

#### 474. St. von Niementowski: Studien über Oxanhydroverbindungen. I

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Kraków.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1910.)

Als Oxanhydroverbindungen, im engeren Sinne Oxbenzimidazole, bezeichne ich diejenigen Derivate acylierter aromatischer *o*-Nitramine, welche in Reduktionsprozessen entstehen und ein Sauerstoffatom an den Imidazolring derart angelagert enthalten, daß dadurch aus dem fünfgliedrigen ein sechsgliedriger Heteroring entsteht. Den ersten Repräsentanten dieser Körperklasse habe ich im Jahre 1887 unter den Reduktionsprodukten des *m*-Nitro-*p*-methylacetoluids entdeckt<sup>1)</sup>. In einer Reihe weiterer Arbeiten, welche zum Gegenstand die Anhydroverbindungen (Benzimidazole) hatten, wurden teils von mir selbst, zum Teil in Gemeinschaft mit W. Baczyński, mehrere weitere derartige Verbindungen beschrieben<sup>2)</sup>. Gleich im Anfang meiner Beschäftigung mit Oxanhydroverbindungen habe ich auch Hrn. Zyg. Bankiewicz veranlaßt, einige *ortho*-nitrierte Acylamine mit Schwefelammonium zu reduzieren, wobei ebenfalls Oxbenzimidazole aufgefunden wurden<sup>3)</sup>.

Durch Reduktion des Dinitro-*p*-acetmethyltoluids mit Zinn und Salzsäure erhielt Pinnow<sup>4)</sup> ein Gemisch von zwei Körpern,  $C_{10}H_{12}N_2O_2 + aq$  und  $C_{10}H_{12}ClN_2O_2 + aq$ , die nach seiner Auffassung wahrscheinlich der Reihe der Oxanhydroverbindungen angehören.

Die Geschichte der ersten Oxanhydrobase in der Naphthalinreihe hängt mit der noch immer aktuellen Angelegenheit der Tautomerie der Benzimidazole zusammen. Sie nimmt ihren Ursprung in den Untersuchungen Raphael Meldolas und seiner Mitarbeiter<sup>5)</sup>, gleichwie in einer Mitteilung von O. Markfeldt<sup>6)</sup>. Im Jahre 1907 bewies O. Fischer auf Grund gemeinschaftlich mit H. Klöffler angestellter Versuche, daß der von Meldola, Eyre und Lane als (Krystall-

<sup>1)</sup> St. von Niementowski, diese Berichte **20**, 1875, 1880—1883 [1887].

<sup>2)</sup> St. von Niementowski, diese Berichte **25**, 862, 872 [1892]; **32**, 1462, 1469 [1899]; W. Baczyński und St. von Niementowski, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie **1902**, 422; Chem. Zentralbl. **73**, II, 940 [1902].

<sup>3)</sup> Zyg. Bankiewicz, diese Berichte **21**, 2402 [1888]; **22**, 1396 [1889].

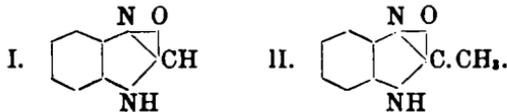
<sup>4)</sup> Joh. Pinnow, Journ. f. prakt. Chem. [2] **62**, 521 [1900].

<sup>5)</sup> Raphael Meldola und F. W. Streatfeild, Journ. chem. Soc. Trans. **51**, 691 [1887]; R. Meldola und Percy Phillip Phillips, daselbst **75**, 1011 [1899]; R. Meldola und Lewis Eynon, daselbst, **77** 1159 [1900]; R. Meldola, John Vargas Eyre und Joseph Henry Lane, daselbst **83**, 1185 [1903].

<sup>6)</sup> Oskar Markfeldt, diese Berichte **31**, 1174 [1898].

wasser enthaltendes)  $\mu$ -Methylnaphthimidazol beschriebener Körper in Wirklichkeit zur Klasse der Oxanhydrobasen gerechnet werden muß. Dasselbe gilt von seiner Muttersubstanz, einem Oxäthenyltriaminonaphthalin<sup>1)</sup>).

Mit Ausschluß der beiden letzten Derivate des Naphthalins sind die übrigen bekannten Oxanhydroverbindungen Abkömmlinge isomerer Toluidine. Die Anfangsglieder der Reihe: das vom *o*-Nitroformanilid derivirende Oxbenzimidazol (I) und sein nächstes Homologes, das vom *o*-Nitroacetanilid sich ableitende  $\beta$ -Methyl-oxbenzimidazol (II) blieben lange Zeit unbekannt.

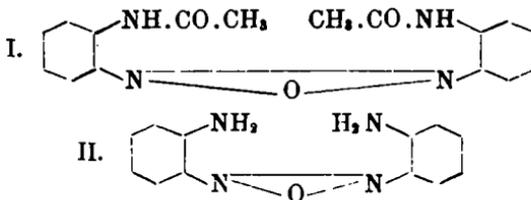


Zur Zeit der Entdeckung der ersten Oxanhydrobasen war die Schwierigkeit der Beschaffung reiner Ausgangsmaterialien Ursache dieser Vernachlässigung. Als später *o*-Nitranilin im Chemikalienhandel erschien, wurden sofort Versuche zur Darstellung jener beiden Körper angestellt. Anlässlich einer Mitteilung von Willstätter und Pfannenstiel<sup>2)</sup> gab ich bereits vor einigen Jahren in einer kurzen Notiz über *o*-Azoacetanilid,



die Beschreibung des Reduktionsvorganges am *o*-Nitro-acetanilid bei Anwendung von Zinkstaub in essigsaurer Lösung<sup>3)</sup>.

Ähnlich wie nach diesem Verfahren kein Methyl-oxbenzimidazol entstand, konnte vorläufig auch in vielen anderen Versuchen der Körper nicht gefaßt werden; statt dessen wurden andere Körper gewonnen, so z. B. bei der Reduktion mit Natriumamalgam als Hauptprodukt das Azoxyacetanilid (I) neben oben erwähntem Azoacetanilid,



<sup>1)</sup> Otto Fischer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 75, 88 [1907].

