

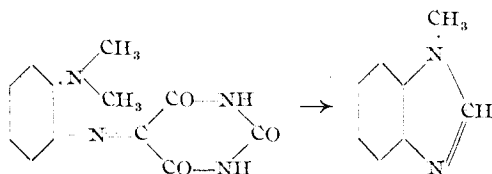
127. Hermann Rudy und Karl Ernst Cramer: Über den oxydativen Abbau des Alloxan-2-dimethylamino-anils zu 1-Methyl-benzimidazol.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

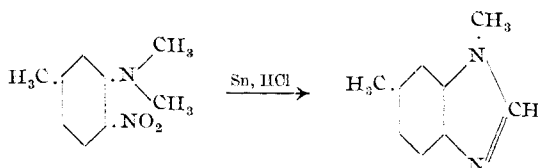
(Eingegangen am 7. März 1939.)

Alloxan-2-dimethylamino-anil (I), das vor einiger Zeit zum Vergleich mit den von O. Hinsberg und O. Kühling beschriebenen Alloxan-2-amino (bzw. -methylamino)-anilen dargestellt wurde¹⁾, unterscheidet sich von diesen ganz auffällig durch sein starkes Reduktionsvermögen gegenüber Silbernitratlösung, Wasserstoffperoxyd und, wie wir jetzt gefunden haben, auch gegenüber dem Luftsauerstoff. Diese erhöhte Reduktionskraft ist nicht nur eine Folge der gesteigerten Reaktionsfähigkeit des zur Dimethylaminogruppe *p*-ständigen Wasserstoffatoms, sondern läßt sich auch am Alloxanrest feststellen. Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen lassen sich die an den beiden Ringen ablaufenden Vorgänge getrennt verfolgen. So setzt die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd-Salzsäure oder Ferrichlorid in mineralischer Lösung zunächst am Benzolkern unter Bildung eines tiefvioletten Farbstoffs ein. Über diesen Vorgang, dessen Reaktionsprodukte nicht gefaßt wurden, haben wir schon kurz berichtet¹⁾. Im folgenden beschreiben wir nunmehr die Oxydation des Alloxan-2-dimethylamino-anils und einiger Homologen durch Luftsauerstoff und Wasserstoffperoxyd in neutraler und essigsaurer Lösung, bei welcher im Gegensatz zur erstgenannten nur der Alloxanimid-Rest in Reaktion tritt.

Der oxydative Abbau des Alloxanimid-Restes verläuft je nach den angewandten Bedingungen über verschiedene interessante Zwischenprodukte. Endprodukt der energischen Oxydation mit Wasserstoffperoxyd ist stets ein Benzimidazol, im Falle des Alloxan-2-dimethylamino-anils z. B. das 1-Methyl-benzimidazol. Dabei wird eine der beiden *N*-ständigen Methylgruppen zur Bildung des Imidazolrings herangezogen, während der gesamte Alloxanrest aboxydiert wird.



Daß *N*-Alkylgruppen mit einem *N*-Atom in *o*-Stellung unter Imidazolbildung reagieren können, ist bekannt. Die Reaktion geht besonders leicht, wenn eine *o*-Nitrosogruppe vorliegt, wie z. B. beim 1-Nitroso-2-äthylamino-naphthalin, das in Salzsäure-Alkohol in das 2-Methyl-[naphtho-1,2':4,5-imidazol] übergeht (O. Fischer und



¹⁾ H. Rudy u. K.-E. Cramer, B. **71**, 1234 [1938]; B. **72**, 227 [1939].

l. Hepp)²⁾. In entspr. Weise bilden sich auch bei der Reduktion von *o*-Nitro-dimethyl-anilinen in unerwünschter Nebenreaktion vielfach Benzimidazole, wie z. B. J. Pinnow³⁾ beobachtet hat.

Man könnte daran denken, daß bei der Oxydation des Alloxan-2-dimethylamino-anils durch Spaltung zunächst *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin entsteht, das durch Wasserstoffperoxyd zum *o*-Nitroso-dimethyl-anilin oxydiert und dann nach dem Vorgang von J. Pinnow zum 1-Methyl-benzimidazol kondensiert wird. Das trifft jedoch nicht zu; denn erstens ist die C:N-Bindung gegen hydrolytische Aufspaltung beständig¹⁾, zweitens entstehen aus *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin unter den von uns angewandten Bedingungen keine nennenswerten Mengen von 1-Methyl-benzimidazol. Der Ringschluß zu einem Benzimidazol-Derivat findet vielmehr bereits dann statt, wenn der Alloxan-Rest noch in mehr oder minder unveränderter Form vorhanden ist, wie die Isolierung definierter Zwischenstufen gezeigt hat.

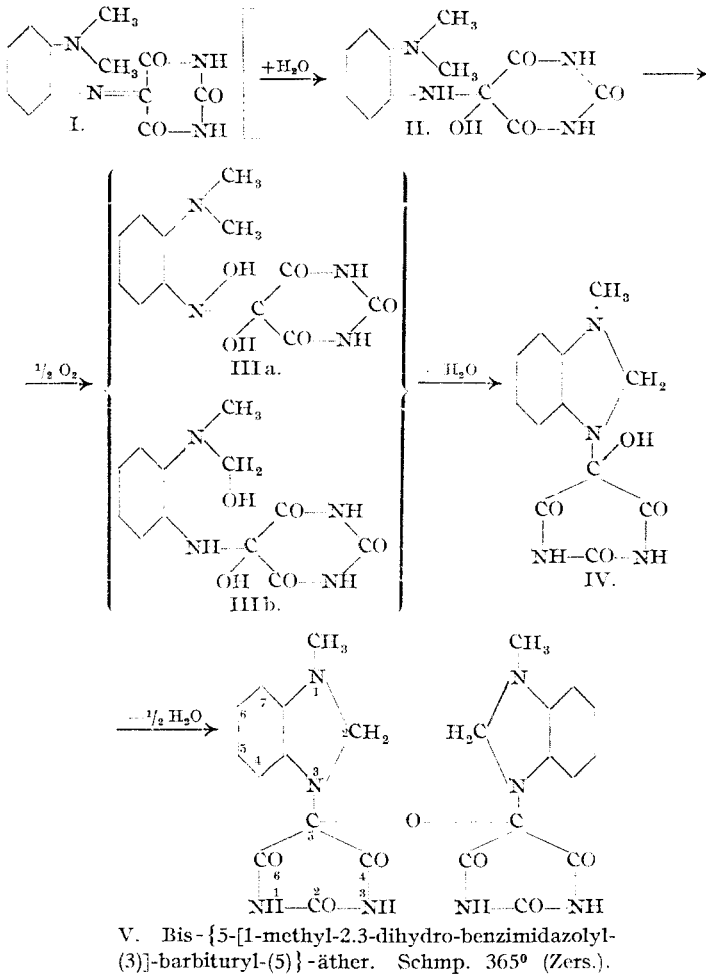
A) Oxydation in neutraler und essigsaurer Lösung.

