

Ueber Condensationsproducte des o-Phthalaldehyds;

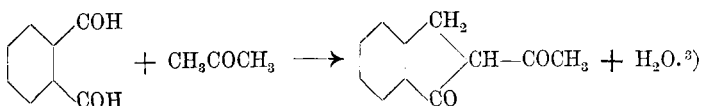
von J. Thiele und K. G. Falk.

[Erste Mittheilung.]

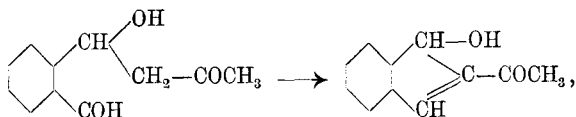
Theoretischer Theil.

Da der bisher nur sehr schwer zugängliche o-Phthalaldehyd nunmehr leicht zu erhalten ist¹⁾, haben wir eine Reihe von Condensationen mit ihm ausgeführt. Dabei zeigte sich, dass fast immer die Bildung von Ringen eintritt, nur bei der Perkin'schen Reaction liess sich der o-Phthalaldehyd in schlechter Ausbeute mit Essigsäure zu der schon auf anderem Wege von Perkin²⁾ erhaltenen o-Phenylendiacrylsäure, $C_6H_4(CH=CHCOOH)_2$, condensiren, und mit Phenylhydrazin gab er unter geeigneten Bedingungen ein *Dihydrazon*.

Mit Aceton condensirt sich Phthalaldehyd zu β -Acetylhydrindon (*Acetyloxyinden*):



Die Entstehung des Acetylhydrindons dürfte so zu erklären sein, dass das zunächst gebildete Additionsproduct aus Aceton und Phthalaldehyd sich intramolekular zu Acetyloxyinden condensirt:

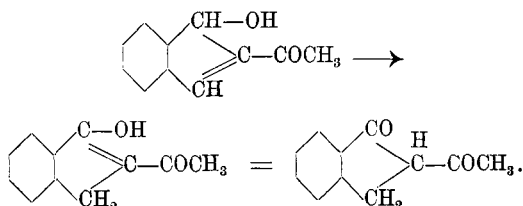


¹⁾ Vorhergehende Abhandlung.

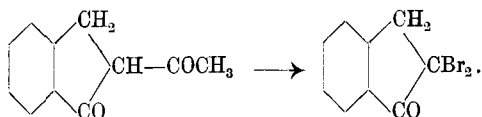
²⁾ Journ. chem. Soc. **53**, 15.

³⁾ Die Enolformel dürfte vielleicht dem Verhalten des Körpers besser entsprechen.

welches unter Verschiebung der Indendoppelbindung in eine Enolform des Acetylhydrindons übergehen könnte⁴⁾:

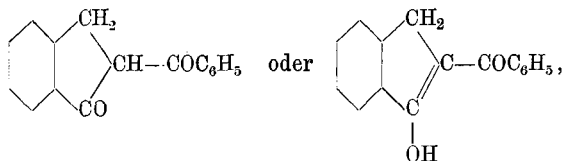


Die Constitution des Acetylhydrindons geht daraus hervor, dass es alkalilöslich ist, eine Eisenchloridreaction giebt und durch Brom in alkalischer Lösung in das bekannte Dibromhydrindon⁵⁾ übergeht:



Mit Phenylhydrazin entsteht aus dem Acetylhydrindon ein *Hydrazon*, welches durch Säure unter Wasserabspaltung ein *Pyrazol* liefert.

Aus Phtalaldehyd und Acetophenon entsteht ganz analog β -Benzoylhydrindon (*Benzoyloxyinden*):



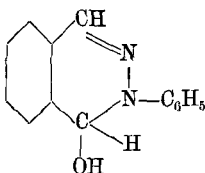
welches mit Phenylhydrazin erhitzt direct in ein *Pyrazol* übergeht.

