

0.1762 g Sbst.: 0.4889 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

C₂₃H₁₆ON₄. Ber. C 75.83, H 4.39.

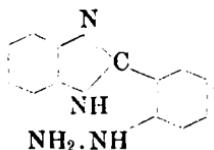
Gef. » 75.62, » 4.29.

Der Körper ist in Wasser und Ammoniak unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol und aromatischen Kohlenwasserstoffen, schwer löslich in Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure mit wechselrother Farbe löslich, mit einem Stich in das Violette; Absorptionsstreifen auf D

und ein zweiter schwächerer zwischen D und b. Aehnlich gefärbt ist seine Lösung in Alkalilaugen; die Absorption erstreckt sich auf den grünen und blauen Theil des Spectrums ohne charakteristischen Streifen.

V. Hydrazine des (β)-Phenylbenzimidazols.

(β)-*o*-Hydrazinophenyl-benzimidazol.



Zur Darstellung der neuen Base wurde in einen durch Eintragen von 9.04 g (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol in 100 g concentrirte Salzsäure (spec. Gewicht 1.2) bereiteten, durch Eis und Kochsalz abgekühlten Brei des Chlorhydrates so lange unter stetem Umrühren eine ebenfalls abgekühlte Lösung von 2.88 g Natriumnitrit in 20 g Wasser bis zu dem Momente einfließen gelassen, wo in einer mit Wasser verdünnten Probe durch Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachzuweisen war. Die so erhaltene Diazolösung wurde nun unter Umrühren mit einer ebenfalls abgekühlten Lösung von 50 g Zinnchlorür in 60 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und eine Stunde ruhig stehen gelassen. Das im Laufe dieser Zeit reichlich abgeschiedene Zinndoppelsalz des (β)-*o*-Hydrazinophenylbenzimidazols wurde abgesaugt, mit überschüssiger Natronlauge zersetzt und das freie Hydrazin durch Auskochen mit Alkohol ausgezogen. Nach Einengen der Lösung hinterblieben gelbe Blättchen des Hydrazins, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in rhombischen Täfelchen vom Schmp. 182° unter Aufschäumen erhalten wurden. Ausbeute 6—7 g; diese erniedrigt sich bedeutend und das Hydrazin ist von den schmierigen Nebenproducten schwer zu reinigen, falls die Operationen ohne Eiskühlung durchgeführt werden.

0.210 g Sbst.: 0.541 g CO₂, 0.104 g H₂O. — 0.175 g Sbst.: 37.2 ccm N (13°, 738 mm).

C₁₃H₁₂N₄. Ber. C 69.64, H 5.36, N 25.00.

Gef. » 69.86, » 5.48, » 24.90.

Das (β)-*o*-Hydrazinophenylbenzimidazol ist in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, sehr schwer löslich in Aether, spurenweise löslich in siedendem Wasser. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Säuren, daraus durch vorsichtigen Zusatz von Laugen in äußerst feinen, weißen Nadeln fällbar; im Überschuss der Lauge löst sich der Körper wieder auf. Aus der alkalischen Lösung wird die Base durch Kohlensäure ausgefällt.

Chlorwasserstoffsäures Salz, $C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HCl$. Gelbe glänzende Nadeln. Schmp. 248°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

0.333 g Sbst.: 0.324 g AgCl.

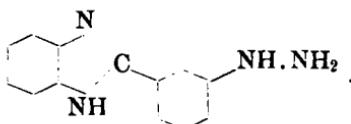
$C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 23.89. Gef. Cl 24.09.

Salpetersäures Salz, $C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$. Prachtvolle, grosse, dunkelbraune Prismen, die sich gerne zu Kreuzzwillingen verwachsen. Schmp. 136° unter Zersetzung. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

0.117 g Sbst.: 24 ccm N (14°, 734 mm).

$C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$. Ber. N 24.00. Gef. N 23.67.

(β)-*m*-Hydrazinophenyl-benzimidazol.