Die Oxydation der Alloxan-2-dimethylamino-anile setzt bereits beim Kochen in neutraler oder essigsaurer Lösung durch den Luftsauerstoff ein; in salzsaurer Lösung ist sie unter sonst gleichen Bedingungen schwächer. Löst man das Anil durch Kochen mit Wasser unter Sauerstoffausschluß, so erhält man eine fast farblose Lösung, die neutrale Silbernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur reduziert und auf Zusatz von Pikrinsäure oder QuecksilberII-chlorid klar bleibt. Leitet man anschließend unter weiterem Kochen Sauerstoff durch, so verschwindet die Reduktionswirkung der Lösung, und man erhält auf Zusatz von QuecksilberII-chlorid ein gut kristallisiertes Doppelsalz des Oxydationsproduktes. Arbeitet man in genügend konzentrierter Lösung, so scheidet sich auch dieses selbst in schönen farblosen Krystallen ab. Das stark reduzierende Zwischenprodukt haben wir nicht gefaßt. Allem Anschein nach stellt es, wie die starke Farbaufhellung und das Ausbleiben der für die C:N-Bindung im Anil charakteristischen Violettfärbung mit Wasserstoffperoxyd-Salzsäure zeigen, das unter Wasseranlagerung⁴⁾ entstandene sekundäre Amin II dar. Dieses wird nun durch den Sauerstoff entweder zum Hydroxylamin IIIa oder zur Oxymethylverbindung IIIb⁵⁾ oxydiert, aus denen durch Wasserabspaltung die Dihydrobenzimidazolyl-dialursäure IV entsteht, die als solche allerdings nicht gefaßt wurde, da sie leicht Wasser abspaltet und in den Bis-barbituryl-äther V übergeht. Die von uns aufgestellte Strukturformel dieser Verbindung V stützt sich einerseits auf die Elementaranalyse, andererseits auf die Bildung der für Imidazole charakteristischen Zink- und Mercuri-chlorid-Doppelsalze und den glatten Übergang in das 1-Methyl-benzimidazol durch Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung. Die Molekulargewichtsbestimmungen in Wasser (Siedepunktserhöhung) haben allerdings viel zu niedrige Werte ergeben, so daß man ein hydrolytisches Gleichgewicht zwischen IV und V oder eine sonstige Veränderung annehmen muß.

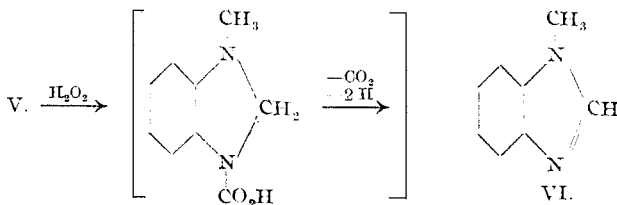
²⁾ B. **20**, 1248, 2471 [1887]. ³⁾ B. **28**, 3041 [1895].

⁴⁾ vergl. O. Dimroth u. F. Zoeppritz, B. **35**, 982 [1902]; bezgl. weiterer Anlagerungen an die C:N-Bindung s. H. Rudy u. K.-E. Cramer, a. a. O.

⁵⁾ Den Vorschlag einer Oxydation der CH₃-Gruppe verdanken wir Hrn. Prof. R. Pummerer.



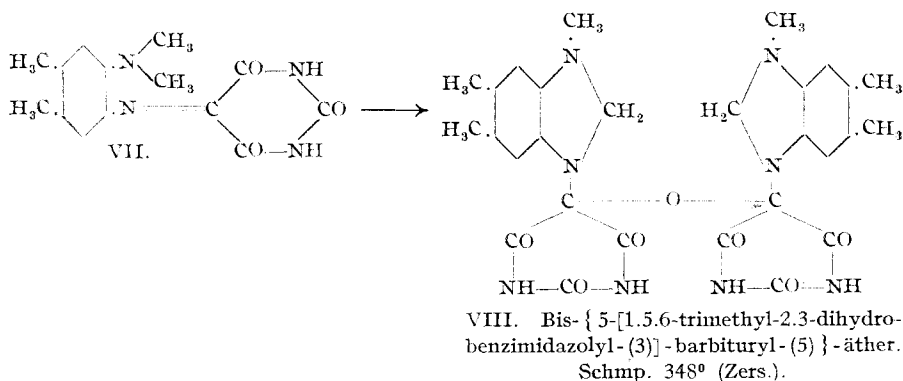
Der Bis-barbituric-äther $C_{24}H_{22}O_7N_8$ ist gegen Luftsauerstoff und Silbernitrat beständig. Die Aboxydation des ursprünglichen Alloxanrestes gelingt jedoch leicht mit Wasserstoffperoxyd-Essigsäure bei höherer Temperatur. Die als Zwischenprodukt formulierbare 1-Methyl-dihydro-benzimidazol-carbonsäure-(3) wurde nicht gefaßt. Sie scheint jedoch im Oxydationsrohprodukt in beträchtlicher Menge vorhanden zu sein, wie das Entweichen von Kohlendioxyd bei der nachfolgenden Destillation zeigt.



Das Endprodukt 1-Methyl-benzimidazol wurde durch Analyse und Schmelzpunkt sowie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des Pikrats identifiziert.

Der Bis-barbituryl-äther V entsteht auch bei der Kondensation des *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin-hydrochlorids mit Alloxan in beträchtlicher Menge. Im Gegensatz zum Alloxan-2-dimethylamino-anil und zur Barbiturylidenimino-phenyl-dialursäure (H. Rudy und K.-E. Cramer)¹⁾ ist er in wasserfreiem Pyridin unlöslich und kann so verhältnismäßig einfach gewonnen werden (Darstellungsmethode). Seine reichliche Bildung verdankt er der Oxydationswirkung des Alloxans, das dabei zur Dialursäure reduziert wird. Der Reaktionsvorgang dürfte entsprechend der obigen Formulierung ablaufen, wobei nur unentschieden ist, ob das sekundäre Amin II unmittelbar aus Alloxan und Amin oder über das Anil I entsteht (vergl. dazu O. Dimroth und F. Zoeppritz, a. a. O.).

Die Neigung zur Bildung von Dihydrobenzimidazol-Abkömmlingen ist bei den verschiedenen Alloxan-anilen nicht gleich. Im Gegensatz zum Anil I wird das Alloxan-2-dimethylamino-4.5-dimethyl-anil VII z. B. schon bei kurzem Kochen in Eisessig unter Luftzutritt in den farblosen Äther VIII umgewandelt, so daß also die beiden kernständigen Methylgruppen von Einfluß auf die Beständigkeit sind⁶⁾.



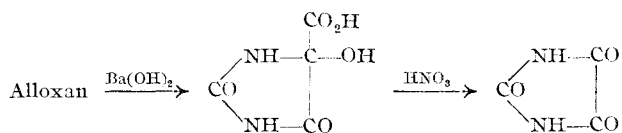
Von ebenso großer Bedeutung ist die Art der *N*-ständigen Alkylgruppen; denn wir haben gefunden, daß das 1.2-Dimethyl-4-amino-5-dipropylaminobenzol mit einem Überschuß von Alloxan überhaupt kein unverändertes Alloxan-anil, sondern nur das entsprechende Benzimidazolderivat bildet (Bis-{5-[1-propyl-2-äthyl-5.6-dimethyl-2.3-dihydro-benzimidazolyl-(3)]-barbituryl-(5)}-äther. Hier ist die Beständigkeit also noch geringer.

B) „Alkalisch-saure“ Oxydation der Alloxan-2-dimethylamino-anile.

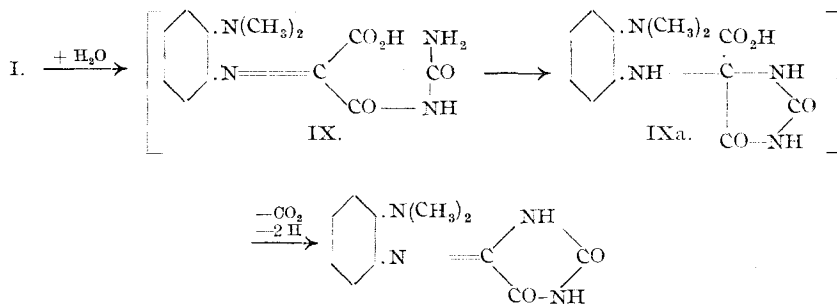
Das Wesen dieser „alkalisch-sauren“ Oxydation, auf die wir schon früher gelegentlich hingewiesen haben, besteht in der Bildung schön krystallisierter roter Verbindungen beim Lösen der Alloxan-anile in

⁶⁾ Über den Einfluß von Methylgruppen im Benzolkern auf das Redoxpotential von Flavinen vergl. R. Kuhn u. P. Boulanger, B. 69, 1557 [1936].

schwachen Alkalien oder wasserhaltigem Pyridin und anschließender gelinder Oxydation durch Luft oder Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung. Die Wirkung der Alkalien besteht zweifellos zunächst in der Öffnung des Alloxanrings zum 2-Dimethylamino-phenyliminomalonensäure-ureid IX, wie wir aus Angaben von O. Kühling und O. Kaselitz und eignen Beobachtungen schließen dürfen. Sie scheint die Voraussetzung zur Bildung der roten Oxydationsprodukte zu sein. In Anbetracht der Oxydation des Alloxans zur Parabansäure, die nach H. Biltz, M. Heyn und M. Bergius folgendermaßen zu formulieren ist⁷⁾:



halten wir es für wahrscheinlich, daß das Ureid IX zunächst in die Amino-hydantoin-carbonsäure IXa übergeht, die nun ihrerseits decarboxyliert und dehydriert wird (vergl. auch den oxydativen Abbau der Harnsäure zum Allantoin). Wir formulieren die Reaktion daher, obwohl die Amino-hydantoin-carbonsäure weder isoliert noch nachgewiesen wurde, in der folgenden Weise:



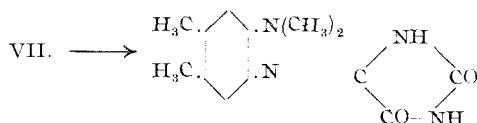
X. Parabansäure-[2-dimethylamino-anil]-(4). Schmp. 169^o.

