

## Literaturangabe.

1. Siedepunkt nach Schramm: A. **218**, 388 [1883].  $d$  und  $n_D$  nach Braun und Deutsch: B. **45**, 2179 [1912].
2. Klages: B. **35**, 2644, 3509 [1902].
3. Klages: B. **36**, 3692 [1903]; Lippmann und Luginin: Z. **1867**, 666. Dafert: M. **4**, 153, 616 [1883].
4. Tafel und Hahl: B. **40**, 3317 [1907]. Tafel und Jürgens: B. **42**, 2556 [1909]. Tafel: B. **45**, 437 [1912]. Braun und Deutsch: B. **45**, 2178 [1912].
5. Siedepunkt nach Schramm: M. **9**, 623 [1888].  $d$  und  $n_D$  nach Gleditsch: Bl. [3] **35**, 1094 [1906]. Essner: Bl. [3] **36**, 212 [1881]. Friedel und Crafts: A. ch. [6] **1**, 454 [1884]. Konowaloff und Egoroff: C. **1899**, I 776. Anschütz und Beckerhoff: A. **327**, 223 [1903].
6. Klages: B. **36**, 3691 [1903]. Konowaloff und Egoroff: C. **1889**, I 776.
7. Klages: B. **37**, 2317 [1904]. Nach vielen älteren Angaben ist der Sdp. 193°. Tollens und Fittig: A. **129**, 369, **131**, 313 [1864]. Bigot und Fittig: A. **141**, 160 [1866]. Schramm: A. **218**, 390 [1883], M. **9**, 622 [1888].

Siehe auch Konowaloff und Egoroff: C. **1899**, I 766. — Das von Claus: J. pr. [2] **46**, 490 [1892], als Isoamylbenzol bezeichnete Produkt muß, nach der Analyse zu urteilen, ein anderer Kohlenwasserstoff sein. Zwar zeigen die gefundenen Zahlen mit den berechneten eine recht gute Übereinstimmung, aber die letzteren gelten nicht der Formel des Amylbenzols  $C_{11}H_{16}$ , sondern für einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{16}$ .

November 1911, Agrikulturchemisches Laboratorium, Experimentalfäktet bei Stockholm.

**463. A. Bistrzycki und Georg Przeworski:**  
**Die Konstitution der Verbindungen aus *o*-Diaminen und**  
 **$\alpha$ -Oxysäuren. Acetylierung von Benzimidazolen.**

(Eingegangen am 19. November 1912.)

Im Anschluß an seine Studien über die Bildung des Chinoxalinringes<sup>1)</sup> ließ Hinsberg gemeinsam mit Autenrieth<sup>2)</sup> u. a. auch eine  $\alpha$ -Oxysäure, die Mandelsäure, auf *m,p*-Toluylendiamin einwirken. Es ergab sich dabei, daß diese Säure anscheinend nicht imstande ist, sich mit dem Diamin zu Phenyl-oxy-hydro-toluchinoxalin

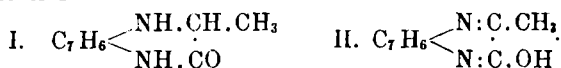
<sup>1)</sup> A. **237**, 327 [1887]; vergl. auch **292**, 245 [1896].

<sup>2)</sup> B. **25**, 604 [1892].

zu kondensieren. Beim längeren Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen beider Substanzen bei 100° entsteht zwar ein basischer Körper, allein »das ganze Verhalten der Substanz zeigt, daß sie nicht zu der Klasse der hydrierten Chinoxaline gehört, denn sie läßt sich weder durch Kaliumbichromat noch durch Eisenchlorid oder salpetrige Säure in das schon bekannte Phenyl-oxy-toluchinoxalin überführen«.

Autenrieth und Hinsberg haben jenes basische Produkt nicht weiter untersucht.

Unmittelbar nach dem Erscheinen der Abhandlung dieser Autoren teilte Michail Georgescu<sup>1)</sup> mit, daß er in derselben Richtung Versuche angestellt habe, welche ihn im Gegensatz zu Autenrieth und Hinsberg zu den gesuchten Verbindungen geführt hätten. Georgescu erhielt Kondensationsprodukte, indem er die salzsauren Salze von *o*-Diaminen mit Mandel-, Milch- oder anderen Oxy-Säuren in konzentrierter wäßriger Lösung längere Zeit, zum Teil tagelang, kochte oder im Einschmelzrohr auf 130–140° erhitze. Obwohl nun Autenrieth und Hinsberg hervorgehoben hatten, daß ihr Reaktionsprodukt kein Chinoxalin-Derivat wäre, nahm Georgescu an, daß seine Verbindungen tatsächlich Chinoxalin-Abkömmlinge vorstellten, ohne jedoch Beweise dafür beizubringen. Dem Produkte aus Milchsäure erteilte er die Formel I.