<sup>2)</sup> Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel, diese Berichte 38, 2351 [1905].

<sup>3)</sup> St. von Niementowski, diese Berichte 39, 742 [1906].

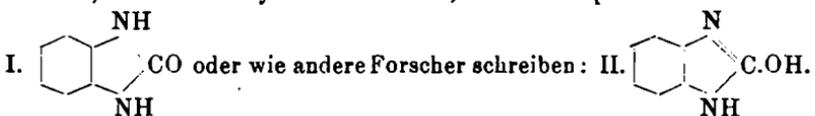
manchmal auch mit geringer Beimischung der Muttersubstanz des ersteren, d. i. *o*-Azoxyanilin (II). Die beiden Azoxykörper sind mittlerweile von Brand und Stohr dargestellt und beschrieben worden<sup>1)</sup>.

Bei den Reduktionen mit Zinn und Salzsäure resp. Zinnchlorür und Salzsäure werden ca.  $\frac{2}{10}$  vom angewandten *o*-Nitro-acetanilid zum *o*-Nitranilin verseift. Aus dem übrigen Material entstehen  $\beta$ -Methylbenzimidazol, eine in scharlachroten Nieren kristallisierende, bei 226° schmelzende, näher noch nicht untersuchte Substanz, und geringe Mengen des  $\beta$ -Methyl-oxbenzimidazols<sup>2)</sup>.

Erst beim Reduzieren des *o*-Nitroacetanilids mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung wurden, nach Maßgabe der Konzentration, größere Mengen des  $\beta$ -Methyl-oxbenzimidazols neben entsprechender sauerstofffreier Benzimidazolbase oder *o*-Aminoacetanilid gewonnen. Es zeigte sich weiter, daß auch das *o*-Nitroformanilid unter analogen Bedingungen die Mischung des Oxbenzimidazols mit Benzimidazol ergibt.

Auf diese Weise wurde schließlich das seit langer Zeit angestrebte Ziel, die Darstellung und Charakterisierung der einfachsten Oxanhydroverbindungen, erreicht. Die nicht geringe, hier aufgewandte Mühe hat sich belohnt, denn besonders das Prototyp der neuen Körper, das Oxbenzimidazol, ist in vollem Maße dank seiner unerwarteten Eigenschaften der näheren Untersuchung wert.

Bekanntlich leisten die bisher beschriebenen Oxanhydroverbindungen dem Angriff der chemischen Agenzien bedeutenden Widerstand; sie vertragen z. B. das Erhitzen auf höhere Temperaturen in zugeschmolzenen Röhren mit konzentrierter Salzsäure, das Einwirken der Alkalilaugen, der reduzierenden Mittel und dergl. Kontrastvoll ist demgegenüber das Verhalten des Oxbenzimidazols. Gelegentlich des Versuchs, den Imidazolring durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge zu spalten, wurde gefunden, daß als Hauptprodukt dieser Reaktion ein mit dem Ausgangsmaterial isomeres Produkt entsteht, der *o*-Phenylharnstoff<sup>3)</sup> vom Schmp. 310°:



<sup>1)</sup> K. Brand und Ed. Stohr, diese Berichte **39**, 4058 [1906].

<sup>2)</sup> Diese meine Versuche wurden bereits im Jahre 1896 unter gewöhnlichen Temperaturbedingungen ausgeführt. Neuerdings hat Friedrich Leuchs (diese Berichte **40**, 1084 [1907]) beim Arbeiten in der Kälte günstigere Resultate erzielt, er isolierte nämlich in 50-proz. Ausbeute das *o*-Aminoacetanilid.

<sup>3)</sup> Ch. Rudolph, diese Berichte **12**, 1296 [1879]; Eugen Lellmann und Emil Würthuer, Ann. d. Chem. **228**, 221 [1885]; T. Sandmeyer, diese Berichte **19**, 2654 [1886]; A. Hartmann, diese Berichte **23**, 1046

Das Oxbenzimidazol erleidet hier in Lösung bei niedriger Temperatur eine intramolekulare Umlagerung zu einem offenbar symmetrisch gebauten Gebilde. Es konnte vorausgesehen werden, daß bei anderen Reaktionen, besonders solchen, die sich bei höheren Temperaturgraden abspielen, diese Umlagerung ebenso oder vielleicht noch leichter vor sich gehen wird. Durch Erhitzen mit Salzsäure oder Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf ca. 200°, durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (jedoch nicht durch Kochenlassen in alkalischen Lösungen!), durch Erhitzen mit Zinkstaub auf 230°, wobei bekanntlich bei anderen Oxanhydrobasen unter Abspaltung von Sauerstoff die entsprechenden Benzimidazole entstehen, erfolgt hier überall die Umlagerung des Oxbenzimidazols zum *o*-Phenylharnstoff. Diese Reaktionen beweisen deutlich, daß *o*-Phenylharnstoff beständiger ist als Oxbenzimidazol. Durch absichtlich angestellte Versuche wurde diese Annahme gestützt: durch Zinkstaub-Destillation, Erhitzen im Rohr mit Wasser oder Salzsäure, Einwirkenlassen des Benzoylchlorids auf alkoholische Lösungen des *o*-Phenylharnstoffs wird dieser Körper nicht angegriffen. Es ist mir auch nicht gelungen, diejenigen Bedingungen aufzufinden, die die Umkehrung der Reaktion, die Umwandlung des *o*-Phenylharnstoffs im Oxbenzimidazol, herbeiführen könnten. Auf Grund dieses Verhaltens, mit Rücksicht auf den Mangel farbiger Reaktion mit Eisenchlorid, angesichts der Existenz zweier analoger isomerer Verbindungen, Derivate des *m*- und *p*-Phenylendiamins, im Gegensatz zum niemals beobachteten Auftreten benzimidazolartiger Verbindungen in diesen Reihen, bin ich geneigt, anders, als dies von Seiten Kym's geschehen ist, der symmetrischen Formel (I) des *o*-Phenylharnstoffs, der Substanz vom Schmp. 310°, den Vorzug zu geben. Gewisse Anzeichen der Existenz eines Körpers von der Hydroxyl enthaltenden Formel eines Benzimidazolons (II) habe ich bereits gefunden und hoffe, daß es gelingen wird, auch dieses dritte Isomere  $C_7H_6ON_2$  in Substanz zu fassen.

