

Methode von Bamberger und Berlé¹⁾ dargestellt worden ist, stammt von einer Verunreinigung durch das Äthylalkoholat von 1.3-Dibenzoyl-benzimidazol²⁾ her. Durch Sodalösung wird Benzoyl-benzimidazol auch bei tagelanger Einwirkung nicht wesentlich verändert.

Das Benzoat der Verbindung, das aus einer ätherischen Lösung durch Mischen der Komponenten gewonnen wird, krystallisiert in klaren Prismen und schmilzt bei 100°.

0.1314 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{21}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 8.14. Gef. N 8.11.

Acetylierung von Benzimidazol.

Das 1-Acetyl-benzimidazol, das kürzlich auf anderem Wege von A. Bistrzycki und G. Przeworski³⁾ gewonnen worden ist, läßt sich auch in bequemer Weise nach der bei der Darstellung der Benzoylverbindung angewendeten Methode herstellen.

2 g Benzimidazol, die in 14 ccm Benzol suspendiert sind, werden mit $\frac{1}{2}$ Mol. = 0.67 ccm Acetylchlorid in 4 ccm Benzol versetzt, die Aufschwemmung mit 10 ccm Benzol verdünnt und wie bei der Benzoylverbindung angegeben, weiter verarbeitet. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man 1.1 g der bei 113—114° schmelzenden Acetylverbindung.

0.1259 g Sbst.: 0.3109 g CO_2 , 0.0565 g H_2O .

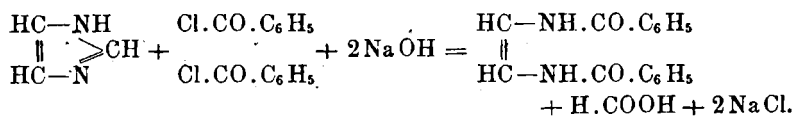
$C_9H_8ON_2$. Ber. C 67.50, H 5.00.

Gef. » 67.35, » 5.02.

245. O. Gerngroß: Über den Reaktionsmechanismus bei der Aufspaltung von Imidazol-Derivaten durch Benzoylchlorid und Alkali.

(Eingegangen am 28. April 1913.)

Läßt man auf Imidazol und Benzimidazol und deren in der Imidogruppe nicht substituierte Homologe Benzoylchlorid und Natron- oder Kalilauge einwirken, so wird das sonst gegen Alkali selbst in der Hitze beständige Ringsystem schon bei 0° unter Bildung einer Fettsäure und eines dibenzoylierten Diamins aufgespalten, z. B.:



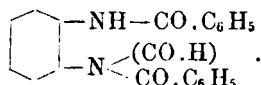
¹⁾ A. 273, 362 [1892].

²⁾ Vergl. die folgende Arbeit S. 1921.

³⁾ B. 45, 3490 [1912].

Diese von E. Bamberger¹⁾ entdeckte Reaktion hat als diagnostisches Mittel Bedeutung²⁾. Ihr Mechanismus ist bis jetzt nicht aufgeklärt worden³⁾, obwohl es interessant sein mußte, nach der Art der labilen, schon bei 0° aufspaltbaren Zwischenprodukte zu forschen, die bei dieser Reaktion entstehen.

Derartige Zwischenprodukte konnte ich in der Tat fassen, als ich — durch einen Zufall veranlaßt — statt Benzoylchlorid und Natronlauge Benzoylchlorid und Natriumcarbonat auf 4(5)-Methylimidazol oder Benzimidazol einwirken ließ. In beiden Fällen entstanden Substanzen, die sich, wie die Analysen zeigten, von den Endprodukten der Reaktion um einen Mehrgehalt an Kohlenoxyd unterschieden und in diese bei Behandlung mit Natronlauge unter Abgabe von Ameisensäure übergingen. Die im experimentellen Teil angegebene nähere Untersuchung der aus Benzimidazol entstandenen Verbindung ergab, daß es sich um *N*-Formyl-*N,N'*-dibenzoyl-1.2-diaminobenzol handelte.



Diese Beobachtung legte die Vermutung nahe, daß der Reaktionsmechanismus bei der Aufspaltung der Imidazolderivate durch Benzoylchlorid und Alkali analog demjenigen bei der Aufspaltung durch Halogenalkyl und Alkali sein würde⁴⁾.