Der Körper wurde unter genau denselben Bedingungen dargestellt wie das (β)-*o*-Hydrazin. Die Base krystallisiert in gelben, kugeligen, aus Blättern zusammengesetzten Aggregaten, welche durch längeres Stehen an der Luft braun werden. Der Schmelzpunkt ist undeutlich: die Base schmilzt bei 245° zur trüben Flüssigkeit, welche sich bei ca. 258° klärt und aufhellt.

0.177 g Sbst.: 0.451 g CO_2 , 0.083 g H_2O . — 0.137 g Sbst.: 29.2 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{13}H_{12}N_4$. Ber. C 69.64, H 5.36, N 25.00.

Gef. » 69.49, » 5.21, » 24.63.

Die Base ist in Alkohol und Essigester ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus diesen Solventien erst, nachdem die Hauptmenge verdampft ist. In Benzol, Aceton, Chloroform und Wasser äusserst schwer löslich. In Ammoniak unlöslich, löslich in Alkalilösungen.

Das chlorwasserstoffsäure Salz, $C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HCl$, bildet gut ausgebildete Krystallchen, welche sich langsam an der Luft bräunen. Schmp. 256—257°. In heissem Wasser leicht löslich, in Alkohol bedeutend schwerer.

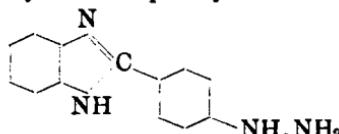
0.225 g Sbst.: 0.214 g AgCl.

$C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 23.89. Gef. Cl 23.52.

Salpetersäures Salz, $C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$. Grosse strohgelbe Krystalle, die bei 145° unter spontaner Zersetzung schmelzen.

0.1225 g Sbst.: 26 ccm N (12.5°, 732 mm).

$C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$. Ber. N 24.00. Gef. N 24.29.

(β)-*p*-Hydrazinophenyl-benzimidazol.

Der Körper wurde ähnlich wie seine beiden Isomeren dargestellt. Er schmilzt nach vorhergehendem Zusammensintern bei 305° unter Zersetzung.

0.2345 g Sbst.: 0.6012 g CO₂, 0.1176 g H₂O. — 0.211 g Sbst.: 44.8 ccm N (16°, 742 mm).

C₁₃H₁₂N₄ Ber. C 69.64, H 5.36, N 25.00.
Gef. » 69.92, » 5.57, » 24.60.

In Alkohol und Essigester ziemlich schwer löslich, krystallisiert er, nachdem die Hauptmasse des Lösungsmittels sich verflüchtigt hat, in gelben Warzen; sonstiges Verhalten analog demjenigen des *m*-Derivates.

Das chlorwasserstoffsaur e Salz, C₁₃H₁₂N₄.2HCl, krystallisiert in gelben, glänzenden Nadeln, die sich zu Warzen vereinigen. Schmp. 190—191°. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

0.204 g Sbst.: 0.198 g AgCl.
C₁₃H₁₂N₄.2HCl. Ber. Cl 23.89. Gef. Cl 28.63.

*VI. Hydrazone.*Benzaldehyd-(β)-*o*-phenylbenzimidazolhydrazon.
C₁₃H₉N₂.NH.N:CH.C₆H₅.

Durch drei- bis vier-stündiges Kochenlassen von 1.12 g (β)-*o*-Hydrazinophenylbenzimidazol mit 1 g Benzaldehyd und 5 g Alkohol erhält man ein gelbes, krystallinisches Condensationsproduct, welches auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen, auf porösem Thon bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches getrocknet und aus Alkohol zweimal umkrystallisiert wurde. Undeutlich krystallisch; Schmelzpunkt bei 180° unter Zersetzung.

0.173 g Sbst.: 0.485 g CO₂, 0.076 g H₂O.
C₂₀H₁₆N₄. Ber. C 76.92, H 5.13.
Gef. » 76.47, » 4.86.