Die Leichtigkeit, man könnte sagen die Tendenz, mit welcher das Oxbenzimidazol sich zum *o*-Phenylharnstoff umlagert, ist zweifellos durch die große Beweglichkeit des am  $\beta$ -Kohlenstoffatom haftenden Wasserstoffatoms bedingt; man darf somit erwarten, daß auch alle anderen, aus *ortho*-nitrierten Formaniliden entstehenden Oxbenzimidazole sich ebenso zu entsprechenden Harnstoffderivaten umlagern werden. Diese Voraussetzung gedenke ich demnächst an einem gemeinschaftlich

---

[1890]; O. Kym, Journ. f. prakt. Chem. [2] 75, 323 [1907]. Mit Rücksicht auf die Bemerkungen von A. Hartmann vergleiche man auch: Joseph Bendix, diese Berichte 11, 2264 [1878].

mit Hrn. H. Křivský durch Reduktion des *m*-Nitro-*p* formtoluids dargestellten Oxotolimidazol zu prüfen.

Nicht so selbstverständlich, obwohl schließlich durch dieselben Momente bedingt, ist auch die große Beweglichkeit des Sauerstoffatoms; diese äußert sich in dem leichten Übergang des Oxbenzimidazols in die sauerstofffreie Base, das Benzimidazol. Obgleich die hier hervortretenden Unterschiede in erster Linie nur quantitativer Natur sind, was z. B. besonders an den beim Oxbenzimidazol fast quantitativ verlaufenden Reaktionen mit Kaliumpermanganat resp. Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung im Vergleich mit denselben Vorgängen beim  $\beta$ -Methyl-oxbenzimidazol zu finden ist, sind diese Unterschiede nichtsdestoweniger derart groß, daß sie bereits beim oberflächlichen Beobachten bemerkt werden.

Das ursprünglich von mir entdeckte Methyl-oxäthenyldiaminotoluol wie auch die überwiegende Zahl der später beschriebenen Oxanhydroverbindungen wurden aus entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Die Oxotolimidazole von Zyg. Bankiewicz, gleich wie die beiden in vorliegender Mitteilung charakterisierten Oxanhydrobasen, wurden durch Reduktion mit Schwefelammonium gewonnen. Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials darf behauptet werden, daß sowohl unter Einwirkung des Schwefelammoniums, als auch des so energisch wirkenden Reduktionsgemisches wie Zinn und Salzsäure, in gleichem Maße Oxanhydroverbindungen entstehen können. Welches von beiden Reduktionsmitteln in einem gegebenen Falle bessere Resultate liefern würde, konnte nicht vorausgesehen und mußte erst durch das Experiment entschieden werden. Soweit meine Erfahrungen reichen, scheint die Natur in der Molekel der Nitroverbindung anwesender Radikale, gleichwie die Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit der acylierten Aminogruppe den verseifenden Agenzien gegenüber, ausschlaggebend dahin zu wirken, daß mit Schwefelammonium bei einfacheren aber wenig beständigen, gegen verseifende Einflüsse freier Säuren besonders empfindlichen Verbindungen, bessere Resultate erzielt werden, während Zinn und Salzsäure bei denjenigen Nitroverbindungen anzuwenden sind, die im Bau etwas komplizierter, im Benzolkern verschiedentlich, z. B. durch Methyl, Brom usw. substituiert sind. Wenn dennoch einige Lehrbücher, wie z. B. V. v. Richters »Chemie der Kohlenstoffverbindungen«, X. Aufl. vom Jahre 1905, redigiert von R. Anschütz (S. 678) oder Edgar Wedekinds: »Die heterocyclischen Verbindungen der organischen Chemie. 1901« (S. 134), gelegentlich der Erwähnung der Oxanhydrobasen kurzweg angeben, daß diese Körper »durch gemäßigte Reduktion mit Schwefelammonium

aus acylierten *o*-Nitrilanilinen entstehen<sup>1)</sup> und meine ersten und auf diesem Gebiete grundlegenden Arbeiten übergehend, nur die Mitteilungen von Zyg. Bankiewicz zitieren, so werden dadurch nicht nur betreffs der Priorität der Entdeckung, sondern auch bezüglich der Entstehung der Verbindungen ungenaue, zum Teil direkt unrichtige Ansichten verbreitet. Solche Angaben erheischen Korrektur.

Schließlich sei bemerkt, daß ich gegenwärtig damit beschäftigt bin, die Oxbenzimidazole bezüglich der Möglichkeit des Auftretens in optisch-aktiven Modifikationen zu prüfen.

### Experimenteller Teil.

#### *o*-Nitro-formanilid.

Auf Grund gewisser Angaben in der älteren Literatur, besonders in den Abhandlungen von Tobias<sup>1)</sup>, welcher z. B. das Formanilid in 90-proz. Ausbeute während des viertelstündigen Erhitzens mit 90-proz. Ameisensäure gewann, konnte man annehmen, daß auch die Substitution des Wasserstoffatoms in der Aminogruppe des *o*-Nitrilanilins ähnlich leicht vor sich gehen würde. Demgegenüber zeigte das Experiment, daß sogar trotz der Anwendung eines 3- bis 4-fachen Überschusses wasserfreier Ameisensäure und Kochens während mehrerer Stunden, öfters bedeutende Mengen des *o*-Nitrilanilins zurückbleiben. Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, welche bekanntlich in analogen Fällen des Acetylierens ausgezeichnete Dienste leistet<sup>2)</sup>, führt hier nicht zum Ziel. Offenbar erfolgt die Einführung der Acylgruppe in allen denjenigen Fällen recht schwer, in welchen die betreffenden acylierten Nitramine sehr leicht verseifbar sind. Bereits aus den Untersuchungen von Kleemann<sup>3)</sup> wissen wir aber, wie leicht verseifbar die acylierten *o*-Nitramine sind, z. B. das *o*-Nitracetanilid (Schmp. 78°), *m*-Nitro-*p*-acettoluid (Schmp. 94°), *o*-Nitro- $\beta$ -acetnaphthalid (Schmp. 123°) u. dergl. Da die Verseifbarkeit der acylierten Nitramine resp. die Fähigkeit der Nitramine, sich zu formylieren, acetylieren u. dergl., offenbar abhängig ist von der Intensität der basischen Eigenschaften der betreffenden Nitramine, müßte erwartet werden, daß von den drei isomeren Nitrilanilinen gerade am schwersten das *o*-Nitrilanilin, am leichtesten das *m*-Nitrilanilin sich formylieren resp. acetylieren usw. würde. Obgleich ich vorläufig wegen Zeitmangel diese Voraussetzung durch direkte, quantitativ durchzuführende Versuche nicht geprüft habe, sehe ich ihre Bestätigung in der Tatsache,

