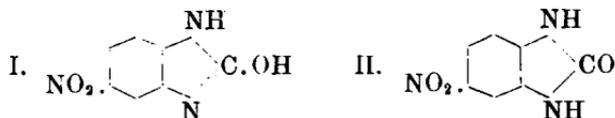


**426. O. Kym und L. Ratner: Zur Kenntnis substituierter  $\alpha$ -Hydroxyl- und  $\alpha$ -Methyl-benzimidazole.**

(Eingegangen am 31. Oktober 1912.)

Die vorliegende Untersuchung ist entstanden in Anlehnung an einige Arbeiten in der Benzimidazol-, Benzthiazol- und Benzoxazol-Reihe<sup>1)</sup>. Wir befassen uns hier vorwiegend mit in  $\alpha$ -Stellung hydroxylierten und methylierten Benzimidazolen und deren Derivaten. Hauptsächlich wollten wir die Stellung einer neu in den Benzolkern eingeführten Nitrogruppe ermitteln; des weiteren war es von Interesse zu erfahren, ob die Affinität zur Baumwollfaser in den Azofarbstoff-Derivaten der  $\alpha$ -Hydroxyl-benzimidazole erhalten bleiben würde.

Vor kurzem hat der eine von uns gezeigt, daß durch Verschmelzen von *o*-Phenylendiamin mit Harnstoff in sehr guter Ausbeute das  $\alpha$ -Hydroxyl-benzimidazol entsteht<sup>2)</sup>. In derselben Weise reagiert auch das *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin, und man gelangt so glatt zum Nitrophenyl-harnstoff resp. zum  $\alpha$ -Hydroxyl-*m*-nitrobenzimidazol, das bereits von Hager<sup>3)</sup> auf umständlicherem Wege erhalten worden ist. In Analogie mit den schon bekannten und wohldefinierten  $\alpha$ -Hydroxylverbindungen in den Thiazol-, Benzthiazol- und Benzoxazol-Reihen<sup>4)</sup>, ferner mit Rücksicht darauf, daß unser Körper phenolartige Eigenschaften aufweist (Löslichkeit in Alkali mit intensiv rotgelber Farbe, aus welcher Lösung er durch Säuren wieder farblos gefällt wird), ziehen wir die Hydroxylformel I der Phenylharnstoff-



formel vor, im Gegensatz zu Niementowsky, der die Formeln I und II als den Ausdruck zweier selbständig existierenden, von einander verschiedenen Isomeren auffaßt<sup>5)</sup>. In Übereinstimmung mit der Hydroxylformel liefert unser Körper mit Phosphoroxychlorid ein  $\alpha$ -Chlorbenzimidazol, das durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure wieder in  $\alpha$ -Hydroxyl-benzimidazol zurückverwandelt wird; ferner liefert

<sup>1)</sup> O. Kym, B. **37**, 1070 [1904]; **83**, 2847 [1900].

<sup>2)</sup> O. Kym, J. pr. [2] **75**, 323.

<sup>3)</sup> B. **17**, 2630 [1884].

<sup>4)</sup> Hantzsch, A. **249**, 4, 16; A. W. Hofmann, B. **12**, 1129 [1879]; **13**, 12 [1880]; Ralkhoff, B. **16**, 1825 [1883].

<sup>5)</sup> B. **43**, 3012 [1910].

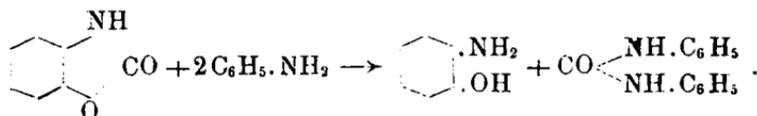


imidazol konnte durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge nicht im geringsten verändert werden; ebensowenig das  $\alpha$ -Chlor-*m*-nitro-benzimidazol. (In diesem letzteren Falle stand uns zur Prüfung allerdings nur wenig Material zur Verfügung.)

Es scheint somit, daß die Bambergersche Reaktion nur dann leicht vonstatten geht, wenn der Wasserstoff in  $\alpha$ -Stellung nicht durch andere Gruppen ersetzt ist, d. h. wenn bei der Reaktion Ameisensäure zur Abspaltung gelangt. So schreibt schon Bamberger<sup>1)</sup> bei der Aufspaltung von  $\alpha$ -Methyl-benzimidazol: »doch scheint die Reaktion in diesem (flüchtig von uns untersuchten) Falle, in welchem sich Essigsäure abspalten muß, weniger glatt zu verlaufen«. Nach Windaus<sup>2)</sup> verhindert auch bei den einfachen Imidazolen ein negativer Substituent, wie COOH, CH<sub>2</sub>.COOH, die Aufspaltung des Imidazolrings; dagegen gelingt die Aufspaltung wieder, wenn die Carboxylgruppe in das Anilid verwandelt wird. Da Bamberger das  $\alpha$ -Methyl-benzimidazol aufgespalten hat, unser ganz analoges  $\alpha$ -Methyl-*m*-nitro-benzimidazol dagegen sich gegen Benzoylchlorid und Natronlauge indifferent verhält, so scheint es, daß auch in unserem Fall die negative Nitrogruppe die Aufspaltung verhindert.

Alle anderen Versuche, den Imidazolring aufzuspalten, blieben ebenso erfolglos. Erhitzen mit konzentrierten Säuren ließen die Körper unverändert, ebensowenig wirkten konzentrierte heiße Alkalien ein. Nur die Dinitro-benzimidazole werden hierbei unter Ammoniakentwicklung angegriffen bei gleichzeitiger tiefgreifender Veränderung. Wie sich später herausstellte, befinden sich hier die Nitrogruppen in *ortho*-Stellung und werden daher von Alkali in bekannter Weise unter Ammoniakentwicklung angegriffen.

