

vereinigt. Ferner wäre bei Annahme der Identität beider Verbindungen die Oxydation des Phorons zu α -Methylglutarsäure schwer zu verstehen.

Wir werden uns bemühen, durch weitere Experimente Beiträge zur Kenntniss des Campherphorons zu liefern.

37. Eug. Bamberger und J. Lorenzen: Zur Kenntniss der Benzimidazole.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Im Anschluss an die Studien über die Valenzanordnung in polycyclischen Systemen sind während der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium eingehende Untersuchungen über die chemische Natur der aus Fettsäuren und Orthodiaminen entstehenden Anhydrobasen oder Benzimidazole ausgeführt worden.

Trotz der voluminösen Arbeiten Hübner's über diesen Gegenstand blieb noch genug zu thun übrig.

Der Umfang unserer Beobachtungen ist denn auch allmählich so angewachsen, dass die ausführliche Beschreibung derselben über den dieser Zeitschrift zugemessenen Raum hinausgehen würde. Wir begnügen uns daher mit einem kurzen Resumé und behalten experimentelle Details und theoretische Erörterungen einer späteren, in Liebigs Annalen erscheinenden Abhandlung¹⁾ vor.

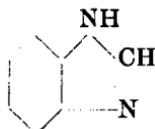
Vereinzelte Beobachtungen des Einen von uns (B.) hatten schon vor Jahren die Vermuthung nahe gelegt, dass Benzimidazole und Chinolinbasen analog constituirt sind. Diese Verwandtschaft hat sich im Verhalten gegen Reductionsmittel allerdings nicht erkennen lassen; denn, während die Glieder der Chinolinreihe bekanntlich zur Aufnahme additioneller Wasserstoffatome ausserordentlich geneigt sind, widerstanden die Benzimidazole allen Hydrirungsversuchen — auch

¹⁾ Diese Arbeiten sind ganz abgeschlossen und liegen grossentheils bereits in gedruckter Form in den Dissertationen der Herren Berlé und Lorenzen vor. Ich gebe nur deshalb ein vorläufiges Resumé, weil ich so bald nicht die Zeit finden werde, die detailreichen Untersuchungen für die »Annalen« zusammenzustellen.

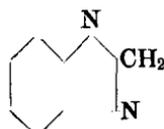
wenn die energischsten Agentien (wie rauchende Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei hoher Temperatur) zur Anwendung kamen.

Wir entschlossen uns daher, der vermutheten Analogie auf anderem Wege nachzuforschen.

Zuvor aber handelte es sich um die Strukturformel der Anhydrobasen. Dass dieselbe bisher nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt ist, geht beispielsweise daraus hervor, dass Otto Fischer¹⁾ neben der ziemlich allgemein angenommenen Formel:

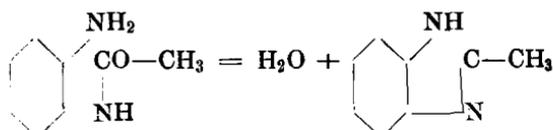


das symmetrische Symbol:



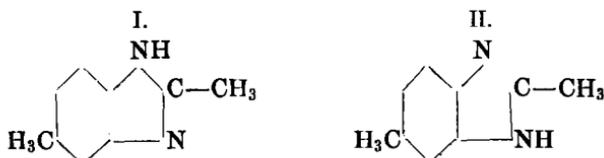
ernstlich in Erwägung zog und sogar bevorzugte.

Wie von vornherein zu erwarten war, ist das letztere durch unsere Versuche endgültig beseitigt worden. Mit der definitiven Feststellung der Strukturformel war aber die noch immer offene Frage nach dem Bildungsmechanismus der Imidazole nicht beantwortet. Welchem Theil des Moleküls sind die bei dem Anhydrisirungsprocess:



austretenden Wasserstoffatome entnommen? einem einzigen Stickstoffatom des Diamins oder beiden.

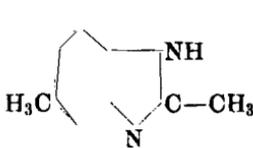
Unsere Versuche, in der von Niementowski²⁾ eingeschlagenen Richtung fortgeführt, haben in ersterem Sinne entschieden. Das aus *m*-Nitro-*p*-acetyluid durch Reduction entstehende Azol erhält daher die erste der beiden möglichen Formeln:



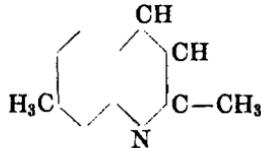
¹⁾ Diese Berichte XXII, 645.