In organischen Solventien ist der Körper im Allgemeinen sehr schwer löslich, mäßig löslich in Alkohol. Praktisch unlöslich in concentrirter Salzsäure, in verdünnten Mineralsäuren, in concentrirten alkalischen Laugen und in Wasser; löslich in heißer, concentrirter Salpetersäure und in concentrirter Schwefelsäure. Im Gegensatz zu seinen beiden Isomeren der *m*- und *p*-Reihe liefert dieses Hydrazen keine Farbenreaction mit Natriumnitritlösung.

Benzaldehyd-(β)-m-phenylbenzimidazolhydrazon.
 $C_{13}H_9N_2.NH.N:CH.C_6H_5.$

Darstellung wie bei obigem o-Product. Eigelbe Krystalle; erweicht bei ca. 170°, fängt gegen 200° an aufzuschäumen und fliesst bei ca. 270° klar.

0.243 g Sbst.: 0.683 g CO₂, 0.122 g H₂O.

C₂₀H₁₆N₄. Ber. C 76.92, H 5.13.

Gef. » 76.47, » 4.86.

In organischen Solventien ist der Körper meist sehr schwer löslich, in Alkohol und Eisessig etwas leichter löslich; aus Letzterem krystallisiert er in schönen kugeligen Krystallaggregaten. Löslich in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, unlöslich in Salzsäure und alkalischen Laugen. Durch einige Minuten andauerndes Kochen mit concentrirter Natriumnitritlösung bildet er bräunliche, harzartig ausschuhende, halbfeste Massen, welche sich in Alkohol mit blasser, blutrother Farbe auflösen. Auch durch anhaltendes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure scheint dieses Hydrazon keine Veränderung zu erleiden. Wird seine Eisessiglösung mit Natriumnitrit aufgekocht, alkalisirt und nochmals aufgekocht, so entsteht ein Niederschlag und eine schmutzigrothe Färbung.

Benzaldehyd-(β)-p-phenylbenzimidazolhydrazon.
 $C_{13}H_9N_2.NH.N:CH.C_6H_5.$

Gelb, undeutlich krystallinisch; erweicht bei 100°; bei 120° tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

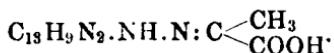
0.145 g Sbst: 0.407 g CO₂, 0.071 g H₂O.

C₂₀H₁₆N₄. Ber. C 76.92, H 5.13.

Gef. » 76.55, » 5.45.

Der Körper ist sehr schwer löslich in Aether, mässig löslich in heissem Eisessig, Alkohol, Essigester, Aceton, Benzol und Toluol. Löslich in verdünnten Säuren, heissen Alkalilaugen, sehr schwer löslich in Ammoniak. Mit concentrirter Natriumnitritlösung gekocht, verwandelt er sich in ein dunkles Pech, welches in Weingeist mit weinrother Farbe löslich ist; nach einigen Stunden vergeht diese Färbung.

Brenztraubensäure-(β)-o-phenylbenzimidazolhydrazon.



Durch vierstündiges Erhitzen von 2.24 g (β)-o-Hydrazinophenylbenzimidazol in alkoholischer Lösung mit 1 g Brenztraubensäure entstand ein gelber Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Nierenför-

mige Gebilde; die Substanz besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzt sich vielmehr zwischen 120° und 180°.

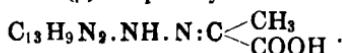
0.1743 g Sbst.: 0.4209 g CO₂, 0.081 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂N₄. Ber. C 65.31, H 4.76.

Gef. » 65.85, » 5.16.

Der Körper ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in anderen organischen Solventien schwer löslich. Löslich in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Versetzt man die salzsäure Lösung des Hydrazons mit einigen Tropfen Natriumnitrit-lösung, so entsteht eine blass rosarote Färbung, welche nach dem Alkalisiren dunkler wird; gleichzeitig entsteht in der alkalischen Lösung ein brauner, flockiger Niederschlag. Das Hydrazon ist löslich in heißer Natronlauge.

