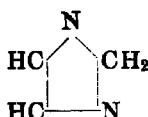


theilung über die Structur der Benzimidazole bemerkt wurde. Das dem O. Fischer'schen Schema der Anhydrobasen entsprechende Glyoxalinsymbol:



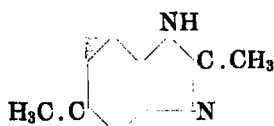
von Radzizewski aufgestellt und bis zuletzt vertheidigt, ist jetzt beseitigt<sup>1)</sup>.

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

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

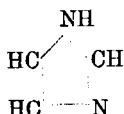
(Eingegangen am 25. Januar.)

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



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

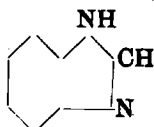
<sup>1)</sup> Die Constitutionsfrage der Glyoxaline war bisher fast noch weniger abgeschlossen als diejenige der Benzimidazole. Der Zusammenhang beider Körperklassen, von Japp (diese Berichte XV, 2414) vermuthet, war durch das Experiment nicht bewiesen. Bei aller Wahrscheinlichkeit der Japp'schen Formel:



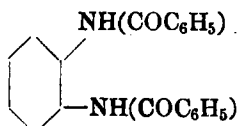
kann ich doch folgender Bemerkung Claisen's (diese Berichte XXIV, 3907) nicht zustimmen:

»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.«

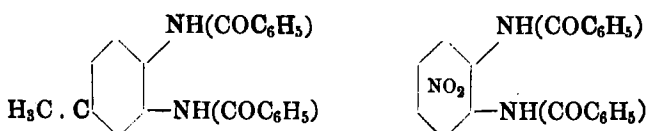
In der Hoffnung eines besseren Erfolges unterwarfen wir die Base:



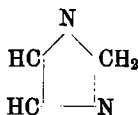
wegen ihrer Löslichkeit in Alkalien der Baumann-Schotten'schen Reaction. Statt des erwarteten Benzoylderivats resultirte indes unter gleichzeitiger Abspaltung von Ameisensäure ein neutraler Körper von der Formel:



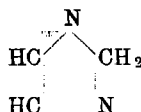
In gleicher Weise erhält man aus *m*-Methylbenzimidazol und aus Nitrobenzimidazol die Substanzen:



Ich kann weder das Eine noch das Andere finden. Radzizewski's Synthese ist mit der Formel:

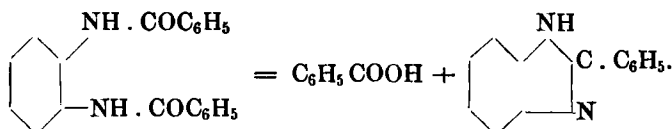


ebenso gut und noch besser vereinbar als mit derjenigen Japp's und so wenig eindeutig, dass ihr Entdecker sich nie entschliessen konnte, der letzteren rückhaltlos zuzustimmen (diese Berichte XVI, 748). Wallach's Synthesen aber sind in theoretischer Beziehung so dunkel, dass sie von einer Glyoxalinformel eher Licht empfangen können, als einer solchen selbst Licht spenden. Betonen doch sowohl Japp wie Wallach die Schwierigkeit, die Anhydroformel mit den Wallach'schen Synthesen in Uebereinstimmung zu bringen. Und wenn sich diese Schwierigkeit auch überwinden lässt, so zeigt doch gerade die Art, wie dies von Seiten Wallach's geschah, dass seine sonst so glänzenden Synthesen in der Glyoxalinfrage nur sehr unsichere Auskunft geben (diese Berichte XVI, 544). Von »Zweifellosigkeit« der Constitution konnte wohl bisher keine Rede sein; daher auch das von Claisen beanstandete Fragezeichen in Beilstein's Handbuch. Uebrigens benutzt auch v. Pechmann wie Radzizewski die Formel:



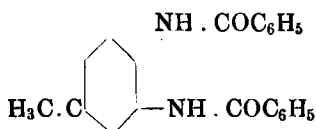
(diese Berichte XXI, 1417), ohne jedoch die Constitutionsfrage für entschieden zu halten. Bamberg.