<sup>1)</sup> G. Tobias, diese Berichte 15, 2452, 2866 [1882].

<sup>2)</sup> Zd. H. Skraup, Monatsh. f. Chem. 19, 458 [1898].

<sup>3)</sup> S. Kleemann, diese Berichte 19, 384 [1886].

daß in allen Fällen, in denen das *o*-Nitranilin der Firma E. de Haen (in Seelze bei Hannover), welches manchmal bis 20 % *p*-Nitranilin enthält, zur Anwendung kam, vorerst das *p*-Nitranilin total formyliert wurde, was sogar zum Verfahren zur Reinigung des käuflichen *o*-Nitranilins ausgebildet werden könnte.

Zur Darstellung des *o*-Nitro-formanilids wurden gewöhnlich 414 g (3 Mol.) *o*-Nitranilin mit der zwei- bis dreifachen Menge der berechneten wasserfreien Ameisensäure (also 272—414 g) unter Rückfluß 15—20 Stdn. lang gekocht. Falls größere Überschüsse der Ameisensäure zur Anwendung kamen, wurde die unangegriffene Säure abdestilliert; sonst wurde das Produkt entweder zur Krystallisation stehen gelassen oder direkt mit so viel Alkohol (ca. 1 l) versetzt, daß vorerst das schwerer lösliche *p*-Nitroformanilid auskrystallisierte. Nach Absaugen des *p*-Nitroformanilids und Abdestillieren des Äthylformiats aus den Mutterlaugen scheidet sich das *o*-Nitroformanilid krystallinisch aus. Das Rohprodukt befreit man von letzten Anteilen der *para*-Verbindung durch Umkrystallisieren aus heißem Chloroform, in welchem dieser Körper praktisch fast unlöslich ist, und reinigt schließlich durch Krystallisieren aus Alkohol.

#### Oxbenzimidazol.

Die Reduktion soll in ziemlich verdünnten Lösungen vorgenommen werden, also z. B. im Verhältnis von 2—2½, 1 alkoholischer Schwefelammoniumlösung auf je 100 g *o*-Nitro-formanilid. Die am besten durch Sättigen der alkoholischen Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff zubereitete Schwefelammoniumlösung soll mindestens 4-prozentig sein. Man kann auch festes Ammoniumsulfhydrat von Kahlbaum verwenden oder derart verfahren, daß *o*-Nitroformanilid in Alkohol suspendiert, mit Ammoniak versetzt und nachher bis zu dem Zeitpunkt mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird, bis völlige Lösung des Nitrokörpers erfolgt und der Schwefelwasserstoff im Überschuß vorhanden ist. Nach einigem Stehenlassen wird der Kolbeninhalt durch Abdestillieren des Alkohols auf ca. 150 ccm gebracht, vom abgeschiedenen Schwefel abfiltriert und über Nacht zur Krystallisation gestellt. Die dickkrystallinischen Abscheidungen werden abgesaugt und mit etwas kaltem Alkohol ausgewaschen; die entsprechend konzentrierten Filtrate geben zweite event. dritte Krystallisationen des Oxbenzimidazols. Dieses Rohprodukt wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, wobei etwas Schwefel ungelöst zurückbleibt, auf konstanten Schmelzpunkt gebracht.

0.2105 g Sbst.: 0.4891 g CO<sub>2</sub>, 0.0853 g H<sub>2</sub>O. — 0.1636 g Sbst.: 0.3786 g CO<sub>2</sub>, 0.0674 g H<sub>2</sub>O. — 0.1466 g Sbst.: 25.8 ccm N (18.6°, 741 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 62.68, H 4.48, N 20.90.  
Gef. » 63.37, 63.11, » 4.50, 4.57, » 21.61.

Die letzten Mutterlaugen des Oxbenzimidazols enthalten das Benzimidazol, manchmal neben geringen Mengen *o*-Nitrilanilin, welches besonders dann reichlicher auftritt, wenn in etwas konzentrierteren Lösungen gearbeitet wurde, und der Alkohol viel freies Ammoniak enthalten hat. Diese Mutterlaugen können verschieden verarbeitet werden. Falls die Reaktion glatt verlaufen ist, genügt es, nach Neutralisation mit Essigsäure das Material aus Wasser umzukristallisieren; Zusatz von etwas Tierkohle oder Ostrejkos Holzkohle erhöht die Reinheit des Produkts. Sind die Mutterlaugen vom *o*-Nitrilanilin gelb gefärbt, so muß dieses mit Wasserdampf abdestilliert oder mit Äther ausgeschüttelt werden. Im letzteren Fall vergesse man nicht, daß Benzimidazol in Äther ebenfalls etwas löslich ist, während also der erste Auszug gewöhnlich nur Nitrilanilin enthält, kann in den folgenden Auszügen auch Benzimidazol auftreten. Die wäßrigen, nach Ausschütteln mit Äther verbleibenden und vom Benzimidazol befreiten Lösungen geben öfters nach Abdampfen auf geringes Volumen Krystallisationen der letzten Reste des reinen Oxbenzimidazols. Die Ausbeute an Oxbenzimidazol beträgt in günstigsten Fällen 60—70% der theoretischen; den Rest bildet Benzimidazol.

