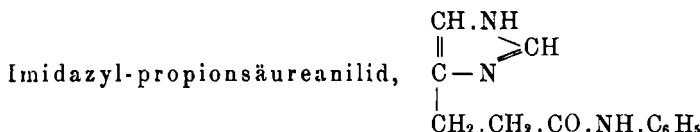


76. A. Windaus: Notiz über die Aufspaltung des Imidazolringes.

[Aus der Medizinischen Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 4. Februar 1910.)

Während Imidazol¹⁾, sowie seine in α - und β -Stellung alkylierten Homologen (α -Methylimidazol²⁾, α , β -Dimethylimidazol³⁾) durch Benzoylchlorid und Natronlauge leicht zu Dibenzoylderivaten ungesättigter Diamine aufgespalten werden, verhalten sich Imidazolderivate, die in der Seitenkette eine freie Carboxylgruppe enthalten, gegenüber diesem Reagens indifferent. So werden α , β -Imidazoldicarbonsäure⁴⁾, β -Imidazylpropionsäure⁵⁾ und Histidin⁶⁾ durch Benzoylchlorid und Natronlauge nicht aufgespalten.

Für diese überraschende Verschiedenheit im Verhalten der Alkylimidazole und der Imidazolcarbonsäuren fehlt eine einleuchtende Erklärung. In der vorliegenden Notiz teile ich einen kleinen Versuch mit, aus welchem hervorgeht, daß die Beständigkeit der Imidazolcarbonsäuren durch das Vorhandensein einer freien Carboxylgruppe bedingt ist und durch Veresterung der Carboxylgruppe zum Verschwinden gebracht wird. Die Versuche sind am Imidazyl-propionsäureanilid vorgenommen.



5 g Imidazylpropionsäure wurden mit 75 ccm frisch destilliertem Anilin im Ölbad auf 185° erhitzt; nachdem im Laufe mehrerer Stunden die Imidazylpropionsäure in Lösung gegangen war, wurde das überschüssige Anilin abdestilliert und der Rückstand wiederholt aus siedendem Wasser umkristallisiert.

¹⁾ Bamberger und Berlé, Ann. d. Chem. **273**, 342 [1893].

²⁾ Windaus und Knoop, diese Berichte **38**, 1169 [1905].

³⁾ Windaus, diese Berichte **42**, 761 [1909].

⁴⁾ Windaus und Knoop, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiolog. u. Pathol. **8**, 407 [1906].

⁵⁾ Fränkel, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiolog. u. Pathol. **8**, 158 [1906].

⁶⁾ Fränkel, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiolog. u. Pathol. **8**, 160 [1906].

Das in einer Ausbeute von über 70% erhaltene Anilid bildet derbe, prismatische Gebilde, die bei 190—191° schmelzen. Es ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in verdünnten Mineralsäuren, schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther.

0.1619 g Sbst.: 0.3974 g CO₂, 0.0903 g H₂O. — 0.1901 g Sbst.: 30.7 ccm N (16°, 767 mm).

C₁₂H₁₃ON₃. Ber. C 66.94, H 6.09, N 19.54.
Gef. » 66.94, » 6.24, » 19.25.

Das Oxalat des Imidazylpropionsäureanilids ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert auf Zusatz von Äther in vierseitigen Tafeln aus. Das Pikrolonat bildet lange, hellgelbe Krystallnadeln, die selbst in heißem Wasser schwer löslich sind. Das Chloroplatinat krystallisiert in hell-orange gefärbten, garbenförmig angeordneten Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich sind und sich auch in heißem Wasser nur sehr wenig lösen. Mit Silberoxyd-Ammoniak gibt das Imidazylpropionsäureanilid ein weißes Silbersalz; das einmal ausgefällt Salz löst sich nur sehr wenig in überschüssigem Ammoniak auf.

Aufspaltung des Imidazyl-propionsäureanilids.