Young und Dunstan<sup>3)</sup> haben gezeigt, daß es gelingt, das  $\alpha$ -Hydroxyl-benzoxazol durch Kochen mit Anilin zu Amidophenol und Diphenyl-harnstoff aufzuspalten:



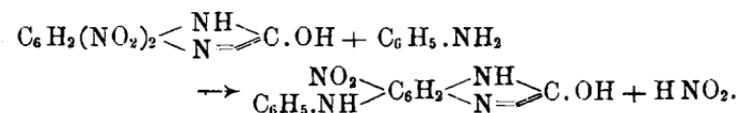
In der Hoffnung, daß es gelingen möchte, den allerdings viel beständigeren Imidazolring, der nach dem Eintritt zweier Nitrogruppen nun ja reaktionsfähiger sein sollte, in derselben Weise aufzuspalten, erhitzen wir das  $\alpha$ -Hydroxyl-dinitro-benzimidazol längere Zeit mit Anilin. Wir erhielten dabei einen roten, schön krystallisierten Körper, den wir zunächst für das gesuchte Dinitro-diamido-benzol

<sup>1)</sup> A. 273, 342.

<sup>2)</sup> B. 43, 499 [1910].

<sup>3)</sup> C. 1908, II, 522.

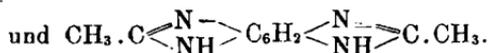
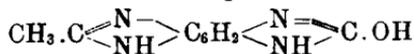
hielten. Indessen zeigte der Körper keineswegs die Eigenschaften eines solchen; ebensowenig zeigte er diejenigen eines  $\alpha$ -Anilido-dinitro-benzimidazols, das nach Kalkhoff<sup>1)</sup> möglicherweise hätte entstehen können. (Dieser erhielt durch Behandeln von  $\alpha$ -Sulfhydryl-benzoxazol mit Anilin unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff das  $\alpha$ -Anilido-benzoxazol.) Zur weiteren Aufklärung wurde daher das  $\alpha$ -Hydroxyl-mononitro-benzimidazol ebenfalls mit Anilin behandelt. Es zeigte sich, daß es damit in keiner Weise reagierte. Danach mußte — bei der sonstigen vollkommenen Analogie der beiden Körper — eine der beiden Nitrogruppen in unserem Dinitro-benzimidazol reagiert haben. Der entstandene rote Körper konnte denn auch als  $\alpha$ -Hydroxyl-anilido-nitro-benzimidazol verifiziert werden. Die Reaktion war demnach in folgendem Sinne verlaufen:



Dies ließ uns vermuten, daß die neu eingetretene Nitrogruppe in *ortho*-Stellung zu der bereits vorhandenen sich begeben habe, da ja bekanntlich die *o*-Dinitroderivate in dieser Weise reagieren.

Wir mußten somit unsere Versuche, die Stellung der neuen Nitrogruppe in unseren Benzimidazolen durch Aufspaltung des Imidazolrings nachzuweisen, als erfolglos aufgeben. Indessen gelang es uns, auf einem Umwege in anderer Weise diese Stellung mit aller Sicherheit festzustellen.

Wird das  $\alpha$ -Hydroxyl-dinitro-benzimidazol oder das  $\alpha$ -Methyldinitro-benzimidazol reduziert, so zeigen die erhaltenen Diamidoderivate das charakteristische Verhalten der *o*-Diamine. So liefern beide Körper mit salpetriger Säure Azimidoderivate. Beim Kochen der beiden Diamidoderivate mit Eisessig nach Bistrzycki<sup>2)</sup> erhielten wir die entsprechenden Di-anhydrokörper folgender Formeln:

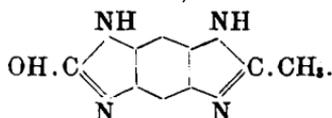


<sup>1)</sup> B. 16, 1825 [1883].

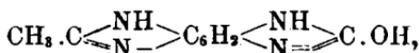
<sup>2)</sup> B. 23, 1045 [1890]; 25, 1991 [1892]. Bistrzycki hat nachgewiesen, daß *o*-Phenylendiamine beim Kochen mit Eisessig stets direkt die Anhydrobase geben. Im Gegensatz dazu entstehen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid die Di-acetylverbindungen. Letztere gehen beim Kochen mit Mineralsäuren in die Anhydrobasen über. Wir haben dies in allen Fällen bestätigt gefunden und haben uns dieser bequemen Reaktion zur Darstellung von Anhydrobasen und zum Nachweis der *ortho*-Stellung von Diaminen mehrfach bedient.



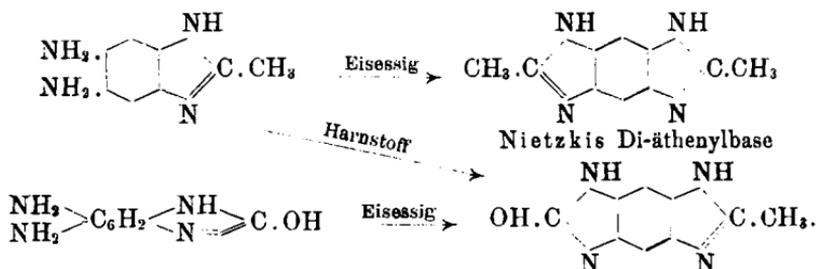
anhydrokörper mit in  $\alpha$ -Stellung verschiedenen Gruppen,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -hydroxyl-benz-di-imidazol,



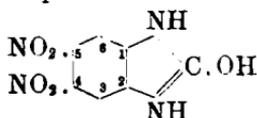
Dieser Körper erwies sich als vollkommen identisch mit dem oben schon erwähnten Di-anhydroderivat:  $\alpha$ -Hydroxyl- $\alpha'$ -methyl-benz-di-imidazol,



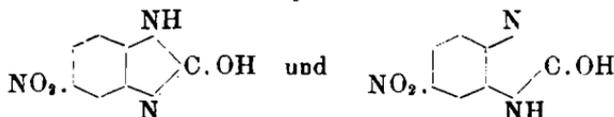
das wir durch Kochen von  $\alpha$ -Hydroxyl-diamido-benzimidazol mit Eisessig nach Bistrzycki erhielten. Folgende Formelbilder sollen den Vorgang übersichtlich darstellen:



Da auch das  $\alpha$ -Hydroxyl-diamido-benzimidazol dieselbe Di-anhydrobase:  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -hydroxyl-benz-di-imidazol liefert, ward die Stellung der neu eingetretenen Nitrogruppe auch hier als in (5) befindlich erwiesen. Diesem Dinitrokörper kommt demnach die Formel



zu. Bei der Tautomerie der Körper



kann man annehmen, daß es der Einfluß der Imidogruppe ist, der jeweils überwiegt und so die Nitrogruppe in *para*-Stellung dirigiert.

