

183. Walter Ried und Gerhard Urluss: Über heterocyclische Siebenringsysteme, I. Mittel.: Das 7-Methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) und seine Derivate*) **)

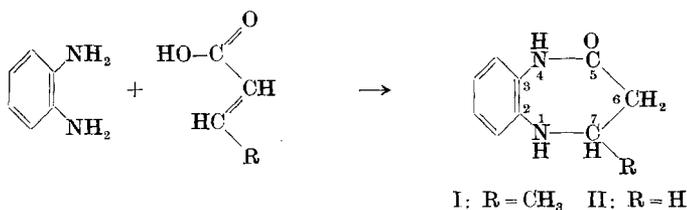
[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.]

(Eingegangen am 26. Juni 1953)

o-Diamine reagieren mit α,β -ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren unter Bildung von heterocyclischen Siebenringen mit 2 Stickstoffatomen. Es werden die Nitrosamine dieser Verbindungen hergestellt und mit den Nitroso-Verbindungen der entsprechenden Benzimidazole verglichen.

Bei Versuchen, das noch nicht bekannte 2-Propenyl-benzimidazol durch Zusammenschmelzen von *o*-Phenylendiamin und Crotonsäure darzustellen, erhielten wir einen gut kristallisierenden, hochschmelzenden Stoff, dessen Zusammensetzung sich von der des gesuchten Produktes um den Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser unterschied. Die Monocrotonyl-Verbindung des *o*-Phenylendiamins, der die gleiche Summenformel zukommt, konnte nicht vorliegen, da sich die Verbindung nicht mehr diazotieren ließ. Außerdem war die olefinische Doppelbindung der Crotonsäure nicht mehr nachzuweisen.

Unsere Untersuchungen ergaben, daß die eine Aminogruppe des *o*-Phenylendiamins sich an die olefinische Doppelbindung angelagert und die andere mit der Carboxygruppe der Crotonsäure unter Lactam-Bildung reagiert hatte. Es war ein heterocyclischer Siebenring folgender Konstitution entstanden:



Wie wir nachträglich feststellten, erhielten G. B. Bachman und L.V.Heisey¹⁾, als sie *o*-Phenylendiamin und Acrylsäure in der Absicht, 2-Vinyl-benzimidazol herzustellen, in konz. Salzsäure kochten, eine analoge Verbindung, das 2.3-Benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5). Die genannten Autoren bezeichnen diese Verbindung als „2-Oxo-2.3.4.5-tetrahydro-1.5-benzo-diazepin“ (II).

Beide Verbindungen geben gut kristallisierende gelbe Nitrosamine Ia bzw. IIa.

Auch die Benzimidazole liefern unter ähnlichen Bedingungen Nitrosamine, die ebenfalls gut kristallisieren und blaßgelb oder farblos sind. Die folgende Tafel gibt einen Überblick über die von uns dargestellten Nitrosamine einiger in 2-Stellung substituierter Benzimidazole.

*) Herrn Prof. Dr. Ernst Weitz in dankbarer Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet.

***) Diplomarbeit 1952, Frankfurt/Main.

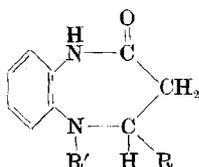
¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **71**, 1985 [1949].

	F _H [*]	F _{NO} ^{**}
1-Nitroso-benzimidazol	170°	157°
1-Nitroso-2-methyl-benzimidazol	176°	197°
1-Nitroso-2-phenyl-benzimidazol	290°	198°
1-Nitroso-2-styryl-benzimidazol	202°	182°
2,2'-Bis-[1-nitroso-benzimidazolyl-(2)]-äthan	325°	217°

* F_H bezeichnet den Schmelzpunkt des in 2-Stellung substituierten Benzimidazol

** F_{NO} bezeichnet den Schmelzpunkt der Nitroso-Verbindung

Die Nitrosamine der Benzimidazole verhalten sich gegen Reduktionsmittel wesentlich anders als die Nitrosamine der Benzodiazacycloheptenone. Durch naszierenden Wasserstoff werden die Nitrosamine der ersteren in die freien in 2-Stellung substituierten Benzimidazole zurückverwandelt, während im 2. Falle die entsprechenden Hydrazin-Verbindungen entstehen (III).