Bei letzterem lagert sich zunächst Halogenalkyl an das alkylierte Imidazol an. Das so entstandene Halogenalkylat (Formel I) wird durch Alkali in die entsprechende Pseudobase (Formel II) verwandelt und diese Imidazololverbindung erleidet durch kochendes Alkali Ringsprengung unter Bildung des dimethylierten Diamins (Formel IV). Als Zwischenprodukt soll sich dabei die Formylverbindung (Formel III) bilden, die als solche bei den Imidazolderivaten zwar noch nicht gefaßt, aber deren Nitrosoverbindung von O. Fischer⁵⁾ durch die Einwirkung von salpetriger Säure z. B. beim 2-Methyl-1.3-dimethyl-tolimidazolol isoliert wurde.

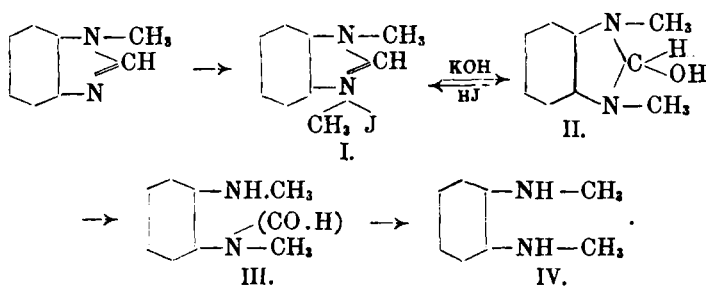
¹⁾ E. Bamberger und B. Berlé, A. **273**, 342 [1892].

²⁾ A. Windaus und F. Knoop, B. **38**, 1169 [1905].

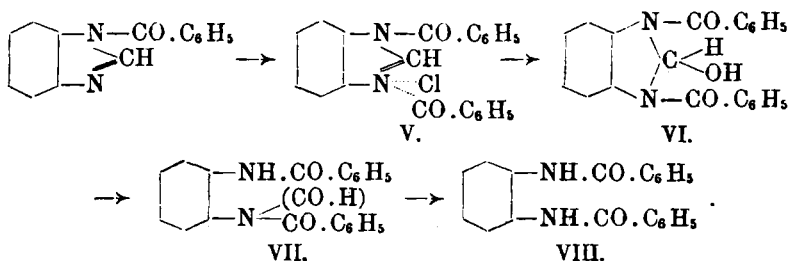
³⁾ Über einen Versuch in dieser Richtung vergl. E. Bamberger, B. Berlé, A. **273**, 359 [1892].

⁴⁾ O. Fischer, B. **34**, 930, 4202 [1901]; **35**, 1258 [1902]; **36**, 3967 [1903]; **37**, 552, [1904]; **38**, 320 [1905]; J. pr. [2] **73**, 419 [1906]; v. Niemcewicz, B. **20**, 1888 [1887]; R. Meldola und H. Kuntzen, Soc. **99**, 1283 [1911].

⁵⁾ J. pr. [2] **73**, 428 [1905]; vergl. auch Japp und Moir, Soc. **72**, 612 [1900].



Ich hatte nun ein dieser hypothetischen Formylverbindung (Formel III) entsprechendes Zwischenglied bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Natriumcarbonat auf Benzimidazol gefunden (Formel VII), und es war daher wahrscheinlich, daß der Reaktionsmechanismus bei der Bambergerschen Aufspaltung durch folgende Formelbilder dargestellt werden könnte:

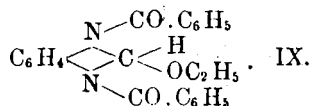


Tatsächlich ist es mir durch Behandeln von 1 Mol. Benzimidazol mit 1 Mol. Benzoylchlorid und $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in ätherisch-benzolischer Lösung gelungen, auch das 1.3-Dibenzoyl-benzimidazol (Formel VI) als zweites Zwischenprodukt zu isolieren und auf diese Weise meine Hypothese zu erhärten. Diese Verbindung schmilzt bei 135–140° und verwandelt sich dabei unter Ringöffnung in das isomere *N*-Formyl-*N,N'*-dibenzoyl-1.2-diamino-benzol (Formel VII), das sich bei 157° verflüssigt und bei höherer Temperatur unter Kohlenoxyd-Abgabe in das Endprodukt der Reaktion, das *N,N'*-Dibenzoyl-1.2-diamino-benzol (Formel VIII) übergeht.

Man kann somit 3 Phasen des bisher unaufgeklärten Reaktionsmechanismus im Schmelzpunktsröhrchen augenfällig machen.