### Experimentelles.

#### $\alpha$ -Hydroxyl-*m*-nitro-benzimidazol.

1 g *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin<sup>1)</sup> wird mit 2 g Harnstoff fein zerrieben und im Ölbad allmählich auf 170—180° erhitzt. Bei etwa

<sup>1)</sup> Heim, B. 21, 2304 [1888]; Gottlieb, A. 85, 27.

140° fängt das Gemisch an zu schmelzen, wobei sich reichlich Ammoniak entwickelt. Nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden ist die Reaktion zu Ende. Die erstarrte rötliche Schmelze wird in verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert und das rote Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dabei fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Zur Reinigung wird dieser in ganz verdünntem heißem Ammoniak gelöst und dann mit Salzsäure bis zur eben sauren Reaktion angesäuert. Beim Erkalten scheiden sich gelblichweiße Nadeln aus, die in reinem Zustande den Schmp. 308° zeigen.

0.1589 g Sbst.: 0.2750 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 46.93, H 2.80.

Gef. » 47.19, » 3.10.

Der neue Körper löst sich ziemlich schwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Er zeigt ausgesprochen sauren Charakter: so löst er sich in der Kälte in Alkali oder starkem Ammoniak mit intensiv orangegelber Farbe; mit konzentriertem Alkali bildet er ein ebenso gefärbtes, gut krystallisierendes Salz. Verdünnte Säuren fällen den Körper farblos wieder aus. Infolge der Imidogruppe zeigt er daneben auch schwach basische Eigenschaften. So löst er sich glatt und farblos in konzentrierter Salzsäure, beim Verdünnen scheidet er sich wieder aus.

#### α-Hydroxyl-dinitro-benzimidazol.

5 g α-Hydroxyl-*m*-nitro-benzimidazol wurden ohne Kühlung allmählich in 40 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen. Der Körper löst sich glatt darin auf, und die Temperatur steigt bis auf etwa 40°. Es wird dann in das dreifache Volumen Eiswasser gegossen. Dabei scheiden sich rasch gelbe Nadeln aus. Diese werden zur weiteren Reinigung in stark verdünntem Ammoniak kochend gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und heiß filtriert. Beim ruhigen Stehen scheiden sich dann prachtvolle orangegelbe Nadeln aus. Zur Analyse werden sie aus verdünntem Alkohol rein krystallisiert und so als zentimeterlange, glänzende Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

0.1725 g Sbst.: 0.2350 g CO<sub>2</sub>, 0.0265 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 37.50, H 1.80.

Gef. » 37.16, » 1.71.

Der Dinitrokörper ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in heißem. Dagegen löst er sich leicht in heißem Alkohol und Eisessig. In kaltem, verdünntem Alkali löst er sich mit intensiv roter Farbe. (Der Mononitrokörper orangegelb.) Mit kon-

zentrierter Natronlauge liefert er ein tiefrotes, gut krystallisierendes Natriumsalz.

$\alpha$ -Methyl-*m*-nitro-benzimidazol.

Heim hat diesen Körper seinerzeit dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid unter Druck im zugeschmolzenen Rohr bei 190°. Einfacher erhält man ihn, wenn man *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin nach der Methode von Bistrzycki mit Eisessig kocht.

5 g Nitro-phenylendiamin wurden mit Eisessig überschichtet und 3 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Allmählich geht alles in Lösung, und die anfangs rote Farbe der Lösung geht ins bräunliche über. Sobald eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt und kein Nitrodiamin mehr abscheidet, ist die Reaktion vollendet. Der überschüssige Eisessig wird auf dem Wasserbade abgedampft, das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt, filtriert und die essigsäure Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Dabei fällt ein bräunlichweißer Niederschlag aus, der zur Trennung von noch anhaftendem Nitrodiamin in Natronlauge gelöst, von diesem abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und dann mit Ammoniak gefällt wird. Schließlich wird aus heißem Wasser rein krystallisiert. Man erhält so gelblichweiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 219—220°. (Übereinstimmend mit Heim.) Die Ausbeute ist sehr gut.

Dinitro- $\alpha$ -methyl-benzimidazol.

Versuche, unser  $\alpha$ -Methyl-Derivat in derselben Weise zu nitrieren wie das  $\alpha$ -Hydroxyl-Derivat, führten nicht zum Ziel. Rauchende Salpetersäure läßt den Körper bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur völlig unverändert. Schließlich konnten wir ihn auf folgende Weise gewinnen:

5 g  $\alpha$ -Methyl-*m*-nitro-benzimidazol werden trocken in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit 10 ccm rauchender Salpetersäure versetzt und eine Stunde rückfließend gekocht. Die erkaltete Lösung wird in das dreifache Volumen Eiswasser eingegossen, wobei ein Teil des Nitrierungsproduktes als gelblichweißer, krystallinischer Niederschlag ausfällt. (Schwer lösliches Nitrat.) Das saure Filtrat wird mit calcinierter Soda neutralisiert; der Körper scheidet sich dann in Form blaßgelber Krystalle ab. Zur weiteren Reinigung und gleichzeitig zur Trennung von event. unverändertem Mononitro-Derivat wird die Base in wenig heißem Wasser unter Zugabe eines Tropfens Salzsäure gelöst und die klare Lösung mit demselben Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Dabei fällt das  $\alpha$ -Methyl-dinitro-benzimidazol als salzsaures Salz in weißen, seidenglänzenden langen Nadeln aus<sup>1)</sup>. Diese werden in heißem

<sup>1)</sup> Im Gegensatz hierzu gibt das Mononitro-Derivat ein auch in starker Salzsäure leicht lösliches Salz. Da der Schmelzpunkt des Dinitro-Derivates nur 3—4° höher liegt als der des Mononitrokörpers, ist dies für die

Wasser gelöst und die Lösung mit Natriumacetat versetzt. Beim Erkalten scheiden sich gelblichweiße Nadeln aus, die aus verdünntem Alkohol rein krystallisiert werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 223°.