Die in roten glitzernden Blättchen kristallisierte Verbindung X kann als Anil der Parabansäure aufgefaßt werden. Verbindungen dieser Art sind allerdings nicht bekannt. Wir haben versucht, die angenommene Konstitution durch einen übersichtlichen Abbau (z. B. Spaltung durch Säure oder Lauge zu *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin und Parabansäure) oder durch die Synthese zu beweisen, sind aber vorläufig zu keinem eindeutigen Ergebnis gelangt. Eine wichtige Stütze für unsere Auffassung ist jedoch in der Violettreaktion mit Wasserstoffperoxyd in verd. Salzsäure zu erblicken; denn diese Reaktion ist, wie früher schon auseinandergesetzt wurde¹⁾, an die Anwesenheit einer Dimethylaminogruppe mit freier *p*-Stellung und die *o*-ständige C:N-Bindung gebunden. Da das rote Oxydationsprodukt weiterhin mit Pikrinsäure, Zinkchlorid und QuecksilberII-chlorid keine Fällungen gibt, liegt auch kein Benzimidazol-

⁷⁾ A. 413, 76 [1916].

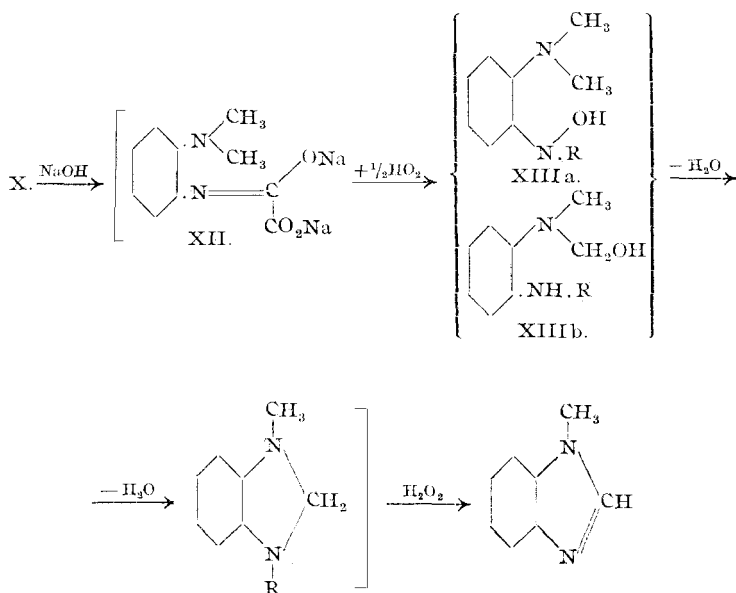
Abkömmling vor. Somit halten wie die Formel X immer noch für die wahrscheinlichste.

Alloxan-2-dimethylamino-4.5-dimethyl-anil reagiert bei der alkalisch-sauren Oxydation ganz gleichartig. Für das ebenfalls sehr schön krystallisierte rote Oxydationsprodukt ergibt sich entsprechend die Formel:



XI. Parabansäure-[2-dimethylamino-4.5-dimethyl-anil]-(4).

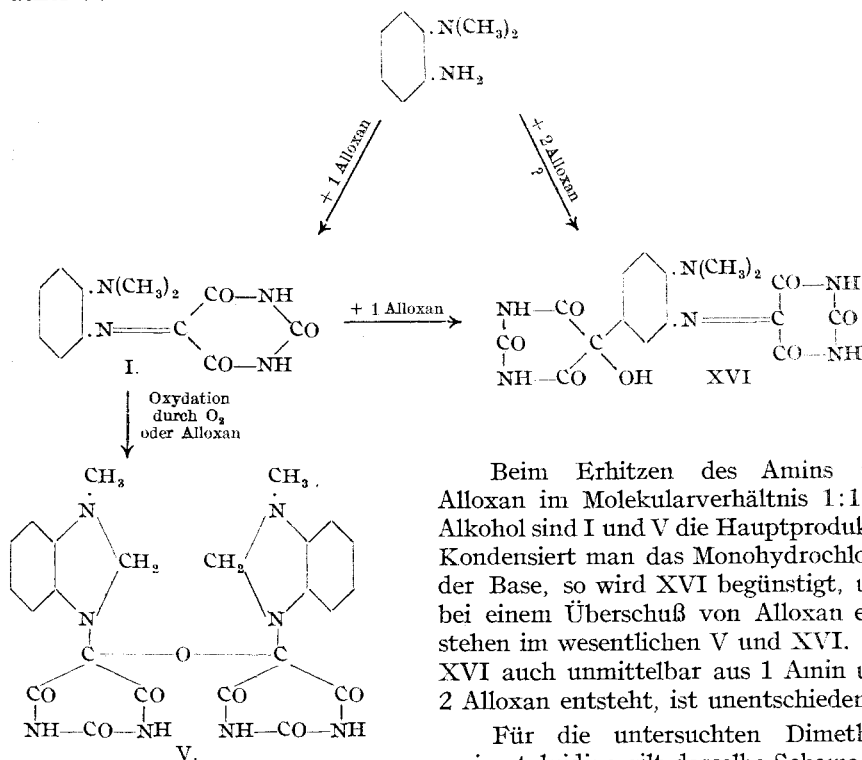
Die Parabansäure-anile sind luft- und wasserbeständig, werden aber durch Säuren und Alkalien leicht zerstört. Dabei treten stark reduzierende Verbindungen auf, die schon mit dem Luftsauerstoff reagieren. Wir haben als Zwischenprodukt des hydrolytischen Abbaus mit Lauge ein gelborangefarbenes Natriumsalz (XII?) fassen können, das durch energische Oxydation mit Wasserstoffperoxyd bei höherer Temperatur in 1-Methyl-benzimidazol übergeht. Dabei wird also wie oben eine N.CH₃-Gruppe zur Bildung des Imidazolkerns einbezogen, und man muß sich vorstellen, daß dies auch hier über ein Hydroxylamin (XIII a) oder eine Oxymethylverbindung (XIII b) geht (R=CO.CO₂H, entstanden durch den Übergang von N:C^{OH} in NH.CO.CO₂H).



Es entsteht somit auf beiden Wegen A und B als stabiles Endprodukt das 1-Methyl-benzimidazol.

C) Über den Verlauf der Alloxan-Kondensation bei *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylen-diaminen.

Unsere bisherigen Ergebnisse über die Kondensation von Dimethyl-*o*-phenyldiaminen mit Alloxan lassen sich nunmehr dahin zusammenfassen, daß das zunächst wohl immer entstehende Alloxan-2-dimethylamino-anil sowohl durch Oxydation als auch durch weitere Kondensation mit Alloxan umgewandelt werden kann. Bei Anwendung des *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylen-diamins entstehen also das Alloxan-2-dimethylamino-anil (I), die Barbituryliden-imino-dimethylamino-phenyl-dialursäure (XVI) und der Bis-barbituryl-äther V:



Beim Erhitzen des Amins mit Alloxan im Molekularverhältnis 1:1 in Alkohol sind I und V die Hauptprodukte. Kondensiert man das Monohydrochlorid der Base, so wird XVI begünstigt, und bei einem Überschuß von Alloxan entstehen im wesentlichen V und XVI. Ob XVI auch unmittelbar aus 1 Amin und 2 Alloxan entsteht, ist unentschieden.

