

II. Hr. Prof. Br. Pawlewski hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß er durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Benzolsulfochlorid in Xylollösung (diese Berichte **38**, 1684 [1905]) eine *N*-Phenylsulfonanthranilsäure genannte Säure vom Schmp. 214—215° beschrieben hat, die jedenfalls identisch ist mit der von mir l. c. beschriebenen Benzolsulfonanthranilsäure, die aus Anthranilsäure in alkalischer Lösung mit Benzolsulfochlorid erhalten wurde. Eine Revision des Schmelzpunktes zeigte, daß unsere Angabe des Schmelzpunktes von 223° auf einem Irrtum infolge Verwechslung mit Benzolsulfonanthranoylanthranilsäure beruhte; in der Tat schmolz die Benzolsulfonanthranilsäure zufolge älterer Angaben meines Laboratoriumsjournals bei 214°, denselben Schmelzpunkt fand jetzt auch Hr. Eisleb bei mehrfach aus verdünntem Alkohol und Eisessig umkrystallisierten Proben der Säure, weniger reine Proben schmolzen schon bei 212°.

357. H. Biltz:

Über Diphenylimidazol und Diphenyl- μ -chlorimidazol.

(Nach Versuchen von H. Edlefsen.)

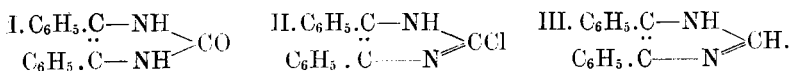
(Eingegangen am 25. Mai 1907.)

α , β -Diphenylimidazol (III) wurde von Japp¹⁾ im Jahre 1887 bei der Einwirkung von Formaldehyd und Ammoniak auf Benzil in warmer alkoholischer Lösung aufgefunden. Die Umsetzung wurde von Pinner²⁾ später näher untersucht, wobei es gelang, durch Abkühlen des Gemisches die an und für sich geringe Ausbeute wesentlich zu steigern.

1) F. R. Japp, Journ. Chem. Soc. **51**, 557—559 [1887].

2) A. Pinner, diese Berichte **35**, 4136 [1902]; **38**, 1536 [1905].

Eine andere Möglichkeit der Gewinnung der Base lag in der Reduktion des leicht zugänglichen ¹⁾ Diphenylimidazolons (I); da es aber einer selbst energischen Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor Widerstand ²⁾ leistete, wurde ein indirekter Weg eingeschlagen: es wurde zunächst aus ihm ein Diphenyl- μ -chlorimidazol (II) dargestellt, und dieses dann reduziert. Diese Versuche hatte schon Anschütz ³⁾ geplant, wie wir erst nach ihrer Durchführung bemerkten, hat aber, als wir ihn von unseren Resultaten in Kenntnis setzten, gegen die Fortführung unserer Versuche in dankenswerter Weise keinen Einspruch erhoben.



Zur Überführung des Diphenylimidazolons in das Diphenyl- μ -chlorimidazol erwies sich im Einklange mit Beobachtungen E. Fischers in der Harnsäuregruppe nicht Phosphorpentachlorid, das freies Chlor abspaltet und dadurch Nebenreaktionen ermöglicht, oder das ähnlich wirkende Phosphortrichlorid, sondern nur Phosphoroxychlorid brauchbar. Die Reduktion des Diphenyl- μ -chlorimidazols gelang mit Salzsäure und Zink. In beiden Fällen war die Umsetzung fast quantitativ. Diphenylimidazol und sein μ -Chlorprodukt wurden durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert.

Diphenyl- μ -chlorimidazol, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$.