Ia: R = CH₃; R' = NO

IIa: R = H ; R' = NO

III: R = H bzw. CH₃; R' = NH₂

Wie alle asymmetrisch aromatisch substituierten Hydrazine geben diese mit Oxydationsmitteln in saurer Lösung eine tiefviolette Färbung. Sie lösen sich in sauren Lösungsmitteln, in Alkoholen und in Wasser sehr leicht. Mit Aldehyden und Ketonen treten sie in essigsaurer Lösung zu gut kristallisierenden Hydrazonen zusammen. Mit Essigsäureanhydrid erhält man die Acetyl-Derivate; mit Oxalsäure bilden sich im allgemeinen gut kristallisierende Salze.

Die Reaktion von *o*-Diaminen mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren unter Siebenring-Bildung ist nicht allgemein gültig; beim Zusammenschmelzen von *o*-Phenylendiamin mit Zimtsäure erhielten wir ausschließlich 2-Styryl-benzimidazol. Der Kondensation mit Sorbinsäure laufen Diensynthesen und Cyclisierungs-Reaktionen der Säure, wie sie verschiedentlich in der Literatur beschrieben sind, den Rang ab.

Wir beabsichtigen, die Untersuchungen allgemein auf die Reaktionen von aromatischen und heterocyclischen *o*-Diaminen mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren, α,β -ungesättigten Aldehyden, 1,3-Diketonen und β -Ketonsäureestern auszudehnen.

Für die gewissenhafte Anfertigung der Mikroanalysen danken wir Frau H. Spietschka, ebenso Frln. L.-L. Siegle für ihre Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

7-Methyl-2,3-benzo-1,4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) (I): 54 g *o*-Phenylendiamin werden mit 43 g Crotonsäure in einem 100-cm-Kolben im Metallbad zusammenschmolzen und bis zum schwachen Sieden erhitzt. Die Schmelze färbt sich nach kurzer Zeit tiefviolett. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird laufend abdestilliert. Die Temperatur der Schmelze beträgt etwa 200°. Im Verlauf der Reaktion hellt sich die Farbe der Schmelze auf. Nach 2stdg. Erhitzen wird die Schmelze abgekühlt und vor dem endgültigen Erstarren mit 50 ccm Methanol versetzt. Beim Abkühlen scheidet

den sich aus der methanol. Lösung weiße Kristalle aus. Sie werden abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und im Trockenschrank bei 100° getrocknet; Ausb. 39 g (44% d.Th.). Nach einmaligem Umkristallisieren ist die Verbindung rein; sie schmilzt bei 186°. In Mineralsäuren und Eisessig ist sie sehr gut, in Methanol und Äthanol gut, in Wasser, Äther und Alkalilauge sehr wenig löslich.

$C_{10}H_{12}ON_2$ (176.2) Ber. C 68.18 H 6.82 N 15.91 Gef. C 68.16 H 6.80 N 15.91

Pikrat: 3.2 g I werden in 40 ccm Methanol mit 5 g Pikrinsäure kurze Zeit unter Rückfluß gekocht. Das Pikrat scheidet sich alsbald ab; Ausb. 5.8 g (73% d.Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt es bei 203°. Die Verbindung enthält 1 Mol. Methanol als Kristallalkohol gebunden.

$C_{10}H_{12}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3 \cdot CH_3OH$ (437.4) Ber. N 16.02 Gef. N 16.03

Acetyl-Derivat: 3.2 g 7-Methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird noch heiß in 25 ccm Wasser gegossen. Beim Abkühlen scheidet sich das Acetyl-Derivat kristallin ab; Ausb. 3.8 g (97% d.Th.). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Testbenzin Schmp. 177°.