Bei plötzlichem Erkalten der wäßrigen Lösungen krystallisiert das Oxbenzimidazol in weißen Nadeln; bei langsamem Verdunsten der kalt gesättigten Lösungen können große Krystalle erhalten werden. Es schmilzt bei 210° zur farblosen Flüssigkeit, welche bereits bei 212° Gasbläschen entwickelt. Auch nach ganzjähriger Belichtung im direkten Sonnenlicht war keine Verfärbung des Präparats zu erkennen, wodurch das Oxbenzimidazol sich auffallend von einigen homologen Oxanhydrobasen mit mehreren Methylgruppen, besonders vom Methyl-oxäthyldiaminotoluol unterscheidet. Oxbenzimidazol ist löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol, bedeutend schwerer löslich in Aceton; in Benzol und Äther praktisch unlöslich. Die wäßrigen Lösungen geben mit Eisenchlorid eine rötlichgelbe Färbung. Es ist weiter löslich in Alkalilaugen und Ammoniak, sowie in organischen und Mineralsäuren.

Chlorhydrat,  $C_7H_8ON_2, HCl$ . Schneeweiße, feine Nadeln oder derbe Kryställchen. In Wasser sehr leicht löslich. Schmelzpunkt unsharp von 200—214°, wo Gasentwicklung anfängt.

0.2076 g Sbat.: 0.1784 g AgCl.

$C_7H_8ON_2, HCl$ . Ber Cl 20.79. Gef. Cl 20.65.

Goldsalz,  $C_7H_8ON_2, HAuCl_4$ , muß mit doppelt so großer Menge Goldchlorid als die theoretisch berechnete dargestellt werden, sonst entstehen Präparate, die bis 5% Gold zu wenig enthalten. Baumartig verästelte, goldgelbe, prismatische Nadeln, Schmp. 172°, etwas höher erhitzt: Entwicklung von Gasbläschen.

0.1822 g Sbst.: 0.0757 g Au.

$C_7H_6ON_2$ , H Au Cl<sub>4</sub>. Ber. Au 41.60. Gef. Au 41.54.

Platinsalz,  $(C_7H_6ON_2)_2H_2PtCl_6 + 2\frac{1}{2} aq.$  0.55 g Oxbenzimidazol wurden in 5 ccm 20-prozentiger Salzsäure gelöst und mit heißer, angesauerter Lösung von 2.5 g Platinchlorid versetzt. Beim Erkalten krystallisieren dicke, hellorange Säulchen, die im Capillarrohr bei 220° ausschäumen.

0.198 g Sbst.: 0.0537 g Pt. — 0.2318 g Sbst. verloren bei 103° 0.0146 g H<sub>2</sub>O.

$(C_7H_6ON_2)_2H_2PtCl_6 + 2\frac{1}{2} aq.$  Ber. Pt 26.95, H<sub>2</sub>O 6.23.  
Gef. » 27.12, » 6.29.

0.2172 g Sbst. (bei 103° getrocknet): 0.0632 g Pt.

$(C_7H_6ON_2)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 28.75. Gef. Pt 29.09.

Mehrere Versuche zur Darstellung des reinen Nitrats scheiterten an der großen Empfindlichkeit des Oxbenzimidazols oxydierender Einwirkung der Salpetersäure gegenüber; selbst in denjenigen Fällen, in welchen unter Vermeidung jeden Überschusses der freien Säure gearbeitet wurde, konnte die Entstehung größerer Mengen von Oxalsäure immer beobachtet werden — ein augenfälliger Beweis der Lockerung der Kohlenstoffbindungen im Benzolkern, durch Beeinflussung des Oximidazolringes verursacht.

Ähnlich ungünstig verliefen auch die Versuche zur Darstellung des Silbersalzes. Obgleich auch hier, wie bei Benzimidazolen nach den Untersuchungen von Bamberger und Lorenzen<sup>1)</sup>, in ammoniakalischen Lösungen des Oxbenzimidazols mit Silbernitrat in Wasser schwer lösliche, weiße Niederschläge entstehen, die auch schön krystallisiert erhalten werden konnten, besaßen dieselben trotz mehrfach abgeänderter Versuchsordnung keine konstante Zusammensetzung und enthielten gewöhnlich kaum die Hälfte des für die Formel  $C_7H_5ON_2Ag$  berechneten Silbers.

An anderer Stelle seiner Untersuchungen über Benzimidazole zeigte Bamberger gemeinschaftlich mit Berlé<sup>2)</sup>, daß in alkalischen Lösungen durch Benzoylchlorid der Benzimidazolring aufspaltbar ist. Obwohl diese Reaktion durch die im hiesigen Laboratorium<sup>3)</sup> und die von O. Fischer<sup>4)</sup> gemachten Beobachtungen bedeutend in ihrer Allgemeinheit eingeschränkt worden ist, versuchte ich dennoch, sie auf Oxbenzimidazole zu übertragen, da man aus Analogiegründen gerade beim einfachsten Vertreter dieser Körperklasse günstige Resultate er-

<sup>1)</sup> Eugen Bamberger und Jul. Lorenzen, Ann. d. Chem. **273**, 280 [1893].

<sup>2)</sup> Eugen Bamberger und B. Berlé: Daselbst S. 342 [1893].

<sup>3)</sup> St. v. Niementowski, diese Berichte **32**, 1460 [1899]; Wl. Baczynski und St. v. Niementowski, Rozprawy W. mat-przyz. Ak. Um. **42**, 330 [1902].

<sup>4)</sup> Otto Fischer, diese Berichte **34**, 931 [1901].

warten durfte. Das Ergebnis der Versuche war aber anders als vorausgesehen wurde.