Brenztraubensäure-(*p*)-*m*-phenylbenzimidazolhydrazone.



Der Körper krystallisiert aus Alkohol in derben Nadeln, welche sich zu gelben Nieren vereinigen. Er erreicht bei 184° und schmilzt unter Aufschäumen bei 195°.

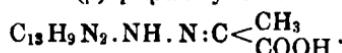
0.199 g Sbst.: 0.479 g CO₂, 0.091 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂N₄. Ber. C 65.31, H 4.76.

Gef. » 65.63, » 5.08.

Das Hydrazon ist löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Aether, Essigester, Benzol, Toluol, Aceton und Chloroform. Löslich in Alkalilaugen und Ammoniak, in concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure mit braungelber Farbe, sehr schwer löslich in concentrirter, unlöslich in verdünnter Salzsäure, dagegen löslich in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure. Versetzt man seine concentrirt-salzsäure Lösung mit Natriumnitrit, erwärmt und alkalisiert dieselbe, so tritt eine carmoisinrothe Färbung hervor, und nach einiger Zeit entsteht ein rother Niederschlag.

Brenztraubensäure-(*p*)-*p*-phenylbenzimidazolbydrazon.



Aus Nadelchen zusammengesetzte gelbe Nieren, welche bei 193° erweichen und bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

0.186 g Sbst.: 0.444 g CO₂, 0.077 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂N₄. Ber. C 65.31, H 4.76.

Gef. » 65.40, » 4.63.

In den meist gebrauchten organischen Solventien sehr schwer löslich, nur in Eisessig leicht löslich. In concentrirten und verdünnten Mineral-säuren mit gelber Farbe löslich, auch löslich in Alkalilaugen und Ammoniak. Wird die Suspension in concentrirter Salzsäure in der Kälte mit

Natriumnitrit versetzt, aufgekocht, alkalisirt und nochmals aufgekocht, so entsteht eine schmutzig rothe Farbenreaction, welche jedoch an Intensität und Schönheit der beim analogen *m*-Derivat beobachteten nachsteht.

Acetophenon-(β)-*o*-phenylbenzimidazolhydrazon.



Dieses Hydrazon und seine beiden im Folgenden beschriebenen Isomeren wurden dargestellt durch 4—5-stündiges Erwärmen des entsprechenden Hydrazins (1.12 g) mit Acetophenon (1.5 g) in Alkohol (5 g). Das Rohproduct wurde nach Abfiltriren und Auswaschen mit verdünntem Alkohol aus 96-procentigem Alkohol umkrystallisiert. Das (β)-*o*-Acetophenonhydrazon bildet schöne, hellgelbe Säulchen, welche bei 102° erweichen und bei ca. 135° schmelzen.

0.135 g Sbst.: 0.381 g CO₂, 0.069 g H₂O.

C₂₁H₁₈N₄. Ber. C 77.80, H 5.52.

Gef. » 76.81, » 5.70.

Der Körper ist in organischen Solventien schwer löslich; in concentrirten Säuren mit gelber Farbe löslich. Verträgt, ohne Veränderung zu erleiden, längeres Erhitzen mit concentrirter Salzsäure und krystallisiert dann aus dieser Lösung in feinen Nadeln; deswegen giebt der Körper keine Farbenreaction mit Natriumnitrit (kaum bemerkbare, blass fleischfarbene Lösung). In verdünnten Säuren und in Alkalien sehr schwer löslich, in Ammoniak praktisch unlöslich.

Acetophenon-(β)-*m*-phenylbenzimidazolhydrazon.



Undeutlich krystallinische, hellgelbe Substanz, welche bei ca. 180° aufschäumt und bei ca. 250° im Capillarröhrchen klar zusammenfließt.

0.183 g Sbst.: 0.520 g CO₂, 0.086 g H₂O.

C₂₁H₁₈N₄. Ber. C 77.80, H 5.52.

Gef. » 77.49, » 5.25.