Für die untersuchten Dimethyl-amino-toluidine gilt dasselbe Schema.

1.2-Dimethyl-4-amino-5-dialkylamino-benzole können nur nach I und V reagieren.

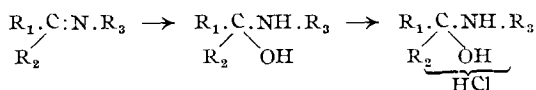
Theoretisch besteht noch die Möglichkeit, daß auch die Barbituryliden-imino-phenyl-dialursäuren vom Typus XVI in Benzimidazol-Derivate (entspr. V) übergehen. Wenn sich solche Verbindungen tatsächlich bei der Kondensation bilden, so kann das nach unserer Versuchsbilanz nur in geringem Ausmaß geschehen.

D) Zur Beständigkeit der C:N-Bindung in den Alloxan-2-amino-anilen.

Es wurde bereits in der I. Mitteilung hervorgehoben, daß die Alloxan-2-dimethylamino-anile ebenso wie die „Hinsberg“- und „Kühling-Körper“ durch Säuren auch bei längerer Einwirkung nicht hydrolytisch ge-

spalten werden. Im Gegensatz dazu wird z. B. das Alloxan-4-dimethylamino-anil von O. Piloty⁸⁾ durch Säuren leicht in Alloxan und *p*-Aminodimethyl-anilin zerlegt. Es handelt sich demnach um einen stabilisierenden Einfluß der *o*-ständigen Dimethylaminogruppe. Daß die relative Stellung der Substituenten auf die Beständigkeit von Anilen Einfluß hat, ist schon länger bekannt und wurde neuerdings auch von L. Galatis⁹⁾ beobachtet, der fand, daß Benzyliden-*o*-amino-phenol durch Säuren leicht hydrolysiert wird, Benzyliden-*p*-amino-phenol jedoch schwer.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Hydrolyse von Anilen vielfach stark von der Säurekonzentration abhängt. So haben z. B. O. Dimroth und F. Zoeppritz (a. a. O.) an verschiedenen Beispielen festgestellt, daß konz. Säuren die Anile stabilisieren. Sie haben den Vorgang so formuliert, daß zunächst Wasser angelagert wird zu einem labilen Zwischenprodukt, das nun durch Salzbildung stabilisiert wird:



Da die Alloxan-2-dimethylamino-anile weder durch verd. noch durch konz. Säuren in nennenswertem Ausmaß hydrolysiert werden, kommt eine derartige Salzbildung als Ursache der Säurebeständigkeit wohl nicht in Frage.

Frl. cand. chem. E. Deimler, Chem. Laborat. d. Univ. Erlangen, sind wir für die Ausführung der Mikro-*C, H*-Bestimmungen zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

A)

Bis-[5-[1-methyl-2.3-dihydro-benzimidazolyl-(3)]-barbituryl-(5)]-äther (V).

1) Darst. aus Alloxan-2-dimethylamino-anil-(5): Manschlamm 0.7 g Alloxan-2-dimethylamino-anil¹⁰⁾ in einigen ccm Wasser auf und kocht unter Rückfluß und Durchleiten von Sauerstoff. Im Laufe von 2—3 Stdn. ist das Anil in Lösung gegangen. Beim Erkalten scheidet sich das Dihydrobenzimidazolderivat aus der blaßgelben Lösung nahezu farblos in fast theoretischer Ausbeute ab.

Die so hergestellte Substanz ist sehr rein und leicht zur Analyse aufzubereiten. Sie wird einige Male aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält sie in dicken, farblosen, rautenförmigen oder 6-eckigen glitzernden Blättchen. Schmp. 363—365° (Zers.)¹¹⁾.

4.205 mg Sbst.: 8.335 mg CO₂, 1.530 mg H₂O. — 3.050 mg Sbst.: 0.570 ccm N (23°, 737 mm). — 53.338 49.52 mg Sbst. in 4 ccm Wasser: Δ = 0.019°, 0.022° (ebullioskop. n. Rieche).

C₂₄H₂₂O₇N₈ (534.4). Ber. C 53.93, H 4.15, N 20.96, Mol.-Gew. 534.4.

C₁₂H₁₂O₄N₄ (276.2). Ber. C 52.10, H 4.38, N 20.30, „ 276.2.

Gef. „ 54.06, „ 4.07, „ 20.90, „ 365, 293.

Die Verbindung ist unlöslich in Pyridin, Äther und Aceton, kaum löslich in Alkohol, schwerlöslich in Methanol und kaltem Wasser und leicht

⁸⁾ A. **333**, 37 [1904].

⁹⁾ B. **66**, 1774 [1934].

¹⁰⁾ H. Rudy u. K.-E. Cramer, a. a. O.

¹¹⁾ Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock mit abgekürztem Thermometer bestimmt.

löslich in Eisessig, 50-proz. Pyridin und heißem Wasser. Sie krystallisiert aus Methanol in langen Stäbchen, aus Wasser in 6-eckigen dicken, farblosen Plättchen und aus 50-proz. Pyridin in langen beidseitig abgeschrägten Stäbchen. Bei normaler Kondensation der Base mit Alloxan zum Anil erfolgte die Trennung des Benzimidazolderivates vom Anil auf Grund seiner Unlöslichkeit in Pyridin.

In getrocknetem Zustand (140°/1 mm, P₂O₅) ist die Substanz stark hygroskopisch und elektrisch. Krystalle und Lösung schmecken bitter.

Die Verbindung gibt eine Reihe für Benzimidazole charakteristische Reaktionen. So fällt aus der Lösung in Eisessig bei Zugabe einiger Tropfen einer Lösung von Chlorzink in Eisessig ein gut krystallisiertes Chlorzink-Addukt aus, das in Wasser leicht löslich ist.

QuecksilberII-chlorid-Doppelsalz: In schwach salzsaurer Lösung entsteht bei Zugabe von Sublimatlösung ein schwerlösliches, in glitzernden Stäbchen krystallisierendes QuecksilberII-chlorid-Doppelsalz. Dieses läßt sich aus Wasser auf Zusatz einiger Tropfen verd. HCl leicht umkrystallisieren. Es zersetzt sich langsam zwischen 280° und 290° (Eingehen bei 260°).

4.057 mg Sbst.: 6.215 mg CO₂, 1.235 mg H₂O. — 2.091 mg Sbst.: 0.304 ccn N (21.5°, 745 mm).

2C₂₄H₂₂O₇N₈, HgCl₂ (1340.4). Ber. C 43.04, H 3.31, N 16.72.

Gef. „ 41.78, „ 3.41, „ 16.52.

Pikrat: Gibt man zu der heißen wäßr. Lösung des Dihydrobenzimidazolyl-barbituryl-äthers eine kalt gesättigte wäßr. Lösung von Pikrinsäure, so krystallisieren kleine gelbe Stäbchen (wahrscheinlich ein Pikrat) aus. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man die Verbindung in leuchtend gelben, etwas verfilzten langen Stäbchen, die sich ab 270° langsam schwärzen und zersetzen. Beim Umkrystallisieren scheint weitgehende Zerlegung des Salzes in die Komponenten stattzufinden.

