

0.1985 g Sbst. (Fraktion 4, Sdp. 120—125°): 0.6195 g CO₂, 0.2596 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 0.3397 g CO₂, 0.1408 g H₂O.

C₇H₂₀. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.14, 85.02, H 14.63, 14.46.

Die Fraktion 120—125° wurde mit Brom und Aluminiumchlorid behandelt, wodurch mit guter Ausbeute und im reinem Zustand Tetrabrom-*m*-xylol vom Schmp 245° erhalten wurde.

Der Rückstand B wurde im Vakuum bei 15 mm destilliert:

	Siedegrenzen	ccm	d_4^{20}	n_D^{20}
1.	110—112°	37	0.8453	1.46041
2.	115—117°	30	0.8494	1.46260
3.	122—123°	55	0.8532	1.46608
4.	123—140°	42	0.8609 (16°)	1.47043 (16°)

0.2442 g Sbst. (Fraktion 1, Sdp. 110—112° bei 15 mm, 234—236° bei 760 mm): 0.7703 g CO₂, 0.3013 g H₂O. — 0.1448 g Sbst.: 0.4580 g CO₂, 0.1788 g H₂O.

Gef. C 86.05, 86.29, H 13.81, 13.82.

0.1435 g Sbst. (Fraktion 3, Sdp. 122—123° bei 15 mm, 243—246° bei 760 mm): 0.4537 g CO₂, 0.1752 g H₂O. — 0.1045 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.1270 g H₂O.

Gef. C 86.25, 86.36, H 13.66, 13.60.

Ber. für C₁₄H₂₈ C 86.51, H 13.49.

Diese Fraktionen enthalten also, da sie gesättigt sind, Kohlenwasserstoffe der bicyclischen Reihe C_nH_{2n-2}.

380. Adolf Sonn und Paul Greif: 2-Benzoyl-imidazol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Hüegegangen am 6. November 1933.)

Bei der Behandlung von Imidazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge nach Schotten-Baumann erhielten Bamberger und Berlé¹⁾ das Bis-[benzoyl-amino]-äthylen. Diese Aufspaltungs-Reaktion ist seitdem bei einer ganzen Reihe von Imidazol-Abkömmlingen²⁾ durchgeführt worden, und wenn sie nicht erfolgte, blieben die Imidazol-Verbindungen unverändert³⁾. Es mußte daher die Behauptung von Oddo und Mingoia⁴⁾, wonach der bei dem Versuch von Bamberger und Berlé¹⁾ entstandenen Verbindung vom Schmp. 202—203° nicht die Formel des Bis-[benzoyl-amino]-äthylens, C₁₆H₁₄O₂N₂, sondern die Zusammensetzung C₁₀H₈ON₂ zukommen solle, als sehr unwahrscheinlich gelten. Dementsprechend hielten auch Ruggli, Ratti und Henzi⁵⁾, die nach dem Erscheinen der Arbeiten von Oddo und Mingoia⁴⁾ eine Untersuchung über die Benzoylderivate

¹⁾ A. 273, 351 [1893].

²⁾ Windaus u. Knoop, B. 38, 1169 [1905]; Windaus u. Vogt, B. 40, 3692 u. Ann. [1907]; Windaus, B. 42, 761 [1909], 43, 499 [1910]; Gerngross, B. 46, 1912 [1913]; Kossel u. Edlbacher, Ztschr. physiol. Chem. 93, 396 [1915]; Windaus, Dörries u. Jensen, B. 54, 2745 [1921].

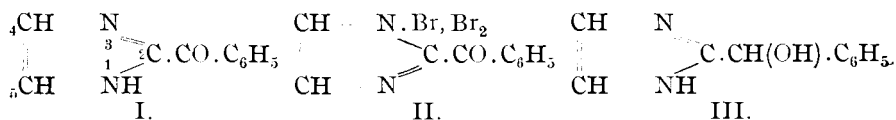
³⁾ Windaus u. Vogt, B. 40, 3692 Ann. [1907]; Windaus, B. 43, 499 [1910]; Gerngross, B. 52, 2305 [1919]; Windaus, Dörries u. Jensen, B. 54, 2745 [1921]; Harington u. Overhoff, Biochem. Journ. 27, 338 (C. 1933, II 2532).

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. 56, 958 (C. 1927, I 1471), 58, 573 (C. 1929, I 71).

⁵⁾ Helv. chim. Acta 12, 332 [1929].

des Diamino-äthylens veröffentlichten, an der Bamberger-Berléschen Formulierung fest, da ihre Analysen auf das Bis-[benzoyl-amino]-äthylen stimmten und auch die Umsetzungsprodukte nur mit dieser Formel vereinbar waren.