Löslich in Alkohol und Eisessig, in anderen organischen Solventien sehr schwer löslich. Löslich in concentrirten Mineralsäuren, unlöslich in Ammoniak und Alkalilaugen. Durch Kochen mit concentrirter Natriumnitritlösung wandelt sich das Hydrazon in eine braungelbe halbfeste Masse um, welche in Weingeist mit gelblich-röthlicher Farbe löslich ist. Die Natrimumnitritreaction in salzsaurer, vorher aufgekochter Lösung erscheint hier äusserst schwach, ähnlich wie beim isomeren Hydrazon der Ortho-Reihe.

Acetophenon-(β)-*p*-phenylbenzimidazolhydrazon.

Gelbe Nieren, welche bei ca. 148° aufschäumen, jedoch bei ca. 260° klar an den Wänden des Capillarröhrchens herunterfliessen.

0.118 g Sbst.: 0.333 g CO₂, 0.062 g CO₂.

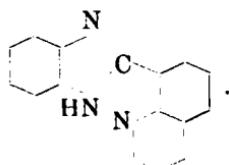
C₂₁H₁₈N₄. Ber. C 77.30, H 5.52.

Gef. » 76.95, » 5.85.

Das Hydrazon ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, in anderen organischen Solventien schwer löslich. Löslich in verdünnten Säuren, auch in heißen Alkalilaugen, bedeutend schwerer löslich in Ammoniak. Kocht man das Hydrazon mit Salzsäure, versetzt mit Natriumnitrit und alkalisirt, so bleibt die Lösung gelb. Dieselbe Behandlung einer eisessigsauren Lösung des Hydrazons ergibt eine intensive, weichselrothe Färbung.

VII. Chinobenzimidazole.

(β)-*o*-Chinobenzimidazol.



Da die Darstellung dieser Base nach dem früher mitgetheilten Verfahren sehr mühsam ist, so wurden viele Versuche zur Erleichterung derselben und auch besonders zur Beseitigung der langwierigen Aetherextractionen angestellt, jedoch leider ohne günstigen Erfolg zu erzielen. Die einzige Vereinfachung des Verfahrens besteht darin, dass die Destillation im Wasserdampfstrome zum Zwecke des Abtreibens des unangegriffenen Nitrobenzols unterbleiben kann; es wurde nämlich nur in acht von den dreissig ausgeführten Versuchen eine nennenswerthe Menge Nitrobenzol zurückgewonnen. Für die Erzielung einer besseren Ausbeute an Chinobenzimidazol ist es günstiger, wenn das Alkalisiren nach dem Abfiltriren der wässrigen Sulfatlösung von den schwarzen Nebenproducten der Skraup'schen Reaction erfolgt; die Hauptmenge der Base befindet sich dann nicht in dem Niederschlage, sondern im Filtrate und wird daraus leichter gewonnen. Die Aetherextracte müssen sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet werden, da sonst die Base schwer krystallisiert. Gegenüber der früheren Angabe muss constatirt werden, dass das Ausziehen der Base mit Chloroform keine wesentlichen Vortheile bietet. Bezüglich der Reactionsdauer und der für die Condensation günstigsten Temperaturgrenzen wird das früher Mitgetheilte aufrechterhalten; operirt man nämlich bei niedriger Temperatur, z. B. 170—175°, so bleiben bis 50 pCt. *o*-Aminophenyl-

benzimidazol unangegriffen zurück, bei der höheren Temperatur von ca. 225° ist die Verkohlung der Reactionsmassen schon sehr bedeutend. Das Erhitzen der reagirenden Massen darf vor Ablauf von zwei Stunden nicht abgebrochen werden, widrigenfalls man im Producte unangegriffene Ausgangsmaterialien findet. Auch bezüglich der Gewichtsverhältnisse der anzuwendenden Materialien bleibt das ursprünglich Mitgetheilte aufrechterhalten.