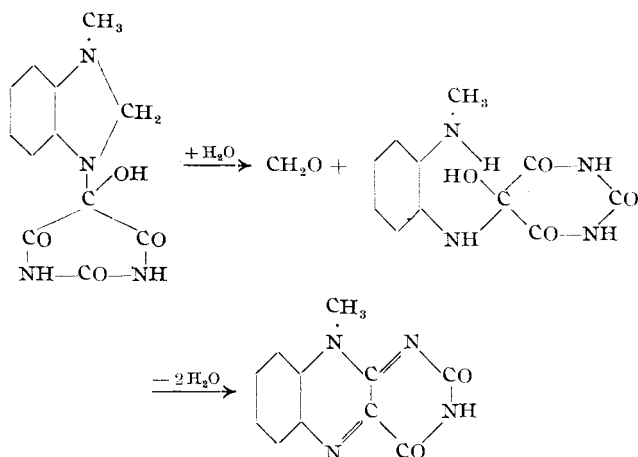
Der Barbituryläther V zeigt keine Reduktionswirkung gegenüber Silbernitrat und gibt keinerlei Farbreaktionen mit Wasserstoffperoxyd.

Gegen konz. Salzsäure ist das Benzimidazol-Derivat verhältnismäßig stabil. Es geht beim Kochen in Lösung und krystallisiert beim Erkalten wieder aus (möglicherweise als Hydrochlorid). Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser besitzt die Substanz denselben Zersetzungspunkt und dieselben Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial. Konz. Schwefelsäure löst farblos.

Abbau durch Alkali: Die Verbindung löst sich leicht in 15-proz. Natronlauge und kann daraus durch Essigsäure wieder unverändert ausgefällt werden. Beim Kochen tritt Zersetzung ohne Ammoniak-Entwicklung ein. Die alkalische Abbaulösung ist stark sauerstoffempfindlich und färbt sich leicht gelb. Beim Ansäuern mit Essigsäure und Erwärmen krystallisiert eine gelbliche Substanz aus. Durch fraktionierte Krystallisation lassen sich daraus zwei Körper isolieren. Die erste Fraktion, glitzernde gelbe Stäbchen, die bei 325—330° schmelzen (Zers.), enthält nach der typischen Fluorescenz ein Flavin. Die Flavinbildung könnte nach dem auf S. 737 folgenden Schema zustande kommen. Die erhaltene Menge Flavin reichte zu einer Identifizierung nicht aus.

Das zweite Alkali-Abbauprodukt krystallisiert in farblosen Stäben, die keine der charakteristischen Reaktionen des Ausgangsmaterials mehr zeigen; Schmp. etwa 210—220° (Zers.).

Mit 30-proz. Lauge erfolgt der Abbau im wesentlichen ebenso.



2) Darst. aus 2-Amino-dimethylanilin und Alloxan: Zu einer Lösung von 3 g *N,N*-Dimethyl-*o*-phenyldiamin in 20 ccm Alkohol gibt man eine kalte, konz. wäßrige Lösung von 6 g Alloxan. Das Reaktionsgemisch wird kurz aufgeköcht und dann bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Das Gemisch der Kondensationsprodukte beginnt sich schon in der Siedehitze abzuscheiden, es wird nach 24 Stdn. abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Das hellbraune Produkt wird nun mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und so lange unter Rückfluß und Durchleiten von Sauerstoff gekocht, bis eine mit Salzsäure angesäuerte Probe mit Wasserstoffperoxyd in der Kälte keine Violettfärbung mehr gibt. Nimmt man entsprechend viel Wasser, so ist das Ende der Reaktion dadurch erkennbar, daß eine klare Lösung entstanden ist. Man engt hierauf im Vak. weitgehend ein und läßt erkalten. Die Verbindung scheidet sich in bräunlichen Krusten ab. Ausb. an Rohprodukt 3—3.5 g (56—59% d. Th.). Man krystallisiert einige Male aus 50-proz. Essigsäure um: lange, farblose, etwas verfilzte Nadeln, die bei 360—365° unt. Zers. schmelzen. Gerade Auslöschung. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Darstellung, doch ist die Reinigung meist schwieriger als bei 1).

5.199 mg Sbst.: 10.247 mg CO₂, 1.875 mg H₂O. — 2.795 mg Sbst.: 0.510 ccm N (19°, 741 mm).

C₂₄H₂₂O₇N₈ (534.4). Ber. C 53.93, H 4.15, N 20.96.

Gef. „ 53.75, „ 4.04, „ 20.80.

3) Nachweis der Amino-dialursäure (II): Kocht man das Alloxan-2-dimethylamino-anil nach der angegebenen Vorschrift mit Wasser, leitet aber an Stelle des Sauerstoffs Stickstoff durch, so geht es zwar ebenfalls in Lösung, man erhält jedoch kein mit Zinkchlorid oder QuecksilberII-chlorid fällbares Benzimidazol-Derivat. Die Lösung reduziert jedoch Silbernitratlösung augenblicklich. Vor der Quarzlampe ist hellblaue Fluorescenz wahrzunehmen, die auf Zusatz von Lauge in Dunkelblau übergeht. Die typischen Anilreaktionen fallen negativ aus: man erhält weder eine Violettfärbung mit Salzsäure und Wasserstoffperoxyd (bei längerem Stehenlassen wird die Lösung lilafarbig), noch das erwähnte rote Parabansäurederivat. Beim Kochen mit 15-proz. Natronlauge kann man keine Ammoniakentwicklung wahrnehmen.

Leitet man durch die unter Stickstoff erhaltene Lösung des Alloxan-2-dimethylamino-anils nachträglich Sauerstoff, so verschwindet die hellblaue Fluorescenz allmählich, und man gelangt zu dem beschriebenen Dihydrobenzimidazolderivat, das nun beim Stehenlassen der Lösung unmittelbar auskrystallisiert.

4) Oxydativer Abbau des Bis-[5-[1-methyl-2.3-dihydrobenzimidazolyl-(3)]-barbituryl]-äthers zu 1-Methyl-benzimidazol: Man löst 10 g Dihydrobenzimidazolyl-barbituryl-äther in 50 ccm 50-proz. Essigsäure in der Siedehitze auf und gibt 10 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd zu. Ist die stürmische Reaktion beendet, so kocht man kurze Zeit weiter und läßt erkalten. Die rotbraune Reaktionslösung wird im Vak. zum Sirup eingeeengt. (Beim Reiben kann die zähflüssige Masse u. U. zur Krystallisation gebracht werden.) Man erhitzt hierauf 5 Stdn. auf einem siedenden Wasserbad, wobei unter CO_2 -Entwicklung ein verhältnismäßig leicht flüssiges, zunächst nicht mehr erstarrendes Öl entsteht.

Zur Reinigung wird es im Vak. destilliert, und zwar empfiehlt es sich, die Destillation mehrmals vorzunehmen. Beim Fraktionieren geht zwischen 104 und 111°/1 mm eine geringe Menge eines Öls über. Die Hauptmenge siedet bei 111°/1 mm und erstarrt teilweise in der Vorlage.

Sehr hygroskopisch, wahrscheinlich infolge des Gehaltes an Ammoniumacetat, das nebenbei entsteht. Gesamtausbeute 3.1 g (63% d. Th.). Die beim Stehenlassen im Exsiccator erhaltene krystallisierte Verbindung schmilzt bei etwa 60°. Sdp.₇₄₀ 285°.

3.730 mg Sbst.: 9.783 mg CO_2 , 1.937 mg H_2O . — 3.321 mg Sbst.: 0.620 ccm N (23°, 737 mm).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ (132.1). Ber. C 72.71, H 6.10, N 21.19.

Gef. „ 71.53, „ 5.81, „ 21.06.

Eisenchloridlösung bewirkt keine Farbreaktion. Mit QuecksilberII-chloridlösung bildet das Hydrochlorid farblose Nadeln eines schwer löslichen Doppelsalzes.

Die erhaltene Verbindung $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ stimmt in den physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem 1-Methyl-benzimidazol überein. Zur Identifizierung wurde weiterhin noch das bei 247—249° schmelzende Pikrat hergestellt (feine gelbe Nadeln aus Wasser oder Alkohol). Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat eines synthetischen 1-Methyl-benzimidazols vom Schmp. 248—249° lag bei 247—249°. (Daß die Pikrate zur Identifizierung geeignet sind, zeigen die starken Depressionen bei Gemischen des 1-Methyl-benzimidazol-pikrats mit Benzimidazol-pikrat (225—226°) und mit Ammoniumpikrat (290—295°), die 23° bzw. 10—15° betragen¹²⁾.) Röhrchen jeweils zugeschmolzen.