Das 1.3-Dibenzoyl-benzimidazol (Formel VI) ist durch seinen überaus leichten Übergang in die offene isomere Verbindung (Formel VII) ausgezeichnet; schon durch bloßes Schütteln mit kaltem Wasser oder Alkohol wird die Ringöffnung bewirkt. Als Carbinol-Verbindung von der angegebenen Formel dokumentiert sie sich

ferner durch eine in der Imidazolreihe zwar noch nicht beobachtete Reaktion, die aber im allgemeinen für derartige Pseudobasen charakteristisch ist. Kocht man sie nämlich mit der 10-fachen Menge Äthylalkohol, so wird der Äthyläther des Carbinols gebildet.



Diese leichte »Alkoholat-Bildung« ist bei den Farbbasen der Triphenylmethan-Reihe¹⁾, den Oxydihydrobasen der Chinolin- und Isochinolin-Reihe²⁾, so besonders beim Kotarnin³⁾ beobachtet worden.

Die offene isomere Verbindung (Formel VII) zeigt diese Alkoholatbildung nicht, und ich glaube, daß hiermit in Übereinstimmung mit den Ansichten H. Deckers⁴⁾ experimentell auf direktem Wege bewiesen ist, daß bei einer derartigen Oxydihydrobase die ringförmige Carbinolform mit dem Alkohol reagiert, und daß dazu eine aldehydische Form, wie sie z. B. beim Kotarnin⁵⁾ angenommen wurde, unnötig ist. Auch sind hier wohl zum ersten Male die offene und die geschlossene Form bei einer derartigen Verbindung neben einander isoliert worden⁶⁾.

Leider ist es mir nicht gelungen, auch die hypothetische erste Phase der Reaktion durch Isolierung eines Additionsproduktes (Formel V) von Benzoylbenzimidazol und Benzoylchlorid sicher zu stellen. Bei der Einwirkung des Säurechlorides auf die tertiäre Base konnte ich nur die Entstehung ihres Chlorhydrates und kein Additionsprodukt⁷⁾ beobachten, doch macht es der weitere Verlauf der Reaktion wahrscheinlich, daß dennoch intermediär ein derartiges Anlagerungsprodukt entsteht. Weitere Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind im Gange und nach den beim Benzimidazol gewonnenen Erfahrungen wird es ferner interessant sein, auch den bisher unaufgeklärten Reaktionsmechanismus bei der Ringsprengung des Chinolins und des

¹⁾ O. Fischer, B. **33**, 3356 [1900]; H. Decker, B. **33**, 1716 [1900].

²⁾ H. Decker, J. pr. [2] **45**, 182 [1892]; H. Decker, Kaufmann, J. pr. [2] **84**, 221 [1911]; Th. Zincke, G. Weißpfennig, A. **396**, 105 [1913].

³⁾ W. Roser, A. **272**, 224 [1892].

⁴⁾ H. Decker und A. Kaufmann, J. pr. [2] **84**, 228 [1911].

⁵⁾ J. Gadamer, Ar. **243**, 12 [1905]; **246**, 89 [1908].

⁶⁾ Vergl. auch Th. Zincke und G. Weißpfennig, A. **396**, 105 [1913].

⁷⁾ Dies entspricht den Untersuchungen Tschitschibabins, C. **1901**, II, 543; E. Wedekind, B. **34**, 2070 [1901]; A. **318**, 103 [1901]; **323**, 257 [1902].

Benzthiazols¹⁾, die durch Benzoylchlorid und Alkali in der Kälte aufgespalten werden, zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Benzoylchlorid und Natriumcarbonat auf 4(5)-Methyl-imidazol.

2 g 4(5)-Methyl-imidazol werden in einer Lösung von 5.2 g Natriumcarbonat (4 Mol. Na) in 40 ccm Wasser aufgenommen und allmählich unter Schütteln und Kühlen mit Eis mit 7 ccm Benzoylchlorid versetzt. Es entsteht eine halbflüssige Suspension, die man mit 80 ccm Äther durchschüttelt. Dabei findet partielle Lösung statt, aus der sich allmählich klare Platten abscheiden, die nach dem Trocknen zwischen 143° und 145° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1 g.

Für die Analyse wurde aus der 15-fachen Menge kochendem etwa 70% Alkohol umkrystallisiert und bei 100° zur Konstanz getrocknet.

0.1726 g Sbst.: 0.4426 g CO₂, 0.0807 g H₂O. — 0.1572 g Sbst.: 11.9 ccm N (17°, 760 mm).

C₁₈H₁₆O₂N₂. Ber. C 70.09, H 5.23, N 9.09.

Gef. » 69.94, » 5.23, » 8.81.