Neu dargestellt wurde das chlorwasserstoffsaure Salz, C₁₆H₁₁N₃.2HCl. Hellgrane Nadeln, die gegen 248° erweichen und bei 260° schmelzen. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

0.1475 g Sbst.: 0.1345 g AgCl.

C₁₆H₁₁N₃.2HCl. Ber. Cl 22.36. Gef. Cl 22.54.

(β)-m-Chinobenzimidazol.

Der Körper wurde nach demselben Verfahren dargestellt wie das (β)-o-Chinobenzimidazol; die Aetherextraction erfolgte hier glatter, die Ausbeute an roher Base erreichte 60 pCt. der theoretischen. Das Rohproduct wurde durch Ausfällen der Base mit Wasser aus den alkoholischen Lösungen gereinigt.

Das (β)-m-Chinobenzimidazol krystallisiert in feinen verästelten Nadeln, welche bei 100—105° infolge des Verlustes von einem Molekül Krystallwasser erweichen und dann scharf bei 135—136° schmelzen.

0.2477 g Sbst.: 0.675 g CO₂, 0.1066 g H₂O. — 0.1941 g Sbst.: 27.6 ccm N (18°, 738 mm). — 0.2457 g Sbst.: 0.0164 H₂O (bei 105°).

C₁₆H₁₁N₃ + H₂O. Ber. C 78.00, H 4.94, N 15.97, H₂O 6.84.

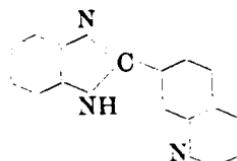
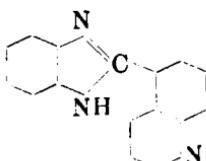
Gef. » 74.33, » 4.78, » 16.27, • 6.66.

0.1479 g Sbst. (getr. bei 105°): 22.5 ccm N (17.5°, 741.5 mm).

C₁₆H₁₁N₃. Ber. N 17.14. Gef. N 17.52.

Die neue Base ist in Alkohol, Aceton und Essigester sehr leicht löslich, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Toluol, schwer löslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser. Concentrirt Alkalilaugen lösen die Base nach längerem Kochen in geringer Menge: in Ammoniak ist sie praktisch unlöslich, in Mineralsäuren mit bräunlich gelber Farbe löslich.

Die Base hat alle Merkmale eines einheitlichen Körpers, und es wurde bisher vergebens nach einer zweiten, mit ihr isomeren Substanz gesucht; es sollten hier nämlich, ähnlich wie bei anderen aromatischen Aminen der Metareihe, zwei Chinoline entstehen, entsprechend den Structurformeln:



Die Frage nach der Structur des beschriebenen Körpers bleibt zur Zeit im Rahmen der obigen Formeln offen.

Chlorwasserstoffsaures Salz, $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Hellgraue Nadeln, die bei 229° erweichen und bei 236° schmelzen. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich.

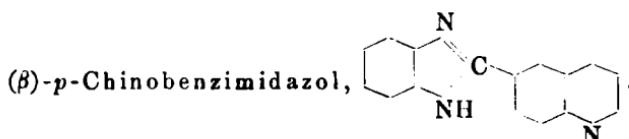
0.137 g Sbst.: 0.1257 g AgCl.

$C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 22.36. Gef. Cl 22.68.

Salpetersaures Salz, $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HNO_3$. Braune, lange Nadeln; Schmp. 196° unter Aufschäumen. Löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol; in beiden Lösungsmitteln ist die Löslichkeit dieses Salzes geringer als die des obigen Chlorhydrates.

0.1337 g Sbst.: 21.4 ccm N (16° , 742 mm).

$C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HNO_3$. Ber. N 18.87. Gef. N 18.54.



Der Modus der Darstellung war derselbe wie bei der *o*-Verbindung. Die Ausbeute erreichte 40 pCt. von der Menge des angewandten (β)-*p*-Aminophenylbenzimidazols. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in hellgrauen Nadeln, welche bei ca. 105° in ihrem Krystallwasser schmelzen, sodann nach Verlust desselben erstarrten und erst bei 215° wieder schmelzen. Aus Benzol erhält man dunkelgelbe Blättchen, ohne Krystallwassergehalt, welche etwas höher, bei 218° , schmelzen.