Bis-{5-[1.5.6-trimethyl-2.3-dihydro-benzimidazolyl-(3)]-barbituryl-(5)}-äther (VIII).

1) Darst. durch Kondensation von 1.2-Dimethyl-4-amino-5-dimethyl-amino-benzol mit Alloxan: Man löst 2 g 4-Amino-5-dimethylamino-*o*-xylol in wenig Alkohol, fügt 2.4 ccm 18.6-proz. Salzsäure zu (1 Äquiv.) und kondensiert in der Kälte durch Zufügen einer konz. wäßrigen Lösung von 3 g Alloxan. Die Kondensation beginnt fast

¹²⁾ vergl. M. A. Phillips, Journ. chem. Soc. London 1931, 1143.

augenblicklich und führt am Ende zur gänzlichen Erstarrung der Reaktionslösung.

Das abfiltrierte und getrocknete Kondensationsprodukt kocht man zur Entfernung des Alloxan-2-dimethylamino-4.5-dimethyl-anils mit 30 ccm trockenem Pyridin aus, filtriert den fast farblosen Rückstand ab und krystallisiert aus 50-proz. Essigsäure um. Ausbeute nach einmaliger Krystallisation 1 g (29% d. Th.), Schmp. 348° (Zers.).

Der wäßrige Auszug des Kondensations-Rohprodukts gibt mit Barytwasser das violette Bariumsalz der Dialursäure, womit die Oxydation des Zwischenprodukts zum Benzimidazolderivat durch Alloxan bewiesen ist.

2) Darst. aus Alloxan-[2-dimethylamino-4.5-dimethyl-anil]- (5): Man kocht 1 g Anil 1 Stde. unter Rückfluß mit 50 ccm Eisessig, dem man etwas Wasser zusetzt und leitet gleichzeitig Sauerstoff durch. Beim Einengen im Vak. scheidet sich aus der dunkelbraunen Reaktionslösung das Benzimidazolderivat zunächst bräunlich gefärbt aus; es wird jedoch schon nach 1-maligem Umkrystallisieren aus 50-proz. Essigsäure rein weiß. Ebenso wie das niedrigere Homologe ist auch diese Substanz in getrocknetem Zustand sehr hygroskopisch und elektrisch.

5.180 mg Sbst.: 10.766 mg CO₂, 2.370 mg H₂O. — 3.381 mg Sbst.: 0.566 ccm N (19°, 738 mm).

C₂₈H₃₀O₇N₈ (590.5). Ber. C 56.95, H 5.12, N 18.97.

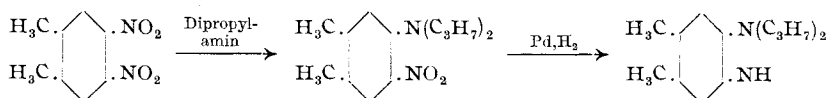
Gef. „ 56.68, „ 5.12, „ 19.01.

Die Verbindung krystallisiert aus 50-proz. Essigsäure in langen, farblosen Nadelbüscheln, aus 50-proz. wäßrigem Pyridin in langen Stäben, die bei 348° schmelzen (Zers.). Gerade Auslöschung. Sie ist in Pyridin und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Eisessig und Ameisensäure. Zum Umkrystallisieren eignet sich neben Essigsäure auch sehr gut 50-proz. wäßriges Pyridin. Die Verbindung schmeckt bitter.

Der Nachweis als Benzimidazolderivat läßt sich durch die verschiedenen schon angeführten Fällungsreaktionen führen: In Eisessig entsteht ein schwer lösliches Chlorzink-Addukt und in schwach salzsaurer Lösung ein amorphes QuecksilberII-Doppelsalz.

Bis-{-5-[1-propyl-2-äthyl-5.6-dimethyl-2.3-dihydrobenzimidazolyl-(3)]-barbituryl-(5)}₁-äther.

Das zugrunde liegende Amin, das bis jetzt unbekannt war, wurde auf folgendem durchsichtigen Weg gewonnen:



1.2-Dimethyl-4-nitro-5-dipropylamino-benzol: Man erhitzt 10 g 4.5-Dinitro-*o*-xylo¹³⁾ und 11 g Dipropylamin in 30 ccm Alkohol 24 Stdn. auf 150—160° im Einschlußrohr. Dann entfernt man den Alkohol auf dem Wasserbade und fraktioniert das zurückgebliebene, rotbraune Öl

¹³⁾ Für die freundliche Überlassung danken wir dem Werk Elberfeld der I.-G. Farbenindustrie A.-G. bestens.

im Vakuum. Das als Nebenprodukt entstandene Nitrosodipropylamin geht bei 96°/18 mm als gelbes Öl über. Das 4-Nitro-5-dipropylamino-*o*-xylol siedet bei 136—137°/2 mm. Ausb. 10 g (78% d. Th.).

Die Substanz ist ein geruchloses rotes Öl, das nicht erstarrt. Beim Destillieren im Wasserstrahlvakuum scheint es teilweise zersetzt zu werden.

Das Pikrat des Nitranilins krystallisiert aus Alkohol in gut ausgebildeten, goldgelben, abgeschragten Rauten, die bei 138° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Es ist gut löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

1.2-Dimethyl-4-amino-5-dipropylamino-benzol: 10 g 4-Nitro-5-dipropylamino-*o*-xylol werden in 300 ccm Methanol gelöst und unter Zusatz von Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator (Busch und Stöve) unter Schütteln reduziert. Das Ende der Reaktion erkennt man am Verschwinden der roten Farbe des Nitranilins. Die ber. Menge von 2.7 l Wasserstoff wird innerhalb von 24 Stdn. aufgenommen. Die Reduktion verläuft glatt und ohne Bildung bemerkenswerter Mengen von Nebenprodukten. Man entfernt den Methylalkohol auf dem Wasserbade. Das zurückbleibende dunkelbraune Öl geht bei 128°/1 mm fast farblos über. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

Zur Abtrennung geringer Mengen *o*-Xylylendiamin fällt man in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure. Das Pikrat des *o*-Xylylendiamins bleibt dabei im Alkohol. Man filtriert ab und zerlegt in der Wärme mit 15-proz. Kalilauge. Durch Ausäthern, Einengen der getrockneten Ätherlösung und Destillation im Hochvakuum erhält man die Base weitgehend rein. Zur Analyse wurde die Acetylverbindung dargestellt.

Das Amin ist ein farb- und geruchloses Öl, das nicht erstarrt. Sdp.₁ 128°, Sdp.₁₉ 165°.

Pikrat: Das Pikrat des 1.2-Dimethyl-4-amino-5-dipropylamino-benzols fällt aus alkoholischer Lösung in langen, gelben Rhomboedern aus, die bei 199° schmelzen und normal auslöschten. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol und verhältnismäßig leicht löslich in Aceton und Chloroform. Zum Umkrystallisieren eignen sich am besten Alkohol und Aceton-Wasser.

Hydrochlorid: Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Diamins fällt das Hydrochlorid zunächst als farbloses Öl aus, das jedoch im evakuierten Exsiccator bald krystallisiert. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und kann aus absol. Alkohol auf Zusatz von Äther umkrystallisiert werden (farblose, dicke, rechteckige Blättchen). Schmp. 170—172°.

Bei Zugabe einiger Tropfen EisenIII-chloridlösung wird die salzsaure wäßrige Aminlösung zuerst rotbraun und nach kurzer Zeit schwach violett, und zwar beim Erwärmen wesentlich rascher als in der Kälte.

1.2-Dimethyl-4-acetyl-amino-5-dipropylamino-benzol: 1 g 4-Amino-5-dipropylamino-*o*-xylol werden in 3 ccm Eisessig gelöst, mit 10 ccm Acetylchlorid versetzt und 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gießt man in 30 ccm eiskaltes Wasser, wartet bis zur Verseifung des überschüss. Acetylchlorids und macht dann die Lösung mit 15-proz. Natronlauge schwach alkalisch. Die Acetylverbindung scheidet sich als bald erstarrendes Öl ab. Ausbeute quantitativ. Zum Umkrystallisieren wurde Alkohol-Wasser verwendet.