10 g Diphenylimidazolon wurden mit 25 ccm Phosphoroxychlorid während vier Stunden im Rohre auf 135—140° erhitzt. Die abgekühlten Röhren öffneten sich fast ohne Druck. Der dunkle, meist flüssige Rohrinhalt wurde auf Eis gegossen, wo sich eine helle, feinkrystallinische Masse abschied; diese wurde abgesaugt, mit Ammoniaklösung gewaschen und dadurch fast völlig entfärbt. Ihre Lösung in 60 ccm Eisessig wurde mit Tierkohle gekocht, und das Filtrat eingeeengt oder durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur Krystallisation gebracht. Auch Alkohol konnte als Krystallisationsmittel verwandt werden. Farblose, feine Nadeln; Schmp. 217.5°; leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Äthylacetat, wenig löslich in Benzol und Äther, kaum löslich in Chloroform und Ligroin. Die Ausbeute betrug etwa 11 g.

0.2330 g Sbst.: 0.6035 g CO_2 , 0.0915 g H_2O . — 0.2383 g Sbst.: 22.1 ccm N (13°, 768 mm). — 0.1124 g Sbst.: 0.0636 g AgCl .

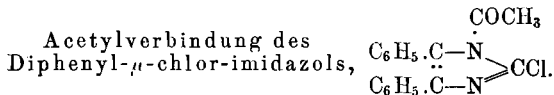
¹⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. **339**, 265 [1905].

²⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. **339**, 293 [1905].

³⁾ R. Anschütz, Ann. d. Chem. **284**, 35 [1894].

$C_{15}H_{11}N_2Cl$ Ber. C 70.7, H 4.3, N 11.0, Cl 13.9.
Gef. » 70.6, » 4.4, » 11.0, » 14.0.

Eine Rückverwandlung des Diphenyl- μ -chlorimidazols in Diphenylimidazol gelang nicht; weder beim Kochen mit 20-prozentiger Salzsäure¹⁾, noch beim Erhitzen im Rohre mit rauchender Salzsäure²⁾ auf 120—150°, noch beim Erhitzen mit Silberoxyd auf Temperaturen von 100—190°. Beim Erwärmen von 3 g Diphenyl- μ -chlorimidazol mit 450 ccm 10-prozentiger Salpetersäure trat Lösung ein. Bei etwa 75° begann die Lösung sich zu trüben, und freier Chlorwasserstoff konnte in ihr nachgewiesen werden. Nachdem Klärung eingetreten war, wurde filtriert und die Abscheidung als Benzil, Schmp. 95°, erwiesen. Die Spaltung verläuft quantitativ; gef. 2.1 g Benzil, ber. 2.26 g. Im wäßrigen Filtrate konnte Harnstoff nachgewiesen werden. Die Spaltung entspricht ganz der Spaltung von Harnsäure zu Alloxan und ferner der Spaltung von Diphenylimidazol- μ -sulphydrat zu Benzil³⁾.



Durch einstündiges Kochen einer Lösung von 2 g Diphenyl- μ -chlorimidazol in 15 ccm Essigsäureanhydrid und Einengen der Lösung konnte ein Acetylprodukt erhalten werden, das aus wenig Essigsäureanhydrid umzukristallisieren war. Schmp. 185° (ohne Zersetzung); Ausbeute 75—80°. Die Acetylverbindung ist wenig beständig; schon mit Wasser oder Alkohol spaltet sie sich teilweise hydrolytisch und mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung bei Zimmertemperatur quantitativ.

0.2332 g Sbst.: 19.45 ccm N (24°, 765 mm).

$C_{17}H_{13}ON_2Cl$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.4.

Chlorwasserstoffsäures Salz des Diphenyl- μ -chlorimidazols,
 $C_{15}H_{11}N_2Cl, HCl$.

Aus einer warmen Lösung von 1 g Diphenyl- μ -chlorimidazol in 150 ccm verdünnter Chlorwasserstoffsäure krystallisierte beim Erkalten das Salz quantitativ in langen, farblosen, derben Nadeln, die bei 167—168° schmolzen; es ist in Alkohol und Chloroform sehr leicht, in den übrigen Lösungsmitteln aber schwer löslich. In 5-prozentiger heißer Salzsäure beträgt die Löslichkeit nur etwa 1³⁾.

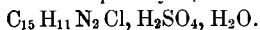
0.2883 g Sbst.: 0.2831 g AgCl (nach Carius).