Hiergegen erhob nun Hinsberg<sup>2)</sup> Einspruch. Er stellte nämlich eine Verbindung »dieser Konstitution« dar, indem er  $\alpha$ -[2-Nitro-4-methyl-anilino]-propionsäure,



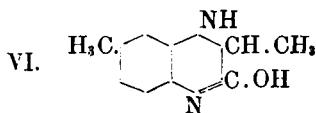
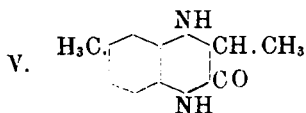
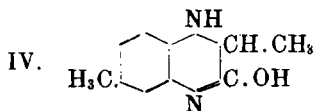
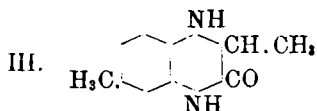
mit Zinn und Salzsäure reduzierte, oder auch, indem er *m,p*-Toluylendiamin mit  $\alpha$ -Brom-propionsäureester kondensierte. In beiden Fällen erhielt er ein Produkt, dessen Verhalten dem eines hydrierten Chinoxalin-Abkömmlings (Formel I) entsprach, und das bei schwacher Oxydation in das bereits bekannte Methyl-oxy-toluchinoxalin<sup>3)</sup> (Formel II) übergang. Von Georgescus Verbindung aus Milchsäure und Toluylendiamin war dieser Körper völlig verschieden, weshalb Hinsberg erklärte, daß jene »überhaupt nicht als Chinoxalinderivat zu betrachten sei, sondern sehr wahrscheinlich zur Klasse der Hüblerschen Anhydrobasen gehöre«, d. h. ein Benzimidazol sei von der Formel  $\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ .

<sup>1)</sup> B. 25, 952 [1892].

<sup>2)</sup> B. 25, 2416 [1892].

<sup>3)</sup> Hinsberg, A. 248, 78 [1888].

Absolut einwandfrei war diese Schlußfolgerung nicht. Ihrer Synthese aus der Nitrosäure zufolge kam Hinsbergs Verbindung die Formel III oder IV zu:



Daß beide Schemata tautomere Formen vorstellen, war sehr wohl möglich, aber nicht erwiesen<sup>1)</sup>. Georgescu meinte, daß sie selbständige Isomeren bedeuteten. Für sein Milchsäure-Produkt blieben dann die Formeln V und VI diskutierbar, und Georgescu erklärte sich das verschiedene Verhalten beider Verbindungen zu Oxydationsmitteln so, daß er seinem beständigen Körper die Formel V, dem oxydierbaren Hinsbergs die Formel IV zuschrieb<sup>2)</sup>.

Da nun Hinsberg einen direkten experimentellen Beweis für seine Auffassung der Produkte Georgescus nicht beibrachte, blieb deren Konstitution immerhin fraglich. In den Handbüchern werden sie mit verschiedenen Formeln aufgeführt. Kühling<sup>3)</sup> reiht sie unter die Benzimidazole ein, versieht aber die Formeln korrekterweise mit Fragezeichen. Beilstein<sup>4)</sup> bezeichnet sie meist als Chinoxalinkörper, doch nicht durchgehend. M. M. Richter<sup>5)</sup> schließt sich ihm an.

Im Folgenden soll zunächst gezeigt werden, daß die Darstellung der Verbindungen Georgescus sich sehr vereinfachen läßt, sodann daß sie, soweit sie von  $\alpha$ -Oxysäuren und *o*-Diaminen der Benzolreihe abstammen, tatsächlich Benzimidazol-Derivate sind. Es ist uns nämlich gelungen, *o*-Phenylen- sowie *m,p*-Toluyldiamin mit Glykolsäure zu kondensieren und die Reaktionsprodukte mit Kaliumpermanganat zu Benzimidazol-carbonsäuren zu oxydieren, die durch Abspaltung von Kohlendioxyd glatt die bekannten Benzimidazole lieferten, z. B.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \end{matrix} \cdot CO_2H \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \text{CH} \end{matrix}$ .

<sup>1)</sup> Vergl. Kühling, Handbuch der stickstoffhaltigen Orthokondensationsprodukte, Berlin 1893, S. 543.

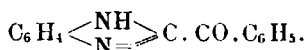
<sup>2)</sup> Näheres in Georgescus Diss., Berlin 1892, S. 49.

<sup>3)</sup> A. a. O., S. 191, 194, 197, 198.

<sup>4)</sup> Handbuch, 3. Aufl., IV, 885, 1016, 1017, bezw. 887.

<sup>5)</sup> Lexikon, 3. Aufl., I, 1249 (29); III, 2729 (34), 3007 (43), bezw. II, 1632 (35).