$C_{12}H_{13}O_2N_2$ (217.2) Ber. N 12.91 Gef. N 13.01

1-Nitroso-7-methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5): Nitrosierung in salzsaurer Lösung: 10 g I werden in 300 ccm warmer verd. Salzsäure gelöst und unter gutem Rühren tropfenweise mit einer gesätt. wäßr. Lösung von 10 g Natriumnitrit versetzt. Die Lösung färbt sich sofort rot. Die Nitroso-Verbindung scheidet sich aus der noch warmen Lösung als hellrotbrauner Niederschlag ab. Er wird abgesaugt, mit Wasser und dann mit verd. Natronlauge und nochmals mit Wasser gut gewaschen; Ausb. 9 g (77% d.Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die Nitroso-Verbindung bei 185°. Die Kristalle sind hellgelb; die Liebermannsche Reaktion ist positiv. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial, das bei 186° schmilzt, ergibt eine Erniedrigung von 30°.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ (205.2) Ber. N 20.48 Gef. N 20.43

Nitrosierung in Eisessig: 10 g I werden in 30 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser allmählich versetzt. Die Nitroso-Verbindung scheidet sich nach kurzer Zeit ab. Nach dem Stehen über Nacht wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die so erhaltenen Kristalle sind sofort rein und können ohne weitere Umkristallisation verarbeitet werden. Ausb. 10.5 g (90% d.Th.); Schmp. 185°.

Katalytische Hydrierung des 1-Nitroso-7-methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) (Ia): 2.05 g (0.01 Mol) der vorstehend beschriebenen Verbindung werden in 50 ccm Methanol mit Raney-Nickel hydriert. Die Wasserstoffaufnahme geht sehr flott vonstatten. Es werden 710 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert das 7-Methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) vom Schmp. 185° wieder aus. Die Nitroso-Gruppe wird durch katalytisch erregten Wasserstoff abgespalten.

1-Amino-7-methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) (III; R = CH₃): 10 g der vorstehenden Nitroso-Verbindung werden in 300 ccm Äthanol und 25 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur unter ständigem Rühren allmählich mit 12 g Zinkpulver versetzt. Wenn alles Zinkpulver zugesetzt ist, werden nochmals 25 ccm Eisessig hinzugefügt und noch eine Stde. weitergerührt. Es wird dann vom Ungelösten abfiltriert und durch das Filtrat unter Erwärmen auf dem Wasserbad eine Stde. ein kräftiger Schwefelwasserstoff-Strom geleitet. Das abgeschiedene Zinksulfid wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Oft wird der Rückstand nicht fest und bildet dann eine zähe, gelbgrüne Masse. Man kocht den Rückstand mit einem Gemisch von 20 ccm Benzol und 10 ccm Chloroform aus. Dabei geht neben einem Teil der gebildeten Amino-Verbindung der größte Teil eines gelbgrün gefärbten Nebenproduktes in Lösung. Der ungelöst gebliebene Anteil wird aus Benzol

umkristallisiert. Das 1-Amino-7-methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) kristallisiert in prächtigen, farblosen Kristallen vom Schmp. 176°; Ausb. 8 g (86% d.Th.).

$C_{10}H_{13}ON_3$ (191.2) Ber. N 21.97 Gef. N 21.81

Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze. Mit Chloroform und Kaliumhydroxyd gibt sie die Isonitril-Reaktion. Sie ist in verd. Mineralsäuren, Äthanol, Methanol sehr gut, in heißem Wasser gut, in Chloroform, Methylenchlorid, Kohlenstofftetrachlorid, Essigester, Benzol und Xylol mäßig und in Äther und Petroläther schwer löslich. Bei Zugabe einer konz. Mineralsäure zur Lösung der Amino-Verbindung tritt eine starke Violettfärbung auf, die wahrscheinlich demselben Stoff zuzuschreiben ist, der bei Zugabe eines Oxydationsmittels zur verd. mineralisauerer Lösung der Amino-Verbindung entsteht.

Hydrochlorid: Aus einer Lösung der Amino-Verbindung in absol. Äther fällt bei Zugabe von äther. Salzsäure das Hydrochlorid als weißer, amorpher Stoff aus. Beim Absaugen zerfließt er jedoch sofort unter Rosafärbung. Es gelingt nicht, das sehr hygroskopische Hydrochlorid in Substanz zu fassen.

