

Ersetzt man das Anilin bei der Reaktion durch *p*-Anisidin, so erhält man das entsprechende

α -Phenyl- δ -anisyl- γ,δ -diketo- β -buten-Dianisil,
das aus Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 158° krystallisiert.

III. Diacetyl, Benzaldehyd und Anilin: Dicinnamoyl-dianil,
 $\text{H}_5\text{C}_6\text{.CH:CH.C(:N.C}_6\text{H}_5\text{).C(:N.C}_6\text{H}_5\text{).C.H:CH.C}_6\text{H}_5\text{.}$

Wenn man Diacetyl (4.3 g) mit Benzaldehyd (10.6 g) und Anilin (9.3 g) in alkoholischer Lösung zu kondensieren versucht, so resultiert nur ein zähes dunkles Harz. Löst man jedoch die Komponenten in Eisessig (ca. 150 ccm) und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich allmählich ein gelbes Krystallpulver aus, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen in Betracht kommenden Solvenzien für die Analyse nur durch Auskochen mit Aceton gereinigt werden konnte. Es schmolz bei 270° und war der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2$ entsprechend zusammengesetzt.

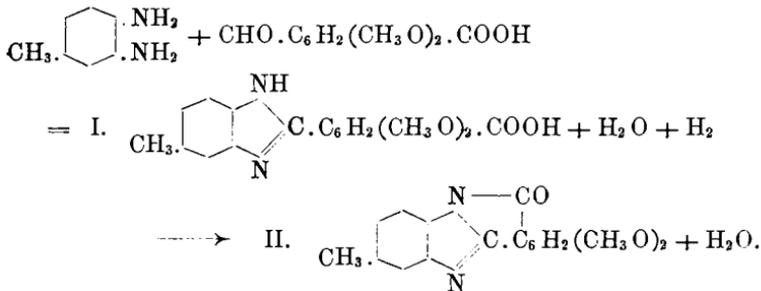
0.2000 g Sbst.: 0.6365 g CO_2 , 0.1014 g H_2O . — 0.1680 g Sbst.: 10.5 ccm N (23°, 748 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2$. Ber. C 87.31, H 5.80, N 6.89.
Gef. » 86.78, » 5.67, » 6.81.

621. H. Rupe und K. G. Thiess: Über Benzoylen-benzimidazol.

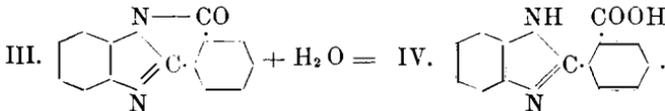
(Eingeg. am 18. Oktober 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

In den Jahren 1888 und 1891 veröffentlichte Bistrzycki¹⁾ Untersuchungen über die Kondensation von Phthalaldehydsäuren mit *o*-Diaminen. Durch Einwirkung von Opiansäure auf Toluylendiamin wurde in eigentümlicher Reaktion die Säure (I) erhalten, mit Essigsäureanhydrid lieferte diese unter Wasserabspaltung die in gelben Nadeln krystallisierende Substanz (II):



¹⁾ Bistrzycki, diese Berichte **21**, 2523 [1888]; **24**, 627 [1891].

Später haben Bistrzycki und Heiberg¹⁾ aus Phthalaldehyd-säure und *o*-Phenyl-endiamin auf dieselbe Weise die Stammsubstanz (III), eine prachtvoll gelbe Verbindung, erhalten, der sie den Namen Phenyl-phthalamidon erteilten. Sie läßt sich leicht mit Alkalien zur entsprechenden Benzimidazol-carbonsäure (IV) aufspalten oder mit Alkohol zu deren Estern:

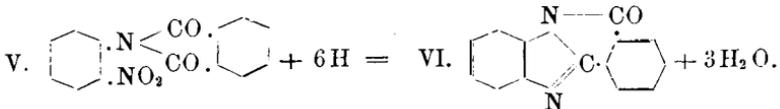


Aus der Säure bildet sich eben so leicht das Anhydrid zurück.

Von Bistrzycki und Heiberg sind dann ferner noch die Reduktionsprodukte des Phenylphthalamidons untersucht worden.

Auf Veranlassung des einen von uns hat A. Wetter²⁾ versucht, einen bequemeren Weg zur Darstellung des »Phenyl-phthalamidons« zu finden.

Er ging aus vom *o*-Nitro-phthalanil (V), das er durch Reduktion in die gewünschte Verbindung (VI) überführte:

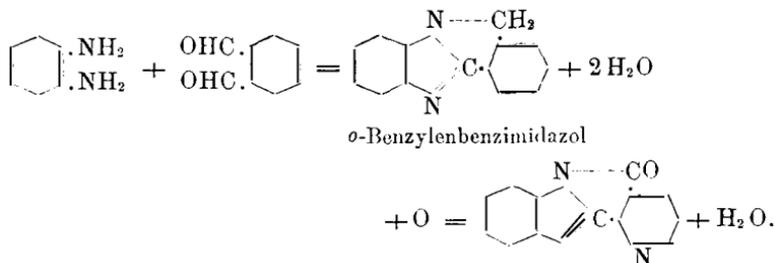


Allein Wetters Arbeitsmethode, Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, lieferte nur schlechte Ausbeuten, neben dem gelben Körper entstand noch der weiße, stark basische Ester der entsprechenden Benzimidazolcarbonsäure. Im Hinblick auf unsere Arbeiten mit den Benzimidazolen und den bei dieser Gelegenheit gefundenen Methinammoniumfarbstoffen haben wir die Untersuchung des interessanten Phenylphthalamidons wieder aufgenommen. Es wurde eine bequeme Darstellungsmethode gefunden, indem es gelang die Reduktion des *o*-Nitrophthalanils bedeutend zu verbessern, dann wurden die Einwirkungsprodukte mit Halogenalkylen, sowie einige Nitro- und Amidoderivate untersucht. Alle diese Arbeiten zeigten, daß das Phenylphthalamidon ein starkes Chromophor ist. Während unsere Arbeiten schon fast abgeschlossen waren, erschien

¹⁾ Heiberg: Über einige Kondensationsprodukte aus *o*-Diaminen und aromatischen *o*-Aldehydsäuren. Diss., Freiburg (Schweiz) 1898.