Die Substanz schmilzt im Schmelzpunktsröhrchen bei 144° unter Gasentwicklung, die beim Erhitzen auf höhere Temperatur zunimmt. Sie ist in Aceton sehr leicht löslich und wird durch Zusatz von Wasser zur Acetonlösung in Gestalt 4-seitiger Platten ausgefällt. In Chloroform, warmem Benzol, 70% Alkohol, Essigester ist sie leicht, in Ligroin schwer löslich.

Bei 5-stündigem Kochen mit der etwa 10-fachen Menge Wasser wird sie in *N,N'*-Dibenzoyl- α,β -diamino-propen verwandelt. Durch die Einwirkung von überschüssiger Natronlauge findet diese Umwandlung unter Abspaltung von Ameisensäure schon in der Kälte statt:

2 g der Substanz werden mit 6 Molen 5-prozentiger wäßriger Natronlauge mehrere Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, der dabei sich bildende Körper abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Es ist Dibenzoyl-diamino-propen vom Schmp. 144°, das durch den Mischschmelzpunkt mit einer Probe dieser Verbindung, die durch die Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge auf 4(5)-Methyl-imidazol²⁾ erhalten worden war, identifiziert wurde.

Zur Feststellung der Ameisensäure wurde die Mutterlauge der Benzoylverbindung mit Schwefelsäure angesäuert und im Wasserdampfstrom etwa ein halbes Liter abdestilliert. Das Destillat wurde mit Soda neutralisiert auf dem Wasserbade eingeeengt, angesäuert, filtriert und abermals im Dampfstrom destilliert. Das Destillat wurde mit überschüssigem, kohlensauren Calcium

¹⁾ A. Reissert, B. 38, 3419 [1905].

²⁾ A. Windaus und F. Knoop, B. 38, 1169 [1905].

digert, filtriert, eingeengt, filtriert und weiter eingedampft und endlich das Calciumformiat durch Zusatz von absolutem Alkohol gefällt. Das ameisensaure Salz wurde durch seine Reaktionen und durch eine Analyse erkannt.

0.1394 g Sbst.: 0.0604 g CaO.

$C_2H_2O_4Ca$. Ber. Ca 30.81. Gef. Ca 30.96.

Versuche, ein Additionsprodukt von 1-Benzoyl-benzimidazol und Benzoylchlorid herzustellen.

4 g sorgfältig getrocknetes 1-Benzoyl-benzimidazol werden in 15 ccm über Natrium getrocknetem Benzol gelöst, mit einer Lösung von 2.08 ccm frisch destilliertem Benzoylchlorid (1 Mol.) in 6 ccm trockenem Benzol rasch versetzt und das Gefäß, in welchem diese Operationen unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt worden sind, mit einem paraffinierten Korkstopfen sorgfältig verschlossen 2 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Die Flüssigkeit trübt sich allmählich und scheidet feine, sternförmig gruppierte Nadelchen von 1-Benzoyl-benzimidazol-Chlorhydrat ab, die rasch abgesaugt, mit Benzol oder Äther gewaschen und mehrere Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknet werden.

0.1364 g Sbst.: 0.0758 g AgCl. — 0.1370 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{14}H_{11}ON_2Cl$. Ber. Cl 13.72, N 10.84.
Gef. » 13.75, » 10.47.

Die erhaltene Menge beträgt bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß etwa 0.25 g, ist aber bei minder vorsichtigem Arbeiten größer.

Der Schmelzpunkt der Verbindung ist nicht scharf. Die im Vakuum getrocknete Substanz sintert bei etwa 119° und schmilzt bei etwa 195–200° langsam zu einer klaren Flüssigkeit. Genau ebenso verhält sich das 1-Benzoyl-benzimidazol-Chlorhydrat, das aus einer benzolischen Lösung von Benzoyl-benzimidazol und ätherischer Salzsäure bereitet worden war. Der Mischschmelzpunkt der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Verbindungen zeigt keine Depression, wenn man die Mischung vor dem Schmelzen im Vakuum über Schwefelsäure abmalt getrocknet hat. Das salzsaure Benzoyl-benzimidazol, das einige Zeit an der Luft gelegen hat, verflüssigt sich schon bei etwa 98°, wird bei höheren Temperaturen wieder halb fest und schmilzt dann endlich bei etwa 195°.

Das Salz ist in warmem Äthylalkohol leicht löslich und krystallisiert aus einer konzentrierten Lösung beim Abkühlen in Eis in Gestalt feiner Nadelchen aus. In Methylalkohol ist es spielend leicht, in Chloroform und Tetrachloräthylen ist es gut, in Benzol, in Äther, Tetrachlorkohlenstoff fast nicht löslich. Durch Ätzalkali-Lösungen wird Benzimidazol regeneriert, das aus der alkalischen Lösung durch längeres Einleiten von Kohlensäure in Gestalt von Krystallflittern aus

geschieden werden kann. Beim Versetzen mit Wasser wird das Salz hydrolytisch gespalten.