Die Glykolsäure, deren Kondensation mit *o*-Diaminen bisher noch nicht untersucht worden war, enthält ein primäres alkoholisches Hydroxyl. Daß Oxyssäuren mit einem sekundären Hydroxyl unter den gleichen Bedingungen ebenfalls Benzimidazol-Derivate liefern, folgt daraus, daß das Produkt aus Mandelsäure und *o*-Phenylendiamin bei der Oxydation mit Chromsäure ein Keton ergibt:



Minder durchsichtig liegen die Verhältnisse bei der untersuchten Oxyssäure mit tertiärem alkoholischem Hydroxyl, der Benzilsäure. Während nämlich die Produkte (Benzimidazole) aus Glykol-, Milch- oder Mandelsäure mit *o*-Diaminen verschieden sind von denen (Oxydihydro-chinoxalinen) aus den entsprechenden  $\alpha$ -Halogen-carbonsäuren<sup>1)</sup>, zeigte es sich, daß *o*-Phenylendiamin mit Benzilsäure dieselbe Verbindung ergab wie mit Diphenyl-chloressigsäure, und so erhob sich nun die Frage: Ist das Reaktionsprodukt ein Benzimidazol wie die anderen Körper aus  $\alpha$ -Oxyssäuren oder ein Hydrochinoxalin wie die Verbindungen aus anderen  $\alpha$ -Halogen-carbonsäuren? Eine Entscheidung ließ sich in diesem Falle durch Oxydation der Substanz nicht treffen und war überhaupt bis jetzt experimentell nicht herbeizuführen. Wir halten es aber für wahrscheinlich, daß auch das Benzilsäureprodukt ein Benzimidazol ist. Seine Bildung aus Diphenyl-chloressigsäure läßt sich dann leicht erklären durch die Annahme, daß bei der Reaktion zunächst Wasser austritt, das auf das Chloratom einwirkt unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung eines Benzilsäurerestes, so daß in zweiter Phase die Reaktion ebenso verläuft, als wenn von Anfang an fertige Benzilsäure verwendet worden wäre<sup>2)</sup>. Dieses tertiär gebundene Chloratom ist nämlich viel beweglicher als sekundär oder primär gebundene Halogenatome.

Benzimidazol und seine einfachsten Abkömmlinge galten bisher als nicht direkt acetylierbar<sup>3)</sup>. Das einzige sicher bekannte Acetylprodukt dieser Gruppe ist indirekt, nämlich aus dem Silbersalz des 2.5-Dimethylbenzimidazols und Acetylchlorid, und zwar nur einmal von Lorenzen (l. c.) erhalten worden. Es hat sich jedoch im Laufe der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß sich das Benzimidazol wie auch sein

<sup>1)</sup> Dagegen liefern Glykolsäure und Chloressigsäure mit *peri*-Naphthylendiamin das gleiche Produkt nach Fr. Sachs und A. Voss, A. 365, 111 [1909].

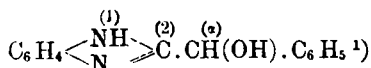
<sup>2)</sup> Eine andere, gleichfalls recht plausible Erklärung der Reaktion siehe in Przeworskis Diss. S. 64. Freiburg (Schweiz) 1911.

<sup>3)</sup> Kühling, l. c. S. 184; Roscoe-Schorlemmer-Brühl, Org. Chem. IV, 357; vergl. Bamberger und Lorenzen, A. 273, 287 [1893].

2-Methylderivat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unschwer acetylieren lassen. Die Acetylprodukte sind, wie die Verbindung von Lorenzen, sehr leicht, z. B. schon bei einigem Kochen mit Wasser, verseifbar, worauf wohl zurückzuführen ist, daß sie bisher nicht gefaßt worden sind.

#### Experimentelles.

Bei einigen Versuchen, *o*-Phenylendiamin oder *m,p*-Toluyldiamin (als Chlorhydrate) mit Mandelsäure nach dem Verfahren Georgescus zu kondensieren, fanden wir dessen Angaben völlig bestätigt. Weit bequemer lassen sich aber die gleichen Produkte erhalten durch eine kleine Abänderung der von Autenrieth und Hinsberg befolgten Arbeitsweise, nämlich durch 3-stündiges Erhitzen der Komponenten auf 130—135° unter Verwendung eines geringen Überschusses der Säure. So gaben z. B. 7 g *o*-Phenylendiamin (1 Mol.) und 12.5 g Mandelsäure (1¼ Mol.) eine Schmelze, die beim Erkalten erstarrte, und die zunächst mit verdünnter Sodalösung zerrieben, dann mit Wasser ausgekocht wurde. Der ungelöste Rückstand lieferte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol + Wasser 6 g reines 2-( $\alpha$ -Oxy-benzyl)-benzimidazol,



(identisch mit Georgescus Phenyl-tetrahydro-ketochinoxalin). Mikroskopische Prismen vom Schmp. 200.5—201.5° (nach Georgescus 201—202°). Krystallisiert aus Benzol in mikroskopischen, länglichen Täfelchen oder flachen Nadeln. Wird von warmer, verdünnter Kalilauge, ähnlich anderen Benzimidazolen, aufgenommen, wenn auch nur schwer<sup>2)</sup>.