$C_{15}H_{12}N_2Cl_2$. Ber. Cl 24.4. Gef. Cl 24.3.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **30**, 2223, 2242 [1897].

²⁾ R. Anschütz und K. Schwickerath, Ann. d. Chem. **284**, 19 [1894].

³⁾ Die Löslichkeiten beziehen sich auf 100 g des Lösungsmittels.

Saures Sulfat des Diphenyl- μ -chlorimidazols,

2 g Diphenyl- μ -chlorimidazol wurden in einem kochenden Gemische von 75 ccm 10-prozentiger Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gelöst; aus dem Filtrate kamen Krystalle, die aus verdünnter Schwefelsäure sich umkrystallisieren ließen. Ausbeute 1.8 g, Schmp. 123—124° unter lebhafter Zersetzung. Durch Wasser und auch schon durch feuchte Luft wird das Salz hydrolytisch gespalten.

0.4523 g Sbst. verloren bei 100° 0.0220 g H₂O und gaben 0.2706 g BaSO₄,

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$. Ber. SO₄ 26.0, H₂O 4.9.

Gef. » 25.9, » 4.9.

Salze mit schwächeren Säuren, wie Oxalsäure und Pikrinsäure, wurden nicht erhalten.

Diphenylimidazol, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$.

Diphenyl- μ -chlorimidazol konnte durch Jodwasserstoff und Phosphor selbst bei 200° nicht reduziert werden, dagegen leicht durch Zink und Salzsäure. 4 g Diphenyl- μ -chlorimidazol, 16 g Zinkspäne wurden mit 200 ccm 10-prozentiger Salzsäure und 100 ccm Wasser erhitzt, bis sich das Zink fast völlig gelöst hatte. Aus dem Filtrate krystallisierte beim Abkühlen das chlorwasserstoffsaurer Salz des Diphenylimidazols in prächtigen Nadeln aus. Das abgesaugte Salz wurde in 400 ccm Wasser gelöst, die freie Base mit Ammoniak gefällt und aus 25 ccm Alkohol nach Zugabe eines Tropfens Ammoniaklösung unter Einengen oder Zugabe von etwas Wasser zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 3.4 g, Schmp. 230° (K.-Th). Leicht löslich in Alkohol, Äthylacetat, Aceton, Chloroform, wenig löslich in Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

0.2810 g Sbst.: 0.8386 g CO₂, 0.1413 g H₂O. — 0.1996 g Sbst.: 22.3 ccm N (22°, 757 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 81.7, H 5.5, N 12.7.

Gef. » 81.4, » 5.6, » 12.6.

Chlorwasserstoffsaurer Salz des Diphenylimidazols, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2, \text{HCl}$.

Aus einer heiß bereiteten Lösung von 1 g Diphenylimidazol in 150 ccm 10-prozentiger Salzsäure scheidet sich das Salz in farblosen, langen, oft zu Büscheln vereinigten Prismen ab. Leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, etwas weniger in Chloroform und Benzol, wenig in Äthylacetat und kaum in Äther und Ligroin. Wie schon Pinner¹⁾, der das Salz zuerst beschrieb, bemerkt, ist es in Wasser leicht löslich (Löslichkeit mehr als 10), dagegen in chlorwasserstoffhaltigem Wasser wenig löslich (Löslichkeit in 5-prozentiger Salzsäure etwa 0.8). Ein Schmelzpunkt ist nicht zu bestimmen, da es oberhalb

¹⁾ A. Pinner, diese Berichte 35, 4139 [1902].

140° Chlorwasserstoff verliert; der von Pinner angegebene Schmelzpunkt 202° dürfte der Schmelzpunkt des zurückbleibenden, nicht ganz reinen Diphenylimidazols sein. Unser Präparat war krystallwasserfrei.

0.4108 g Sbst. (aus wäßriger, mit Salpetersäure angesäuerter Lösung mit Silbernitrat gefällt): 0.2280 g AgCl.

$C_{15}H_{12}N_2, HCl$. Ber. Cl 13.8. Gef. Cl 13.7.