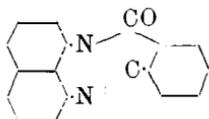
²⁾ Alex. Wetter: Über Aposafarine und Azoniumverbindungen aus Tulusafarin. Beiträge zur Kenntnis der Phenylphthalamidone. Diss., Basel 1902. Die von Hrn. Wetter ausgeführten Versuche und Analysen sind durch ein W. gekennzeichnet.

eine Abhandlung von Thiele und Falk¹⁾, in der eine ganz neue Darstellung des Phenylphthalamidons beschrieben wurde. Es wurde auf folgendem Wege durch Kondensation von *o*-Phthalaldehyd und *o*-Phenyldiamin erhalten:

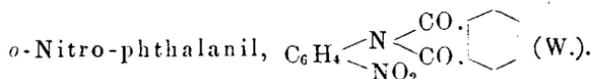


Thiele und Falk nennen den Körper: Benzoylen-benzimidazol; wir haben uns entschlossen, den von Bistrzycki eingeführten Namen durch den von Thiele und Falk gewählten jetzt zu ersetzen²⁾.

Vor kurzem hat Sachs³⁾ durch Kondensation von 1.8-Naphthyldiamin mit Phthalsäureanhydrid eine Verbindung



dargestellt, die er als Phthaloperinon bezeichnet. Diese interessante Substanz verhält sich gerade so wie das Benzoylen-benzimidazol, nur daß durch den Eintritt des zweiten Benzolkernes die gelbe Farbe nach Rot hin vertieft worden ist. Die Aufspaltung zur Säure (Perimidyl-(2)-*o*-benzoesäure) scheint nicht so leicht zu verlaufen, wie beim Benzoylen-benzimidazol, dagegen eben so leicht die Rückbildung des Phthaloperinons.



Ein Gemisch von 100 g *o*-Nitrilanilin, 5 g Phthalsäureanhydrid und 18 g geschmolzenem und gepulvertem Natriumacetat wird 6 Stunden im Ölbad in einem Emailtopf unter häufigen Durchrühren erhitzt. Anfangs schäumt die Masse lebhaft. Nach dem Erkalten wird die ge-

¹⁾ Thiele und Falk, Ann. d. Chem. **347**, 115.

²⁾ Dies geschah auf eine Anregung von Prof. Jacobson hin, der die Freundlichkeit hatte, mich darauf aufmerksam zu machen, daß der Ausdruck Phenylphthalamidon nicht korrekt ist.

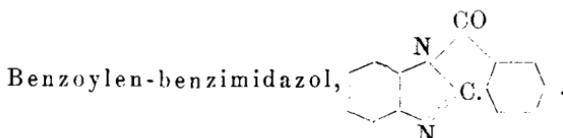
³⁾ Sachs, Ann. d. Chem. **365**, 117 [1909].

pulverte Schmelze mit Wasser längere Zeit ausgekocht zur Entfernung von unverändertem Nitranilin, filtriert und mit kochendem Wasser nachgewaschen, bis dieses nicht mehr gelb abläuft. Dann wird aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Der Körper bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 202—203°.

0.2289 g Sbst.: 22.0 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{14}H_8N_2O_4$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.67.

Die Verbindung ist recht beständig gegen Säuren; durch Alkalien wird sie leicht aufgespalten.



Schon von Wetter ist die Reduktion des *o*-Nitrophthalanils mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung ausgeführt worden; die Ausbeuten ließen aber sehr zu wünschen übrig, auch ist der Nitrokörper in Alkohol wenig löslich. Besser gelingt diese Reduktion in Eisessiglösung. Doch wurde schließlich nach einer der beiden hier mitgeteilten Methoden reduziert, beide geben gleich gute Ausbeuten.

1. Reduktion mit Eisen und Essigsäure.

o-Nitrophthalanil (50 g) wurde in Eisessig ($\frac{1}{2}$ l) durch Kochen gelöst und allmählich unter starkem Schütteln Eisenpulver (30 g) eingetragen. Dabei findet eine lebhaft Gasentwicklung und heftiges Aufkochen der Flüssigkeit statt. Die rotbraune, dickflüssige Masse wurde noch ca. 2 Stunden im Sieden erhalten. Nachdem ein Teil der Essigsäure abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt worden war, wurde der ausfallende Niederschlag, ein Gemenge von Phenylbenzimidazol-*o*-carbonsäure Benzoylenbenzimidazol und basischen Acetaten des Eisens, abgesogen und gut mit Wasser ausgewaschen. Der stark getrocknete und fein gepulverte Niederschlag wurde mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit aufgekocht; die Benzimidazolcarbonsäure geht dadurch in Benzoylenbenzimidazol über, das in Essigsäureanhydrid in der Hitze leicht löslich ist. Man filtriert heiß und fällt mit Wasser aus.

Ausbeute: 32 g Benzoylenbenzimidazol (roh), 26 g (aus Alkohol umkristallisiert) = 75% der Theorie (auf *o*-Nitrophthalanil bezogen).

2. Reduktion durch Hydrosulfit.

o-Nitrophthalanil wurde in Eisessig durch Kochen gelöst und eine Lösung von Hydrosulfit in Wasser portionenweise unter starkem

Schütteln zugegeben, bis eine Reaktion bei Zugabe von Hydro-sulfit nicht mehr beobachtet werden konnte. Vom anorganischen Schlamm wurde filtriert und der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand, welcher aus Phenylbenzimidazol-*o*-carbonsäure, anorganischen Salzen und etwas Schwefel bestand, wurde mit Wasser aufgeschlämmt, filtriert, gut nachgewaschen und durch Essig-säureanhydrid in Benzoylenbenzimidazol umgewandelt.