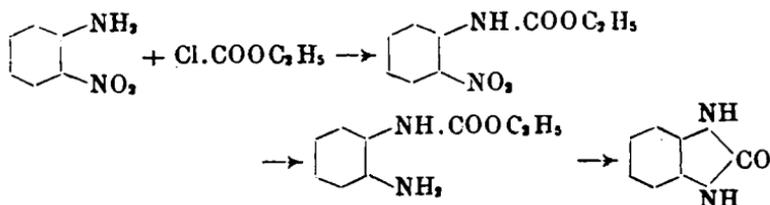
Es wurde unter den allgemein bekannten Bedingungen der Benzoylierungsmethode nach Schotten-Baumann gearbeitet. Aus alkalischen Lösungen schieden sich aber derart geringe Quantitäten des bei 303° schmelzenden Dibenzoyl-*o*-phenylendiamins ab, daß dieselben kaum 1% der angewandten Substanzmenge entsprachen. Die Aufspaltung des Oximidazolringes findet hier also in kaum nennenswertem Betrage statt. Das ganze übrige Material wurde in alkalischer Lösung neben Benzoessäure wiedergefunden und konnte von dieser auf Grund seiner geringeren Löslichkeit leicht getrennt und bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in genügend reinem Zustand vom Schmp. 303° erhalten werden.

0.2195 g Sbst.: 0.5039 g CO<sub>2</sub>, 0.0901 g H<sub>2</sub>O. — 0.1378 g Sbst.: 25.4 ccm N (20°, 734 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 62.68, H 4.48, N 20.90.

Gef. • 62.61, • 4.56, • 20.35.

Die Analysen ergaben also die Formel C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>, die identisch ist mit derjenigen des ursprünglichen Ausgangsmaterials. Natürlich lag hier die Annahme am nächsten, daß der Körper eine Umlagerung zum *o*-Phenylharnstoff resp. Benzimidazol erfahren hat. Unmittelbarer Vergleich meiner Substanz mit dem nach Rudolph<sup>1)</sup> aus *o*-Nitrophenylurethan dargestelltem Präparat:



bewies die Richtigkeit dieser Voraussetzung. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden beide Körper schneeweiß erhalten und schmolzen, auch mit einander gemischt, unveränderlich bei 310°, ja sogar bei 312°.

Auch durch Erhitzen mit 20-prozentiger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr lagert sich das Oxbenzimidazol zum *o*-Phenylharnstoff um; die Reaktion ist hier aber weniger glatt. Nach 2 1/2-stündigem Erhitzen von 8 g Base mit 30 g Salzsäure auf 210—215° wurde das Rohr, das Gase unter Druck enthielt, geöffnet. Der dunkelgrün-

<sup>1)</sup> Ch. Rudolph, diese Berichte 12, 1295 [1879].

liche Röhreninhalt wurde auf dem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen; dabei wurde die Nuance des Niederschlags immer bläulicher, schließlich tief violettbläulich, während gleichzeitig das saftgrüne Filtrat in dem Maße, als es verdünnter wurde, im auffallenden Licht immer deutlichere, leuchtend rote Fluorescenz annahm. Der Niederschlag wurde mit ca. 200 ccm Wasser ausgekocht und die Lösung vom violetten Farbstoff abfiltriert. Durch dreistündiges Erhitzen der wäßrigen Lösung bis fast zum Sieden begünstigt man das Zusammenballen der letzten Spuren des Farbstoffes und erreicht dadurch, daß aus dem Filtrat schneeweißer *o*-Phenylharnstoff krystallisiert. Weitere Mengen dieses Körpers schieden sich aus den ersten salzsaurer Filtraten beim annähernden Neutralisieren mit Ammoniak als dickes, bald krystallinisch erstarrendes Öl aus, welches mit etwas Äther zur Entfernung der leichter löslichen Körper ausgewaschen wurde. Die vom Öl abfiltrierte wäßrige Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ätherauszüge, zusammen mit denjenigen ätherischen Lösungen, welche vom Auswaschen des Öls zurückgeblieben waren, gaben, wie gewöhnlich verarbeitet, geringe Quantitäten des *o*-Phenylendiamins. In denselben Fraktionen wurde noch ein in feinen weißen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt ca. 80°, aufgefunden, der jedoch noch nicht in genügend reinem Zustand erhalten worden ist. Es liegt hier wahrscheinlich Benzimidazol resp. sein Hydrat vor. — Als Hauptprodukte der Reaktion resultierten also *o*-Phenylharnstoff und ein noch nicht endgültig definierter, niedrig schmelzender Körper, neben geringen Mengen von *o*-Phenylendiamin und violettem Farbstoff, dessen Entstehung auf Einwirkung des Sauerstoffs des Oximidazolringes und eingeschlossener Luft zurückzuführen ist.

Beim Erhitzen des Oxbenzimidazols mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr während 8 Stunden auf 180—200° wurde als Hauptprodukt ebenfalls *o*-Phenylharnstoff gewonnen; daneben entstanden: ein in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe und rötlicher Fluorescenz löslicher Farbstoff und geringe Mengen des  $\beta$ -Methyl-benzimidazols, welches in Form des Platinsalzes isoliert wurde.

0.1974 g Subst.: 0.0611 g Pt.

$[C_7H_6N_2]_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 30.18. Gef. Pt 30.95.

Durch 10-stündiges Kochenlassen mit konzentrierter Kalilauge, resp. zweitägiges Kochen mit Natronlauge, wurde der Körper nicht angegriffen; er reagierte erst bei viertelstündigem Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd auf 190—200°. Die dunkel gefärbte Schmelze wurde in Wasser gelöst und von braunen Flocken abfiltriert. Durch vorsichtigen Säurezusatz wurde die Hauptmenge des Alkalis abge-

stumpft, wobei gleichzeitig der *o*-Phenylharnstoff ausfiel. Nach abermaliger Filtration wurde die Lösung nahe bis zur Neutralität gebracht, was die Ausscheidung des Benzimidazols bewirkte. Die letzten Mutterlaugen gaben schließlich an Äther geringe Mengen des *o*-Phenylendiamins. Das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte: 40 % *o*-Phenylharnstoff, 25 % Benzimidazol, 5 % *o*-Phenylendiamin, der Rest dunkelbraune, nicht näher untersuchte Nebenprodukte.