Beim Eindampfen der benzolischen Mutterlauge des Benzoyl-benzimidazol-Chlorhydrates im Vakuum unter sorgfältigem Wasserabschluß werden Benzoylchlorid und Benzoyl-benzimidazol zurückgewonnen, ohne daß eine Umsetzung oder Addition festgestellt werden kann.

Die geringe Tendenz des 1-Benzoyl-benzimidazols mit Benzoylchlorid in verdünnter Lösung wesentliche Mengen einer additionellen Verbindung zu bilden, erhellt ferner aus folgendem Versuch:

0.2909 g 1-Benzoyl-benzimidazol wurden in 20.24 g (23.03 ccm) Benzol gelöst und im Beckmannschen Molekulargewichtsbestimmungs-Apparat die Gefrierpunktsdepression $\Delta = 0.319^\circ$ ermittelt.

Mol.-Gew. Ber. 222.1. Gef. 224.5.

In die Lösung wurde nun die äquimolekulare Menge sorgfältig gereinigten Benzoylchlorids gegeben, das in ein Glaskügelchen eingeschmolzen war; nach dem Zerdrücken des Kügelchens wurde abermals die Schmelzpunktsdepression beobachtet. Sie betrug nunmehr $\Delta = 0.641^\circ$, also etwa das Doppelte des durch das Benzoyl-benzimidazol allein verursachten Wertes und nahm langsam zu. Bei der Entstehung einer Verbindung hätte sich die ursprüngliche Depression nicht wesentlich vermehren dürfen.

1.3-Dibenzoyl-benzimidazolol (Formel VI).

6 g 1-Benzoyl-benzimidazol werden in einem Gemisch von 30 ccm trockenem Benzol und 20 ccm trockenem Äther gelöst und mit 3.12 ccm frisch destilliertem Benzoylchlorid (1 Mol) in 15 ccm trockenem Äther in einer Flasche einige Minuten durchgeschüttelt, dann 0.15 ccm Wasser ($\frac{1}{2}$ Mol.) zugesetzt und diese Mischung in raschem Tempo $7\frac{1}{2}$ Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann filtriert man den dicken größtenteils aus salzsaurem Benzoyl-benzimidazol bestehenden Niederschlag rasch auf ein großes Filter, wäscht mit etwas trockenem Benzol nach, sammelt die vereinten Filtrate in einer trocknen Flasche und schüttelt über Nacht auf der Maschine weiter. Der dabei sich ausscheidende Niederschlag besteht aus großen Kuben von Dibenzoyl-benzimidazolol, dem eine geringe Menge nadelförmig krystallisierenden Benzoyl-benzimidazol-Chlorhydrates beigemischt ist. Zur Trennung der beiden Körper, deren Gewicht 1.5 g beträgt, versetzt man sie mit 1.5 ccm eiskaltem 95-prozentigen Methylalkohol, in dem das Chlorhydrat sehr leicht löslich ist, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit 0.4 ccm eiskaltem 95-prozentigen Methylalkohol und dann mit einem Gemisch von 1 Tl. Methylalkohol und 2 Tln. Äther und endlich mit Äther. So erhält man 1 g der reinen Verbindung, die für die Analyse im Vakuum zur Konstanz getrocknet wird.

0.1113 g Sbst.: 0.2995 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1467 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 753 mm).

C₂₁H₁₆O₃N₂. Ber. C 73.25, H 4.69, N 8.14.

Gef. » 73.39, » 4.65, » 8.21.

Man kann auch so verfahren, daß man statt $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser 1 Mol. also 0.3 ccm zu der ätherisch-benzolischen Lösung zugibt, 8 Stunden schüttelt und das dabei entstehende Gemenge von Chlorhydrat und Dibenzoyl-benzimidazol mit einer entsprechend größeren Menge 95-prozentigen Methylalkohols trennt.

Bei raschem Erhitzen schmilzt die Substanz zwischen 135° und 140°. Die klare Schmelze erstarrt beim langsamen Weitererhitzen zu großen, durchsichtigen Spießen von *N*-Formyl-*N,N'*-dibenzoyl-1.2-diamino-benzol, die bei 157° schmelzen, bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung wieder erstarren und endlich gegen 300° abermals schmelzen.