0.1420 g Sbst.: 0.2240 g CO<sub>2</sub>, 0.0390 g H<sub>2</sub>O.

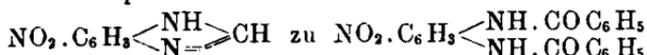
C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 43.24, H 2.70.

Gef. » 43.32, » 3.07.

Das  $\alpha$ -Methyl-dinitro-benzimidazol ist schwer löslich in heißem Wasser, leichter löslich in heißem Alkohol. In kalter, verdünnter Natronlauge löst es sich mit gelblicher Farbe. (Nur wenig verschieden von der Farbe des Mononitro-Derivates.) In ganz verdünnter Salzsäure ist es ebenfalls leicht löslich; auf Zugabe von starker Salzsäure scheidet es sich sehr rasch in den schon erwähnten schneeweißen Nadeln als Hydrochlorid aus. Verdünntes Ammoniak fällt den Dinitrokörper aus der sauren Lösung krystallinisch aus; in starkem Ammoniak löst er sich jedoch mit gelblicher Farbe.

#### Versuche zur Aufspaltung von $\alpha$ -Hydroxyl- und $\alpha$ -Methylbenzimidazol.

Wir hofften, durch Aufspaltung der Imidazolringe mit Benzoylchlorid und Natronlauge die Stellung der neu in unsere Körper eingetretenen Nitrogruppe zu ermitteln. Bamberger und Berlé haben seinerzeit den Körper



aufgespalten, wobei Ameisensäure als Spaltungsprodukt auftrat. Wir haben zunächst die Aufspaltung von *m*-Nitro- $\alpha$ -hydroxyl-benzimidazol versucht. Hierbei sollte dasselbe Bambergersche Dibenzoylnitrophenyldiamin vom Schmp. 235° erhalten werden; nebenbei sollte Kohlensäure zur Abspaltung gelangen.

1 g  $\alpha$ -Hydroxyl-*m*-nitro-benzimidazol wurde mit Benzoylchlorid und 10-proz. Natronlauge unter Eiskühlung geschüttelt und alternierend Benzoylchlorid und Natronlauge zugegeben. Die erwartete Reaktion blieb indessen völlig aus, und wir konnten keine anderen Körper nachweisen als unverändertes Ausgangsmaterial und Benzoesäure. Ebenso erfolglos blieben die Aufspaltungsversuche beim  $\alpha$ -Hydroxyl-dinitro-benzimidazol und bei den entsprechenden oben erwähnten  $\alpha$ -Methyl-benzimidazol-Derivaten. Um jeden Irrtum auszuschließen, wurde zur Kontrolle das Bambergersche *m*-Nitro-benzimidazol dargestellt und in genau derselben Weise mit Benzoylchlorid und

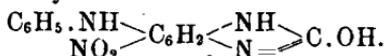
Darstellung des ersteren von Wichtigkeit. Bei dem sonstigen vollkommen gleichartigen Verhalten der beiden Nitrokörper den hauptsächlichsten Reagenzien gegenüber wäre eine Trennung bei den so nahe liegenden Schmelzpunkten praktisch sonst kaum möglich gewesen.

Natronlauge behandelt, wie die oben erwähnten Benzimidazole; die Aufspaltung trat hier bald ein, und wir erhielten schließlich in leidlicher Ausbeute das *p*-Nitro-*o*-dibenzoylphenylendiamin vom Schmp. 235°. (Durch Benzoylieren von *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin erhielten wir genau den gleichen Körper.)

Während somit in dem Bambergerschen Spezialfall die Aufspaltung des Imidazolringes ganz nach dessen Angaben verlief, versagte diese Reaktion bei unseren Benzimidazolen völlig.

Wir wollten nun noch versuchen, den Imidazolring in analoger Weise aufzuspalten, wie Young und Dunstan den Oxazolring aufzuspalten vermochten. Sie erreichten dies durch andauerndes Kochen des  $\alpha$ -Hydroxyl-benzoxazols mit Anilin. In unserem Fall verlief die Reaktion jedoch anders und führte, wie sich im Verlauf der Untersuchung herausstellte — ohne daß der Imidazolring angegriffen wurde — zum

$\alpha$ -Hydroxyl-nitro-anilido-benzimidazol,



1 g  $\alpha$ -Hydroxyl-dinitro-benzimidazol wird mit frisch destilliertem Anilin überschichtet und am Rückfluß 4 Stunden lang im Sieden erhalten. Die Lösung färbt sich allmählich rot und scheidet beim Erkalten reichlich rote Krystalle ab. Das überschüssige Anilin wird durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entfernt. Die ungelöst verbleibenden Krystalle werden zur Entfernung eventuell noch anhaftender Dinitroanhydro-Base mit kaltem, verdünntem Ammoniak digeriert. Beim Abfiltrieren (das Filtrat scheidet beim Ansäuern nichts ab) bleiben auf dem Filter rote Krystalle, die zur weiteren Reinigung in kalter, verdünnter Natronlauge gelöst (starke Natronlauge scheidet ein tiefrot gefärbtes Natriumsalz ab), filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert werden; es fallen so schöne Krystalle aus, die am besten aus verdünntem Pyridiu (1:4) rein krystallisiert werden. So werden schließlich glänzende, rote Krystallblättchen vom Schmp. 298° erhalten.