Die italienischen Forscher⁴⁾ haben ferner die gleiche Verbindung vom Schmp. 202—203⁰ aus Imidazolyl-magnesiumbromid und Benzoylchlorid erhalten, und sie schreiben ihr, wie dem Produkt von Bamberger und Berlé¹⁾, die Struktur des 2-Benzoyl-imidazols (I) zu. Wir haben nun aus 2-Benzyl-imidazol durch Oxydation mit Chromsäure das 2-Benzoyl-imidazol dargestellt. Wie erwartet, ist unsere Verbindung, die bei 161—162⁰ schmilzt, mit dem vermeintlichen 2-Benzoyl-imidazol von Oddo und Mingoa⁴⁾ nicht identisch. Ein Gemisch unseres Produktes mit einer Probe des nach Bamberger-Berlé¹⁾ bereiteten Bis-[benzoyl-amino]-äthylens schmolz von 148—152⁰. Auch bei der Bromierung unserer Verbindung in Chloroform-Lösung entstand nicht das angebliche 4,5-Dibrom-2-benzoyl-imidazol von Oddo und Mingoa⁴⁾ mit dem Schmp. 255⁰. Der Schmp. des 4,5-Dibrom-2-benzoyl-imidazols, das wir erhielten, lag bei 218—220⁰. Bei der Bromierung hatten sich außerdem aus der Lösung rote, glänzende Nadelchen abgeschieden, die sich als das Perbromid eines Monobrom-2-benzoyl-imidazols erwiesen. Da es mit Natriumbisulfid-Lösung schon in der Kälte das 2-Benzoyl-imidazol zurückbildet, schreiben wir der Verbindung die Formel II zu. Wir sind damit beschäftigt, das 4(5)-Benzoyl-imidazol darzustellen.



Beschreibung der Versuche.

2-Benzyl-imidazol-dicarbon-säure-(4.5) (vergl. I).

Man übergießt 125 g fein gepulverte Weinsäure mit einer Mischung von 500 ccm roter rauchender Salpetersäure und 625 ccm konz. Schwefelsäure. Unter schwacher Erwärmung geht die Weinsäure in Lösung, und nach wenigen Minuten scheidet sich ein steifer Brei von Dinitro-weinsäure ab. Man saugt auf einer Glasnutsche scharf ab und trocknet auf Tontellern im Vakuum-Exsiccator über festem Ätzkali mehrere Stunden. Die fast völlig trockne Krystallmasse wird in 750 ccm Eiswasser, dem man etwas festes Eis zugesetzt hat, gelöst und die farblose Lösung 3-mal mit Äther — 300, 200, 200 ccm — durchgeschüttelt. Nachdem man zu der Äther-Lösung 100 g Phenyl-acetaldehyd hinzugefügt hat, läßt man unter starker Kühlung im Kältegemisch und kräftigem Rühren 750 ccm gesättigte alkohol. Ammoniak-Lösung zutropfen. Die Temperatur soll hierbei nicht über 3⁰ steigen. Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht in der Kälte stehen, wobei sich das Ammoniumsalz der 2-Benzyl-imidazol-4,5-dicarbon-säure in Form von dünnen Nadeln abscheidet. Nach Zugabe von Äther und Wasser bilden sich 2 Schichten. Die wäßrige Schicht wird filtriert und mit Salzsäure angesäuert; hierbei fällt die 2-Benzyl-imidazol-4,5-dicarbon-säure als hellgelber, feinkrystallinischer Niederschlag aus. Die Säure ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Zur Reinigung

wird sie in verd. Ammoniak aufgenommen und durch Ansäuern wieder gefällt. Die fast farblosen, winzigen Krystalle zersetzen sich bei 248° (unkorr.). Ausbeute 80 g.

2-Benzyl-imidazol (vergl. I).

Zur Abspaltung der Carboxylgruppen mischt man 30 g 2-Benzyl-imidazol-4.5-dicarbonsäure mit 150 g Anthracen und erhitzt auf 300° , bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Die Schmelze kocht man nach dem Erstarren und Pulverisieren mehrfach mit Wasser aus. Aus dem Filtrat krystallisiert das 2-Benzyl-imidazol in schwach gelben Nadeln. Ausbeute 13–18 g. Das 2-Benzyl-imidazol ist in Alkohol und Essigester leicht, in Äther und Petroläther sehr wenig löslich. Aus Wasser läßt es sich gut umkrystallisieren; bei langsamem Abkühlen scheiden sich mehrere Zentimeter lange, farblose, glitzernde Nadeln aus. Sie schmelzen bei $125-126^{\circ}$ (unkorr.).

0.1800 g Sbst.: 0.5025 g CO_2 , 0.1079 g H_2O . — 0.0920 g Sbst.: 14.5 ccm N (23-proz. KOH, 18° , 761 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (158.15). Ber. C 75.95, H 6.3, N 18.1.

Gef. „ 76.1, „ 6.7, „ 18.2.

Pikrat: Man versetzt die Lösung des 2-Benzyl-imidazols in verd. Alkohol mit alkohol. Pikrinsäure-Lösung. Aus 20-proz. Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbe Blättchen vom Schmp. 172° .

0.2272 g Sbst.: 0.4114 g CO_2 , 0.0722 g H_2O . — 0.1622 g Sbst.: 24.7 ccm N (23-proz. KOH, 21° , 776 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_5$ (387.2). Ber. C 49.61, H 3.38, N 18.10.