Die Verbindung ist in kaltem Aceton, in heißem Essigester und Benzoessäureester leicht, in kaltem Chloroform und warmem Benzol mäßig, in kochendem Äther oder Ligroin und kaltem Äthylalkohol schwer, in Methylalkohol kaum, in Tetrachlorkohlenstoff gar nicht löslich. Beim Erkalten der Aceton-, Benzol-, Essigester- oder Chloroformlösung und Versetzen mit Petroläther oder Ligroin wird ein Gemenge von Platten und Prismen, das aus Dibenzoyl-benzimidazol und Formyl-dibenzoyl-diamino-benzol besteht, gefällt. Die leichte Ringöffnung, welche für die Oxydihydrobasen so charakteristisch ist, findet außer beim Erhitzen über 140° auch bei mehrstündigem Schütteln mit kaltem Wasser, bei längerem Digerieren mit kaltem Methyl- oder Äthylalkohol statt und kann am bequemsten durch kurzes Erwärmen mit der 10-fachen Menge Methylalkohol bewirkt werden.

Beim Versetzen der Verbindung mit verdünnter Natronlauge wird sie sofort unter Abspaltung von Ameisensäure in *N,N'*-Dibenzoyl-*o*-phenylendiamin verwandelt. Gegen sehr verdünnte Salzsäure ist sie ziemlich beständig, durch starke Salzsäure wird jedoch rasch Benzoessäure abgespalten unter Bildung von salzsaurem Benzimidazol, das aus der Mutterlauge nach dem Abfiltrieren von Benzoessäure isoliert werden kann. Somit hat durch Salzsäure keine Ringöffnung, sondern Hydrolyse der Dibenzoylverbindung stattgefunden. Es steht dies in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei alkylierten Imidazololen, bei denen durch Säureeinwirkung Rückverwandlung in die Halogenalkylate stattfindet¹⁾ (Formel I). Während aber die alkylierten Produkte stabil sind, findet bei dem Benzoylderivat sogleich Zerfall statt.

¹⁾ O. Fischer, J. pr. [2] 73, 422 [1906].

Kocht man 1.3-Dibenzoyl-benzimidazol mit der 10-fachen Menge absolutem Alkohol etwa 30 Sekunden lang, so tritt Verätherung (Alkoholatbildung) ein. Beim Erkalten der klaren Lösung krystallisieren gut ausgebildete, vierseitige Platten aus von

1.3-Dibenzoyl-benzimidazol-äthyläther (Formel IX).

Eine geringe Menge von Formyl-dibenzoyl-diaminobenzol, die ihm beigemischt ist, wird durch mehrstündiges Kochen mit der 20-fachen Menge Äthylalkohol entfernt, wobei unter Abspaltung des Formylrestes das in Alkohol unlösliche Dibenzoyl-diaminobenzol entsteht. Man filtriert es von der heißen Lösung ab, aus welcher beim Erkalten der reine Äther auskrystallisiert. Die Ausbeute ist quantitativ. Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 80° über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1310 g Sbst.: 0.3556 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 755 mm).

C₂₂H₂₀N₂O₃. Ber. C 74.16, H 5.42, N 7.53.

Gef. » 74.03, » 5.41, » 7.47.

0.1722 g Sbst. in 17.6 g Benzol. $d = 0.125$

Mol.-Gew. Ber. 372. Gef. 378.

Die Verätherung findet aber auch bereits in der Kälte statt, wenn man das Dibenzoylbenzimidazol in der 10-fachen Menge absolutem Alkohol suspendiert und mit einem Tropfen alkoholischer Salzsäure versetzt. Beim Reiben mit einem Glasstab krystallisiert die Verbindung aus. Statt der alkoholischen Salzsäure kann man als Mittel für die Verätherung in der Kälte auch eine Spur Benzoylchlorid verwenden. Endlich wird in geringer Menge auch die Bildung des Alkoholats beobachtet, wenn man 1-Benzoyl-benzimidazol mit 1 Mol. Benzoylchlorid mischt und mit absolutem Alkohol versetzt. Dieser Bildungsweise verdankt wohl der 1.3-Dibenzoyl-benzimidazol-äthyläther seine Entstehung, der dem 1-Benzoyl-benzimidazol beigemischt ist, das nach der von Bamberger und Berlé¹⁾ angegebenen Methode dargestellt wird.

Die Substanz läßt sich aus heißem Methylalkohol, Äthylalkohol oder Ligroin vom Sdp. 110° sehr bequem umkrystallisieren. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Wasser, in dem sie unlöslich ist, ausgefällt. In warmem Aceton und Essigester, in Benzol ist sie gut, in Chloroform und Acetylen-tetrachlorid spielend leicht, in Äther mäßig löslich.