4.251 mg Sbst.: 11.436 mg CO₂, 3.748, mg H₂O. — 3.582 mg Sbst.: 0.341 ccm N (22°, 737 mm).

C₁₆H₂₆ON₂ (262.4). Ber. C 73.25, H 9.99, N 10.67. Gef. C 73.37, H 9.87, N 10.68.

Die Substanz bildet große wasserklare Krystalle, die bei 62—63° schmelzen. Unter 1 mm ist sie bei etwa 152° unzerstört destillierbar. Sie ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich und bildet ein in Wasser leicht lösliches Hydrochlorid.

Bis-[5-[1-propyl-2-äthyl-5,6-dimethyl-2,3-dihydro-benzimidazolyl-(3)]-barbituryl-(5)]äther: 3 g 1,2-Dimethyl-4-amino-5-dipropylamino-benzol werden in wenig Alkohol gelöst, durch Zugabe von 1.35 ccm 37.2-proz. Salzsäure in das Monohydrochlorid verwandelt und bei gewöhnl. Temperatur mit einer konz. wäßrigen Lösung von 6 g Alloxan kondensiert. In der Regel beginnt die Kondensation fast augenblicklich unter leichter Erwärmung; sie kann jedoch erst im Laufe einiger Stdn. einsetzen. Man filtriert den Niederschlag nach 24-stdg. Stehenlassen ab und wäscht mit Alkohol und Äther. Ausb. 6 g.

Zur Trennung von Dihydro-benzimidazolderivat und Dialursäure (entstanden durch Reduktion des Alloxans) kocht man das Rohprodukt mit 60 ccm Wasser aus und filtriert den unlöslichen Rückstand ab. Ausb. 3 g (63% d. Th.). Man krystallisiert aus 50-proz. Pyridin und 75-proz. Essigsäure unter Wasserzusatz um. Wäßriges Pyridin reinigt besser als verd. Essigsäure.

5.040 mg Sbst.: 10.175 mg CO₂, 2.632 mg H₂O. — 2.229 mg Sbst.: 0.334 ccm N (22°, 737 mm).

C₃₆H₄₆O₇N₈ (702.7). Ber. C 61.53, H 6.60, N 15.94. Gef. C 61.60, H 6.54, N 16.25.

Die Verbindung krystallisiert aus 75-proz. Essigsäure auf Zusatz von Wasser in farblosen, körnigen Prismen, die bei 384—385° unt. Zers. schmelzen (Eingehen bei 360°). Normale Auslöschung. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser, leicht löslich in Eisessig und Ameisensäure, ebenso in 50-proz. wäßrigem Pyridin.

Die charakteristischen Reaktionen sind die gleichen wie diejenigen der schon beschriebenen niedrigeren Homologen: Bei Zugabe einer Eisessiglösung von Chlorzink zur Eisessiglösung der Substanz krystallisiert das Chlorzink-Addukt. Sehr gut krystallisiert auch das QuecksilberII-chlorid-Doppelsalz in schiefwinkligen, dicken farblosen Platten, die sehr schwer löslich sind.

In aceton-ätherischer Suspension sind die Bis-[dihydrobenzimidazolyl-barbituryl]-äther durch Diazomethan nicht methylierbar.

Untersuchung des wäßrigen Auszugs des Kondensationsrohproduktes: Aus dem heißen Auszug krystallisierte eine Substanz vom Schmp. 223° (Zers.), die durch die folgenden Reaktionen als Dialursäure identifiziert werden konnte:

1) Bildung eines violetten Bariumsalzes. 2) Rotfärbung mit wäßrigem Ammoniak. 3) Blaufärbung mit EisenIII-chlorid-Ammoniak. 4) Uramilbildung beim Kochen mit Ammoniumchlorid. 5) Alloxantinbildung bei Kondensation mit Alloxan.

B)

1) Parabansäure-[2-dimethylamino-anil]-(4) (X).

1 g Alloxan-2-dimethylamino-anil wird unter schwachem Erwärmen vorsichtig in etwa 20 ccm 20-proz. Sodalösung gelöst. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd hinzu und säuert mit konz. Essigsäure schwach an. Das Parabansäure-anil beginnt sofort in kleinen roten Nadelchen auszufallen. Nach kurzem Stehenlassen (etwa 45 Min.) ist die Reaktion beendet. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, Methanol, Äthylalkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Aus Äthylalkohol bildet sie leuchtend rote, an den Enden abgeschrägte Plättchen und Stäbchen, mit meist merkwürdigen Verzerrungen und gerader Auslöschung. Schmp. (unt. Zers.) 169° (Röhrchen zugeschmolzen).

In alkoholischer Lösung zeigt das Parabansäure-anil vor der Quarzlampe orangefarbene Fluoreszenz.

5.390 mg Subst.: 11.320 mg CO₂, 2.414 mg H₂O. — 2.592 mg Subst.: 0.528 ccm N (21°, 745 mm). — 26.077 mg Subst. in 4 ccm Alkohol: Δ = 0.040° (ebullioskop. n. Rieche).

C₁₁H₁₂O₂N₄ (232.2). Ber. C 56.87, H 5.21, N 24.13, Mol.-Gew. 232.2.

Gef. „ 57.28, „ 5.01, „ 23.76, „ 23.6.

Die Substanz wirkt auf Silbernitrat nicht reduzierend, sondern bildet ein amorphes schwach gefärbtes Silbersalz. Sie ist in Natriumcarbonatlösung bei gewöhnl. Temp. unlöslich.

Verlauf der Oxydation: Der folgende Versuch zeigt, daß die eigentliche Oxydation in saurer Lösung erfolgt: Schüttelt man eine Lösung von Alloxan-[2-dimethylamino-anil] in 20-proz. Sodalösung unter Luftzutritt kräftig durch, so bleibt die Lösung farblos. Es hat also keine Oxydation durch den Luft-sauerstoff stattgefunden. Säuert man mit Essigsäure schwach an und läßt ohne zu schütteln stehen, so tritt durch den gelösten Sauerstoff schwache Oxydation ein (Rosafärbung). Erst jetzt fällt beim Schütteln mit Luft das Parabansäure-2-dimethylamino-anil in roten Krystallen aus.

Das Parabansäure-anil kann nur über die offene Form des Alloxan-anils, das 2-Dimethylamino-phenylimino-malonsäure-monoureid, entstehen. Infolge der intensiven Farbe des Oxydationsproduktes kann man also die ringoffene Form bzw. das Derivat der Hydantoincarbonsäure leicht sichtbar machen und quantitativ bestimmen, indem man Wasserstoffperoxydlösung zu der essigsauren Lösung hinzufügt. Aus der Intensität der Farbe ergibt sich die Menge des umgewandelten Anteils, wie die folgende Tafel zeigt:

	Art der Behandlung	Farbe der Lösung	
1.	Lösen in wasserfreiem Pyridin	farblos	
2.	Lösen in wasserfreiem Pyridin, Zugabe von H ₂ O ₂ -Essigsäure	orange	
3.	Lösen in wasserfreiem Pyridin, Zugabe von H ₂ O ₂ (Zimm.-Temp.)	orange	rötet leicht nach
4.	Lösen in wäbr. Pyridin unter Kochen	dunkelrot	rötet nach
5.	Lösen in wäbr. Pyridin unter Kochen, Zugabe von H ₂ O ₂ -Essigsäure	orangerot	behält Farbe

Auch der Grad des Alkaliabbaus kann mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd und Essigsäure sichtbar gemacht werden: Bildet sich kein roter Niederschlag mehr oder tritt nur schwache Rotfärbung auf, so muß der Alloxanring schon weitgehend abgebaut sein (vergl. die folgende Tafel).