Versuche, die neue Substanz mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe von etwas konzentrierter Schwefelsäure zu acetylieren, hatten keinen Erfolg. Dies, sowie namentlich die glatte Löslichkeit in kalter Natronlauge, ließ erkennen, daß keineswegs das gesuchte Dinitro-diamido-benzol vorliegen konnte. Um nun einen weiteren Einblick in die Reaktion zu gewinnen, wurde auch das entsprechende Mononitro-Derivat, das  $\alpha$ -Hydroxyl-*m*-nitro-benzimidazol, in derselben Weise mit Anilin behandelt. Dieses mußte, falls es nach Young und Dunstan reagierte, das bekannte *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin liefern. Es zeigte sich, daß auch bei mehrstündigem Kochen mit Anilin keinerlei Reaktion eintrat. Das Nitro-benzimidazol blieb unverändert. Somit mußte — bei der sonstigen Analogie der beiden Körper und in Anbetracht dessen, daß der neue Körper seinen Phenolcharakter beibehalten hat — eine der beiden Nitrogruppen im  $\alpha$ -Hydroxyl-dinitro-benzimidazol mit Anilin reagiert haben. Diese Annahme, die gleichzeitig *ortho*-Stellung der Nitrogruppen vermuten ließ, wurde dann auch durch die Analyse bestätigt.

0.1250 g Sbst.: 0.2680 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 57.66, H 3.76.

Gef. » 57.38, » 3.90.

Das  $\alpha$ -Hydroxyl-nitro-anilido-benzimidazol ist schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in heißem Eisessig. In Ammoniak ist der neue Körper unlöslich. In verdünnter Natronlauge löst er sich mit tieferer Farbe.

$\alpha$ -Hydroxyl-nitro-amido-benzimidazol.

Als *o*-Dinitro-Derivat mußte unser  $\alpha$ -Hydroxyl-dinitro-benzimidazol ähnlich wie mit Anilin auch mit Ammoniak reagieren.

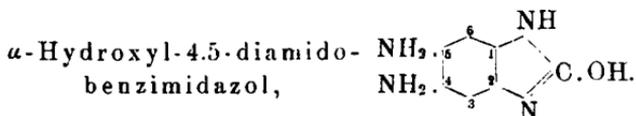
1.5 g des Dinitrokörpers wurden mit 20 ccm Ammoniak im Bombenrohr 6–7 Stunden auf 180–210° erhitzt. Nach dem Erkalten fand sich nur geringer Druck im Rohr vor. Der Rohrinhalt, bestehend aus einer dunkelroten Lösung und ebensolchen Krystallkrusten, wurde in kalter, verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Es wurde so ein flockiger, braunroter Niederschlag erhalten, der zur Trennung von eventuell unverändertem Dinitro-Derivat mit kalter, starker Salzsäure (1:1) aufgenommen wurde. Wir erhielten so eine gelblich-braune Lösung, die wir von einigen ungelösten Verunreinigungen abfiltrierten und auf dem Wasserbade einengten. Dabei scheiden sich zuletzt hellrote, glänzende Kryställchen ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet werden. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°.

0.1410 g Sbst.: 0.2295 g CO<sub>2</sub>, 0.0445 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 43.29, H 3.09.

Gef. » 43.61, » 3.44.

Der neue Körper ist zum Unterschied vom Dinitro-Derivat in starker Salzsäure (1:1) löslich. Beim Kochen mit verdünntem Ammoniak löst er sich mit rotgelber Farbe. In kalter, verdünnter Natronlauge löst er sich tiefrot.



1 g Dinitrokörper wird mit 2.5 g Eisenfeile gemischt, mit 20 ccm Alkohol und 15 ccm konzentrierter Salzsäure überschichtet und auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch schäumt heftig und färbt sich hellbraun. Nach etwa halbstündigem Erwärmen scheidet sich ein bräunliches, schwer lösliches Salz krystallinisch ab. Nun wird erkalten gelassen, filtriert und der Niederschlag, der aus dem salzsauren Salz und unveränderter Eisenfeile besteht, mit Wasser ausgekocht. Das Filtrat scheidet dann beim Versetzen mit demselben Volumen konzentrierter Salzsäure ein bräunliches, feinkrystallinisches, salzsaures Salz ab. (Ausbeute 0.8 g)

Die freie Diamido-Base oxydiert sich sehr leicht; es wurde deshalb auf deren Darstellung verzichtet. An ihrer Stelle wurden ver-

schiedene charakteristische *o*-Diamido-Derivate dargestellt und zur Analyse gebracht, so das Diacetyl-, Azimido- und Di-anhydro-Derivat.

$\alpha$ -Hydroxyl-4.5-diacetyl-diamido-benzimidazol.

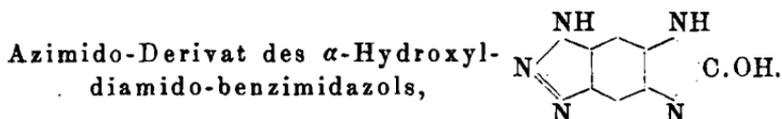
$\frac{1}{2}$  g salzsaures Hydroxyl-diamido-benzimidazol wird mit 1 g geschmolzenem Natriumacetat innig gemischt, mit Essigsäureanhydrid überschichtet und unter Rückfluß gekocht. Das Gemisch färbt sich gelblich-weiß, und gleichzeitig scheidet sich reichlich Kochsalz ab. Nach etwa halbstündigem Kochen wird das Reaktionsgemisch mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, wobei alles mit bräunlicher Farbe in Lösung geht. Auf Zusatz von Ammoniak bis zu eben alkalischer Reaktion scheiden sich beim Erkalten weiße, voluminöse Nadelchen in reichlicher Menge ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der Lösung schneeweiße, seidenglänzende Nadeln ab. Schmp. 293—294°.

0.1150 g Subst.: 0.2240 g CO<sub>2</sub>, 0.0485 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 53.22, H 4.83.

Gef. > 53.12, > 4.68.

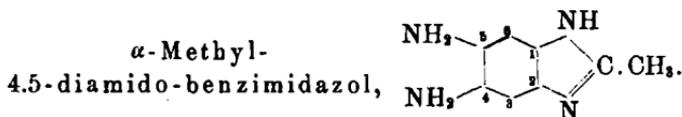
Das Diacetyl-Derivat ist leicht löslich in heißem Wasser, ebenso in Alkohol oder Eisessig. Beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt geht es in eine Di-anhydro-Base über, über deren Darstellung später berichtet werden soll.