Das *Dihydrazon* des Phtalaldehyds spaltet mit verdünnter Salzsäure gekocht ein Mol. Phenylhydrazin ab unter Aufnahme

⁴⁾ Ueber die Beweglichkeit der Doppelbindung im Indenring werden demnächst weitere Mittheilungen gemacht werden.

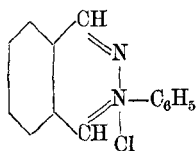
⁵⁾ Kipping, Journ. chem. Soc. **65**, 501; Hausmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2025.

von einem Mol. Wasser. Der entstehende Körper ist indessen kein Monohydrazon, er enthält ein Hydroxyl, welches schon durch einfaches Kochen mit Aethyl- oder Methylalkohol ätherificirt wird. Es liegt danach *Phenyldihydrooxyphthalazin*:



vor.

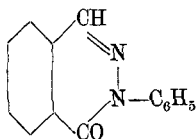
Salzsäure führt sowohl das Oxyphthalazin wie seinen Aethyl- und Methyläther leicht in *Phenylphthalazoniumchlorid*:



über, welches auch direct aus Phtalaldehyd und salzsaurem Phenylhydrazin entsteht. Alkalien regeneriren daraus wieder das Phenyldihydrooxyphthalazin.

Es liegen also hier ganz dieselben Verhältnisse vor, wie sie in ähnlichen Fällen schon mehrfach beobachtet sind.

Durch alkalische Permanganatoxydation geht das Phenyldihydroxyphthalazin in das schon von Racine⁶⁾ und Henriques⁷⁾ auf anderem Wege erhaltene *Phenylphthalazon*

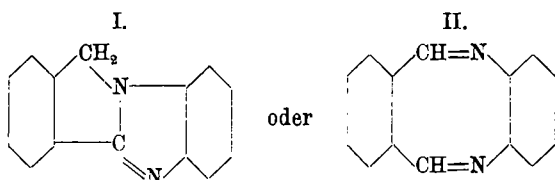


über.

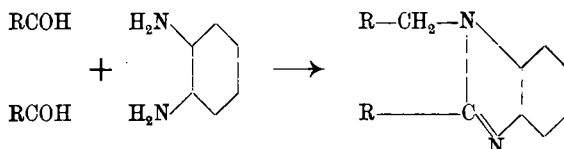
o-Phenylendiamin condensirt sich mit Phtalaldehyd unter Austritt von zwei Mol. Wasser zu einer Verbindung, welcher eine der Formeln

⁶⁾ Diese *Annalen* **239**, 86.

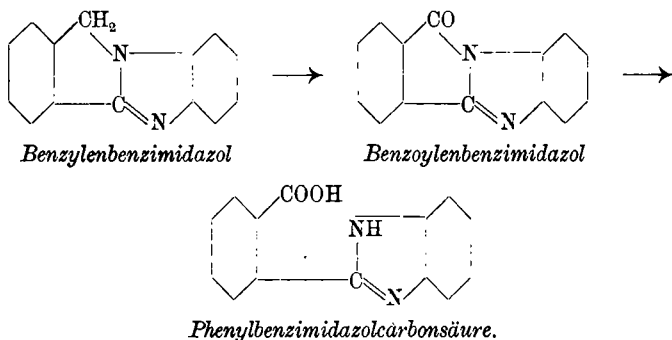
⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1611.



zukommen muss. Bei Annahme der Formel I. wäre die Condensation ganz analog der Reaction von zwei Mol. Benzaldehyd auf ein Mol. Diamin



verlaufen, das Reactionsproduct wäre dann *o*-Benzylbenzimidazol. Dasselbe ist eine schwache einsäurige Base, was für Formel I. spricht. Durch vorsichtige Oxydation mit Permanganat entsteht aus der Base eine gelbe Verbindung, *Benzoylbenzimidazol*, indem zwei Atome Wasserstoff durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden und dieser letztere Körper wird durch Alkalien oder Säuren leicht in eine esterificirbare Carbonsäure umgewandelt. Diese Reactionen sind nur mit Formel I. vereinbar:

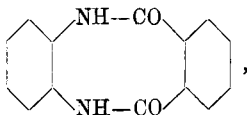


Die *Phenylbenzimidazolcarbonsäure* ist schon von Bistricky⁸⁾

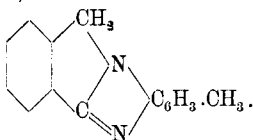
⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1044.

beschrieben worden (Schmelzp. 266°), wir fanden den Schmelzpunkt etwas höher (273°), doch ist auf diese Verschiedenheit kein Gewicht zu legen, da der Schmelzpunkt sehr von der Art des Erhitzens abhängt.

Aus Phtalsäureanhydrid und o-Phenylendiamin hat Anderlini⁹⁾ ein Condensationsproduct erhalten, in welchem er einen achtgliedrigen Ring annimmt:



ebenso wie R. Meyer¹⁰⁾, der den gleichen Körper später in Händen hatte. Diese Verbindung hat nach den Literaturangaben grosse Aehnlichkeit mit der Phenylbenzimidazolcarbonsäure. Wie wir fanden, ist sie damit identisch, denn sie liefert mit Alkohol und Schwefelsäure den gleichen Monoäthylester¹¹⁾. Das Platindoppelsalz des Esters enthält zwei Mol. Ester auf ein Atom Platin, der Ester ist also einbasisch. Durch Erhitzen oder durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure geht die Anderlini'sche Säure sehr glatt in Benzoylenbenzimidazol über. o-Toluyldiamin und Phtalaldehyd condensiren sich ganz analog zu *Benzylentolimidazol*,



Aus Phtalaldehyd und Hydroxylamin hatte Münchmeyer¹²⁾ ein vermeintliches Dioxim erhalten. Thiele und Winter¹³⁾

⁹⁾ Gazz. chim. **24**, I, 145.

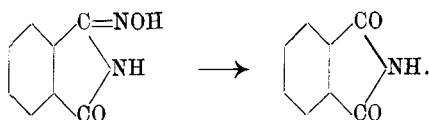
¹⁰⁾ Diese Annalen **327**, 41.

¹¹⁾ Danach erscheint auch eine erneute Untersuchung des o-Phenylsuccinamids (Anderlini, Gazz. chim. **24**, I, 142; R. Meyer, diese Annalen **327**, 29) wünschenswerth.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 509.

¹³⁾ Diese Annalen **311**, 360.

zeigten, dass kein Dioxim vorliegt, da die Verbindung zwei Atome Wasserstoff weniger enthält. Da der Körper jetzt leicht in grösserer Menge erhältlich war, liess sich nachweisen, dass er identisch ist mit dem *Phthalimidoxim* von Müller¹⁴⁾. Durch Kochen mit Eisenchlorid geht er wie dieses glatt in Phthalimid über:



Experimenteller Teil.

o-Phenylendiacrylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_2$.

3 g Phthalaldehyd, 5 g geschmolzenes Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid werden im Oelbade in einer mit Luftkühler versehenen Kugelmühle¹⁵⁾ drei Stunden auf 140—150° erhitzt. Man nimmt das Reactionsproduct mit Wasser auf, treibt unveränderten Aldehyd mit Dampf über und filtrirt von etwas Harz. Man zerreibt das Harz mit etwas Sodalösung, vereinigt den Auszug mit dem essigsauren Filtrat und fällt das Ganze in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure. Die Hauptmenge der Phenylendiacrylsäure fällt als gelblichweisser Niederschlag, eine kleine Menge kann noch durch Ausäthern gewonnen werden. Zur Reinigung wird die Säure, wie Perkin¹⁶⁾ angiebt, in Sodalösung längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Schmelzpunkt oberhalb 285°, Ausbeute nur etwa 20 pC. der Theorie. Niedrigere Reactionstemperatur verringert die Ausbeute noch.

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 509.