Ganz analog wurde das 2-( $\alpha$ -Oxy-benzyl)-5-methyl-benzimidazol aus dem *m,p*-Toluyldiamin dargestellt. (Identisch mit Georgescus Phenyl-tetrahydro-keto-toluchinoxalin.) Beginnt bei 198° zu sintern, schmilzt bei 199.5—200.5°. (Nach Georgescus 200—201°.) Schwer löslich in siedendem Benzol. Ausbeute an umkrystallisierter Substanz 56 % der berechneten.

Zu den Kondensationen mit Milchsäure wurde diese in Form des käuflichen, 80-prozentigen Sirups verwendet. 3 g *o*-Phenylendiamin (1 Mol.) wurden mit 9 g dieser Milchsäure (3 Mol.) 2 Stdn. auf 105—110° erhitzt. Die erkaltete Masse wurde mit verdünntem

<sup>1)</sup> Bezifferung nach B. 43, 3750 [1910].

<sup>2)</sup> Die Analysenprotokolle sowie sonstige nähere Angaben enthält die Dissertation von Georg Przeworski, Freiburg (Schweiz) 1911.

Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das dabei ausfallende 2-( $\alpha$ -Oxy-äthyl)-benzimidazol wurde mit wenig Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Farblose, mikroskopische, vierseitige Täfelchen. Sehr schwer löslich in heißem Benzol, leicht dagegen in kaltem Alkohol sowie in verdünnter, kalter Salzsäure oder Kalilauge. Schmp. 179—180°. (Nach G. 177°.)

Milchsäure und *m,p*-Toluyldiamin lieferten glatt 2-( $\alpha$ -Oxy-äthyl)-5-methyl-benzimidazol (identisch mit Georgescus Methyl-tetrahydro-keto-toluchinoxalin vom Schmp. 176—177°). Farblose, mikroskopische Täfelchen, Schmp. 178—179°. Harzige Nebenprodukte, die Georgescu erwähnt, bilden sich bei dieser Form der Darstellung nicht.

*o*-Phenylendiamin und Glykolsäure: 2-(Oxy-methyl)-benzimidazol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \geq C.CH_2.OH.$

Schmilzt man 2.3 g (1 Mol) des Diamins mit 2.3 g Glykolsäure (1.5 Mol.) 2 Stunden lang bei 120° zusammen und macht die etwas abgekühlte, aber noch flüssige Schmelze durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniakwasser schwach alkalisch, so erhält man ein Produkt, das, nach dem Erkalten abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisiert, in mikroskopische, fast farblose Täfelchen oder Prismen übergeht, die bei 171—172° schmelzen. Ausbeute 75% der möglichen. Ganz farblos, in wohl ausgebildeten Täfelchen krystallisiert der Körper aus heißem Alkohol. Äußerst schwer löslich in kochendem Benzol, leicht, schon in der Kälte, in Eisessig, verdünnter Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure sowie in verdünnter Kalilauge. Aus letzterer Lösung wird die Verbindung beim Einleiten von Kohlendioxyd mit unverändertem Schmelzpunkt wieder ausgefällt.

0.1819 g Sbst.: 0.4330 g CO<sub>2</sub>, 0.0932 g H<sub>2</sub>O.

$C_8H_8ON_2$ . Ber. C 64.86, H 5.40.

Gef. » 64.93, » 5.69.

Die Verbindung ist isomer mit dem Dihydro-oxy-chinoxalin von Ploechl<sup>1)</sup> und Motylewski<sup>2)</sup>, das letzterer durch Erhitzen von *o*-Phenylendiamin mit Monochloressigsäure und Zinkstaub erhielt.

Acetylverbindung. Bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wird das Oxymethyl-benzimidazol acetyliert, höchst wahrscheinlich in der Hydroxylgruppe. Das Acetylprodukt krystallisiert aus Benzol + Ligroin in mikroskopischen Prismen oder Täfelchen, die in siedendem

<sup>1)</sup> B. 19, 8 [1886].

<sup>2)</sup> B. 41, 800 [1908].

dem Wasser sehr schwer löslich sind, daraus aber beim Erkalten unverändert auskrystallisieren. Schmp. 99–101°.

0.1580 g Sbst.: 0.3632 g CO<sub>2</sub>, 0.0788 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.16, H 5.26.

Gef. » 62.70, » 5.54.