Oxalat: 1.91 g 1-Amino-7-methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) werden in 25 cem Essigester gelöst und mit 1 g wasserfreier Oxalsäure in 20 cem Essigester versetzt; das Oxalat kristallisiert sofort aus. Es schmilzt (aus Essigester umkristallisiert) bei 173° (Zers.); Ausb. 2.58 g (92% d.Th.). Das Oxalat löst sich spielend in Wasser, gibt mit Bromdampf die Violettfärbung und mit Calciumchlorid-Lösung einen Calciumoxalat-Niederschlag.

$C_{10}H_{13}ON_3 \cdot C_2H_2O_4$ (281.3) Ber. N 14.97 Gef. N 14.86

Diacetyl-Verbindung: 2 g der Amino-Verbindung III ($R=CH_3$) werden in 5 cem Essigsäureanhydrid 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und dann in 50 cem Wasser gegossen. Das Acetyl-Derivat scheidet sich beim Reiben mit einem Glasstab in weißen Nadelchen ab, die bei 169° schmelzen; Ausb. 2.2 g (76% d.Th.).

Man kristallisiert aus wenig Chloroform unter Zusatz der doppelten Menge Äther um. Zum Umkristallisieren sind auch Benzol oder Testbenzin geeignet; Schmp. 170°.

Die Diacetyl-Verbindung ist in Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Wasser leicht und in Äther schwer löslich. Sie gibt die Violettfärbung mit Oxydationsmitteln nicht mehr.

$C_{14}H_{17}O_3N_3$ (275.3) Ber. N 15.27 Gef. N 15.39

Umsetzungsprodukt mit Benzaldehyd (Benzaldehyd-7-methyl-benzo-diaza-cycloheptenonyl-hydrizon): 2 g 1-Amino-7-methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) und 1 g Benzaldehyd werden 20 cem 4*n* Essigsäure gelöst und 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Hydrizon in fast farblosen Kristallen ab. Nach dem Umkristallisieren aus 15 cem Methanol werden leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 184° erhalten; Ausb. 2.1 g (72% d.Th.). Ein Misch-Schmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial, welches bei 185° schmilzt, gibt eine Erniedrigung von 30°. Das Hydrizon ist in verd. Salzsäure unlöslich und gibt die Violettfärbung mit Oxydationsmitteln nicht mehr.

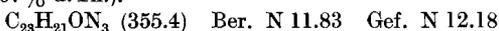
$C_{17}H_{17}ON_3$ (279.3) Ber. N 15.04 Gef. N 15.07

Umsetzungsprodukt mit *o*-Nitro-benzaldehyd: 1 g 1-Amino-7-methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) und 1 g *o*-Nitro-benzaldehyd werden in 150 cem 4*n* Essigsäure gelöst und 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei scheiden sich nach kurzer Zeit gelbrote Kristalle ab, die aus Methanol umgelöst werden. Sie ähneln in ihrem Aussehen Kaliumbichromat und schmelzen bei 201°; Ausb. 1.5 g (88% d.Th.). Die Verbindung ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich, dagegen schwer in Alkohol.

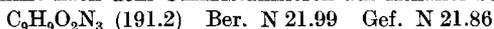
$C_{17}H_{16}O_3N_4$ (324.3) Ber. N 17.27 Gef. N 17.30

Umsetzungsprodukt mit Benzophenon: 2 g 1-Amino-7-methyl-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) und 1.9 g Benzophenon werden in 25 cem Äthanol auf dem Wasserbad 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach zweitägigem Stehenlassen scheiden

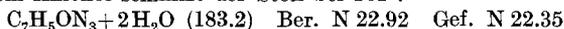
sich goldgelbe Kristalle aus, die aus Methanol umkristallisiert werden; sie schmelzen bei 204°; Ausb. 2.5 g (67% d.Th.).



1-Nitroso-2.3-benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5): Die Darstellung des 2.3-Benzo-1.4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) erfolgt aus *o*-Phenylendiamin und Acrylsäure. Das erhaltene Produkt stimmt mit dem von Bachman und Heisey¹⁾ erhaltenen überein. Die Nitroso-Verbindung wird auf dem oben beschriebenen Weg hergestellt; sie schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 195–196°.

