

Die Oxydation erstreckt sich nur auf beide asymmetrische Kohlenstoffatome; es entstehen deshalb in gleicher Menge die optisch entgegengesetzten Isomeren, d. h. die racemische Modification. Aus diesem Grunde wird die entstehende Säure $C_8H_{12}O_5$ inactiv sein müssen, obwohl sie von einer activen Verbindung abstammt, und in der That ist sowohl die 10-procentige wässrige Lösung der Säure, als deren Aethyl-ester völlig inactiv.

Die Entstehung der Säure $C_8H_{12}O_5$ und ihrer Derivate durch gelinde Oxydation der Camphersäure lässt sich also auf experimentellem Wege einfach und rationell erklären, ohne dass man zu hypothetischen Molekulartranspositionen Zuflucht nehmen müsste; sie lässt sich aber nur dann erklären, wenn man die von Bredt für die Camphersäure vorgeschlagene Formel annimmt.

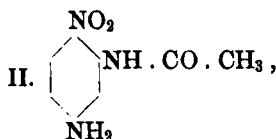
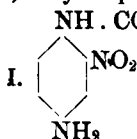
Rom, Institut für pharmaceutische Chemie der Kgl. Universität.

341. Alfred Gallinek: Ueber das *m*- bzw. *p*-Amido- α -methylbenzimidazol.

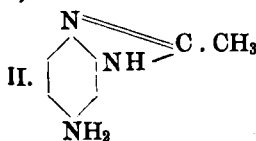
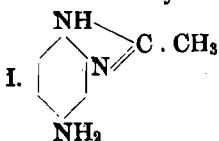
[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. August.)

Nach Bamberger¹⁾ geht bei der Bildung der Benzimidazole aus *o*-nitrierten Säureaniliden die Imidazolringschliessung in der Weise vor sich, dass das Sauerstoffatom des Säurerestes mit den beiden Wasserstoffatomen der bei der Reduction der Nitrogruppe intermediär entstehenden Amidogruppe als Wasser austritt. Darnach sollten aus dem *o*-Nitroacetyl-*p*-phenylendiamin, bzw. dem als bequemeres Ausgangsmaterial dafür gewählten *o*-*p*-Dinitroacetanilid, und aus dem *o*-Nitro(di)acetyl-*m*-phenylendiamin:



die beiden durch die Stellung der Amidogruppe zur Imidgruppe und dem Stickstoffatom sich unterscheidenden Isomeren, aus I das *m*-, aus II das *p*-Amido- α -methylbenzimidazol²⁾:



¹⁾ Ann. d. Chemie 273, 271; diese Berichte 25, 270.

²⁾ Substituentenbezeichnung s. diese Berichte 24, 2083.

hervorgehen. Ueberraschender Weise wurde aber dasselbe Product erhalten, und zwar das bereits vor einiger Zeit von Hobrecker¹⁾ dargestellte Amidobenzimidazol.

Man kann nun nicht wohl zur Erklärung hierfür annehmen, dass der Process der Benzimidazolbildung einmal auf die eingangs beschriebene, das andere Mal aber doch auch auf die andere, a priori mögliche Weise verlaufe, dass das Sauerstoffatom sich mit je einem Wasserstoffatom der beiden *o*-Amidogruppen condensire. Auch ein Zurückgreifen auf das von O. Fischer²⁾ für die Benzimidazolverbindungen aufgestellte symmetrische Symbol erscheint nach den Untersuchungen Bamberger's unzulässig. Falls man also nicht die bei dem Verlaufe der Reaction wohl auch unwahrscheinliche Annahme einer Umlagerung machen will, bleibt nichts übrig, als auch hier wieder einen Fall von Tautomerie zu statuiren. Es reiht sich dieser den u. A. von v. Pechmann³⁾ aufgefundenen Beispielen von Identität, statt der erwarteten Isomerie in der Klasse der Amidine an, die ja auch in ihrer Structur eine gewisse Aehnlichkeit mit den Benzimidazolverbindungen aufweisen⁴⁾.

Eine gleiche Beobachtung bei Benzimidazolverbindungen liegt bereits in der Literatur vor. A. Kaiser⁵⁾ erhielt bei der Reduction der *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzoësäure und andererseits der *p*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure »seltsamer Weise« anstatt zweier isomerer Säuren dieselbe Anhydrosäure. Indess wurde die Reduction der Nitrosäuren mit Zinn und Eisessig ausgeführt, sodass hier durch intermediäre Bildung einer, allerdings sonst nur durch Essigsäureanhydrid entstehenden, Diacetylverbindung eine andere Erklärung des Vorganges möglich ist.

