

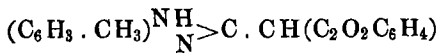
38. Eug. Bamberger und B. Berl : Weiteres über Benzimidazole.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

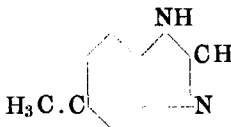
Die zweite Frage <sup>1)</sup>, welche uns beschäftigte, betraf die Analogie in den Functionen der  $\alpha$ -st ndigen Methylgruppen des  $\alpha$ -*m*-Dimethylbenzimidazols und des *m*-Methylchinaldins.

Wie das letztere, so vermag sich auch die Anhydrobase mit Phtalsäureanhydrid, Benzaldehyd und Chloral zu vereinigen; es entstehen die gut krystallisirenden Verbindungen:



Die Uebereinstimmung im Verhalten der beiden Phtalone ist in chemischer, physikalischer und auch tinctorieller Beziehung eine sehr weitgehende; weniger lässt sich dies von den mittels Chloral erzeugten Producten sagen, insofern dasjenige des Imidazols sehr leicht — schon durch andauernde Einwirkung kochenden Wassers — in seine Generatoren zerlegt wird, was für das entsprechende Chinalinderivat bekanntlich nicht zutrifft. Wahrscheinlich ist die oben gegebene Formel übrigens durch die um die Elemente des Wassers reichere  $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3) \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{matrix} > \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$  zu ersetzen und darauf die Differenz in der Beständigkeit zurückzuführen.

Gegen die Bedeutung dieser Analogiebeweise spricht scheinbar, dass auch ein an anderer Stelle methylirtes Azol, nämlich *m*-Methylbenzimidazol:



sich mit Phtalsäureanhydrid zu einem gefärbten Condensationsproduct von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4) \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{matrix} > \text{CH}$  zu vereinigen vermag. Allein die Eigenschaften dieser Substanz weichen so wesentlich von

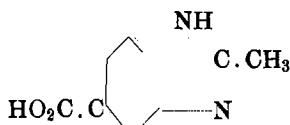
<sup>1)</sup> s. die vorangehende Mittheilung.

denen der Phtalone ab, dass man sie schwerlich mit letzteren in eine Kategorie stellen wird.

Immerhin deute diese Beobachtung auf eine Condensationsfähigkeit von »benzolständigen« Methylgruppen bicyclischer Systeme, von welcher bisher nichts bekannt war. Wir untersuchten daher auch *p*-Toluchinolin unter diesem Gesichtspunkte und fanden, dass es sich in der That — zwar nicht mit Phtalsäureanhydrid — wohl aber mit Chloral äusserst leicht zu einem schön krystallisirenden Product verbindet, welches bei anderer Gelegenheit beschrieben werden soll.

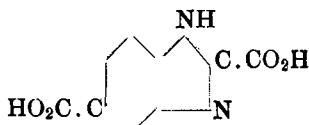
Als drittes und letztes <sup>1)</sup> Object hatte unsere vergleichende Parallele das Verhalten der Chinolinbasen und der Imidazole gegen Oxydationsmittel zum Gegenstand.

Auch bei den Anhydrobasen wird — wie in der Chinolinreihe — zuerst das Methyl des »Benzolkerns« erfasst; es resultirt daher als erstes Oxydationsproduct des  $\alpha$ -*m*-Dimethylbenzimidazols die Säure:



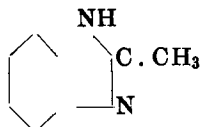
deren Verhalten im Grossen und Ganzen dem der *m*-Chinaldincarbon-säure entspricht.

Erst durch lang andauernde, energische Oxydation wird — aber selbst dann nur in geringer Menge — auch das zweite Methyl angegriffen und die Dicarbonsäure:



erzeugt.

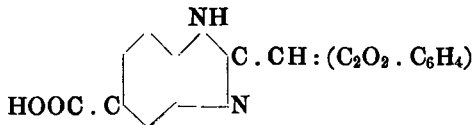
Dass in der zunächst entstehenden Monocarbonsäure das Carboxyl thatsächlich aus der »benzolständigen« Methylgruppe hervorgegangen ist, zeigt ihr Verhalten gegen glühenden Kalk; derselbe zerlegt sie in Kohlensäure und die Base:



welche identisch ist mit der aus *o*-Nitracetanilid oder aus *o*-Acetylphenylendiamin erzeugten Anhydrobase.

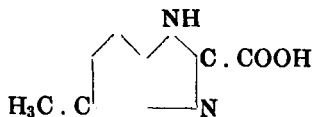
<sup>1)</sup> s. die vorangehende Mittheilung.

Bestätigt wird diese Beweisführung durch die Beobachtung, dass die Monocarbonsäure mit Phtalsäureanhydrid zu einem gelben Phtalon:

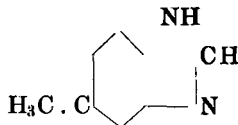


vereinigt werden kann, welches — abgesehen natürlich von seiner Alkalilöslichkeit — die grösste Aehnlichkeit mit dem anfangs erwähnten Phtalonfarbstoff  $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3) \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} > \text{C} \cdot \text{CH} (\text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)$  zeigt.