Wird von kalter, sehr verdünnter Kalilauge beim Zerreiben aufgenommen, wahrscheinlich unter Verseifung, da beim Einleiten von Kohlendioxyd in diese Lösung ein Niederschlag ausfällt, der einen anderen Schmelzpunkt aufweist<sup>1)</sup>.

Benzimidazol-2-carbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> $\left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{COOH}$ .

Eine Lösung von 6 g Oxymethyl-benzimidazol (3 Mol.) in der notwendigen Menge siedenden Wassers wurde nach Zugabe von einigen ccm Sodalösung allmählich mit einer heißen, stark verdünnten Lösung von 9.4 g Kaliumpermanganat (4.4 Mol.) unter Umrühren versetzt und schließlich im siedenden Wasserbade 1/2 Stunde erhitzt. Die Flüssigkeit wurde noch heiß vom ausgeschiedenen Mangandioxyd-Hydrat abfiltriert, abgekühlt und mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus siedendem Wasser in langen, feinen, schimmernden Prismen (3.7 g) krystallisierte. Sie sind in Alkohol, Äther, Benzol selbst in der Hitze nur äußerst schwer löslich, leicht dagegen in heißer verdünnter Essig- oder kalter verdünnter Salzsäure oder Natriumbicarbonatlösung. Schnell erhitzt, zersetzt sich die Verbindung unter starker Gasentwicklung bei 169°. Über 80° verwittern die Krystalle. Sie wurden daher lufttrocken analysiert.

0.1950 g Sbst.: 0.3481 g CO<sub>2</sub>, 0.0928 g H<sub>2</sub>O. — 0.1648 g Sbst.: 21.6 ccm N (17°. 704 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. C 48.50, H 5.01, N 14.14.

Gef. » 48.68, » 5.29, » 14.14.

Das Bariumsals fällt aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure auf Zusatz von Bariumchlorid. Es wurde durch Krystallisation aus heißem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in undeutlichen Krystallen erhalten und zur Analyse bei 120° getrocknet.

0.1738 g Sbst.: 0.0866 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ba. Ber. Ba 29.91. Gef. Ba 29.36.

### Benzimidazol.

Erhitzt man die Benzimidazol-2-carbonsäure so lange auf ihre Schmelztemperatur (169°), bis die Gasentwicklung beendet ist, so er-

<sup>1)</sup> Vergl. die leichte Verseifbarkeit der Acetyl-glykolsäure. Heintz, A. 123, 337 [1862].

hält man eine Schmelze, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser liegt in dem Produkt reines Benzimidazol vor (Schmp. 170°), wie durch den direkten Vergleich mit einem aus *o*-Phenylendiamin und Ameisensäure erhaltenen Präparate<sup>1)</sup> festgestellt wurde.

0.1858 g Stbst.: 0.4864 g CO<sub>2</sub>, 0.0912 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 71.19, H 5.09.

Gef. » 71.40, » 5.45.

1-Acetyl-benzimidazol, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> <math>\begin{matrix} & \text{N} & \text{CO} \cdot \text{CH}\_3 \\ & \diagdown & \diagup \\ \text{C}\_6\text{H}\_4 & & \text{N} \\ & \diagup & \diagdown \\ & \text{N} & \text{CH} \end{matrix}>

Beim Erhitzen der Benzimidazol-2-carbonsäure (1 g) mit Acetanhydrid (15 ccm) geht sie unter lebhafter Gasentwicklung in Lösung. Wird das Anhydrid nun fast vollständig weggekocht und die zurückbleibende dunkel gefärbte Lösung auf ein Uhrglas gegossen, so erstarrt sie bald krystallinisch. Die Masse wurde zerrieben und in einer geringen Menge vorher zum Kochen erhitzten Wassers schnell gelöst. Beim Erkalten der filtrierten Lösung krystallisieren lange, farblose, prismatische Nadeln aus, die aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert werden können. Schmp. 113–114°. Leicht löslich in kaltem Eisessig oder Aceton sowie in warmem Benzol.

0.1768 g Stbst.: 0.4392 g CO<sub>2</sub>, 0.0829 g H<sub>2</sub>O. — 0.1885 g Stbst.: 29.8 ccm N (15°, 718 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 67.50, H 5.00, N 17.50.

Gef. » 67.75, » 5.21, » 17.54.

Den Analysen nach liegt eine durch Abspaltung von Kohlendioxyd und Eintritt einer Acetylgruppe entstandene Verbindung vor. Da, wie erwähnt, eine direkte Acetylierung von Benzimidazolen bisher kaum bekannt war<sup>2)</sup>, wurde zur Sicherstellung dieser Beobachtung Benzimidazol selbst in der gleichen Weise mit Acetanhydrid behandelt, wobei das gleiche Acetylprodukt erhalten wurde wie vorher und zwar, nach einmaligem Umkrystallisieren, in einer Ausbeute von 41% der berechneten.