Für die Darstellung des am einfachsten für die Gewinnung der Imidazolbase als Ausgangsmaterial dienenden *o*-*p*-Dinitroacetanilids liefern die älteren Vorschriften wenig befriedigende Resultate. In vorzüglicher Ausbeute wird dasselbe durch Nitrirung des Acetanilids in Schwefelsäure bei 0–5°, entsprechend der von Nölting und Collin⁶⁾ für die Darstellung des *p*-Nitroacetanilids gegebenen Vorschrift, erhalten, unter Anwendung eines Ueberschusses — im Ganzen 4 Mol. — von Salpetersäure. Das erste Mol. wird langsam tropfenweise, das zweite in schnellerem Tempo, der Ueberschuss in mehreren grossen Portionen zugegeben, mit der Vorsicht jedoch, dass immer einige Zeit gewartet wird, bis die oft erst nachträglich eintretende Temperatursteigerung vorüber ist. Nach Beendigung des Eintragens lässt man nur noch ganz kurze Zeit stehen und giesst

¹⁾ Diese Berichte 5, 923.

²⁾ Diese Berichte 22, 645.

³⁾ Diese Berichte 28, 869.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 273, 300.

⁵⁾ Diese Berichte 18, 2942.

⁶⁾ Diese Berichte 17, 262.

dann auf Eis, wobei sich das Dinitroacetanilid in schwach gelblich gefärbten Flocken schon nahezu rein abscheidet. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird es völlig rein erhalten.

Die Reduction wurde mit Zinnchlorür (6 Th. auf 1 Th. Dinitroacetanilid) und Salzsäure (25 pCt HCl, 9 Th.), unter gelegentlichem Kühlen während der Operation, ausgeführt. Aus der erhaltenen Lösung wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas das Zinndoppelsalz abgeschieden und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt oder auch das Zinn daraus mit Soda gefällt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Gewinnung der freien Base mit Alkohol extrahirt.

Die wenigen Angaben Hobrecker's über die Base und ihre Salze sind meist unzutreffend. Die »langen, weissen Nadeln«, in welcher Form Hobrecker die Base erhielt, wurden niemals beobachtet. Die Base bildet bei besserer Ausbildung durch langsamere Krystallisation rhombische, rosettenförmig gruppirte, stark glänzende, farblos durchsichtige Täfelchen, bei rascherer Abscheidung irisirende rhombische Blättchen. Sie ist als schwerlöslich in kaltem Wasser zu bezeichnen, zeigt indess eine hartnäckige Tendenz zur Bildung übersättigter Lösungen; auch auf geringes Volumen eingeeengte Lösungen können tagelang stehen, ohne etwas abzuscheiden. Dampft man weiter ein, so hinterbleibt zuletzt ein beim Erkalten strahligkrystallinisch erstarrendes Oel. Hat man sich aber erst hierdurch oder durch starkes Abkühlen der Lösung in einer Kältemischung etwas feste Substanz verschafft, so erstarren beim Einsäen eines Partikelchens auch verdünntere, kalte (10—15°) Lösungen sofort zum aus flimmernden Blättchen bestehenden Krystallbrei, der bei gelindem Erwärmen sehr leicht wieder in Lösung geht. Die Lösung reagirt alkalisch und schmeckt bitter. In Alkohol ist die Base sehr leicht, in Aether und Benzol nur sehr wenig löslich. Sie beginnt bei 55° zu schmelzen, ist aber erst bei ca. 80° völlig geschmolzen; einige Male hatte man auch den Eindruck, als ob sie bei der zuerst angegebenen Temperatur vorübergehend völlig in ihrem Krystallwasser schmelze, um sofort wieder theilweise zu erstarren und erst bei ca. 80° sich wieder ganz zu verflüssigen. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, das bei 100°, grösstentheils auch schon im Exsiccator entweicht. Krystallwasserfrei stellt sie bei 100° einen zähflüssigen Syrup dar, der beim Erkalten zu einer glasigen, stark hygroskopischen Masse erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 19.67, C 52.46, H 7.10.

Gef. » » 19.60, 19.63, » 52.56, » 7.13.

Das Chlorhydrat der Base ist sehr leicht in Wasser löslich; beim Eindampfen seiner Lösung hinterbleiben wavelitartig aggregirte, feine,

seidenglänzende Nadeln; aus concentrirten Lösungen wird es durch starke Salzsäure gefällt.

Die Angaben Hobrecker's über ein »etwas schwerer lösliches, in breiten Nadeln anschliessendes« Nitrat beruhen anscheinend auf einer Verwechslung mit dem Sulfat. Auch ganz concentrirte Lösungen des Chlorhydrates scheiden auf Zusatz von Salpeter oder Salpetersäure nichts ab. Das Nitrat, aus dem Sulfat mittels Baryumnitrat gewonnen, ist vielmehr äusserst leicht löslich und wird erst bei fast völligem Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure nur zum Theil als lange feine Nadeln erhalten, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen, zum grossen Theile efflorescirt es in amorphen Gebilden. Das Sulfat ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in warmem und krystallisirt daraus in büschelförmig angeordneten, flachen, vierkantigen, scharf rechtwinklig abgeschnittenen Prismen bezw. Nadeln, die bei 274° schmelzen. Das Pikrat scheidet sich als gelbes, in kaltem Wasser fast unlösliches, aus mikroskopischen Nadelconglomeraten bestehendes, krystallinisches Pulver ab, das bei 207° schmilzt.