0.1721 g Sbst.: 0.4665 g CO_2 , 0.079 g H_2O . — 0.1129 g Sbst.: 15.4 ccm N (16.5° , 737.5 mm). — 0.1345 g Sbst.: 0.091 g H_2O (bei 110°).

$C_{16}H_{11}N_3 + H_2O$: Ber. C 73.00, H 4.94, N 15.97, H_2O 6.84.
Gef. » 73.93, » 5.12, » 15.67, » 6.76.

0.1254 g Sbst. (bei 110° getr.): 18.5 ccm N (18° , 739 mm).

$C_{16}H_{11}N_3$. Ber. N 17.14. Gef. N 16.90.

Das (β)-*p*-Chinobenzimidazol ist in Alkohol, Aceton und Essigester sehr leicht löslich, in Chloroform leicht löslich, in Benzol und Aether sehr schwer löslich, in Wasser, Ammoniak und Alkalilaugen praktisch unlöslich, löslich in Mineralsäuren; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt blau.

Chlorwasserstoffsaures Salz, $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Bräunliche, perlmutterglänzende Blättchen; Schmp. $180 - 181^\circ$. In Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich.

0.163 g Sbst.: 0.1454 g AgCl.

$C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 22.36. Gef. Cl 22.05.

Salpetersaures Salz, C₁₆H₁₁N₃.2HNO₃. Hellbraune Blättchen, welche bei 223—224° unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer löslich in Alkohol.

0.0995 g Sbst.: 16.5 ccm N (17°, 734.5 mm).

C₁₆H₁₁N₃.2HNO₃. Ber. N 18.87. Gef. N 18.52.

Lemberg, August 1901.

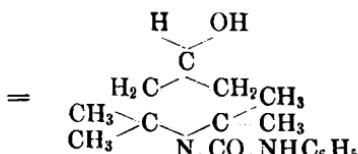
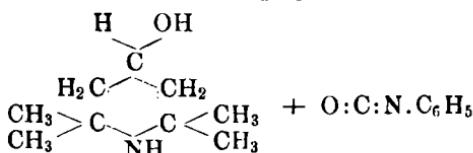
Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

452. Erich Groschuff: Ueber Isomeren in der Piperidinreihe.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

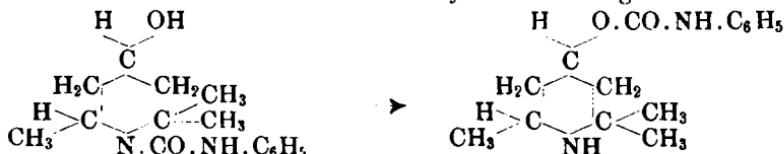
(Eingegangen am 14. August 1901; vorgetragen in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. C. Harries.)

Bringt man die Alkamine der Triacetonaminreihe mit Phenylcyanat zusammen, so bilden sich Harnstoffe durch Anlagerung des Phenylcyanats an die Imidgruppe¹⁾:



Das Merkwürdige ist nun, dass diese Harnstoffe in zwei isomeren Formen auftreten: die zunächst entstandene Verbindung lagert sich beim Kochen mit Benzol in eine andere von ganz ähnlichen Eigenschaften um.

Genauer wurde diese Beobachtung bei dem Triacetonalkamin und bei dem sogenannten stabilen oder α -Vinyldiacetonalkamin²⁾ verfolgt. Zunächst hätte man die Isomerie in der Weise deuten können, dass in dem einen Product, welches zuerst entsteht, ein Harnstoff vorliegt, welcher sich beim Kochen in ein Phenylurethan umlagert:



¹⁾ Vergl. Marcuse und Wolffenstein; diese Berichte 34, 2426 [1901].

²⁾ C. Harries, Ann. d. Chem. 294, 372 [1897].