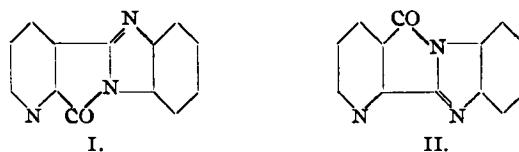


Im voranstehenden sind keine polaren Formen betrachtet worden. Bei Chinonen, die polare Substituenten enthalten, dürften sich aber Komplikationen ergeben.

21. Alexander M. Lecco und Djordje M. Dimitrijević: Über das 2,3-Bis-[benzimidazyl-(2)]-pyridin.

[Aus d. Chem.-Techn. Institut d. Techn. Fakultät d. Universität Belgrad, Jugoslawien.]
(Eingegangen am 11. Dezember 1939.)

Beim Verschmelzen von äquimolekularen Mengen Chinolinsäure und *o*-Phenyldiamin erhielten A. Bistrzycki und A. Lecco¹⁾ ein Imidazol vom Schmp. 219—220°, welches sie als *o*-Picolinoylen-benzimidazol-(2.1) auffaßten. Später haben A. Lecco und V. Ivković²⁾ bewiesen, daß dieses Imidazol kein Picolinoylen-benzimidazol (I), sondern Nicotinoylen-benzimidazol ist (II).



Neben diesem Imidazol isolierten Bistrzycki und Lecco¹⁾ aus derselben Schmelze eine basische Verbindung vom Schmp. 310°, welche sie als 3-[Benzimidazyl-(2)]-pyridin auffaßten. Inzwischen haben Lecco und Ivković²⁾ sowohl das 3- als auch das 2-Benzimidazyl-pyridin durch direktes Verschmelzen von *o*-Phenyldiamin mit der Nicotin- bzw. Picolinsäure erhalten. Es zeigte sich aber dabei, daß keine von den beiden auf diese Weise gewonnenen Verbindungen mit der basischen Verbindung vom Schmp. 310°, welche Bistrzycki und Lecco¹⁾ isoliert hatten, identisch ist.

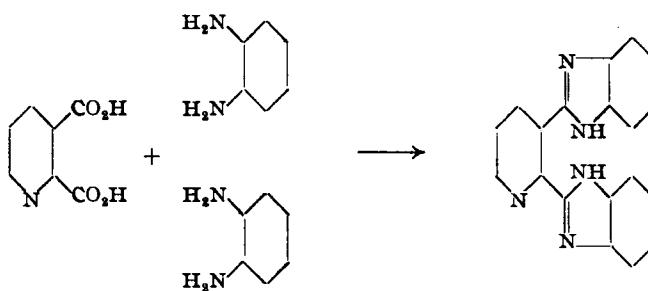
¹⁾ Helv. chim. Acta 4, 432 [1921].

²⁾ Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie 1, 3—8 [1930]; C. 1932 I, 1100.

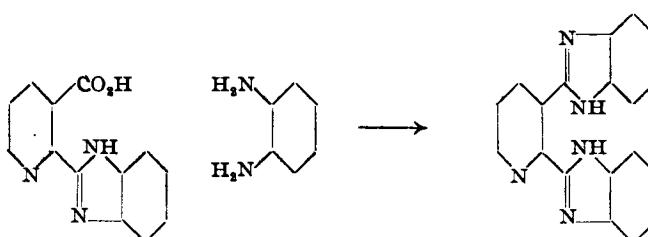
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Versuche, die Konstitutionsformel dieser basischen Verbindung vom Schmp. 310° zu ermitteln.

Die von neuem durchgeführte Elementaranalyse lieferte für Wasserstoff und Stickstoff Werte, welche von den von Bistrzycki und Lecco¹⁾ erhaltenen etwas abwichen, so daß sich die Bruttoformel dieser Verbindung nunmehr zu C₁₉H₁₄N₅ ergab.