0.1824 g Stbst.: 0.4510 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 67.50, H 5.00.

Gef. » 67.44, » 5.24.

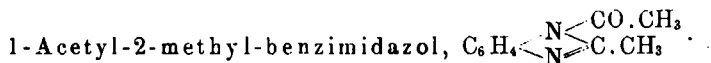
Durch etwas längeres Kochen mit Wasser oder schon beim Erwärmen mit verdünnter Sodalösung oder verdünnten Mineralsäuren

<sup>1)</sup> Wundt, B. 11, 826 [1878].

<sup>2)</sup> Soviel wir wissen, ist bisher nur eine Verbindung beschrieben worden, die vermutlich einen acetylierten Benzimidazolring enthält: das Triacetyl-äthyl-tetramido-toluol von Nietzki und Rösel, B. 23, 3219 [1890].



wurde die Acetylverbindung zu Benzimidazol verseift, das als solches identifiziert wurde.



Das 2-Methyl-benzimidazol<sup>1)</sup> läßt sich in gleicher Weise acetylieren wie das Benzimidazol selbst.

Das auf porösem Ton abgepreßte Rohprodukt wurde schnell aus heißem, jedoch nicht kochendem Wasser umkrystallisiert. Farblose, mikroskopische, dünne, verfilzte Nadeln. Schmp. 85—86°, nach kurz vorhergehendem Erweichen. Krystallisiert aus Benzol-Petroläther in sternförmig angeordneten, mikroskopischen Prismen. Schwer löslich in warmem Äther, leicht in kaltem Chloroform. Wird bei einigem Kochen mit Wasser verseift.

0.1802 g Sbst.: 0.4570 g CO<sub>2</sub>, 0.0986 g H<sub>2</sub>O. — 0.2397 g Sbst.: 35.0 ccm N (16°, 723 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 68.97, H 5.75, N 16.09.

Gef. » 69.16, » 6.07, » 16.24.

*m,p*-Toluylendiamin und Glykolsäure:

2-(Oxy-methyl)-5-methyl-benzimidazol,



wurde ganz so wie das Phenylendiamin-Derivat erhalten. Das Rohprodukt krystallisiert aus kochendem Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, in dünnen, meist zu Aggregaten vereinigten Täfelchen oder flachen Nadeln vom Schmp. 203°. Ausbeute 75% der berechneten. Leicht löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Aceton, sehr schwer in siedendem Benzol oder Äther. Löslich in verdünnter Kalilauge, durch Kohlendioxyd daraus wieder fällbar.

0.1764 g Sbst.: 0.4316 g CO<sub>2</sub>, 0.1024 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 66.67, H 6.17.

Gef. » 66.73, » 6.45.

Die Stellung des Methyls in 5 ist zwar nicht speziell bewiesen, darf aber wohl ohne Bedenken angenommen werden, da Bamberger und Lorenzen<sup>2)</sup> diese Stellung für das Benzimidazol aus dem gleichen Diamin und Eisessig nachgewiesen haben. Die vorliegende Verbindung ist isomer mit Hinsbergs Dihydro-oxy-toluchinoxalin<sup>3)</sup>, das bei der Oxydation ein Oxy-toluchinoxalin vom Schmp. 266—267° liefert, während unser Produkt bei vorsichtiger Oxydation eine Carbonsäure (Zersetzungspunkt 156°) ergibt.

<sup>1)</sup> Ladenburg, B. 8, 677 [1875].

<sup>2)</sup> A. 273, 272 [1893].

<sup>3)</sup> B. 18, 2870 [1885] und besonders A. 248, 71 [1888].

Der Essigsäureester des 2-(Oxy-methyl)-5-methyl-benzimidazols wurde wie der oben beschriebene dargestellt. Er krystallisiert aus Benzol + Ligroin oder aus Aceton + Wasser in farblosen, mikroskopischen Nadeln. Schmp. 129–132°. Löslich in kalter, sehr verdünnter Kalilauge, jedoch unter Veränderung (wahrscheinlich Verseifung).

0.2150 g Sbst.: 0.5083 g CO<sub>2</sub>, 0.1146 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.70, H 5.88.

Gef. » 64.48, » 5.93.

#### 5-Methyl-benzimidazol-2-carbonsäure,



wurde ganz analog der Benzimidazol-2-carbonsäure gewonnen. Sie krystallisiert aus heißer, verdünnter Essigsäure in farblosen, mikroskopischen, langen, feinen, verfilzten Nadeln (Ausbeute 45% der theoretischen) und schmilzt bei 156° unter starker Zersetzung. Wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Analyse des bei 100° getrockneten Körpers:

0.1644 g Sbst.: 0.3684 g CO<sub>2</sub>, 0.0715 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.36, H 4.54.