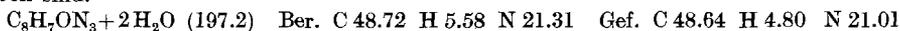


1-Nitroso-benzimidazol: 11 g Benzimidazol werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 16 ccm Wasser versetzt. Nach eintägigem Stehen wird die Lösung i. Vak. auf die Hälfte eingeeengt (Vorsicht, starkes Schäumen!). Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich wenig derbe Nadeln ab, die abgesaugt werden. Beim Waschen mit Wasser geht mitausgefallenes Benzimidazol wieder in Lösung. (Durch Ammoniak-Zusatz kann dieses aus dem Filtrat wieder ausgefällt werden; Schmp. nach dem Umkristallisieren 170°.) Die derben Nadeln schmelzen bei 157°; sie geben eine sehr starke Liebermann-Reaktion. Ausb. 1.5 g (11% d.Th.). Das 1-Nitroso-benzimidazol ist leicht löslich in Wasser, Äthanol und Aceton, schwer in Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Benzol und Essigester. Es kristallisiert mit 2 Moll. Kristallwasser. Nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von 40 ccm Chloroform und 2 ccm gewöhnlichem Alkohol schmilzt der Stoff bei 161°.



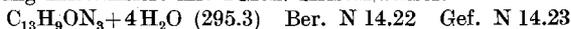
Der Versuch, die Nitroso-Verbindung mit Zinkstaub und Eisessig in methanol. Lösung zur Amino-Verbindung zu reduzieren, mißlang; es wurde Benzimidazol erhalten.

1-Nitroso-2-methyl-benzimidazol: Die Darstellung des 2-Methyl-benzimidazols erfolgt nach A. Ladenburg²⁾. 10 g 2-Methyl-benzimidazol werden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser versetzt. Nach zweitägigem Stehen scheiden sich gelblich-weiße Kristalle ab, die mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet werden. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 10 ccm 50-proz. Alkohol ist der Stoff rein und schmilzt bei 196° (Zers.); Ausb. 5 g (41% d.Th.). Die Nitroso-Verbindung ist verhältnismäßig leicht in Wasser und verd. Mineralsäuren löslich. Das erklärt einerseits die mangelhafte Ausbeute, andererseits macht es verständlich, weshalb die Nitroso-Verbindungen der Benzimidazole bis heute noch nicht beschrieben sind.



Die Liebermannsche Reaktion ist positiv. Beim Stehen mit konz. Mineralsäuren wird die Nitrosogruppe abgespalten; nach dem Neutralisieren mit Ammoniak erhält man 2-Methyl-benzimidazol zurück.

1-Nitroso-2-phenyl-benzimidazol: Die Darstellung des 2-Phenyl-benzimidazols erfolgt nach R. Weidenhagen³⁾. 2 g 2-Phenyl-benzimidazol werden in 30 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur tropfenweise unter gutem Rühren mit einer Lösung von 4 g Natriumnitrit versetzt. Schon während der Zugabe der Nitrit-Lösung fällt die Nitroso-Verbindung aus. Nach eintägigem Stehen wird sie abfiltriert, mit verd. Essigsäure und Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus 30-proz. Alkohol werden farblose Nadeln erhalten, die bei 197–198° schmelzen (Zers.); Ausb. 4.2 g (73% d.Th.). Die Liebermann-Reaktion ist positiv. Die Verbindung ist gut in Methanol, in Wasser etwas und in Aceton, Chloroform, Benzol und Testbenzin schwer löslich. Die Nitroso-Verbindung kristallisiert mit 4 Moll. Kristallwasser.



Der Versuch, die Nitroso-Verbindung durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in die Amino-Verbindung überzuführen, mißlang; es wurde 2-Phenyl-benzimidazol (Schmp. 291°) zurückgehalten.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 677 [1875].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2263 [1936].