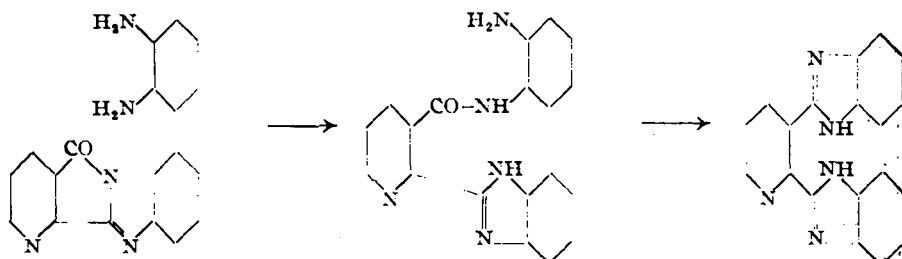
Dieses Ergebnis führt zunächst zu der Annahme, daß diese Verbindung durch Kondensation von einem Mol. Chinolinsäure und zwei Mol. *o*-Phenyldiamin unter Austritt von vier Mol. Wasser entstanden und somit ein 2,3-Bis-[benzimidazyl-(2)]-pyridin ist.



Um die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen, haben wir versucht, diese Verbindung durch direktes Schmelzen von 2-[Benzimidazyl-(2)]-pyridin-carbonsäure-(3) mit *o*-Phenyldiamin zu erhalten. Und in der Tat konnte aus der Schmelze leicht eine basische Verbindung isoliert werden, welche bei 313° schmolz und welche mit der nach der Vorschrift von Bistrzycki und Lecco¹⁾ gewonnenen vermischt keinerlei Schmelzpunktserniedrigung zeigte.



Weiterhin konnte das 2,3-Bis-[benzimidazyl-(2)]-pyridin durch Einwirkung von *o*-Phenyldiamin auf das Nicotinoylen-benzimidazol gewonnen werden. Die Reaktion wurde in Benzol-Lösung durchgeführt, wobei zunächst eine Aufspaltung des Lactamrings und Bildung von 2-[Benzimidazyl-(2)]-pyridin-[carbonsäure-(2-amino-anilid)]-(3) eintrat, analog der von Bistrzycki und Lecco¹⁾ beschriebenen Reaktion zwischen Nicotinoylen-benzimidazol und Anilin.



Die weitere Kondensation zum 2,3-Bis-[benzimidazyl-(2)]-pyridin durch Wasseraustritt und Ringschluß wurde durch Kochen mit Eisessig bewirkt.

Schließlich konnte bei Einwirkung von Silbernitrat auf das 2,3-Bis-[benzimidazyl-(2)]-pyridin durch Ersatz der am Stickstoff der Imidazolringe gebundenen Wasserstoffatome das Silbersalz $C_{19}H_{11}N_5Ag_2$ erhalten werden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 2,3-Bis-[benzimidazyl-(2)]-pyridins aus Chinolinsäure und *o*-Phenylendiamin.

Die Verbindung wurde nach der von Bistrzycki und Lecco¹⁾ angegebenen Vorschrift dargestellt, durch Schmelzen von äquimolekularen Mengen Chinolinsäure und *o*-Phenylendiamin bei 130—140°, Auflösen des Reaktionsgemisches in Essigsäureanhydrid, Abtrennen des dabei gebildeten und durch Ätherzusatz ausgefällten Nicotinoylenbenzimidazols, Verjagen des Äthers, Verdünnen mit Wasser und Ausfällen der Base in der Siedehitze. Das Präparat wurde mehrmals aus Eisessig und Pyridin umkristallisiert und in Form von rein weißen wetzsteinförmigen Krystallen vom Schmp. 313° erhalten.

0.02391 g Sbst.: 0.06440 g CO_2 , 0.00888 g H_2O . — 0.02020 g Sbst.: 4.07 ccm N. (30°, 747 mm).

$C_{19}H_{11}N_5$. Ber. C 73.30, H 4.20, N 22.50. Gef. C 73.50, H 4.15, N 22.30.

Es ist ziemlich schwierig, diese Substanz rein darzustellen und nur wiederholtes Umkristallisieren abwechselnd aus Eisessig und Pyridin unter Benützung von Tierkohle führt zum Ziel. Darauf ist wohl auch der geringe Unterschied im Schmelzpunkt sowie in den Analysenergebnissen von dem Präparat von Bistrzycki und Lecco¹⁾ zurückzuführen.