1 g Diamido-Base wird in wenig stark verdünnter Salzsäure gelöst und mit einem kleinen Überschuß von Natriumnitrit, gelöst in Wasser, versetzt. Die Lösung färbt sich sogleich tiefgelb, und bald scheidet sich ein brauner, sandiger Niederschlag aus. Dieser wird in der Wärme in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Es scheiden sich rasch gelbe Krystallblättchen ab, deren Schmelzpunkt über 300° liegt.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O. Ber. N 40.00. Gef. N 39.83.

Der Azimidokörper ist in Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in Alkohol. In kalter, verdünnter Natronlauge oder in konzentriertem Ammoniak löst er sich mit hellgelber Farbe.



2 g Dinitrokörper werden mit 10 g Zinn und 15 ccm Salzsäure versetzt und am Rückfluß erhitzt. Das Gemisch braust heftig auf, färbt sich momentan rot und wird dann wieder farblos. Beim Erkalten scheidet sich kein Zinn-

doppelsalz ab. Versetzt man jedoch die salzsaure Lösung mit demselben Volumen Äther und so viel Alkohol, daß eine gleichmäßige Lösung der beiden Schichten sich bildet, so scheidet sich das Zinndoppelsalz beim Schütteln schneeweiß ab. Es wird mit Schwefelwasserstoff entzint und auf dem Wasserbade eingeengt. Das salzsaure Salz bleibt so als grauweiße, krystallinische Masse zurück. Diese wird in ganz wenig Wasser gelöst, filtriert und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Dabei fällt das freie Diamido-Derivat in schönen Nadeln aus, die aus ganz wenig Alkohol umkrystallisiert werden. So erhält man hellbräunliche Nadeln, die sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich sind.

0.0766 g Sbst.: 0.1668 g CO<sub>2</sub>, 0.0420 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 59.25, H 6.17.

Gef. » 59.46, » 6.09.

Die Nadeln enthalten Krystallflüssigkeit, die beim Trocknen leicht weggeht. Der Schmelzpunkt der trocknen Substanz liegt über 300°.

#### α-Methyl-diacetyl-diamido-benzimidazol.

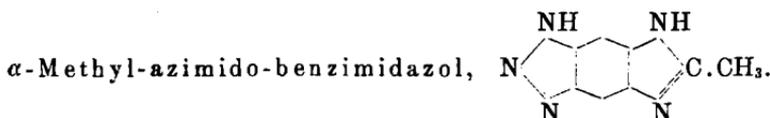
Dieser Körper wurde ebenso dargestellt, wie das bereits beschriebene α-Hydroxyl-Derivat. Zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der zurückbleibende gelblich-weiße Krystallkuchen in heißem Wasser gelöst. Dann wird mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht. Nach längerem Stehen in der Kälte fallen lange, voluminöse Nadeln aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man rosastichig-weiße, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt über 300° liegt.

0.1345 g Sbst.: 0.2880 g CO<sub>2</sub>, 0.0690 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 58.54, H 5.69.

Gef. » 58.39, » 5.70 (bei 180° getrocknet).

Das Diacetyl-Derivat ist leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren geht das Diacetyl-Derivat glatt in die später zu beschreibende Di-anhydro-Base über.



1 g salzsaures α-Methyl-diamido-benzimidazol wird in 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Sogleich färbt sich die Lösung tiefgelb; beim Verdampfen auf dem Wasserbade bleiben bräunliche Krystalle zurück. Zur Reinigung werden sie in etwas Salzsäure gelöst, die Lösung mit kochendem Wasser stark verdünnt und eine konzentrierte heiße Lösung von Natriumacetat hinzugegossen. Die Farbe schlägt in braun um,

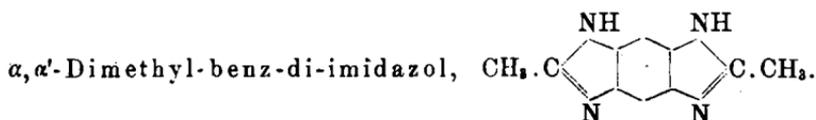
und bald scheiden sich rotbraune, derbe Nadelchen ab. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°.

0.1160 g Sbst.: 0.2350 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 55.49, H 4.05.

Gef. » 55.25, » 4.16.

Der neue Körper ist in heißem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in Alkohol. Obwohl starke Base, löst er sich infolge der Imidogruppen leicht in kalter verdünnter Natronlauge oder in Ammoniak mit gelber Farbe.



1 g salzsaures  $\alpha$ -Methyl-diamido-benzimidazol wird mit geschmolzenem Natriumacetat gemischt, mit Eisessig überschichtet und rückfließend gekocht. Nach einstündigem Kochen ist die Reaktion zu Ende. Die Essigsäure wird bis auf einen kleinen Rest verdampft, dieser wird mit Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat mit Ammoniak eben alkalisch gemacht. Sehr rasch fällt ein gelblich-weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in heißem Wasser schwer löslich ist. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird der neue Körper als glänzende, gelblich-weiße Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt über der Thermometergrenze.

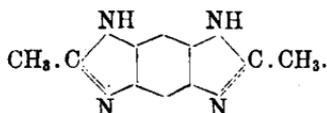
0.1575 g Sbst.: 0.3715 CO<sub>2</sub>, 0.0780 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 64.51, H 5.37.

Gef. » 64.32, » 5.50.

Das  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-benz-di-imidazol löst sich nur schwer in kochendem Wasser, dagegen leicht in heißem Alkohol. In verdünnten Säuren und Laugen ist es leicht löslich. Unlöslich in verdünntem Ammoniak.