Ein Versuch, *o*-Nitrophthalanil vermittels Phenylhydrazin zu reduzieren, lieferte lediglich Phthalphenylhydrazidsäure und *o*-Nitranilin.

Das rohe Benzoylen-benzimidazol läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und bildet in reinem Zustande schöne, bis zollange, seidenglänzende, rein gelbe Nadeln, die bei 212—213° schmelzen.

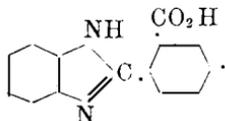
0.2286 g Sbst.: 0.6437 g CO₂, 0.0735 g H₂O. — 0.1726 g Sbst.: 20.0 ccm N (24°, 748 mm).

C₁₄H₈ON₃. Ber. C 76.38, H 3.63, N 12.27.

Gef. » 76.77, » 3.56, » 12.77.

Der Körper ist in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel ziemlich schwer löslich, am leichtesten noch in heißem Äthylalkohol oder Eisessig.

Phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure (W.),



Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren wird das Anhydrid leicht zu der entsprechenden Säure aufgespalten. Man kocht z. B. mit verdünnter Natronlauge, bis eine farblose Lösung eingetreten ist, und säuert mit Oxalsäure (mit Mineralsäuren entstehen lösliche Salze) an. Die ausgefallene Masse krystallisiert man mehrere Male aus kochendem Äthylalkohol um. Dicke, weiße Nadeln, Schmp. (unter Zersetzung) 266°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

0.1810 g Sbst.: 0.4712 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1444 g Sbst.: 14.7 ccm N (11.5°, 744 mm). (W.)

C₁₄H₁₀O₂N₂. Ber. C 70.59, H 4.20, N 11.76.

Gef. » 70.82, » 4.19, » 11.78.

Erwärmen mit Essigsäureanhydrid verwandelt leicht in Benzoylenbenzimidazol zurück. Die Verbindung liefert ein Chlorhydrat; es bildet lange, weiße, seidenglänzende Nadeln, welche, im Gegensatz zur freien Säure, in Eisessig ganz unlöslich sind. Es ist in Wasser

leicht löslich¹⁾, wird aber dabei teilweise schon in die Säure verwandelt. Das Salz entsteht auch bei der Reduktion des *o*-Nitrophthalanils mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung (W.).

Ester der Phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure.

Die Ester entstehen sowohl direkt aus der Säure als auch aus dem Anhydrid.

1. Aus der Säure. — Äthylester (W.). 4 g Säure werden mit 12 g absolutem Alkohol und 1 g Schwefelsäure 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man verjagt einen Teil des Alkohols, gießt in Wasser und neutralisiert mit Soda. Es fällt ein weißer Körper aus, den man aus verdünntem Alkohol oder Essigester umkrystallisiert. Feine, oft zentimeterlange Nadeln vom Schmp. 163°.

0.1954 g Sbst.: 0.5175 g CO₂, 0.0932 g H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 18.6 ccm N (18°, 732 mm).

C₁₆H₁₄O₂N₂. Ber. C 72.18, H 5.24, N 10.52.

Gef. » 72.21, » 5.27, » 10.58.

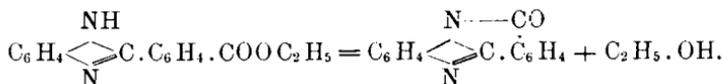
Der Ester ist unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Essigester, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol. Derselbe Körper entsteht auch beim Behandeln des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl (Kochen in Benzollösung).

2. Aus Benzoylenbenzimidazol. Die gelbe Verbindung geht äußerst leicht beim Erwärmen einer Suspension in Alkohol mit einigen Tropfen Salzsäure unter Lösung und Entfärbung in den Ester über. Man verdünnt mit Wasser und fällt mit Ammoniak den Ester aus. Auf diese Weise wurde auch der Methylester gewonnen: blendend weiße Nadeln, in Alkohol und Essigester schwerer löslich als der Äthylester; sie schmelzen bei 188°.

0.1748 g Sbst.: 17.8 ccm N (21°, 746 mm).

C₁₅H₁₂O₂N₂. Ber. N 11.11. Gef. N 11.35.

Erhitzt man diese Ester vorsichtig über ihren Schmelzpunkt, so gehen sie ohne Zersetzung vollständig in Benzoylenbenzimidazol über unter Abspaltung von einem Molekül Alkohol:



Interessant ist, was ja auch schon Bistrzycki erwähnt, daß die Ester dieser Säure starke Basen sind. Sie bilden wohl charakteri-

¹⁾ Thiele und Falk (l. c., S. 128) erwähnen, die in heißem Wasser fast unlösliche Säure löse sich leicht darin auf bei Gegenwart von Mineralsäuren.

sierte Salze, die durch Wasser nicht zersetzt werden. Es sind weit stärkere Basen als etwa Benzoylbenzimidazol selbst. Überhaupt bewirkt die Einführung von Alkylgruppen, wie die weiter unten mitgeteilten Versuche zeigen, eine starke Erhöhung der Basizität.

Chlorhydrat des Äthylesters (W.). Läßt man den Ester, in wenig Salzsäure gelöst, stehen, so krystallisieren schneeweiße Prismen aus; sie werden im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.4524 g Sbst.: 0.2112 g Ag Cl.

$C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$. Ber. Cl 11.73. Gef. Cl 11.54.

Platinsalz (W.). Das Salz entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zur heißen, salzsauren Lösung. Gelbbraune, winzige Nadelchen, fast unlöslich in kaltem Wasser. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0.1378 g Sbst.: 0.0286 g Pt. — 0.1425 g Sbst.: 0.0298 g Pt.

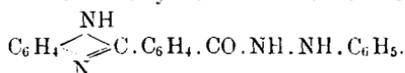
$(C_{16}H_{15}O_2N_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 20.70. Gef. Pt 20.75, 20.91.

Goldsalz (W.). Wurde wie das Platinsalz dargestellt. Nach dem Erkalten wurde das Salz in siedendem Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, nochmals erwärmt und stehen gelassen. Lange, feine, orange gelbe Nadeln, leicht in heißem Alkohol, kaum in Wasser löslich. Bei 120° getrocknet.