²⁾ Diese Berichte XIX, 715; XX, 1874.

Erst nach Erledigung dieser Vorfragen durften wir uns unserer eigentlichen Aufgabe zuwenden, welche zur Hauptsache in einem systematisch durchgeführten Vergleich des (am leichtesten zugänglichen) α -*m*-Dimethylbenzimidazols¹⁾ mit dem metamethylirten Chinaldin bestand:



m- α -Dimethylbenzimidazol.



m-Methylchinaldin.

Die Untersuchung des ersteren erstreckte sich nach drei Richtungen. Sie galt zunächst den Functionen der Imidogruppe, welche an Stelle der in den Chinolinbasen vorhandenen zwei Methinradicale steht, sie galt zweitens der α -ständigen Methylgruppe, welche mit dem entsprechend situirten Atomcomplex des Chinaldins zu vergleichen war, und endlich dem allgemeinen Verhalten der Anhydrobasen gegen oxydirende Agentien.

Welche Antworten auf diese Fragen aus unsern Versuchen zu entnehmen sind, ergibt sich aus dem Inhalt dieser und der folgenden Mittheilungen.

Wir besprechen zunächst den

Charakter der Imidogruppe in den Anhydrobasen.

Derselbe ist von wesentlich anderer Art, als er gewöhnlich in Substanzen alkalischen Charakters (Hydrochinolinen, Hydroindolen, Hydropyrrolen, Hydropyridinen) zu sein pflegt. Sonst Träger basischer Eigenschaften, ist das Imid in diesem Falle eben so wenig im Stande, Mineralsäuren aufzunehmen, als es Alkylhaloide additiv zu fixiren vermag. Im Gegentheil — es ertheilt, obwohl inmitten eines stark basischen Moleküls stehend, demselben den Charakter einer schwachen Säure, denn das am Stickstoffatom befindliche Wasserstoffatom ist durch Metalle (Natrium und Silber) ersetzbar.

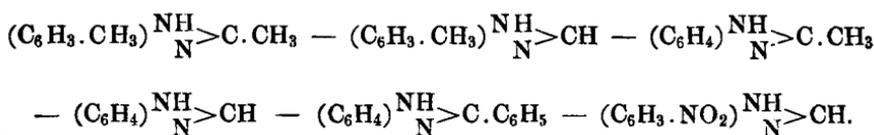
Ist das benachbarte Methinwasserstoffatom²⁾ garnicht, oder aber durch ein negatives Radical wie Phenyl substituirt, so ist die Acidität der Anhydrobasen sogar so kräftig entwickelt, dass sich diese — im Uebrigen stark basischen — Körper in wässrigem Alkali lösen; und erhöht man überdies ihre sauren Eigenschaften durch Einführung einer

¹⁾ Bez. der Ortsbestimmung vergleiche diese Berichte XXIV, 2083.

²⁾ Ueber die Nomenclatur dieses Wasserstoffatoms vergl. übrigens Claisen, diese Berichte XXIV, 3905.

Nitrogruppe in den »Benzolkern«, so werden sie bereits von Ammoniak und Alkalicarbonaten aufgenommen — unbeschadet der sonstigen Basicität, welche ihre Löslichkeit in essigsauerm Wasser ermöglicht.

Diese unerwarteten Thatsachen¹⁾ — denn wer hätte gedacht, dass sich Benzimidazol $(C_6H_4) \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} > CH$ in Alkalien löst, wenn Indol $(C_6H_4) \begin{smallmatrix} NH \\ CH \end{smallmatrix} > CH$ dies nicht thut — werden vielleicht ein wichtiger Fingerzeig sein für die Erkenntniss der chemischen Natur der Imidogruppe. Sie wurden erschlossen aus dem Verhalten folgender Basen:



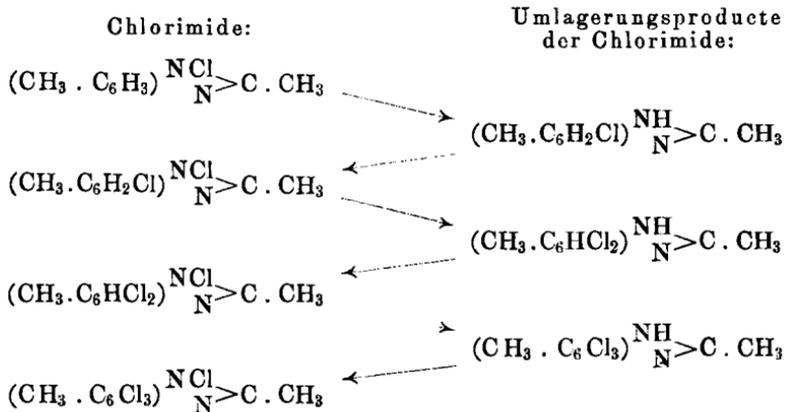
Obwohl in den erwähnten Metallverbindungen ein wirksames Hilfsmittel für die Ausführung von Substitutionsprocessen zu Gebote steht, hat es nicht gelingen wollen, gewissen Radicalen Eingang in das Imidazolmolekül zu verschaffen. So waren alle unsere Bemühungen bezüglich der Nitrosogruppe vergeblich. Ein acetylirtes Imidazol hat sich allerdings mit Hilfe des Silbersalzes isoliren lassen, allein der Substituent ist darin so lose mit dem Stickstoffatom verbunden, dass er bereits durch die Einwirkung kochenden Wassers wieder entfernt wird.

Die Ansicht, dass sich die Anhydrobasen nicht benzoyliren lassen (welche man Hübner's Arbeiten entnommen hat) ist irrig; ich habe z. B. mit Herrn Berlé ein schön krystallisirendes Benzoylbenzimidazol dargestellt.

Selbst dem Eintritt einzelner alkylähnlicher Atomcomplexe bieten die Azole Schwierigkeiten dar. Trotz mehrfacher Bemühungen, bei welchen Natrium- und Silberverbindungen zu Hilfe genommen wurden, war es nicht möglich, die Reste $(COO C_2 H_5)$ und $(CH_3 - CH - COO C_2 H_5)$ mit dem Stickstoffatom zu verknüpfen. Bei der Methyl-, Benzyl- und Essigestergruppe sind diesbezügliche Versuche zwar erfolgreich gewesen, allein auch hier entzog sich, als wir die Metallsalze mit den betreffenden Halogenverbindungen in Reaction brachten, ein so beträchtlicher Theil der beabsichtigten Reaction, dass die Ausbeute an substituirten Azolen sehr zu wünschen übrig liess.

¹⁾ Dieselben sollten eigentlich — weil mit Herrn Dr. Berlé festgestellt — in der folgenden Mittheilung erörtert werden; ich habe sie aber im Interesse des besseren Zusammenhanges schon hier mitgetheilt. B.

Um so bemerkenswerther ist es, dass sich das fragliche Wasserstoffatom ausnehmend leicht durch Halogene ersetzen lässt. Durch Einwirkung von Chlorkalk auf Benzimidazole erhält man Chlorimide, deren Halogenatom die für Chlorstickstoffverbindungen charakteristische Beweglichkeit zeigt. Mit starker Salzsäure übergossen, entwickeln dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor und unter der Einwirkung siedenden Benzols erleiden sie eine — bei allen in gleichem Sinn verlaufende — Umlagerung, indem das Chloratom mit einem Wasserstoffatom der »Benzolkerns« seinen Platz vertauscht. Ein auf diese Weise erzeugtes, im Kern gechlortes Imidazol liefert mit Chlorkalklösung abermals ein Chlorimid, dieses lässt sich wieder umlagern etc. Auf diese Weise gelingt es, durch genügend wiederholte, abwechselnde Chlorirung und Benzolbehandlung folgende Substanzreihe darzustellen:



Das letzte Product, das Chlorimid des dreifach gechlorten Benzimidazols, wird von kochendem Benzol nicht mehr verändert, denn sein Benzolkern enthält kein vertretbares Wasserstoffatom mehr.

Die hier mitgetheilten Thatsachen lassen erkennen, dass die Functionen der in den Anhydrobasen vorhandenen Imidogruppe ähnlich denen sind, welche derselbe Atomcomplex in Säureimiden zu zeigen pflegt.