Am glattesten, fast quantitativ, verlief die Umlagerung zum *o*-Phenylharnstoff, als Oxbenzimidazol mit der zehnfachen Menge Zinkstaub innig gemischt, anderthalb Stunden auf 230° erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde durch Auskochen mit Alkohol ausgezogen.

Alle beschriebenen Vorgänge ergaben als Hauptprodukt *o*-Phenylharnstoff; bei der Benzoylierungsmethode nach Schotten und Baumann war der Körper fast alleiniges, beim Erhitzen mit Zinkstaub in strengem Sinne des Wortes einziges Reaktionsprodukt. Die beiden weiteren, nunmehr zu beschreibenden Reaktionen, Oxydation mit Permanganat und Reduktion mit Ferrosalz, verursachen den Verlust des Sauerstoffatoms des Oximidazolringes unter Bildung des Benzimidazols, d. i. der Vorgang, welcher bereits mit der vorher charakterisierten intramolekularen Umlagerung bei der Einwirkung des Wassers im zugeschmolzenen Rohr, besonders aber in der Kalischmelze in Konkurrenz trat.

Die wäßrige, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Oxbenzimidazols wurde in der Hitze so lange mit Kaliumpermanganat versetzt, als sie noch rasch entfärbt wurde. Die mit Kalilauge schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit gab an Äther reines Benzimidazol ab.

Das Oxbenzimidazol wurde in überschüssigem Ammoniak gelöst, mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und mit annähernd der 20-fachen Menge Ferrosulfat anfänglich schwach, später bis fast zum Sieden, im ganzen zwei Stunden lang, erhitzt. Die wäßrige Lösung gab nach Abfiltrieren des schwarzen Niederschlages der Eisenverbindungen, Krystallisationen des reinen Benzimidazols.

Umso auffälliger angesichts des glatten Verlaufes dieser beiden Reaktionen ist die Unempfindlichkeit des Oxbenzimidazols gegenüber Perhydrol. In kleinen Mengen für sich auf 200—220° erhitzt, liefert es Benzimidazol.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt, wurden parallel mit den am Oxbenzimidazol vorgenommenen Versuchen auch solche mit *o*-Phenylharnstoff durchgeführt. Es wurde dabei die große Beständigkeit dieses Körpers konstatiert; er erleidet nämlich keine Veränderung sowohl unter dem Einfluß des Benzoylchlorids in alkalischen Lösungen, als auch während des Erhitzens mit konzentrierter Salz-

saure oder Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 200°; sogar während des Destillierens mit Zinkstaub in der Rotglut geht die Hauptmenge unverändert in die Vorlage über.

### $\beta$ -Methyl-oxbenzimidazol.

Die Reduktion des *o*-Nitro-acetanilids mit Schwefelammonium wurde unter ganz analogen Bedingungen durchgeführt, wie die beim Oxbenzimidazol angegebenen. Während des schließlichen Reinigens des Methyl-oxbenzimidazols durch Umkrystallisieren aus Wasser, könnte hier irreführend wirken, daß gewöhnlich ueben einander drei verschiedene Krystallisationen auftreten, nämlich matt-weiße Nadeln, sechsseitige Täfelchen, die in die Form länglicher Säulchen übergehen, und anscheinend oktaedrische Kryställchen. Jedoch alle diese Formen schmelzen gleichzeitig, auch in Mischungen; auch sonst besitzen sie übereinstimmende Eigenschaften. Während des Reinigens des rohen Methyl-oxbenzimidazols begegnet man hier öfters einer gelblich gefärbten Fraktion vom Schmp. 208°, die auf Grund der Analyseu u. dergl. als *p*-Nitroacetanilid erkannt wurde. Der Körper stammt selbstverständlich vom *p*-Nitranilin-Gehalt des ursprünglich zur Acetylierung verwandten *o*-Nitranilins. Er haftet hartnäckig der Oxanhydroverbindung an, die nur schwer von ihm befreit werden kann, entweder durch fraktionierte Krystallisation oder durch vorsichtiges Auflösen in Ammoniak. Es ist recht auffällig, daß *p*-Nitroacetanilid aus den Reduktionsprozessen unverändert hervorgeht, in welchen die *o*-Nitroverbindung leicht reduziert wird.

Die Mutterlaugen der ersten Ausscheidungen des  $\beta$ -Methyl-oxbenzimidazols enthalten  $\beta$ -Methyl-benzimidazol und zwar in annähernd gleichem Mengenverhältnis.

0.2659 g Sbst.: 0.6237 g CO<sub>2</sub>, 0.1384 g H<sub>2</sub>O. — 0.1404 g Sbst.: 0.3374 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O. — 0.1247 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 737 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 64.86, H 5.41, N 18.92.  
Gef. » 63.97, 65.53, » 5.78, 5.51, » 19.20.

$\beta$ -Methyl-oxbenzimidazol ist schneeweiß, am Licht fast vollkommen unveränderlich und schmilzt unter gleichzeitigem Ausschäumen bei 251°. Es ist in heißem Wasser und in Alkoholen leicht löslich, in Äther schwer löslich, in anderen öfters gebrauchten organischen Solvenzien praktisch unlöslich. In Säuren und Alkalien, auch in Ammoniak leicht löslich.

Chlorhydrat, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>, HCl, weiße, bereits in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, im Vergleich zum Chlorhydrat des Oxobenzimidazols bedeutend leichter löslich.

0.1939 g Sbst.: 0.1510 g AgCl.

$C_8H_8ON_2$ , HCl. Ber. Cl 19.22. Gef. Cl 19.25.

Chloraurat,  $C_8H_8ON_2$ , HAuCl<sub>4</sub>, goldgelbe, breite Säulchen, die bei 165° erweichen und bei 175° unter Entwicklung von Gasbläschen schmelzen.

0.1923 g Sbst.: 0.0762 g Au.

$C_8H_8ON_2$ , HAuCl<sub>4</sub>. Ber. Au 40.41. Gef. Au 39.93.