Beständigkeit des Parabansäure-anils: Bei längerem Kochen mit Wasser oder bei kurzer Einwirkung von Mineralsäuren wird die Verbindung zerstört. Behandelt man bei Zimmertemp. mit 18.6-proz. Salzsäure, so verschwindet die rote Farbe langsam. Die Lösung ist bräunlich gefärbt. Beim Abstumpfen der Lösung bis zu schwach saurer Reaktion scheidet sich

	Lösungsmittel	Art der Vorbehandlung	Farbreaktion b. Versetzen mit 15-proz. H ₂ O ₂ und Essigsäure
1.	Gesätt. Natriumbicarbonatlösg.	schwach erwärmt	dicker roter Nd.
2.	20-proz. Natriumcarbonatlösg. .	schwach erwärmt bis zur Lösung	dicker roter Nd.
3.	20-proz. Natriumcarbonatlösg. .	kurz gekocht	leichter roter Nd.
4.	15-proz. Natronlauge	kalt gelöst, sof. Zugabe von H ₂ O ₂ -Essigsäure	dicker roter Nd.
5.	15-proz. Natronlauge	kalt gelöst, länger stehen lassen	leichte Rotfärbung

ein fast farbloser Körper amorph aus. Die Substanz zersetzt sich schon unter 200⁰ und stellt wahrscheinlich die offene Form des Parabansäure-anils dar. Sie gibt mit Salzsäure-Wasserstoffperoxyd noch die violette Farbreaktion und läßt sich zu dem unten beschriebenen gelben Natriumsalz abbauen.

Die durch Kochen mit Wasser entstandene Lösung des Parabansäure-anils besitzt die gleichen Eigenschaften wie die durch Salzsäure erhaltene. Beide geben die Violett färbung auch mit Eisen III-chloridlösung.

Konz. Schwefelsäure löst die rote Verbindung mit grünlich-violetter Farbe, die in der Kälte langsam in Gelb übergeht.

Alkalischer Abbau: Man übergießt 0.3 g Parabansäure-anil bei gewöhnlicher Temperatur mit 4.5 ccm 15-proz. Natronlauge. Es erfolgt alsbald Lösung, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Natriumsalz (wahrscheinlich d. Salz d. offenen Form) in farblosen, glitzernden Blättchen aus. Beim Kochen geht es unter Dunkelrotfärbung wieder in Lösung. Nach einigen Min. unterbricht man das Erhitzen und läßt erkalten. Dabei scheidet sich das Salz unter Farbaufhellung aus der roten Lösung in glitzernden, ocker-gelben, rechteckigen Blättchen ab, die mit absol. Alkohol und Äther gewaschen werden. Ausb. 0.22 g (67% d. Th.). (Form. XII).

3.077 mg Sbst.: 0.331 ccm N (17⁰, 743 mm).

C₁₀H₁₀O₃N₂Na₂ (252.2). Ber. N 11.10. Gef. N 12.30.

Das Salz ist sehr unbeständig und verharzt an der Luft rasch. Die orange-gelbe Lösung besitzt starke Reduktionswirkung. Silbernitrat und Fehlingsche Lösung werden in der Kälte sofort reduziert. Beim Schütteln mit Luft verschwindet die orange-gelbe Farbe. Die Violettreaktion mit H₂O₂-HCl ist negativ.

Oxydation des gelben Natriumsalzes zum 1-Methyl-benzimidazol: Man löst 2 g des obigen frisch dargestellten Salzes langsam und in kleinen Anteilen in 50 ccm kaltem Wasser. Hierauf schüttelt man die Lösung (zweckmäßig in Anwesenheit von Luft) einigemal kräftig durch. Die erste Oxydation ist dann beendet, wenn die orange Farbe in Gelb übergegangen ist. Schließlich fügt man einige ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd zu, läßt kurze Zeit stehen, macht mit wenig verd. Essigsäure schwach sauer und erwärmt auf 50⁰. Auftretende Braunfärbung wird durch Aufkochen mit Tierkohle behoben.

Nach dem Einengen im Vak. bei 50⁰ Badtemperatur erhält man einen gelblichen nicht mehr erstarrenden Sirup, aus dem fortwährend Gasbläschen (CO₂) entweichen. Er wird nun einige Stdn. auf dem siedenden Wasserbade

erwärmt und das Öl im Vak. destilliert. Bis 150° geht ein teils öliges, teils kristallisiert erstarrendes Gemisch über. Bei Wiederholung der Destillation erhält man ein blaßgelbes Öl, das bei 111°/2—3 mm siedet und noch nicht einheitlich ist. Ausb. etwa 0.4 g.

Identifiziert wird das in dem Destillat enthaltene 1-Methyl-benzimidazol durch das bei 247—249° schmelzende (Zers.) Pikrat. Mischschmp. 249°. Auch in der Bildung des QuecksilberII-Doppelsalzes stimmt die Verbindung mit 1-Methyl-benzimidazol überein.

Als Nebenprodukt entsteht eine geringe Menge einer neutralen in Wasser schwerlöslichen Substanz, die weder ein Pikrat noch ein QuecksilberII-chlorid-Doppelsalz gibt.

2) Parabansäure-[(2-dimethylamino-4.5-dimethyl)-anil]-(4) (XI).

1 g Alloxan-[2-dimethylamino-4.5-dimethyl-anil] wird sehr fein zerrieben und in einem großen Reagensglas mit 30 ccm 4-proz. Natronlauge übergossen. Man schüttelt kräftig durch und bringt so innerhalb von 1—2 Min. alles in Lösung. Man gibt nun sofort 5 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd zu und macht mit 50-proz. Essigsäure schwach sauer. Das rote Parabansäure-anil beginnt sich sofort abzuschleiden. Man verdünnt die Reaktionslösung noch auf 100 ccm und filtriert nach 10 Min. ab. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

Wartet man mit der Zugabe von Wasserstoffperoxyd länger als 1—2 Min., so kristallisiert aus der Lösung eine farblose Substanz aus (Na-Salz der ring-offenen Form oder der Hydantoincarbonsäure?). Diese kann jedoch mit Essigsäure und Wasserstoffperoxyd ebenfalls in das rote Anil umgewandelt werden.

Man kristallisiert aus trockenem Pyridin um.

5.615 mg Sbst.: 12.380 mg CO₂, 3.121 mg H₂O. — 2.641 mg Sbst.: 0.509 ccm N (23°, 741 mm).

C₁₃H₁₆O₂N₄ (260.2). Ber. C 59.98, H 6.19, N 21.53. Gef. C 60.13, H 6.22, N 21.67.

Das Parabansäure-anil kristallisiert aus Pyridin in glitzernden, leuchtend roten, rechteckigen Blättchen. Bei der Bestimmung des Zersetzungspunktes macht man dieselbe Wahrnehmung wie bei den gelben Alloxan-2-dimethyl-amino-anilen, d. h. die Substanz besitzt einen Umwandlungspunkt. Geht man bei 200° ein, so sintern die Krystalle bei 215° etwas und nehmen ocker-gelbe Farbe an (Umwandlungspunkt). Bei weiterem Erhitzen bleibt die Substanz bis 300° fest. Darüber wird sie langsam weich und ist bei 374° unter Zers. geschmolzen.

Die roten Lösungen zeigen vor der Quarzlampe orangefarbene Fluoreszenz. Die Verbindung ist allgemein etwas schwerer löslich als das niedrigere Homologe. Äthylalkohol, Methanol und kaltes Pyridin lösen schwer, Eisessig und heißes Pyridin leicht. Wasser löst nicht. Mit Salzsäure-Wasserstoffperoxyd entsteht zunächst eine intensiv grüne Färbung, die über Rotbraun, Rot in Blaßgelb übergeht.

Säuren und Laugen zerstören die Substanz unter Entfärbung auf die oben beschriebene Weise. Hervorzuheben ist, daß man auch in diesem Falle durch Abbau mit Lauge zu dem entspr. orangefarbenen Natriumsalz gelangt.

Durch Diazomethan ist das Parabansäure-[2-dimethylamino-4.5-dimethyl-anil] nicht methylierbar.