Dass denselben in der That die hier benutzten Formeln zukommen, wurde dadurch bewiesen, dass man sie mit (auf anderem Wege dargestellten) Körpern von sicher festgestellter Constitution identificirte; beim Dibenzoylphenylendiamin überdies durch Zerlegung in Benzoësäure und  $\alpha$ -Phenylbenzimidazol:

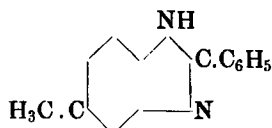


Letzteres erwies sich identisch mit der Base, welche Hübner aus *o*-Nitrobenzanilid dargestellt hat.

In entsprechender Weise vermochten wir auch das aus dem Azol  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3) \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{N} \end{array} > \text{CH}$  mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge erhaltene Diamin:



in Benzoësäure und das Hübner'sche *m*-Methyl- $\alpha$ -Phenylbenzimidazol:

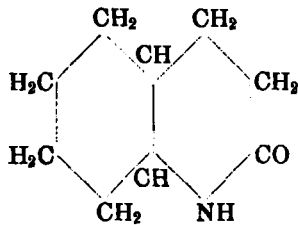


überzuführen:

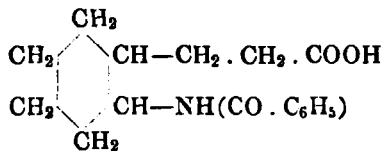
Bei einzelnen nach der Baumann-Schotten'schen Methode aus Anhydrobasen erzeugten Benzoyldiaminen haben wir die Constitution auch auf directestem Wege — durch Spaltung in Benzoësäure und das entsprechende Orthodiamin — festgestellt.

Der Verlauf der hier mitgetheilten Reaction ist sehr merkwürdig: Ringsysteme, welche bezüglich des festen Zusammenhalts ihrer Glieder durch keine anderen Basen — auch nicht durch die der Chinolinreihe — übertroffen werden, welche mit Alkalien, Säuren oder Reductionsmitteln auf sehr hohe Temperatur erhitzt werden können, ohne irgendwelche Veränderung zu erleiden — diese äusserst beständigen Verbindungen werden durch die gemeinsame Wirkung des Benzoylchlorids und der Natronlauge schon bei 0° vollständig und ohne Nebenreaction unter Verlust eines Kohlenstoffatoms aufgespalten.

Uns ist nur ein ähnlicher Fall bekannt: das Verhalten des sechsfach hydrirten Hydrocarbostyrils. Dieses aus Dekahydrochinolin zu erhaltende Hexamethylenderivat:

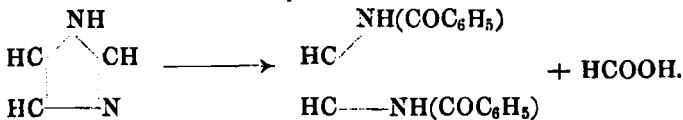


— ebenfalls ein im Uebrigen sehr widerstandsfähiger Ringcomplex — wird (nach noch nicht veröffentlichten Beobachtungen von Bamberger und Williamson) bei der Temperatur des schmelzenden Eisens glatt in die Säure



verwandelt, wenn es mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt wird.

Nachdem der Zusammenhang zwischen Anhydrobasen und Glyoxalinen erwiesen war<sup>1)</sup>, haben wir auch das Glyoxalin der Behandlung mit Natronlauge und Benzoylchlorid bei 0° unterworfen und dabei in berechneter Menge neben Ameisensäure, welche in Form des Calciumsalzes zur Analyse gebracht wurde, das Dibenzoylderivat des noch unbekanntes Diamidoäthylens erhalten:



Letzteres besitzt so vorzügliche physikalische Eigenschaften (messbare Krystalle vom F. P. 202—203°), dass man es zum Nachweis des Glyoxalins benutzen kann.

Das Gelingen der hier angedeuteten Ringspaltungen scheint die Anwesenheit der Atomgruppierung (N—C—N) zur Voraussetzung zu haben; wenigstens trat sie beim Pyrrol und Pyrazol nicht ein.

Die Glyoxaline haben durch den in dieser Mittheilung eröffneten Gesichtspunkt ein erneutes Interesse gewonnen; wir werden sie daher — ebenso wie das dibenzoylirte Amidoäthylen — einem eingehenderen Studium unterwerfen. Insbesondere sollen noch andere Vertreter dieser Körperklasse der Baumann-Schotten'schen Reaction unterzogen werden.

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