In seinen Eigenschaften ähnelt das Imidazol-Alkoholat den entsprechenden Oxydihydro-Verbindungen. So wird beim Erhitzen mit einem Überschuß von Propylalkohol unter Verdrängung des Äthylrestes das »höhere Alkoholat« gebildet²⁾. Dahingegen findet auch bei

¹⁾ A. 273, 360 [1892]. Vergl. auch die vorhergehende Arbeit, S. 1913.

²⁾ H. Decker, J. pr. [2] 45, 182 [1892].

andauerndem Kochen mit Methylalkohol keine Substitution statt. Auch das Verhalten gegen Säuren entspricht dem der Alkoholate anderer Cyclaminole, indem unter Abspaltung der Benzoylreste und des Alkoholrestes Benzimidazol gebildet wird¹⁾.

Durch kochendes wäßriges Alkali wird die Verbindung nur wenig angegriffen, dahingegen wird sie durch alkoholisches Alkali in Benzoesäure, Alkohol und Benzimidazol zerlegt.

Merkwürdig ist ihr Verhalten beim Erhitzen. Sie schmilzt bei 139° zu einer klaren Flüssigkeit und verwandelt sich dabei in ein höher schmelzendes Isomeres; läßt man nämlich die Schmelze erkalten, so erstarrt sie zu Krystallnadeln, die erst bei 152° wieder schmelzen.

0.1228 g Subst.: 0.3342 g CO₂, 0.0590 g H₂O.

C₂₂H₂₀N₂O₃. Ber. C 74.16, H 5.42.

Gef. » 74.22, » 5.38.

Diese Verbindung, die sich von ihrem Isomeren, wie die bisherige Untersuchung gezeigt hat, nur durch Schmelzpunkt und Krystallform unterscheidet, wird durch bloßes Umkrystallisieren wieder in das Isomere zurückverwandelt.

1.3-Dibenzoyl-benzimidazolol-propyläther.

Kocht man 1.3-Dibenzoyl-benzimidazolol mit der 10-fachen Menge Propylalkohol, so entsteht, nicht wie beim Kochen mit Äthylalkohol, das entsprechende Alkoholat, sondern unter Ringöffnung das Formyl-dibenzoyl-diaminobenzol.

Das Propylalkoholat kann jedoch erhalten werden, wenn Dibenzoyl-benzimidazolol mit der 10-fachen Menge Propylalkohol und einer Spur propylalkoholischer Salzsäure oder Benzoylchlorid versetzt und leicht angewärmt wird. Die derben Krystalle des Ausgangsmaterials verschwinden, und der Propyläther krystallisiert in Gestalt von Prismen aus.

Die Substanz wird für die Analyse einmal aus der 40-fachen Menge bei 110—120° siedendem Ligroin und zweimal aus der 30-fachen Menge Äthylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknet.

0.1342 g Subst.: 0.3684 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1996 g Subst.: 12.6 ccm N (20°, 763 mm).

C₂₄H₂₂O₃N₂. Ber. C 74.57, H 5.74, N 7.25.

Gef. » 74.87, » 5.69, » 7.28.

Die gleiche Verbindung kann auch erhalten werden, wenn man das Äthylalkoholat mit der 20-fachen Menge Propylalkohol mehrere Stunden am Rückflußkühler kocht. Sie schmilzt bei 135—136°

¹⁾ H. Decker, J. pr. 45, 182 [1892]

zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder erstarrt und abermals erhitzt bei 135—136° schmilzt. Die Isomerisierung, die beim Äthylalkoholat stattfindet, kann also hier nicht beobachtet werden. Bei andauerndem Kochen mit Äthylalkohol wird die Substanz nicht verändert. Sie ist in warmem Alkohol, kochendem Ligroin und Äther gut löslich.

Einwirkung von Benzoylchlorid und Natriumcarbonat
auf Benzimidazol.

N-Formyl-*N,N'*-dibenzoyl-1,2-diamino-benzol.