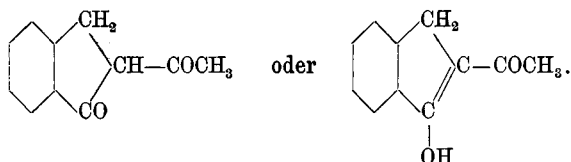
¹⁵⁾ Diese Annalen **288**, 292.

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. **53**, 15.

0,0855 g gaben 0,1690 CO₂ und 0,0340 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ O ₄	Gefunden
C	66,05	66,18
H	4,58	4,42

β-Acetyl-*α*-hydrindon (*β*-Acetyl-*α*-oxyinden),



10 g Phtalaldehyd und 11,2 g Aceton (2½ Mol.) in einem Liter Wasser gelöst, werden mit 9 g Kali in 100 ccm Wasser langsam unter Schütteln versetzt. Die Lösung trübt sich allmählich und scheidet einen gelbbraunen Niederschlag¹⁷⁾ ab. Nach 24 Stunden filtrirt man, schüttelt zur Entfernung von Schmieren fünf Mal mit Aether aus und fällt die gelbgrün fluorescirende Flüssigkeit unter Eiskühlung mit starker Salzsäure. Das nach mehreren Stunden abfiltrirte Acetylhydrindon krystallisirt aus Methylalkohol, Aceton oder Ligroin in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 76—76,5°, die in Aethylalkohol, Aether, Benzol, Eisessig, sowie in Ammoniak oder Sodalösung leicht löslich sind.

0,1485 g gaben 0,4123 CO₂ und 0,0761 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ O ₂	Gefunden
C	75,86	75,72
H	5,75	5,70

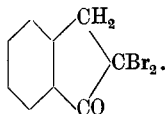
Die Lösung in Methylalkohol wird von Eisenchlorid tief roth gefärbt, Wasserzusatz macht die Farbe violett bis blau.

¹⁷⁾ Nach Untersuchungen von Herrn Schneider ist derselbe ein Condensationsproduct aus Hydrindon und Phtalaldehyd. Näheres wird demnächst mitgetheilt werden.

Selbst ziemlich viel Salzsäure verhindert den Eintritt der Reaction nicht¹⁸⁾.

Statt von reinem Phtalaldehyd kann man bei der Darstellung des Acetylhydrindons auch von der rohen Aldehydlösung ausgehen, wie man sie bei der Darstellung des Phtalaldehyds erhält. Dieselbe wird von Alkohol befreit, nahezu neutralisirt und direct verwendet.

ββ-Dibromhydrindon,



Man löst Acetylhydrindon in Alkali und setzt zur dauernd alkalisch gehaltenen Flüssigkeit Brom, so lange es verbraucht wird. Das ausfallende Dibromhydrindon schmilzt aus Alkohol krystallisirt bei 132°. Mit alkoholischem Kali zeigt es die von Kipping angegebene violette Farbreaction, die beim Ansäuern unter Bildung eines weissen Niederschlages verschwindet¹⁹⁾.

0,1928 g gaben 0,2623 CO₂ und 0,0294 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₆ OBr ₂	
C	37,24	37,28
H	2,07	1,97

Phenylhydrazon des Acetylhydrindons, C₁₇H₁₆ON₂. 2 g Acetylhydrindon und 3 g Phenylhydrazin werden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die anfänglich klare Lösung unter Wasserausscheidung bald erstarrt. Man wäscht mit Aether und krystallisirt aus Aceton um. Gelbe, flache Nadeln oder Blätter, Schmelzp. 169—170°.

0,2037 g gaben 18,3 ccm Stickgas bei 14° und 752 mm Druck.

¹⁸⁾ Vergl. Hantzsch, diese Annalen **323**, 1.