Gef. » 61.12, » 4.83.

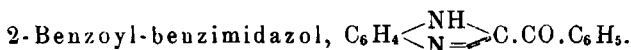
Die Säure ist identisch mit der zuerst von Hinsberg<sup>1)</sup> aus *m,p*-Toluyldiamin und glykolsaurem Calcium erhaltenen Verbindung, die nach Bamberger und Berlé<sup>2)</sup> auch durch Oxydation von 5-Methyl-2-cinnamenyl-benzimidazol entsteht und exsiccator-trocken 1/2 Mol. Wasser enthält. Auch unser Präparat ging, wie das der letzteren Autoren (l. c. 333) beim Schmelzen in 5-Methyl-benzimidazol über.

Da die Säure in ihrem Bau eine gewisse Ähnlichkeit mit der Atropasäure aufweist, die nach Bistrzycki und Reintke<sup>3)</sup> beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd entwickelt, wurde sie auch auf diese Reaktion geprüft, lieferte aber kein Kohlenoxyd.

Das Bariumsalz, aus der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bariumchlorid als weißer Niederschlag erhalten, scheidet sich beim Erkalten seiner Lösung in siedendem Wasser in krystallinischen Flocken aus. Getrocknet bei 110° gaben:

0.2010 g Sbst.: 0.0950 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ba. Ber. Ba 28.19. Gef. Ba 27.82.



Behufs Oxydation des 2-( $\alpha$ -Oxy-benzyl)-benzimidazols (aus *o*-Phenylendiamin und Mandelsäure) zu einem Keton wurde jenes (7 g) in

1) A. 237, 358 [1887]. 2) A. 273, 330 [1893]. 3) B. 38, 846 [1905].

heißem Eisessig gelöst, mit einer heißen, ziemlich konzentrierten Lösung von Chromsäureanhydrid (3 g) in starker Essigsäure ganz allmählich versetzt und schließlich noch 10 Minuten lang gekocht. Bei Zusatz von viel Wasser fiel ein flockiger Niederschlag aus, der nach einigen Stunden abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol krystallisiert wurde. Farblose, mikroskopische Nadeln (3 g nach 2-maligem Krystallisieren). Ziemlich löslich in heißem Benzol, leicht in warmem Eisessig, aus dem auf Wasserzusatz millimeterlange Nadeln krystallisieren. Schmp. 209—210° unter Dunkelfärbung.

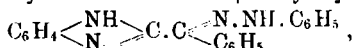
0.1868 g Subst.: 0.5174 g CO<sub>2</sub>, 0.0806 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.67, H 4.50.

Gef. » 75.54, » 4.79.

Die Verbindung ist isomer mit dem Phenyl-oxy-chinoxalin von Buraczewski und Marchlewski<sup>1)</sup> (Schmp. 247°).

2-Benzoyl-benzimidazol-phenylhydrazon,



wurde durch einstündiges Kochen des Ketons (1 g) mit reinem Phenylhydrazin (0.7 g) in 50-proz. Essigsäure erhalten. Aus der stark eingeeengten Lösung fiel auf Wasserzusatz ein Niederschlag, der in Alkohol wieder aufgelöst und mit Tierkohle kurze Zeit gekocht wurde. Das erhaltene Filtrat ergab auf vorsichtigen Zusatz von heißem Wasser das Phenylhydrazon in gelblichen, mikroskopischen Aggregaten sechseckiger Täfelchen. Leicht löslich in kaltem Benzol, weniger in Eisessig. Schmp. 185—186°.

0.1993 g Subst.: 0.5608 g CO<sub>2</sub>, 0.0959 g H<sub>2</sub>O. — 0.1837 g Subst.: 30.5 ccm N (17°, 712 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 76.92, H 5.13, N 17.95.

Gef. » 76.72, » 5.34, » 18.07.

2-Benzoyl-benzimidazol-[methyl-phenyl-hydrazon]

wurde mit *as.* Methylphenylhydrazin dargestellt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser ausgekocht und aus heißem Alkohol, worin es leicht löslich ist, umkrystallisiert. Mikroskopische, gelbe Prismen vom Schmp. 225°. Wenig löslich in kochendem Benzol.

0.1756 g Subst.: 0.4974 g CO<sub>2</sub>, 0.0912 g H<sub>2</sub>O. — 0.1710 g Subst.: 26.8 ccm N (17°, 711 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 77.30, H 5.52, N 17.17.

Gef. » 77.26, » 5.77, » 17.07.

<sup>1)</sup> B. 34, 4009 [1901].