Platinchlorwasserstoffsäures Salz. Aus einer wäßrigen Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes fiel auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure (das schon von Japp¹⁾ beschriebene Chloroplatinat in bräunlichen, glänzenden Krystallblättchen aus.

0.1802 g Sbst.: 0.0412 g Pt.

$(C_{15}H_{12}N_2)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.9. Gef. Pt 22.9.

Sulfat des Diphenylimidazols, $(C_{15}H_{12}N_2)_2, H_2SO_4$.

Aus einer durch längeres Erwärmen von 1 g Diphenylimidazol mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure bereiteten und dann filtrierten Lösung krystallisierte ein neutrales Sulfat, das sich aus schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren ließ. Im Schmelzpunktröhrchen trübte es sich oberhalb 150° unter Dunkelfärbung.

0.5813 g Sbst.: 0.2498 g BaSO₄.

$(C_{15}H_{12}N_2)_2, H_2SO_4$. Ber. SO₄ 17.8. Gef. SO₄ 17.7.

Pinner²⁾ beschreibt ein saures Sulfat, das nur durch eine Stickstoffbestimmung analytisch festgelegt ist.

Nitrat des Diphenylimidazols, $C_{15}H_{12}N_2, HNO_3$.

Aus einer Lösung von 1 g Diphenylimidazol in 130 ccm verdünnter, warmer Salpetersäure schied sich beim Abkühlen das Nitrat in langen, farblosen Prismen ab, die aus 150 ccm Wasser unverändert umkrystallisiert werden konnten. Die Ausbeute ist quantitativ. Im Capillarrohre zersetzt sich das Präparat lebhaft bei 164°. Das Nitrat ist in Alkohol und Eisessig wenig, in Benzol und Aceton sehr wenig, sonst nicht löslich; in kochendem Wasser löst es sich mit der Löslichkeit 0.6, in kaltem Wasser ist es nicht merklich löslich. Es kann deshalb zur Fällung von Salpetersäure verwandt werden.

0.4197 g Sbst.: 53.95 ccm N (24°, 768 mm).

$C_{15}H_{12}N_2, HNO_3$. Ber. N 14.9. Gef. N 14.6.

Oxalat des Diphenylimidazols, $(C_{15}H_{12}N_2)_2, C_2H_2O_4$.

Warme Lösungen von 1 g Diphenylimidazol in 15 ccm Alkohol und von 0.6 g Oxalsäure in 15 g Alkohol wurden gemischt; beim Erkalten krystallisierten farblose Krystallblättchen des Oxalats aus, die sich aus viel Alkohol umkrystallisieren ließen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zersetzungspunkt 244° (K. Th.). Sehr leicht löslich in Eisessig, wenig in Alkohol, sonst kaum löslich.

¹⁾ F. R. Japp, Journ. Chem. Soc. **51**, 559 [1887].

²⁾ A. Pinner, diese Berichte **35**, 4142 [1902].

0.1529 g Sbst.: 0.4054 g CO₂, 0.0683 g H₂O.

(C₁₅H₁₂N₂)₂, C₂H₂O₄ Ber. C 72.4, H 4.9.

Gef. » 72.3, » 5.0.

Pikrat des Diphenyl-imidazols, C₁₅H₁₂N₂, C₆H₂(NO₂)₃(OH).

Warme Lösungen von je 1 g Diphenylimidazol und 1 g Pikrinsäure in 20 ccm Alkohol wurden gemischt; fast quantitativ schieden sich beim Erkalten lange, glänzende, abgestumpfte Prismen des Pikrats ab. Schmp. 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, wenig löslich in Essigester, sehr wenig in Wasser und Chloroform und überhaupt nicht merklich in Äther, Benzol und Ligroin löslich. Die Löslichkeit in kochendem Alkohol betrug etwa 4.

0.2779 g Sbst.: 38.4 ccm N (22°, 756 mm).

C₂₁H₁₅O₇N₅. Ber. N 15.6. Gef. N 15.6.