0.5434 g Sbst.: 0.1771 g Au.

$C_{16}H_{15}O_2N_2 \cdot AuCl_4$. Ber. Au 32.50. Gef. Au 32.59.

Phenylhydrazid der Phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure,



Das Benzoylderivat wurde mit einem Überschuß von Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung 3—4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten fielen weiße Nadeln aus; sie wurden aus Essigester umkrystallisiert. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Chloroform und den Kohlenwasserstoffen, etwas leichter in Essigester, leicht in Eisessig. Schmp. 244° .

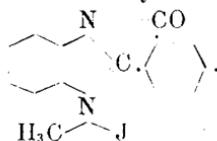
0.1747 g Sbst.: 26.30 ccm N (13° , 731 mm).

$C_{20}H_{16}N_4O$. Ber. N 17.17. Gef. N 17.11.

Kocht man die Substanz mit Essigsäureanhydrid, so geht sie in Benzoylbenzimidazol über.

Einwirkung von Halogenalkylen auf Benzoylen-benzimidazol, Benzimidazolcarbonsäure und ihre Ester.

Jodmethylat des Benzoylen-benzimidazols,



1 Mol.-Gew. Benzoylbenzimidazol wurde mit 2 Mol.-Gew. Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 6—8 Stunden auf 90 — 100° erhitzt.

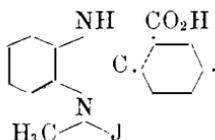
(Wasserbad.) Das überschüssige Jodmethyl wurde durch Verdunsten im Vakuum entfernt. Der Körper läßt sich aus heißem Essigsäureanhydrid, weniger gut aus Chloroform umkrystallisieren; in Kohlenwasserstoffen ist er unlöslich, hydroxylhaltige Lösungsmittel zersetzen ihn sofort. Er schmilzt nach vorübergehendem Sintern unscharf bei 200°. Feine, leuchtend rote Nadeln. 15 g Benzoylenbenzimidazol geben 25 g Jodmethylat.

0.1810 g Sbst.: 0.3293 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.2113 g Sbst.: 15.05 ccm N (22°, 739.5 mm). — 0.2154 g Sbst.: 0.1390 g AgJ.

C₁₅H₁₁ON₂J. Ber. C 49.72, H 3.07, N 7.75, J 35.09.
Gef. » 49.60, » 3.28, » 7.84, » 34.87.

Die rote Farbe des Körpers verblaßt allmählich beim Stehen am Licht. Beim vorsichtigen Erhitzen über den Schmelzpunkt wird er in Jodmethyl und die Benzoylenverbindung zerlegt.

Jodmethylat der Phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure,



Das rote Jodmethylat wird mit Wasser auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt. Die von wenig Schmierem filtrierte, schwach gelbliche Lösung wird bis zur Ausscheidung eines festen Körpers eingedampft. Man krystallisiert aus Eisessig um und erhält gelblichweiße, glänzende Würfel. Schmelzpunkt (nach langsamem Sintern) 200—210°.

0.1946 g Sbst.: 0.3410 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1957 g Sbst.: 0.3426 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 0.2065 g Sbst.: 13.8 ccm N (16°, 741 mm). — 0.2209 g Sbst.: 0.1359 g AgJ.

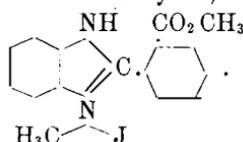
C₁₅H₁₃O₂N₂J. Ber. C 47.36, H 3.45, N 7.39, J 33.37.
Gef. » 47.77, 47.74, » 3.74, 3.71, » 7.59, » 33.10.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, Eisessig und Essigester, sehr wenig löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin. Erwärmt man sie mit wenig Essigsäureanhydrid, so geht sie, ohne sich erst zu lösen, in das rote Jodmethylat über.

0.2084 g Sbst.: 14.85 ccm N (14°, 727 mm.)

C₁₅H₁₁ON₂J. Ber. N 7.75. Gef. N 8.01.

Phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure-methylester-
Jodmethylat,



Das rote Jodmethylat wurde auf dem Wasserbade mit absolutem Methylalkohol bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde filtriert und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird aus Wasser umkrystallisiert. Große, weiße, stern- oder säulenförmige Krystalle vom Schmp. 147°.

Der gleiche Körper entsteht auch direkt aus Benzoylenbenzimidazol. 5.5 g dieser Verbindung, 4 g Jodmethyl und 10 ccm Methylalkohol werden im Rohr 2—3 Stunden auf 90—100° erhitzt. Der flüssige Röhreninhalt besteht vorwiegend aus dem Jodmethylat des Methylesters neben wenig Jodmethylat des *N*-Methylderivats (s. unten). Man dampft ein und krystallisiert fraktioniert aus Wasser um; der letztere Körper ist in Wasser viel leichter löslich und bleibt in den Mutterlaugen.

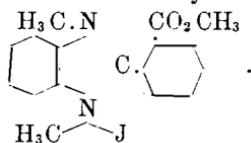
0.1950 g Sbst.: 0.3480 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.2070 g Sbst.: 12.8 ccm N (13°, 753 mm). — 0.1952 g Sbst.: 0.1156 g AgJ.

C₁₆H₁₅O₂N₂J. Ber. C 48.72, H 3.84, N 7.13, J 32.18.

Gef. » 48.66, » 4.01, » 7.23, » 32.02.

Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Essigester, unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Sie löst sich leicht in kalter Salzsäure, auf Zusatz von Soda fällt sie unverändert aus.

Jodmethylat des *N*-Methyl-phenyl-benzimidazol-*o*-
carbonsäure-methylesters,



Diese Verbindung kann nach drei verschiedenen Methoden erhalten werden. 1. Benzoylen-benzimidazol wird mit 2 Mol.-Gew. Jodmethyl und wenig Methylalkohol 3—4 Stunden im Rohr auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt besteht vorwiegend aus dem Dimethylester. Man krystallisiert aus wenig Wasser um. Große, fast weiße, derbe, prismenförmige Krystalle vom Schmp. 230°.