Darstellung von 2,3-Bis-[benzimidazyl-(2)]-pyridin aus 2-[Benzimidazyl-(2)]-pyridin-carbonsäure-(3) und *o*-Phenylendiamin.

Die 2-[Benzimidazyl-(2)]-pyridin-carbonsäure-(3) wurde ebenfalls nach der von Bistrzycki und Lecco¹⁾ beschriebenen Vorschrift aus Nicotinoylenbenzimidazol durch Einwirkung von Natronlauge dargestellt, und aus Alkohol umkristallisiert. 1.20 g dieser Säure wurden mit 0.80 g *o*-Phenylendiamin innig vermischt und im Paraffinbad erwärmt,

Bei 218° setzte die Reaktion ein unter Aufschäumen infolge Wasserabspaltung. Das Reaktionsprodukt wurde in heißem Essigsäureanhydrid gelöst, filtriert, erkalten gelassen und allmählich mit Wasser verdünnt. Bei Ammoniakzugabe in der Siedehitze fiel aus dieser Lösung ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskop die charakteristische wetzsteinförmige Form zeigte. Der Schmelzpunkt dieser durch 2-maliges Umkristallisieren aus Eisessig gereinigten Krystalle war 313° . Beim Vermischen der Krystalle mit Dibenzimidazylpyridin zeigte sich keine Schmelzpunktterniedrigung.

2-[Benzimidazyl-(2)]-pyridin-[carbonsäure-(2-amino-anilid)]-(3).

0.28 g Nicotinoylenbenzimidazol und 2 g *o*-Phenylendiamin wurden jedes für sich in wenig Benzol gelöst, die beiden Lösungen zusammengegossen und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Dabei schieden sich gelbliche Krystalle aus, welche abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen wurden. Es wurden 0.42 g erhalten, entsprechend der theoret. Ausbeute. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol unlöslich, löst sich aber leicht in Eisessig sowie in Mineralsäuren. Ebenso ist sie in Anilin löslich, aus welchem sie durch Ätherzusatz in Form von charakteristischen, weißen, kugligen Krystallaggregaten ausgefällt wird. Der Schmelzpunkt des aus Anilin umkristallisierten Präparats beträgt $249-250^{\circ}$. Beim Beobachten des Schmelzvorgangs in der Kapillare konnte festgestellt werden, daß die Substanz kurz nach dem vollständigen Schmelzen bei derselben oder um wenige Grade höheren Temperatur wieder auskristallisiert und erst bei 313° von neuem schmilzt.

0.02740 g Sbst.: 0.06962 g CO₂, 0.01090 g H₂O. — 0.02360 g Sbst.: 4.50 ccm N (24°, 745 mm).

C₁₈H₁₁ON₂. Ber. C 69.29, H 4.59, N 21.27. Gef. C 69.32, H 4.45, N 21.48.

0.13 g dieser Verbindung wurden in 5 ccm Eisessig gelöst, erwärmt, mit 150 ccm Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak bis zum Beginn der Krystallausscheidung versetzt. Darauf wurde bis zur vollständigen Fällung gekocht, filtriert und der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Ausb. 0.11 g. Diese Krystalle schmolzen bei 313° und zeigten mit Dibenzimidazylpyridin vermischt keine Schmelzpunktterniedrigung.

Silbersalz des 2,3-Bis-[benzimidazyl-(2)]-pyridins.

0.54 g Dibenzimidazylpyridin wurden in 70 ccm etwa 8-proz. HNO₃ unter Zufügen von 10 ccm Alkohol in der Siedehitze gelöst und diese Lösung in eine ebenfalls zum Sieden erhitzte Lösung von 2 g AgNO₃ in 100 ccm 50-proz. Alkohol und 10 ccm konz. Ammoniak allmählich unter Umrühren hinzugegeben. Es schied sich dabei ein flockiger, weißer, amorpher Niederschlag aus, welcher nach dem Erkalten abfiltriert und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurde. Ausb. 0.43 g.

0.2047 g Sbst.: 0.0835 g Ag.

C₁₈H₁₁N₄Ag₂. Ber. Ag 41.09. Gef. Ag 40.78.