## 2-Benzoyl-5-methyl-benzimidazol,



wurde aus dem entsprechenden Oxybenzylkörper (5 g) durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäureanhydrid (2 g) in eisessigsaurer Lösung gewonnen. Das Rohprodukt wurde zunächst in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat krystallisierte es dann bei allmählichem Zusatz von Wasser in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 140—141°. Leicht löslich in warmem Benzol oder kaltem Eisessig, auch in verdünnter, warmer Kalilauge. Aus letzterer Lösung fällt das Keton beim Einleiten von Kohlendioxyd unverändert aus.

0.2080 g Sbst.: 0.5814 g CO<sub>2</sub>, 0.1000 g H<sub>2</sub>O.

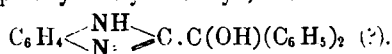
C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 76.27, H 5.08.

Gef. » 76.24, » 5.34.

Auch dieses Keton reagiert mit Phenylhydrazin oder Methyl-phenylhydrazin. Da aber die Hydrazone beim Umkrystallisieren verharzten, wurde auf die Reindarstellung verzichtet.

*o*-Phenylendiamin und Benzilsäure:

## 2-(Diphenyl-oxy-methyl)-benzimidazol,



Erhitzt man eine Mischung von 2 g Benzilsäure (1 Mol.) und 1 g *o*-Phenylendiamin (1 Mol.) 3—4 Stunden auf 150—160°, so schmilzt sie zunächst, erstarrt aber bald darauf noch während des Erhitzens. Die erkaltete Masse wurde zerrieben, mit verdünnter Sodalösung einige Minuten gekocht und aus Alkohol + Wasser krystallisiert. Farblose Aggregate mikroskopischer Täfelchen vom Schmp. 221—223°.

Dieselbe Verbindung wurde unter den gleichen Bedingungen erhalten aus 2 g Diphenyl-chloressigsäure (2 Mol.) und 1.7 g (3 Mol.) *o*-Phenylendiamin. Ausbeute nach zweimaliger Krystallisation 2 g. Das Produkt ist chlorfrei, in verdünnter Salzsäure wie auch in Kalilauge selbst beim Erwärmen unlöslich, sehr schwer löslich in siedendem Benzol, ziemlich leicht dagegen in heißem Eisessig. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe, die sich beim Erwärmen vertieft und bläulicher wird.

0.2360 g Sbst.: 0.6920 g CO<sub>2</sub>, 0.1174 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 80.00, H 5.33.

Gef. » 79.75, » 5.51.

Versuche, das angenommene alkoholische Hydroxyl durch Wasserstoff zu ersetzen, um so zu einer Verbindung zu gelangen, die mit der unten beschriebenen aus *o*-Phenylendiamin und Diphenyllessigsäure identisch sein sollte,

sind vorläufig erfolglos geblieben, ebenso auch Versuche, das tertiäre Wasserstoffatom des Methanrestes im Diphenylessigsäure-Derivat zur Hydroxylgruppe zu oxydieren.

*o*-Phenylendiamin und Diphenyl-essigsäure:



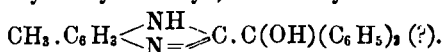
wurde analog dem Benzilsäure-Abkömmling dargestellt. Farblose, mikroskopische, feine, prismatische Nadeln. Schmp. 218—220°. Mäßig löslich in siedendem Alkohol, leicht in kaltem Eisessig. In 10-prozentiger, kochender Salzsäure nur sehr wenig löslich, leicht dagegen, ohne Färbung, in kalter, konzentrierter Schwefelsäure.

0.1760 g Sbst.: 0.5446 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 84.50, H 5.63.

Gef. » 84.39, » 5.93.

2-(Diphenyl-oxy-methyl)-5-methyl-benzimidazol,



Diphenyl-chlor-essigsäure kondensiert sich mit *m,p*-Toluyldiamin genau so wie mit Phenylendiamin. Farblose, mikroskopische Prismen aus verdünntem Alkohol oder sternförmige Aggregate von Nadelchen aus Eisessig + Wasser. Sie schmelzen bei etwa 255°, sintern aber schon vorher zusammen. Chlorfrei.

0.1816 g Sbst.: 0.5347 g CO<sub>2</sub>, 0.0991 g H<sub>2</sub>O. — 0.1834 g Sbst.: 15.3 ccm N (17°, 714 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 80.30, H 5.70, N 8.92.

Gef. » 80.30, » 6.06, » 9.12.

Georgescu hat auch eine  $\beta$ -Oxysäure, die  $\beta$ -Phenyl-äthylenmilchsäure, mit *o*-Diaminen gepaart und vermutet — unter Annahme einer Zwischenreaktion —, daß die Produkte gleichfalls Tetrahydro-ketochinoxaline vorstellen. Wir halten auch diese Verbindungen für Benzimidazol-Derivate ebenso wie die komplizierteren Körper, die Georgescu aus 1.2-Naphthylendiamin erhalten hat, und hoffen, experimentelle Beweise für unsere Ansicht später beibringen zu können.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Labor. der Universität.