0.2110 g Sbst.: 0.3854 g CO₂, 0.0843 g H₂O. — 0.2323 g Sbst.: 14.2 ccm N (14°, 756 mm). — 0.1991 g Sbst.: 0.1145 g AgJ.

C₁₇H₁₇O₂N₂J. Ber. C 49.99, H 4.22, N 6.89, J 31.07.

Gef. » 49.81, » 4.48, » 7.15, » 31.32.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform, unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Schwache Base.

2. Phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure-methylester und 2 Mol.-Gew. Jodmethyl wurden mit etwas Methylalkohol 6—8 Stunden auf 100° im Rohr erwärmt.

3. Das oben beschriebene Jodmethylat des Methylesters kann durch Erhitzen mit Jodmethyl bei 100° am Stickstoff methyliert werden.

Phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure-äthylester-Jodmethylat.

Die Substanz wurde genau wie der analoge Methylester mit Äthylalkohol dargestellt. Derbe, prismatische Krystalle; sie schmelzen bei 191°. Löslichkeit wie beim Methylester.

0.1611 g Subst.: 10.4 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{17}H_{17}N_2O_2J$. Ber. N 6.89. Gef. N 7.20.

Jodmethylat des *N*-Methyl-phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure-äthylesters.

Der Äthylester der Phenylbenzimidazolcarbonsäure wurde mit Jodmethyl und Äthylalkohol 6—8 Stunden auf 90—100° erwärmt. Die neue Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus Essigester in schneeweißen, warzenförmig gruppierten Nadelchen, aus Wasser in zentimeterlangen Säulen erhalten. Schmp. 175°.

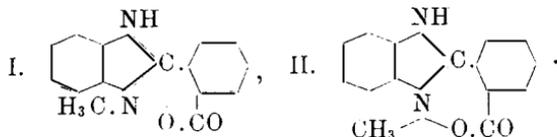
0.2288 g Subst.: 13.0 ccm N (16°, 748.5 mm).

$C_{18}H_{19}N_2O_2J$. Ber. N 6.65. Gef. N 6.80.

Lösungsverhältnisse wie bei dem Methylester.

Betain.

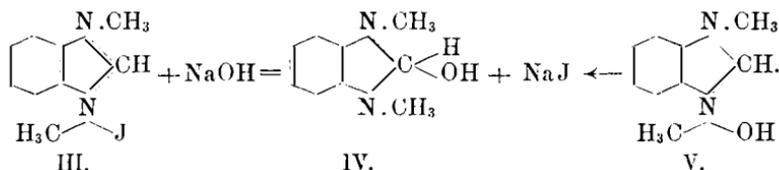
Bei der Behandlung des farblosen Jodmethylates der Phenylbenzimidazol-*o*-carbonsäure mit Ammoniak oder Natriumacetat erhält man eine neue, farblose Verbindung, welche unter Verlust von Jodwasserstoff entstanden ist. Dieser Körper kann entweder das Lacton einer Carbinolbase (I) oder aber auch ein Betain (II) sein.



Wir nahmen zunächst die erste Formel an. Denn O. Fischer¹⁾ und seine Mitarbeiter haben bei ihren umfassenden Untersuchungen

¹⁾ O. Fischer, diese Berichte **34**, 930 [1901]; O. Fischer und Rigand, diese Berichte **35**, 1258 [1902].

über die Alkylierung der Benzimidazole nachgewiesen, daß die Jodmethylate, z. B. das Dimethyl-benzimidazoljodid (III) beim Behandeln mit Alkalien Carbinolbasen (IV) unter Wanderung der .OH-Gruppe liefern. Läßt man auf diese Carbinole Säuren einwirken, so erhält man wieder Ammoniumsalze. Die aus dem Jodmethylat (III) mit Silberhydroxyd zu gewinnende, stark basische Ammoniumbase (V) geht beim Kochen der wäßrigen Lösung in das Carbinol über:



Indessen kamen wir bei der genauen Untersuchung unserer Verbindung zu Ergebnissen, welche uns die Betainformel (II) als die richtigere erscheinen ließen.

Das Jodmethylat der Phenylbenzimidazol-*o*-carbonsäure wurde in Wasser gelöst und mit Natriumacetat versetzt. Nach einigem Stehen, besonders beim Kratzen mit einem Glasstabe, fiel ein weißer Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol bildet er mikroskopisch feine Nadelchen; sie schmelzen bei 280—281°.

0.2098 g Stbst.: 0.5464 g CO₂, 0.0961 g H₂O. — 0.1881 g Stbst.: 0.4911 g CO₂, 0.0816 g H₂O. — 0.1898 g Stbst.: 19.2 ccm N (13°, 735.5 mm).

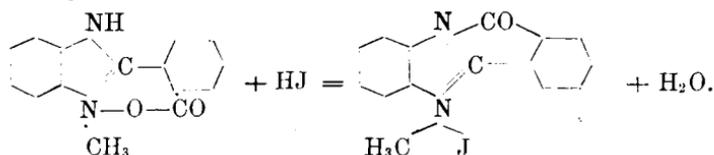
C₁₅H₁₂O₂N₂. Ber. C 71.37, H 4.81, N 11.53.

Gef. » 71.07, 71.20, » 5.13, 4.86, » 11.56.

Titration: 0.1784 g Stbst.: 7.40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.2186 g Stbst.: 8.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — Ber. 7.08, 8.7 ccm.