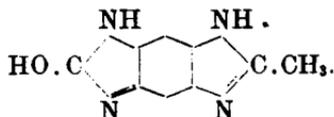
Wie schon im theoretischen Teil auseinandergesetzt worden ist, mußte die entstandene Di-anhydrobase mit einer der beiden Di-äthylenbasen von Nietzki identisch sein. Alle Eigenschaften unserer Base zeigen, daß sie identisch ist mit der symmetrischen Di-äthylenbase,



Der Schmelzpunkt liegt wie bei dieser über 300°, auch enthält sie kein Krystallwasser, während die noch in Frage kommende unsymmetrische Base bei 210° schmilzt und außerdem ein Mol. Krystallwasser enthält, das sich

durch Erhitzen nicht austreiben läßt. Das in schönen Nadeln krystallisierende Sulfat der symmetrischen Base konnten wir ebenfalls leicht erhalten. (Man löst die Base in Alkohol und gibt einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu. Das Sulfat fällt dann in Form gelblich-weißer Nadeln aus, die aus wäßrigem Alkohol leicht rein krystallisiert werden können.)

$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -hydroxyl-benz-di-imidazol,



1 g  $\alpha$ -Methyl-diamido-benzimidazol wird mit der doppelten Menge Harnstoff innig gemischt und im Ölbad auf  $180^\circ$  erhitzt, wobei reichlich Ammoniak entweicht. Es wird so lange erhitzt, bis der Inhalt zu einer festen Masse erstarrt, was in kurzer Zeit der Fall ist. Diese wird mit warmem Wasser digeriert und durch Zugabe von etwas Salzsäure in Lösung gebracht. Dann wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei ein weißlich-gelber Niederschlag ausfällt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (1 : 8) erhält man schließlich glänzende, gelblich-weiße Blättchen, deren Schmelzpunkt über  $300^\circ$  liegt.

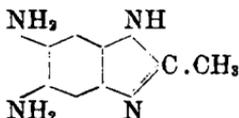
0.0780 g Sbst.: 0.1638 g  $\text{CO}_2$ , 0.0305 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ . Ber. C 57.44, H 4.25.

Gef. » 57.27, » 4.34.

Der neue Di-anhydrokörper ist schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, fällt mit Ammoniak wieder krystallinisch aus. In verdünnter Natronlauge löst er sich ebenfalls leicht.

Da für unser  $\alpha$ -Methyl-diamido-benzimidazol die Strukturformel



bewiesen ist, so kann dem eben beschriebenen Di-anhydroderivat nur die obige Formel zukommen.

Ganz derselbe Körper wird nun auch erhalten, wenn das  $\alpha$ -Hydroxyl-diamido-benzimidazol nach Bistrzycki mit Eisessig behandelt wird. Damit ist der Beweis erbracht, daß auch bei der Nitrierung von unserem  $\alpha$ -Hydroxyl-*m*-nitro-benzimidazol die zweite Nitrogruppe sich in Stellung (5) begibt. (Siehe einleitenden Teil.)

Überführung von  $\alpha$ -Hydroxyl-diamido-benzimidazol in  
 $\alpha$ -Hydroxyl- $\alpha'$ -methyl-benz-di-imidazol.

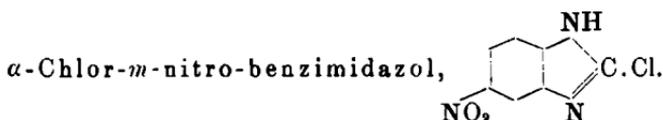
1 g salzsaures Diamidoderivat wurde mit 2 g geschmolzenem Natriumacetat innig gemischt, mit Eisessig überschichtet und unter Rückfluß gekocht. Nach dreistündigem Kochen wurde das Reaktionsprodukt zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure stark eingeengt und dann mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei sich ein bräunlicher, flockiger Niederschlag ausschied, der durch Kochen mit verdünntem Alkohol in Lösung gebracht wurde. Beim Erkalten schieden sich die bekannten glänzenden, leicht bräunlich gefärbten Blättchen aus, deren Schmelzpunkt über  $300^\circ$  liegt. In allen Eigenschaften — Löslichkeit, Verhalten gegen Säuren, Alkalien und Ammoniak — erwies sich der Körper als völlig identisch mit dem durch Verschmelzen von  $\alpha$ -Methyl-diamido-benzimidazol und Harnstoff erhaltenen und bereits oben beschriebenen Di-anhydroderivat.

0.1220 g Sbst.: 0.2570 g  $\text{CO}_2$ , 0.0500 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ . Ber. C 57.44, H 4.25.

Gef. » 57.45, » 4.55.

Erwähnt sei hier noch, daß das früher beschriebene  $\alpha$ -Hydroxyl-diamido-diacetyl-benzimidazol bei halbstündigem Kochen mit 20-prozentiger Schwefelsäure Essigsäure abspaltet und glatt in das hier eben beschriebene  $\alpha$ -Hydroxyl- $\alpha'$ -methyl-benz-di-imidazol übergeht.



$\alpha$ -Hydroxyl-*m*-nitro-benzimidazol wurde mit einem großen Überschuß von Phosphoroxchlorid versetzt und im geschlossenen Rohr im Ölbad vier Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt. Das überschüssige Phosphoroxchlorid wurde dann im Vakuum abdestilliert und die zurückbleibende dunkle, schmierige Masse mit Eiswasser verrührt, wobei sie sich weißlich färbte. Durch mehrmaliges Lösen in heißem Alkohol und Fällen mit Wasser wurde das Chlorid schließlich als gelbliches, krystallinisches Pulver in reinem Zustande erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei  $222$ — $223^\circ$ . (Beim Erhitzen der Substanz mit Phosphoroxchlorid muß die angegebene Temperatur genau eingehalten werden, denn oberhalb derselben erhält man einen grünlichen Körper, der oberhalb der Thermometergrenze schmilzt und offenbar ein hochmolekulares Kondensationsprodukt darstellt.)

0.1640 g Sbst.: 0.1201 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 17.97. Gef. Cl 18.10.