Chlorplatinat,  $[C_8H_8ON_2]_2H_2PtCl_6$ . Gelbe, glänzende Säulchen. Schmp. 245°.

0.1660 g Sbst.: 0.0456 g Pt.

$[C_8H_8ON_2]_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 27.61. Gef. Pt 27.47.

Das Sulfat bildet weiße Nadeln oder etwas bräunlich gefärbte, jedoch durchsichtige Tafeln; sehr löslich in Wasser; Schmp. 174°.

Das reine Nitrat konnte aus denselben Gründen wie beim Oxbenzimidazol nicht dargestellt werden. Im Gegensatz zum Anfangsglied der Reihe erleidet das  $\beta$ -Methyl-oxbenzimidazol in alkalischen Lösungen durch Benzoylchlorid keine Veränderung; ebenso widersteht es der Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 210° oder bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung des Perhydrols; dagegen wird es durch Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung oder durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung leicht in  $\beta$ -Methyl-benzimidazol übergeführt.

Wesentlich verschieden kann die Einwirkung von Schwefelammonium auf *o*-Nitroacetanilid verlaufen, wenn die Konzentration der reagierenden Lösung größer ist; neben Methylbenzimidazol tritt dann *o*-Aminoacetanilid auf, manchmal begleitet von geringen Mengen *o*-Azoacetanilid, während die Oxanhydrobase völlig verschwindet. In fast quantitativ verlaufender Reaktion wurde das *o*-Aminoacetanilid als Hauptprodukt neben Methylbenzimidazol gewonnen, als z. B. 120 g *o*-Nitroacetanilid in 800 ccm Alkohol gelöst, mit 100 ccm konzentrierter, wäßriger Ammoniaklösung versetzt, zwei Tage lang durch Schwefelwasserstoff in lebhaftem Strom gesättigt und weiter wie gewöhnlich verarbeitet wurden. Ich übergehe an dieser Stelle die Details der Versuche und die Belaganalysen und verweise diesbezüglich auf meine ausführliche Mitteilung in den Schriften der Akademie der Wissenschaften in Kraków. Der Nachweis der Existenz des *o*-Aminoacetanilids,  $C_8H_{10}ON_2$ , und des  $\beta$ -Methyl-oxbenzimidazols,  $C_8H_8ON_2$ , hat angesichts ihrer nahen quantitativen Zusammensetzung besondere Wichtigkeit für die Chemie der Oxanhydroverbindungen.

Es verbleibt mir noch, in aller Kürze derjenigen Versuche zu gedenken, welche am *o*-Nitroacetanilid mit anderen Reduktionsmitteln unternommen wurden. Indem ich diesbezüglich auf die zusammenfassenden Bemerkungen der Einleitung verweise, will ich nur noch über Reduktionen unter Anwendung von 4 $\frac{1}{2}$ -prozentigem Natriumamalgam etwas eingehender berichten.

Als 50 g *o*-Nitroacetanilid, in 220 g Alkohol suspendiert, mit 600 g Natriumamalgam in kleinen Portionen unter Kühlung reduziert wurden, wobei

durch Zusetzen der Essigsäure von Zeit zu Zeit für das Erhalten der schwach sauren Reaktion während des ganzen Vorganges gesorgt werden mußte, entstand im Laufe von 24 Stunden eine rotgelbe Krystallausscheidung, welche durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol leicht in schwer lösliches *o*-Azocetanilid und leicht lösliches Azoxyacetanilid getrennt werden konnte. Das Azoxyacetanilid ist bereits von Brand und Stöhr als ein bei 185° schmelzender Körper beschrieben worden<sup>1)</sup>. Ich fand den Schmelzpunkt etwas niedriger, bei 182°; den übrigen Angaben dieser Forscher sei hinzugefügt, daß der Körper ausgezeichnet krystallisiert, in Alkoholen und Aceton sehr leicht löslich, in Benzol und Schwefelkohlenstoff etwas schwerer, in Benzin und Wasser, auch in der Siedehitze, sehr wenig löslich ist. Das Mengenverhältnis der beiden Körper im Reaktionsprodukte war annähernd gleich; es ist selbstverständlich von wechselnden Bedingungen der Temperatur, Konzentration, Mengenverhältnis der reagierenden Bestandteile u. dergl. in hohem Grade abhängig. Als z. B. 100 g *o*-Nitroacetanilid in 400 g Alkohol mit 1350 g Natriumamalgam unter sonst gleichen Bedingungen reduziert wurden, schied sich 30 g *o*-Azocetanilid aus: die Mutterlauge enthielt indes an Stelle des *o*-Azoxyacetanilids, das verseifte Produkt, das *o*-Azoxyanilin. Auch dieser bei 115° schmelzende Körper ist bereits von Brand und Stöhr l. c. beschrieben worden. Die Verbindung ist ebenfalls in den meisten organischen Solvenzien, auch in Äther, sehr leicht löslich.

Lwów, Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

#### 475. Zyg. v. Jakubowski: Über 5-Chinolin-carbonsäure. I.

[Mitgeteilt der Akademie der Wissenschaften in Kraków.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1910.)

Die Frage der Existenzfähigkeit zweier isomerer Derivate des Chinolins in 5-Stellung ist noch unentschieden, obgleich die ersten Beobachtungen, die Isomerie der 5-Carbonsäuren betreffend, schon vor mehr als zwanzig Jahren gemacht wurden. In diesen Berichten<sup>2)</sup> wurde im vorigen Jahre in einer von mir und Niementowski publizierten Abhandlung eine kurze Zusammenstellung der betreffenden Studien von Lellmann und seinen Mitarbeitern gegeben und das von allgemeineren Gesichtspunkten an der Entscheidung dieser Frage Interessante betont.

Diese Arbeit hat als Zweck die Darstellung der 5-Chinolin-carbonsäure auf eine von den bisher benutzten Methoden abweichende

<sup>1)</sup> K. Brand und Ed. Stöhr, diese Berichte **39**, 4058 [1906].

<sup>2)</sup> Z. Jakubowski und S. Niementowski, diese Berichte **42**, 636 [1909].