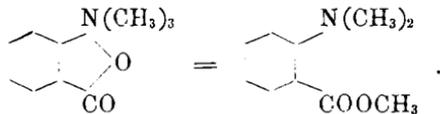
Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer löslich in Wasser, Essigester, Chloroform und den Kohlenwasserstoffen. Die Eigenschaften dieses Körpers, welche uns bewegen, die Formel eines Betains für ihn anzunehmen, sind folgende:

Er ist leicht löslich in Soda und Kaliumbicarbonatlösung; auf Zusatz von Salzsäure fällt das Chlormethylat der Phenylbenzimidazol-*o*-carbonsäure aus (siehe unten). Kocht man die Verbindung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Jodwasserstoff, so erhält man die roten Nadeln des Benzoylen-benzimidazoljodmethylates:

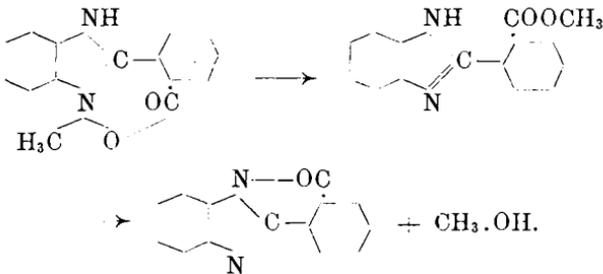


Die Leichtlöslichkeit in Alkalicarbonaten und -bicarbonaten spricht entschieden gegen ein γ -Lacton, das viel beständiger sein müßte. Wichtiger noch ist folgender Versuch: Erhitzt man einige Gramm des Betains in einem Reagensglase langsam in einem Luftbade auf 280—290° so lange, bis das anfängliche starke Schäumen ganz aufgehört hat, rührt dann nach dem Erkalten die Schmelze mit etwas Alkohol an, erwärmt und filtriert, so bleibt auf dem Filter unverändertes Betain zurück, während aus der gelben Lösung Benzoylenbenzimidazol auskrystallisiert (Mischschmelzpunkt bestimmt).

Nun haben schon Griess¹⁾ und besonders neuerdings Willstätter und Kahn²⁾ gezeigt, daß gewisse Betaine, wie z. B. die der alkylierten Aminobenzoesäuren, beim Erhitzen im Sinne der folgenden Gleichung aufgespalten werden:



Analog verläuft auch die Aufspaltung in unserem Falle: es bildet sich zuerst der Methylester der Phenylbenzimidazol-*o*-carbonsäure, dieser aber geht leicht, wie schon oben gezeigt wurde, beim Erhitzen in Benzoylenbenzimidazol über, unter Abspaltung von Methylalkohol:

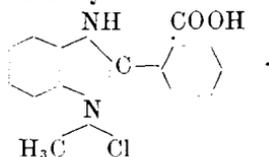


Die Bildung dieser Verbindung wäre dagegen aus dem Lacton nur sehr schwierig zu erklären. Mit Methylalkohol und Jodwasserstoff gekocht, geht das Betain in das Jodmethylat des Phenylbenzimidazolcarbonsäuremethylesters über.

¹⁾ Griess, diese Berichte **6**, 585 [1873].

²⁾ Willstätter und Kahn, diese Berichte **37**, 204 [1904].

Chlormethylat der Phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure,



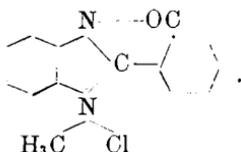
Versetzt man eine Lösung des Betains in Soda oder eine wäßrige Lösung des Jodmethylates der Säure mit Salzsäure, so fällt das Chlormethylat der Säure aus. Aus Wasser krystallisiert, bildet es blendend weiße Nadeln vom Schmp. 272—274°.

0.1442 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 744 mm). — 0.1969 g Sbst.: 0.0995 g AgCl.

$C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$. Ber. N 9.73, Cl 12.30.

Gef. » 9.75, » 12.49.

Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester, unlöslich in den Kohlenwasserstoffen. In Essigsäureanhydrid löst sich der Körper unter Gelbfärbung. Läßt man das Essigsäureanhydrid im Vakuum bei Gegenwart von Kali vollständig verdunsten, so bleibt ein grüngelber Körper zurück, leicht zersetzlich und leicht löslich, so daß er nicht umkrystallisiert werden konnte. Er schmolz unscharf gegen 200°. Der Analyse nach ist er das Chlormethylat des Benzoylenbenzimidazols:

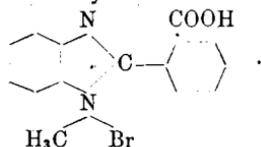


0.1852 g Sbst.: 16 ccm N (13°, 749 mm).

$C_{15}H_{11}N_2OCl$. Ber. N 10.36. Gef. N 10.07.

Versetzt man dagegen die Lösung in Acetanhydrid mit Jodwasserstoffsäure, so fallen alsbald die roten Nadeln des Jodmethylates aus. Aus der wäßrigen Lösung des letzteren gewinnt man dann wieder das Chlormethylat der Säure mit Chlornatrium.

Brommethylat der Phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure,



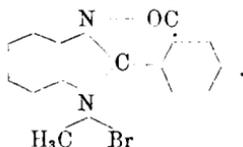
Das Brommethylat fällt aus einer Lösung des Betains in Soda mit Bromwasserstoffsäure sogleich aus. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet es derbe,

hellbraune, glänzende, nadel- oder säulenförmige Krystalle, die bei 270° (unscharf) schmelzen. Löslichkeit wie beim Chlormethylat.

0.1746 g Sbst.: 13.15 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{15}H_{13}N_2O_2Br$. Ber. N 8.43. Gef. N 8.48.

Benzoylen-benzimidazol-brommethylat,

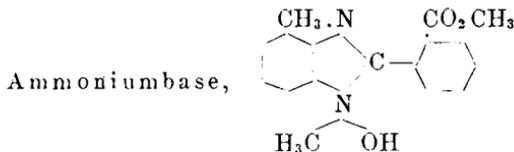


Das Brommethylat der Säure wurde in möglichst wenig Essigsäureanhydrid durch Kochen gelöst. Die beim Erkalten abgeschiedenen Nadeln wurden abgesogen und im Vakuum über Kali von Essigsäureanhydrid befreit. Der Körper ließ sich nicht umkrystallisieren, war aber vollkommen rein. Schmp. (unscharf) 230°. Leuchtend rein gelbe Nadeln.