Die mit der bisher besprochenen isomere Säure:



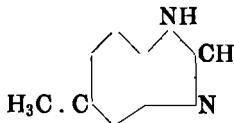
hat sich nur auf einem Umweg, nämlich durch vorsichtige Oxydation des Benzylidenimidazols,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2) \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} > \text{CH} : (\text{C}_6\text{H}_5)$ , erhalten lassen. Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und die Base:



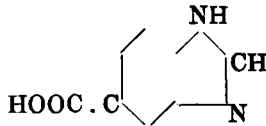
Letztere erwies sich identisch mit der aus *m*-Tolylendiamin und Ameisensäure entstehenden. Darin ist auch der Beweis ihrer Constitution enthalten.

Charakteristisch für die  $\alpha$ -carboxylierte Azolcarbonsäure ist die auffallende Leichtigkeit, mit welcher bei ihr die Decarboxylierung erfolgt. Sie unterscheidet sich in dieser Beziehung wesentlich von der benzolcarboxylierten Isomeren (s. oben), welche sehr viel höhere Temperatur erforderte, um in die zugehörige Anhydrobase überzugehen. Bekanntlich sind analoge Beziehungen zwischen Decarboxylierbarkeit und Stellung der Säuregruppe auch in der Chinolinreihe festgestellt worden.

Aus dem Bisherigen ergibt sich, dass die dem »Benzolkern« der Anhydrobasen angehörenden Methylgruppen von Oxydationsmitteln besonders leicht angegriffen werden. Uebereinstimmend damit fanden wir, dass auch das *m*-Methylbenzimidazol:



ohne Schwierigkeit in die Säure:

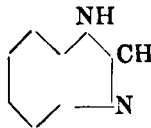


übergeführt werden kann. Letztere erwies sich in jeder Beziehung als Homologe der anfangs erwähnten  $\alpha$ -Methyl-*m*-benzimidazolcarbonsäure; wie diese entlässt auch sie ihr Carboxyl nur schwer.

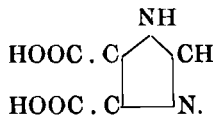
Andere, zu unserer eigentlichen Aufgabe in loserer Beziehung stehende Ergebnisse werden in der ausführlichen Abhandlung Erwähnung finden.

Die bisher besprochenen Oxydationsvorgänge haben das Gemeinsame, dass bei ihnen nur die Alkyle beteiligt sind, das bicyclische Gerüst dagegen unberührt bleibt. Es fragte sich, ob man auch einen Theil des letzteren ohne Gefährdung des Gesamtmoleküls zerstören könne — mit anderen Worten, ob es wie in der Chinolinreihe möglich sei, das bicyclische System durch Oxydation zu einem monocyclischen abzubauen.

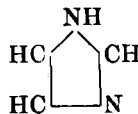
Dies wurde erreicht, als man die einfachste Anhydrobase:



welche dem Chinolin entspricht, der Einwirkung von übermangansaurem Kali unterwarf. Sie verwandelte sich dabei in die der Chinolinsäure analog gebaute Säure:



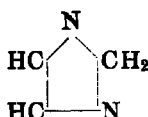
Letztere zerfiel beim Erhitzen glatt in Kohlensäure und die Base:



Dieses letzte, dem Pyridin an die Seite zu stellende Abbauprodukt der Anhydrobasen zeigte sich identisch mit dem Glyoxalin von Debus und die Säure, aus welcher dasselbe hervorgegangen, identisch mit der Glyoxalindicarbonsäure Maquenne's.

Damit ist wohl die Constitutionsfrage der Glyoxaline endgültig entschieden. Von ihr gilt dasselbe, was in der vorangehenden Mit-

theilung über die Structur der Benzimidazole bemerkt wurde. Das dem O. Fischer'schen Schema der Anhydrobasen entsprechende Glyoxalinsymbol:



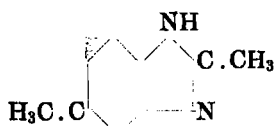
von Radzizewski aufgestellt und bis zuletzt vertheidigt, ist jetzt beseitigt<sup>1)</sup>.

### 39. Eug. Bamberger und B. Berlé: Spaltung des Imidazolringes.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

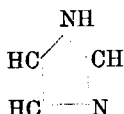
(Eingegangen am 25. Januar.)

Das in der  $\alpha$ - und  $m$ -Stellung methyilirte Benzimidazol:



lässt sich durch Schütteln mit Benzoylchlorid und wässriger Natronlauge nicht benzoyliren.

<sup>1)</sup> Die Constitutionsfrage der Glyoxaline war bisher fast noch weniger abgeschlossen als diejenige der Benzimidazole. Der Zusammenhang beider Körperklassen, von Japp (diese Berichte XV, 2414) vermuthet, war durch das Experiment nicht bewiesen. Bei aller Wahrscheinlichkeit der Japp'schen Formel:



kann ich doch folgender Bemerkung Claisen's (diese Berichte XXIV, 3907) nicht zustimmen:

»Ueber die Constitution der Glyoxaline kann ja doch kein Zweifel sein, da die beiden Bildungsweisen, die Radzizewski'sche und die Wallach'sche, sich gegenseitig controlliren und zu übereinstimmenden Resultaten führen.«