2 g Benzimidazol werden in einer Lösung von 3.6 g Natriumcarbonat (4 Mol. Natrium) in 60 ccm Wasser suspendiert und allmählich unter Schütteln und Kühlen mit 7.6 ccm Benzoylchlorid (4 Mol.) versetzt. Die zu Anfang der Reaktion sich kugelförmig zusammenballende Masse wird vor dem Zusatz neuer Mengen Benzoylchlorids zerdrückt. Nachdem alles Benzoylchlorid zutropft worden ist, schüttelt man mit Äther, filtriert den in der Flüssigkeit verteilten körnigen Niederschlag ab und wäscht ihn mit wenig Äther und viel Wasser aus. Er besteht aus einem Gemisch von Formyldibenzoyldiaminobenzol und Dibenzoyldiaminobenzol, das man im Vakuum trocknet und alsdann im Soxhlet-Apparat mehrere Tage lang mit kochendem, bei 90° siedendem Ligroin extrahiert. Dabei geht die Formylverbindung in Lösung und scheidet sich im Kölbchen in Gestalt großer, 4-seitiger, langgestreckter Prismen mit abgeschrägten Enden aus. Die Ausbeute beträgt etwa 1 g. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° zur Konstanz getrocknet.

0.1539 g Subst.: 0.4110 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1656 g Subst.: 12 ccm N (24°, 760 mm).

C₂₁H₁₆O₃N₂. Ber. C 73.25, H 4.69, N 8.14.

Gef. » 72.83, » 4.73, » 8.22.

Man kann eine Trennung der Triacydylverbindung vom Dibenzoyldiaminobenzol rascher auch dadurch bewirken, daß man das Gemisch aus der etwa 20-fachen Menge heißem Benzol umkrystallisiert, wobei lediglich die Triacydylverbindung in Lösung geht, aus der sie nach dem Filtrieren beim Erkalten auskrystallisiert. Bei dieser Behandlung kann es sich jedoch sehr leicht ereignen, daß geringe Mengen der Formylverbindung zersetzt werden, so daß die auf diese Weise erhältliche Substanz zuweilen durch Dibenzoyldiaminobenzol verunreinigt ist.

Über die Bildung der Verbindung aus 1,3-Dibenzoylbenzimidazolol beim Erhitzen und bei der Einwirkung von Wasser oder Alkoholen ist bereits berichtet worden. Sie ist in Essigester, Aceton, warmem Benzol leicht, in kochendem Ligroin vom Sdp. 90° mäßig, in siedendem Äther schwer löslich und krystallisiert aus diesen Medien in

Gestalt von Nadeln und Prismen aus. In absolutem Alkohol löst sie sich bei mäßigem Erwärmen leicht; beim Kochen fällt plötzlich in Gestalt von Prismen das in Alkohol unlösliche 1.2-Dibenzoyl-diaminobenzol aus.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktrohr verflüssigt sich die Substanz bei 157° zu einer klaren Flüssigkeit, die bei höherer Temperatur unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxyd in Dibenzoyl-diaminobenzol verwandelt wird.

Das Kohlenoxyd wurde auf diese Weise festgestellt, daß etwas von der Formylverbindung in einem Röhrchen auf etwa 220° im Ölbad erhitzt und das dabei entstehende Gas mittels reiner, trockner Kohlensäure in eine 1-proz. Palladium-ammonium-chlorür enthaltende wäßrige Lösung eingeleitet wurde. Dabei färbte sich die Palladiumchlorür-Lösung nach kurzer Zeit schwarz. Die im Röhrchen verbleibende Substanz wurde mit Äther ausgelaut und auf ein Filter gespült. Es sind große glänzende Prismen, die den Schmp. 306° (unkorrigiert) zeigen und durch Mischschmelzpunkt und Analyse als Dibenzoyl-diaminobenzol erkannt werden.

0.1246 g Subst.: 0.3479 g CO₂, 0.0557 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₂N₂. Ber. C 76.15, H 5.12.

Gef. » 76.15, » 5.01.

Die Verbindung läßt sich ohne Zersetzung kurze Zeit mit Wasser kochen. Bei längerem Kochen wird Ameisensäure unter Bildung der Dibenzoylverbindung abgespalten. Die gleiche Zersetzung wird durch Alkalien oder Säuren schon nach kurzer Zeit und in der Kälte bewirkt. Ein ganz analoges Verhalten zeigen die von H. L. Wheeler¹⁾ und seinen Mitarbeitern untersuchten gemischten Acidylverbindungen, z. B. Formyl-benzoyl-anilin, C₆H₅.N(CO.H).CO.C₆H₅, so daß über die Konstitution der von mir erhaltenen Substanz kein Zweifel sein kann.

Hrn. cand. phil. Erich Gieseler, der mich bei der Ausführung dieser Experimente mit großem Eifer und Geschick unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Chemisches Institut der Universität und technisch-chemisches Institut der Königl. Technischen Hochschule in Berlin.

¹⁾ H. L. Wheeler und Mc. Furland, Am. 18, 543 [1896]; H. L. Wheeler, Am. 18, 696 [1896]; H. L. Wheeler und P. T. Walden, Am. 19, 136 [1897].