Acetylverbindung des Diphenyl-imidazols, C₆H₅.C—N[•]—C(=O)CH₃
C₆H₅.C—N—CH

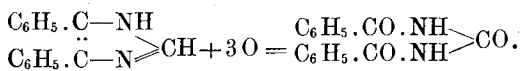
Eine Lösung von 3 g Diphenylimidazol in 24 g Essigsäureanhydrid wurde 1 Stunde gekocht, kalt mit Wasser gefällt und die Abscheidung möglichst bald abfiltriert. Aus Alkohol oder Essigsäureanhydrid kamen kleine Büschelchen feiner, farbloser Nadeln, die bei 149.5° schmolzen. Ausbeute etwa 80%. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in Äther leicht, in Ligroin etwas schwerer löslich. Mit Wasser setzt sich die Acetylverbindung langsam unter Wasseraufnahme zu dem wasserlöslichen Acetat um.

0.1876 g Sbst.: 17.5 ccm N (24°, 768 mm).

C₁₇H₁₄ON₂. Ber. N 10.7. Gef. N 10.6.

Oxydation des Diphenyl-imidazols.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung nimmt Diphenylimidazol drei Sauerstoffatome auf und gibt Dibenzoylharnstoff,



Diphenylimidazon konnte nicht erhalten werden.

Eine heiße Lösung von 1 g Diphenylimidazol in 150 ccm 10-prozentiger Salpetersäure wurde mit normaler Kaliumpermanganatlösung versetzt, wobei nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach Zusatz von 29.4 ccm (= 3.1 Atome Sauerstoff) war die Oxydation beendet, wie an der jetzt beginnenden Färbung des Niederschlags zu erkennen war. Die Fällung wurde abgesaugt, mit etwas Schwefeldioxydlösung gewaschen und aus Alkohol oder

Eisessig unter Verwendung von Tierkohle krystallisiert: farblose, an den Enden fächerförmig ausgefaserte Nadelbüschel. Schmp. 203°. Bei stärkerem Erhitzen trat Zersetzung unter Bildung von Benzonnitril¹⁾ ein. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, weniger in Chloroform, Äthylacetat, Benzol, noch weniger in Äther und nicht merklich in Ligroin löslich.

0.0881 g Sbst.: 0.2160 g CO₂, 0.0369 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₃N₂. Ber. C 67.1, H 4.5.

Gef. » 66.9, » 4.7.

Additionsprodukt von Diphenyl-imidazol und Diphenyloxytriazin.

Diphenylimidazol und Diphenyloxytriazin vereinigen sich in Alkohol-, Äthylacetat- oder Chloroformlösung zu einem bei 258—259° schmelzenden, gelben Additionsprodukte²⁾, das beim Erwärmen mit Eisessig wieder Spaltung erleidet. Dieser Stoff hatte für mich den Ausgang zu einer eingehenden Untersuchung der Imidazolone und Oxytriazine gebildet, über die bisher nur zum Teil berichtet ist. Auch Diphenylimidazol vereinigt sich mit Diphenyloxytriazin zu einem ganz entsprechenden Additionsprodukte, nicht aber Diphenyl- μ -chlorimidazol. Die Additionsprodukte sind wohl als salzartige Stoffe aufzufassen, in denen das Oxytriazin der saure, das Imidazol bzw. Imidazolone der basische Bestandteil ist.

Eine Lösung von 1 g Diphenylimidazol und 1.1 g Diphenyloxytriazin und 50 ccm Äthylacetat wurde auf 10 ccm eingengt; es krystallisierten 1.5 g und aus der Mutterlauge weitere 0.4 g hellgelblicher, feiner Nadelchen, die aus Chloroform umkrystallisiert werden konnten. Schmp. 184—185°.

0.1394 g Sbst.: 17.9 ccm N (17°, 755 mm).

C₃₀H₂₃N₅O. Ber. N 15.0. Gef. N 14.8.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ R. Anschütz und K. Schwickerath, Ann. d. Chem. **284**, 23 [1894].

²⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. **339**, 258—262 [1905].