Zum Unterschied von dem entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxyderivat löst sich das Chlorid schwerer in Natronlauge und mit grünlich-hellgelber Farbe. Durch Salzsäure wird es als weißliche Flocken wieder gefällt. In heißem Wasser ist es schwer löslich, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol oder Eisessig. Durch längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure geht das Chlorderivat wieder in das Hydroxyderivat über, das sich dann in Alkalien mit intensiv orangegelber Farbe löst.

$\alpha$ -Anilido-*m*-nitro-benzimidazol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Das  $\alpha$ -Chlorderivat wird mit überschüssigem, frisch destilliertem Anilin überschichtet und zum Sieden erhitzt; es löst sich mit brauner Farbe. Nach einstündigem Erhitzen wird das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand in warmer, verdünnter Salzsäure gelöst und filtriert, wobei etwas Harz zurückbleibt. Beim Versetzen des Filtrates mit Ammoniak fällt das Anilidoderivat als gelber, flockiger Niederschlag aus, der am besten aus heißem Nitrobenzol rein krystallisiert wird. Man erhält den Körper so in bräunlichen Kryställchen, die bei  $278^\circ$  schmelzen.

0.1145 g Sbst.: 0.2603 g  $\text{CO}_2$ , 0.0420 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ . Ber. C 61.42, H 4.33.

Gef. » 61.06, » 4.66.

Das  $\alpha$ -Anilidoderivat löst sich in verdünnter Natronlauge mit intensiv rotgelber Farbe; auch in verdünnter Salzsäure ist es leicht löslich. Ammoniak fällt es wieder in gelben Flocken aus. In heißem Alkohol ist es leicht löslich.

Wir hatten erwartet, daß das Chlor in unserem  $\alpha$ -Chlor-*m*-nitro-benzimidazol leicht beweglich sein würde; dies ist indessen nur in mäßiger Weise der Fall. So findet z. B. der Austausch gegen die Amidogruppe erst bei höherer Temperatur statt.

$\alpha$ -Amido-*m*-nitro-benzimidazol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{NH}_2$ .

1 g Chlorderivat wurde im Bombenrohr mit 15 ccm Ammoniak überschichtet und drei Stunden auf  $220^\circ$  erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck vorhanden; am Boden befand sich ein rötlich-brauner Niederschlag, die überstehende ammoniakalische Lösung war ebenso gefärbt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure löste sich alles farblos auf. Versetzt man die filtrierte Lösung dann mit Ammoniak, so fällt das Amidoderivat in schönen, gelben Flocken aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden schließlich gelbe, feine, voluminöse Nadelchen erhalten, die Krystallwasser enthalten. Die wasserfreie Base schmilzt bei  $189$ – $190^\circ$ .

0.0915 g Sbst.: 0.1580 g  $\text{CO}_2$ , 0.0310 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ . Ber. C 47.19, H 3.38.

Gef. » 47.09, » 3.76 (bei  $150^\circ$  getr.).

In kaltem Wasser ist der Körper wenig löslich, leicht in heißem. In Alkohol ist er sehr leicht löslich. Natronlauge löst mit intensiv orangegelber Farbe. Befeuchtet man das Amidoderivat auf einem Uhrglas mit Essigsäureanhydrid und dampft ab, so acetyliert es sich sogleich. Das Acetylderivat ist weiß und im Gegensatz zur freien  $\alpha$ -Amidobase in verdünnter Salzsäure unlöslich.

Wie im einleitenden Teil bereits kurz erwähnt wurde, zeigen auch die Azofarbstoff-Derivate der  $\alpha$ -Hydroxyl-benzimidazole die Eigenschaft, Baumwolle ohne Anwendung von Beizen zu färben. Allerdings ist ihre Affinität zur Baumwollfaser erheblich geringer als die der entsprechenden schon bekannten  $\alpha$ -Phenyl-benzimidazol-Derivate, mit denen sie hier verglichen werden; speziell ziehen sie die Flotte nicht so stark aus wie diese, was seine Ursache zum Teil wohl in der löslich machenden Wirkung der Hydroxylgruppe haben dürfte. In der Nuance sind sie den Farbstoffen der  $\alpha$ -Phenyl-derivate ähnlich, jedoch weit blasser (weniger bläulich).

Farbstoff aus diazotiertem  $\alpha$ -Hydroxyl-*m*-amido-benzimidazol und  $\beta$ -Naphthol-disulfonsäure R.

0.5 g salzsaure Base werden in der üblichen Weise diazotiert; beim Eingießen der Diazolösung — die dunkelgelb gefärbt ist — in eine eiskalte, alkalische Lösung von 1 g  $\beta$ -Naphthol-disulfonsäure bildet sich zunächst eine bräunliche Farbstofflösung, die erst bei längerem Stehen intensiv braunrot wird. Nach 24 Stunden wird die Lösung angesäuert und der Farbstoff mit Kochsalz flockig ausgefällt. Durch wiederholtes Lösen in kochendem Wasser und Fällen mit Säure unter Zugabe von Kochsalz wird der Farbstoff gereinigt; er stellt nach dem Trocknen ein schwarzviolett, metallisch glänzendes Pulver dar.

Die einprozentigen Ausfärbungen des Farbstoffs auf Baumwolle wurden genau so ausgeführt, wie bereits früher<sup>1)</sup> angegeben. Die Baumwolle färbte sich schwach rosa. (Beim entsprechenden  $\alpha$ -Phenyl-derivat bläustichig rosa.) Die Flotte wurde bedeutend weniger ausgezogen als beim Phenyl-derivat.

Farbstoff aus diazotiertem  $\alpha$ -Hydroxyl-*m*-amido-benzimidazol und Amido-naphthol-disulfonsäure H.

Der ganz wie oben angegeben dargestellte Farbstoff ist dunkelviolett in der alkalischen Lösung. Getrocknet stellt er ein dunkles, metallisch glänzendes, krystallinisches Pulver dar. Er färbt Baumwolle in einprozentiger Ausfärbung blaß-lila. (Das entsprechende  $\alpha$ -Phenyl-derivat ist tiefer, bläulich-lila gefärbt.) Auch hier wird die Flotte bei weitem nicht ausgezogen.

Zürich, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> B. 44, 2930 [1911].