Das Acetylderivat ist ziemlich leicht in Wasser und gew. Alkohol löslich und krystallisirt daraus in Spiessen, aus alkoholischer Lösung in Rhomboëdern; aus abs. Alkohol, der es schwerer löst, auch in sechseckigen Täfelchen. Es schmilzt, zunächst aus Wasser erhalten, bei 249°; durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt, wohl infolge von Krystallwasser- oder Krystalleisessig-Abgabe auf 324°.

Mit Silbernitrat giebt die Base eine in Ammoniak nur in sehr grossem Ueberschusse beim Erwärmen sich lösende, weisse, amorphe Silberverbindung, wie sie von Bamberger¹⁾ als charakteristisch für die Benzimidazolverbindungen beschrieben werden.

Derselbe Körper nun wurde bei der Reduction des *o*-Nitrodiacetyl-*m*-phenylendiamins erhalten, das nach den Angaben Barbaglias²⁾, oder auch durch directes Eintragen in kalte, abgeblasene Salpetersäure, spec. Gew. 1.48, dargestellt wurde. In Alkohol ist es schwerer löslich, als es nach der Angabe Barbaglia's den Anschein hat, 10 g erfordern ca. 1 Ltr. heissen Alkohols zur Lösung. Die Reduction wurde, da das Acetylderivat gegen Säure sehr empfindlich ist und leicht der Spaltung unterliegt, mit Zinnchlorür und der berechneten Menge Salzsäure in stark mit Wasser oder noch besser mit Alkohol verdünnter Lösung ausgeführt. Es kann dann weiter so verfahren werden, dass der Alkohol verjagt, das Zinnchlorid durch Zusatz von etwas Zinn und Salzsäure reducirt, so weit wie möglich abgedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und die berechnete Menge Schwefelsäure zur Gewinnung des zunächst in käsigen Flocken fallenden, nach

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 279.

²⁾ Diese Berichte 7, 1257.

kurzer Zeit pulvrigen Sulfates zugefügt wird. Aus der Lösung des letzteren wurde die Base in den charakteristischen flimmernden Blättchen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3 + 2 H_2O$.

Procente: H_2O 19.67.
Gef. » » 19.59.

Die Base, ihr Sulfat, das Pikrat, das Acetylderivat etc. zeigten in Allem, Krystallhabitus, Schmelzpunkt, Löslichkeit, völlige Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen, durch Reduction des Dinitroacetanilids erhaltenen Körpern.

Die Base giebt, wie noch erwähnt sei, diazotirt und mit Phenolen etc. gekuppelt, direct ziehende Baumwollfarbstoffe. Die gleiche Eigenschaft bei Benzimidazolverbindungen beobachteten Lellmann und Hailer¹⁾ bei den Analogon des Dihydrothiolutidins, dem *p*- und auch dem *m*-Amidobenzyltoluylenamidin, ferner Schuster und Pinnow²⁾ bei dem Methyläthenylamidophenylenamidin, dem β -Methylderivat der vorliegenden Base. Die relative Stellung der Amidogruppe zu den Condensationsbindungen scheint hier nicht von wesentlichem Einflusse auf dieses Vermögen; das von mir hierzu nach den Angaben Niementowski's³⁾ dargestellte und geprüfte Aethenyl- ν -triamidotoluol zeigte es gleichfalls, in vielleicht nur wenig schwächerem Grade. Erhöht wird die Affinität zur Faser durch die Einführung einer zweiten diazotirbaren Amidogruppe in Verbindungen dieser Reihe mit zwei Benzolkernen, wie bei dem *m-p*- und dem *p*-Diamidophenylbenzimidazol der D. R. P. 68237, 70862 und 70983. Tritt hierzu noch ein völlig symmetrischer Bau des Moleküls, wie er bei der zuerst aufgefundenen der hierher gehörigen Verbindungen, dem durch Reduction des Tetranitrooxanilids gewonnenen *m*-Diamidodibenzimidazol des D. R. P. 74058, vorliegt, so übertrifft die Affinität der Farbstoffe sogar die der Congofarbstoffe.

342. C. Reichard: Ueber die Einwirkung der arsenigen Säure auf Metalloxyde, Oxychloride und Amidochloride.

(Eingegangen am 26. Mai.)

In weiterer Verfolgung meiner, vor einigen Jahren⁴⁾ veröffentlichten Versuche »Ueber die Einwirkung des sauren arsenigsäuren Kaliums auf Metallsalze« habe ich das Verhalten einiger Metalloxyde, Oxychloride und Amidochloride gegen Lösungen von arseniger Säure untersucht. Meine Beobachtungen stelle ich in den folgenden Tabellen zusammen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2759.

²⁾ Diese Berichte 29, 1055.

³⁾ Diese Berichte 19, 719.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1019.