0.2281 g Sbst.: 18.3 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{15}H_{11}ON_2Br$. Ber. N 8.91. Gef. N 8.96.

Was die Farbe der drei Halogenmethylate des Benzoylen-benzimidazols betrifft, so hat man: Jodmethylat: rein rot, Brommethylat: rein gelb, Chlormethylat: grüngelb. Alle drei sind unbeständig, am beständigsten die Jodverbindung; schon beim Liegen an feuchter Luft geben sie allmählich in die farblose Säure über.



Das Jodmethylat des *N*-Methyl-phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure-methylesters wurde in wäßriger Lösung mit frisch bereitetem feuchten Silberoxyd geschüttelt. Nach kurzer Zeit wurde abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Beim vorsichtigen Verdunsten des Filtrates blieb ein in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslicher, weißer Körper zurück; er konnte nicht umkrystallisiert werden, erwies sich aber als rein. Schmp. 252°.

0.1074 g Sbst.: 0.2684 g CO_2 , 0.0593 g H_2O . — 0.2191 g Sbst.: 19.1 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 68.39, H 5.89, N 9.41.

Gef. » 68.16, » 6.18, » 9.66.

Mit Jodwasserstoff entsteht aus der Ammoniumbase der als Ausgangsmaterial benutzte Ester.

Nitro- und Aminoderivate des Benzoylen-benzimidazols.

Je nach den Bedingungen der Nitrierung kann man 2 isomere Mononitroverbindungen des Benzoylenbenzimidazols erhalten.

Nitroverbindung 1.

Benzoylenbenzimidazol wurde mit möglichst wenig Salpetersäure, spez. Gewicht 1.52, übergossen und zu der sogleich entstandenen Lösung tropfenweise unter Kühlung mit Eiswasser Essigsäureanhydrid zugefügt. Nach 24-stündigem Stehen wurde mit Wasser gefällt. Der Niederschlag besteht aus viel Nitrobenzoylenverbindung und wenig Nitrobenzimidazolcarbonsäure. Man krystallisiert aus Eisessig um, die Säure bleibt als sehr schwer löslich zurück; aus dem Filtrat krystallisiert das Nitrobenzoylenbenzimidazol in Form kleiner, blaß gelbgrüner Nadeln aus. Sie schmelzen bei 239° und sind, ausgenommen in Eisessig, in den meisten Solvenzien schwer löslich.

0.2040 g Sbst.: 0.4755 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.2285 g Sbst.: 31.05 cem N (15°, 757 mm.)

C₁₄H₇O₃N₃. Ber. C 63.35, H 2.67, N 15.88.

Gef. » 63.57, » 2.92, » 15.85.

Nitro-phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure 1.

Der Nitrokörper löst sich beim Erwärmen leicht in Alkalien auf. Auf Zusatz von Mineralsäure fällt die Nitrosäure in schneeweißen Nadelchen aus; da sie in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich waren, wurde zur Analyse mehrfach in Soda gelöst und mit Säure ausgefällt. Die Substanz schmilzt bei 280—300° unscharf unter Zersetzung.

0.1315 g Sbst.: 24.3 cem N (20°, 738 mm).

C₁₁H₉N₃O₄. Ber. N 14.86. Gef. N 14.86.

Die Säure löst sich in verdünnter Sodalösung mit rein gelber Farbe. Sie besitzt keine färbenden Eigenschaften. Kochen mit Essigsäureanhydrid führt in das Benzoylenderivat zurück.

Nitroverbindung 2.

Benzoylen-benzimidazol wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und ohne Kühlung mit Salpetersäure, spez. Gewicht 1.25, versetzt. Unter starker Erwärmung beginnt eine heftige Reaktion, braune Dämpfe entweichen. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Wasser gefällt, der Niederschlag, der noch etwas Nitrosäure und Dinitroderivat enthält, wurde nach dem Auswaschen und Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Kleine, braune Nadelchen; Schmelzpunkt (unscharf) unter Zersetzung bei 280°.

0.2041 g Sbst.: 29.6 ccm N (19°, 740 mm). — 0.1682 g Sbst.: 24.2 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{14}H_7O_3N_3$. Ber. N 15.88. Gef. N 16.23, 16.21.

Der zu groß gefundene Stickstoffgehalt rührt vermutlich von kleinen Mengen Dinitroverbindung her. Die Löslichkeit ist wie die des ersten Nitrokörpers. Diese Verbindung färbt Wolle und Seide in schwach saurem Bade lebhaft citronengelb an¹⁾.

Nitro-phenyl-benzimidazol-*o*-carbonsäure 2.

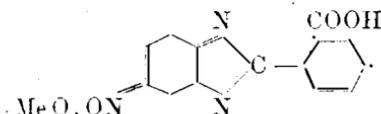
Die Säure entsteht aus dem nitrierten Benzoylenbenzimidazol 2 wie das erste Isomere. Sie wird je nach der Konzentration der Lösung als gelblicher, gallertartiger Niederschlag oder in Form orangefarbiger, mikroskopischer Nadelchen ausgefällt. Zersetzt sich unter Verkohlung bei 280—300°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei dem ersten Isomeren.

0.1700 g Sbst.: 22.02 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{14}H_9O_4N_3$. Ber. N 14.86. Gef. N 14.70.

Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt in das entsprechende Benzoylenderivat. Die Säure löst sich in Soda mit braunoranger bis roter Farbe. Sie ist ein kräftiger Farbstoff: in neutralem Bade färbt sie Wolle und Seide altgold, in saurem Bade (aus Sodalösung mit Essigsäure ausgefällt) schön citronengelb.

Die Tatsache, daß die eine dieser Säuren ein Farbstoff ist, die andere nicht, ist von gewissem Interesse. Obgleich die Stellung der Nitrogruppen noch durch direkte Synthese zu ermitteln ist, läßt sich vielleicht schon der Schluß ziehen, daß in der färbenden Säure die Nitrogruppe in *para* zur Imidogruppe steht, so daß die tiefroten Salze sich von einer chinoiden (*aci*)-Form ableiten können:



Aminoverbindung 1.