5 g salzaures Imidazylpropionsäureanilid wurden in 200 ccm Wasser gelöst und tropfenweise mit Benzoylchlorid und konzentrierter Kalilauge im Überschuß versetzt. Nach Zugabe von 50 ccm Äther wurde die alkalische Mischung durchgeschüttelt, bis der zuerst klebrig ausgefallene Niederschlag vollständig pulverig geworden war; nunmehr wurde filtriert, der Niederschlag erst mit Wasser und dann mit Äther, in dem er sehr wenig löslich ist, gewaschen und wiederholt aus 80-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Aufspaltungsprodukt besitzt die Formel C₂₅H₂₃O₃N₃ und folgende Kon-



stitution: C. NH.CO.C₆H₅



0.1582 g Sbst.: 0.4210 g CO₂, 0.0793 g H₂O.

C₂₅H₂₃O₃N₃. Ber. C 72.60, H 5.61.
Gef. » 72.58, » 5.61.

Das Benzoat ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer löslich in kochendem Chloroform, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser. Es krystallisiert in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 197° schmelzen.

Dieser Versuch beweist also, daß das Imidazylpropionsäureanilid sich ebenso leicht aufspalten läßt wie das α -Methylimidazol und sich hierdurch auffallend von der Imidazylpropionsäure unterscheidet. Nach

dem hier beschriebenen Verfahren lassen sich aus den Imidazolcarbonsäuren leicht Derivate ungesättigter Diaminosäuren bereiten; ob letztere als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche brauchbar sein könnten, habe ich nicht geprüft.

**77. M. Bazlen und A. Bernthsen: Zur Kenntnis der
Natriumhydrosulfite. (Antwort an Hrn. Orloff.)**

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-fabrik.]
(Eingegangen am 4. Februar 1910.)

In seinem Buche über Formaldehyd, das kürzlich ins Deutsche übersetzt worden ist¹⁾, bespricht Hr. Orloff den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über hydroschweflige Säure, Hydrosulfite und Formaldehyd(-usw.-)sulfoxylate in einer den Tatsachen nicht gerecht werdenden Weise und knüpft daran eine Reihe hypothetischer bezw. theoretischer Betrachtungen über die Konstitution der genannten Verbindungen.

Die diesen zugrunde gelegten vermeintlichen Tatsachen entsprechen indes nicht der Wirklichkeit.

Vor allem ist irrtümlich die Meinung des Hrn. Orloff, daß sich in jeder Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium saure und neutrale Produkte finden und die sauren ca. $\frac{1}{3}$, die neutralen ca. $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge betragen, wie sich durch Titration der 1-prozentigen Lösung mit $\frac{1}{10}\text{-n}$. Natronlauge feststellen lasse. Diese Behauptung läßt erkennen, daß Hr. Orloff der leichten Veränderlichkeit des Hydrosulfits in wäßrigen Lösungen und an der Luft bei seinen analytischen Versuchen nicht Rechnung getragen hat. Er löst 10 g Natriumhydrosulfit BASF in 1 l Wasser und verwendet die Lösungen »nur« in der ersten Stunde nach ihrer Bereitung. Nun weiß man aber, daß sich ohne die bekannten Kautelen (Arbeiten unter Luftabschluß, Alkalischmachen der Lösungen) verdünnte Lösungen von Hydrosulfit rapid zersetzen. Löst man z. B. 10 g wasserfreies Hydrosulfit mit ca. 90% Na₂S₂O₄ in 1 l Wasser, so findet man bei der Titration mit Indigocarmine zwar sofort nach erfolgter Auflösung noch annähernd die gelöste Menge Hydrosulfit, nach einer halben Stunde

¹⁾ Formaldehyd, der bisherige Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis und der technischen Verwendung. Ins Deutsche übersetzt von Dr. Carl Kietabl, Leipzig, Barth, 1909; vergl. die Kritik dieses Buches in der Chem-Ztg., 1909, II, S. 1306.