Gef. „ 49.38, „ 3.55, „ 18.05.

2-Benzoyl-imidazol (I).

Eine Lösung von 1.58 g 2-Benzyl-imidazol in 30 ccm Eisessig erhitzt man nach Zugabe von 1.33 g Chromsäure 1 Stde. zum Sieden und verdünnt dann mit Wasser. Die Mutterlauge von den ausgefällten Krystallen wird mehrfach mit Äther oder Essigester ausgeschüttelt. Aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther krystallisiert das 2-Benzoyl-imidazol in langen, spießförmigen Nadeln, die bei $161-162^{\circ}$ (unkorr.) schmelzen. Das α -Dibenzoyl-diamino-äthylen von Bamberger und Berl¹⁾ bildet flach prismatische Krystalle.

0.1070 g Sbst.: 14.8 ccm N (23-proz. KOH, 17° , 765 mm). — 0.1424 g Sbst.: 19.5 ccm N (23-proz. KOH, 18° , 772 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2$ (172.1). Ber. N 16.28. Gef. N 16.1, 16.1.

Das 2-Benzoyl-imidazol ist leicht löslich in Methanol, Äthanol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Äther und Benzol (auch in der Kälte), schwer löslich in Petroläther und Wasser. Das Bis-[benzoyl-amino]-äthylen vom Schmp. $202-203^{\circ}$ ist schwerer löslich in den organischen Lösungsmitteln; in Äther ist es, im Gegensatz zum 2-Benzoyl-imidazol, so gut wie unlöslich.

4.5-Dibrom-2-benzoyl-imidazol (vergl. I): Eine Lösung von 0.35 g 2-Benzoyl-imidazol in 10 ccm Chloroform blieb nach Zusatz von 0.7 g Brom in 10 ccm Chloroform über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen langen, dünnen, roten Krystalle wurden abgesaugt und mit Chloroform ausgewaschen. Die Mutterlauge ergaben beim Einengen einen spröden,

harzigen Rückstand, der beim Anreiben mit Methanol unter Entfärbung fest wurde. Als bei einem Bromierungs-Versuch die Chloroform-Lösung, aus der sich beim Zugeben von Brom ein Öl abgeschieden hatte, nach mehrtägigem Stehen im Sonnenlicht im Vakuum-Exsiccator eingedunstet worden war, entstand beim Verreiben des Rückstandes mit Methanol nur die farblose Verbindung. Das 4,5-Dibrom-2-benzoyl-imidazol krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen, langen, verfilzten Nadeln; sie schmelzen bei 218–220° (unkorr.).

0.0906 g Sbst.: 0.1032 g AgBr.

$C_{10}H_6ON_2Br_2$ (330). Ber. Br 48.4. Gef. Br 48.5.

Die roten Krystalle — flache, langgestreckte Prismen vom Schmp. 117–120° — ließen sich nicht umkrystallisieren. Sie lieferten bei der Behandlung mit Bisulfit-Lösung in der Kälte das 2-Benzoyl-imidazol zurück. Sie stellen zweifellos das Perbromid des 1-Brom-2-benzoyl-imidazols (II) dar.

0.1248 g Sbst. (mit Bisulfit-Lösung behandelt, mit Wasserstoffsperoxyd gekocht) verbraucht 9.0 ccm $n_{D_{10}}^{20}$ -AgNO₃-Lösung; für $C_{10}H_7ON_2Br_3$ (411) ber. 9.1 ccm.

2-Imidazolyl-phenyl-carbinol (III): Eine Lösung von 1.7 g 2-Benzoyl-imidazol in 25 ccm Eisessig schüttelte man nach Zugabe von 2 g Palladium-Katalysator⁶⁾ mit Wasserstoff. Nach 15 Min. waren 240 ccm (1 Mol) aufgenommen. Nach dem Verdünnen mit Methanol wurde heiß filtriert, mit Methanol gewaschen und die Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand war ein mit Krystallen durchsetztes Öl; er wurde in Methanol gelöst und die Lösung mit etwas Wasser versetzt; nach dem Filtrieren engte man ein. Es schieden sich glitzernde Blättchen ab (0.9 g). Aus der Mutterlauge wurden noch 0.8 g der Verbindung gewonnen.

Beim Umkrystallisieren von 1.7 g Hydrierungsprodukt aus 30 ccm heißem Alkohol schied sich 1 g Carbinol in Form glitzernder Blättchen vom Schmp. 199–201° (unkorr.) ab; leicht löslich in Aceton, weniger in Essigester, schwer in Äther.

In Äthanol verläuft die Hydrierung der Benzoyl-Verbindung langsamer als in Eisessig.

0.1332 g Sbst.: 18.7 ccm N (23-proz. KOH, 18°, 750 mm).

$C_{10}H_{10}ON_2$ (174.15). Ber. N 16.1. Gef. N 16.2.

⁶⁾ Houben-Weyl, 3. Aufl., Bd. II, 323.