Der reine Nitrokörper 1 wurde in 2 l kochendem Aceton gelöst; in die noch heiße Lösung goß man langsam, unter beständigem Schütteln eine konzentrierte Lösung von Natriumhydrosulfit (B. A. S. F.) bis zum Auftreten einer roten Farbe. Dabei findet jedesmal eine lebhaftere Reaktion statt. Man läßt, unter häufigem Schütteln, einige

¹⁾ Möglicherweise rührt das von der Anwesenheit einer kleinen Menge Dinitrokörper her.

Stunden stehen, filtriert, destilliert den größten Teil des Acetons auf dem Wasserbade ab und saugt die zurückbleibende Base ab. Die Ausbeute kann bis zu 90 % betragen.

Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man die Base in leuchtend roten, flachen Nadeln¹⁾. Enthält der Alkohol oder das Gefäß nur eine Spur Säure, so entsteht ein weißer Körper, vermutlich der Ester der zugehörigen Benzimidazolcarbonsäure.

0.1671 g Sbst.: 0.4400 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1906 g Sbst.: 30.6 ccm N (20°, 742.5 mm).

C₁₄H₉ON₃. Ber. C 71.62, H 4.00, N 17.91.
Gef. » 71.81, » 4.28, » 17.93.

Die Base ist in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, schwer löslich in Wasser und den Kohlenwasserstoffen. Sie schmilzt zwischen 298—305°. Sie löst sich leicht in wenig starker Salzsäure; durch viel Mineralsäure oder durch Erwärmen wird sie zur Säure aufgespalten (wurde nicht näher untersucht). Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert sie in langen, roten Nadeln.

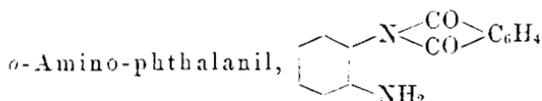
Die Base ist in freier Form ein Farbstoff: sie färbt Wolle und Seide direkt gelb-orange an, tanningebeizte Baumwolle kräftig rotbraun. Die aus ihr durch Diazotieren und Kuppeln zu erhaltenden Azofarbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in kräftigen Tönen an. Hervorzuheben ist die Verbindung mit Resorcin: schönes, reines Orange und mit 2.7-Dioxy-naphthalin: tiefes Rot. Die Färbungen sind ziemlich licht- und waschecht.

Das Nitroderivat 2 ließ sich mit Hydrosulfit nicht reduzieren. Andere Reduktionsversuche wurden noch nicht angestellt.

Acetylderivat des Amino-benzoylenbenzimidazols: Wird erhalten durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid. Rein gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzen sich bei 253°. Leicht löslich in Eisessig.

0.1687 g Sbst.: 23.45 ccm N (21°, 740 mm).

C₁₆H₁₁O₂N₃. Ber. N 15.16. Gef. N 15.40.



In eine heiße Lösung von *o*-Nitrophthalanil in Aceton gibt man unter gutem Schütteln so lange portionenweise eine konzentrierte Lösung von Natriumhydrosulfit, bis keine merkliche Reaktion (Aufschäumen) mehr wahrzunehmen ist. Man läßt 2—3 Stdn. unter Um-

¹⁾ Daß aus gelben Nitroderivaten rote Aminoverbindungen entstehen, kommt häufig vor. So z. B. α -Amino- β -methylanthrachinon.

schütteln stehen, filtriert, destilliert das Aceton ab und dampft die rückständige wäßrige Lösung auf dem Wasserbade ziemlich stark ein. Der Rückstand, ein gelber Krystallbrei, aus der gesuchten Base mit etwas Phenylbenzimidazolcarbonsäure bestehend, wird nach dem Verrihren mit Wasser abgesogen, gewaschen, dann mit einer Pottaschelösung geschüttelt, filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne, gelbe Nadeln, Schmp. 188—189°. Die Ausbeute, die bis 85% betragen kann, wird durch möglichst niedrige Temperatur während der Reduktion begünstigt.

0.1896 g Sbst.: 0.4911 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — 0.1972 g Sbst.: 20.3 ccm N (14°, 740 mm).

C₁₄H₁₀O₂N₂. Ber. C 70.54, H 4.24, N 11.79.
Gef. » 70.64, » 4.39, » 11.79.

Leicht löslich in Essigsäure, Alkohol und Aceton, schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Kocht man die Base mit Salzsäure, so verwandelt sie sich ohne vorhergehende Lösung in das aus weißen, seidenglänzenden Nadeln bestehende Chlorhydrat. Gegen Alkalilaugen ist der Körper, im Gegensatz zu dem leicht aufspaltbaren *o*-Nitrophthalanil, sehr beständig. Kocht man kurze Zeit mit Natronlauge, so löst er sich leicht auf; doch fällt Salzsäure das Chlorhydrat der Base aus, welches schon durch Kochen mit Wasser oder durch Natriumacetatlösung in die gelben Nadeln der Base verwandelt wird. Erst bei längerem Kochen mit Lauge scheint eine Aufspaltung stattzufinden, Salzsäure fällt dann nichts mehr, Phthalsäure oder Phenylendiamin sind also vermutlich nicht entstanden.

Acetylderivat. Dargestellt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Weiße, lange Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 202°.

0.1906 g Sbst.: 17.15 ccm N (19°, 741 mm).

C₁₆H₁₂O₃N₂. Ber. N 10.02. Gef. N 10.08.

Durch Diazotieren und Kuppeln mit Resorcin erhält man aus dem Aminophthalanil einen aus Alkohol in gelbbraunen Blättchen oder derben Nadeln krystallisierenden Azofarbstoff. Er schmilzt bei 190°. Ungeheizte Baumwolle wird nur sehr wenig angefärbt.

0.2059 g Sbst.: 21.1 ccm N (16°, 736.5 mm).

C₂₀H₁₂O₄N₂. Ber. N 11.75. Gef. N 11.58.

Basel, Universitätslaboratorium II.