1-Nitroso-2-styryl-benzimidazol: Die Darstellung des 2-Styryl-benzimidazols erfolgt nach R. Weidenhagen³⁾. 1 g 2-Styryl-benzimidazol wird in 15 ccm Eisessig mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen hellgelben Kristalle werden nach zweitägigem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 100° getrocknet; Ausb. 0.6 g (43.5 % d.Th.). Der Schmelzpunkt ändert sich bei Umkristallisieren aus 50-proz. Alkohol nicht, er liegt bei 182–183° (Zers.). Die Liebermannsche Reaktion ist positiv. Die Verbindung kristallisiert mit 3 Moll. Kristallwasser.

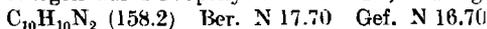


Ein Reduktionsversuch mit Zink und Eisessig lieferte nicht das gewünschte Amin.

2,2'-Bis-[1-nitroso-benzimidazolyl-(2)]-äthan: Die Darstellung des 2,2'-Bis-benzimidazolyl-äthans erfolgt nach A. Walther und F. v. Pulawski⁴⁾. Es zersetzt sich zwischen 325° und 330° und ist nur in konz. Salzsäure oder in Eisessig etwas löslich. 5 g werden in 80 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser vermischt. Nach dreitägigem Stehen wird der abgeschiedene gelbe Kristallkuchen abgesaugt und mit Essigsäure und Wasser gewaschen. Der Schmelzpunkt ändert sich durch Umkristallisieren aus 100 ccm Eisessig nicht. Er liegt bei 217° (Zers.). Die Ausbeute beträgt 2 g (33% d.Th.). Die Verbindung gibt die Liebermannsche Reaktion sehr stark. Sie ist lediglich in Eisessig etwas löslich. Ein Versuch, die Di-nitrosoverbindung mit Zinkstaub und Eisessig zu reduzieren, blieb ohne den erwünschten Erfolg. Die Verbindung kristallisiert mit 5 Moll. Kristallwasser.



Versuch zur Darstellung von 2-Propenyl-benzimidazol: Nach der Methode von R. Weidenhagen³⁾ wurden 11.0 g *o*-Phenylendiamin in 200 ccm Methanol und der Lösung von 40 g Kupferacetat in 500 ccm Wasser gelöst. Dazu wurden 7.8 g frisch dest. Crotonaldehyd in 50 ccm Methanol gegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad begann nach kurzer Zeit die Abscheidung der Benzimidazol-Kupfer-Verbindung. Nach zwei Stdn. wurde diese abgesaugt und in 750 ccm 50-proz. Alkohol aufgeschlämmt; die Kupfer-Verbindung wurde in der Hitze mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das ausgefallene Kupfersulfid abgetrennt. Nach dem Einengen des Filtrates schieden sich 3 g eines schlecht kristallisierenden Produktes ab. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 191°. Ein Misch-Schmelzpunkt mit dem 7-Methyl-2,3-benzo-1,4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5) zeigte eine Erniedrigung von 40°. Es handelte sich also einwandfrei um verschiedene Produkte. Zwei weitere Versuche ergaben Stoffe vom Schmp. 186° bzw. 188°, die ebenfalls nicht mit dem 7-Methyl-benzo-diaza-cycloheptenon identisch waren. Die vorliegenden Produkte kristallisierten sehr schlecht und waren nicht ganz rein zu bekommen. Es ist anzunehmen, daß der Crotonaldehyd unter den Reaktionsbedingungen teilweise polymerisierte, so daß Produkte entstanden sein konnten, die in 2-Stellung verschieden lange Ketten tragen. Die Stickstoff-Bestimmung ergab, bezogen auf 2-Propenyl-benzimidazol, keine guten Werte.



Versuch einer Nitrosierung: 1 g des oben beschriebenen Produktes wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 4 ccm Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich rotbraun. Beim Stehen über Nacht hatten sich rotbraune Kristalle abgeschieden, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurden. Nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 100° zeigten sie den Schmp. 231° (Zers.). Die Liebermannsche Reaktion geben sie nur schwach. Es besteht keinerlei Identität mit dem 1-Nitroso-7-methyl-2,3-benzo-1,4-diaza-cyclohepten-(2)-on-(5).

⁴⁾ J. prakt. Chem. [2] 59, 249 [1899].