¹⁹⁾ Kipping, Journ. chem. Soc. **65**, 500; Hausmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2019.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{16}ON_2$	
N	10,61	10,51

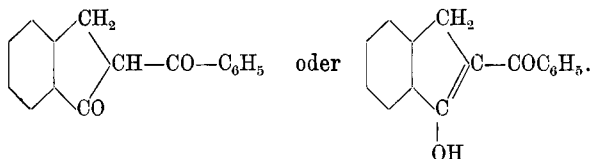
Pyrazol aus dem Hydrazon, $C_{17}H_{14}N_2$. Setzt man zu der gelben methylalkoholischen Lösung des Hydrazons etwas Salzsäure, so entfärbt sich die Lösung bald und beim Eindampfen scheidet sich das Pyrazol aus. Farblose, kleine Prismen aus verdünntem Methylalkohol vom Schmelzp. 84° , unlöslich in Wasser.

0,1703 g gaben 0,5166 CO_2 und 0,0875 H_2O .

0,1557 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{14}N_2$	
C	82,93	82,73
H	5,69	5,71
N	11,38	11,31.

Benzoylhydrindon (β -Benzoyl- α -oxyinden),



Man wandelt 300 g Tetrabrom-o-xylol in Phtalaldehyd um²⁰⁾. Nachdem alles gelöst ist, destillirt man 1700 ccm ab, neutralisirt fast mit Kali und setzt 120 g Acetophenon und 75 g Kali in 200 ccm Wasser hinzu. Am nächsten Tage filtrirt man von etwas Harz, schüttelt sechs Mal mit Aether aus und fällt unter Kühlung mit starker Salzsäure das Benzoylhydrindon aus, das nach einigen Stunden filtrirbar wird. Aus Aceton bildet es gelbe Tafeln, aus Petroläther hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. $98,5^{\circ}$, deren Lösung in Aceton oder Methylalkohol von Eisenchlorid tief grün gefärbt wird; die Färbung ist gegen Salzsäure ziemlich beständig. Leicht löslich auch in

²⁰⁾ Vergl. vorhergehende Abhandlung.

Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und in Alkalien. Zur Darstellung kann man natürlich auch vom Phtalaldehyd selbst ausgehen.

0,1677 g gaben 0,4968 CO₂ und 0,0770 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₂	Gefunden
C	81,35	80,79
H	5,08	5,10

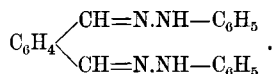
Durch Brom und Alkali wird das Benzoylhydrindon ebenso wie das Acetylderivat in Dibromhydrindon, Schmelzp. 132°, umgewandelt.

Pyrazol aus Benzoylhydrindon, C₂₂H₁₆N₂. Dasselbe entsteht direct, wenn man gleiche Gewichte Benzoylhydrindon und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt. Man wäscht das erstarrte Reactionsproduct mit Aceton und krystallisirt aus Alkohol um. Etwas röthliche Nadeln vom Schmelzp. 174°.

0,1398 g gaben 0,4376 CO₂ und 0,0670 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	85,71	85,37
H	5,19	5,32

Diphenylhydrazon des Phtalaldehyds,

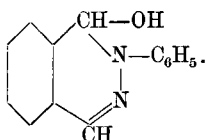


1 g Phtalaldehyd, 1,5 g Phenylhydrazin und 5 g Alkohol werden vermischt und geschüttelt. Das unter Erwärmung schnell ausgeschiedene Hydrazon krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadelchen vom Schmelzp. 190—191°. Ausbeute fast quantitativ. Es ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, Essigester, schwieriger in Aethyl- und Methylalkohol oder Aether, unlöslich in Ligroïn.

0,1391 g gaben 0,3888 CO₂ und 0,0740 H₂O.

0,2068 g „ 32 ccm Stickgas bei 15° und 759 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{18}N_4$	
C	76,44	76,23
H	5,71	5,91
N	17,85	18,09

1,2-Dihydro-2-phenyl-1-oxyphtalazin,

5 g Dihydrazon werden mit 200 ccm stark verdünnter Salzsäure 20 Minuten gekocht. Die klare, gelbe Lösung wird zur Zerstörung des abgespaltenen Phenylhydrazins unter Eiskühlung mit Natriumnitrit bis zur Bläuung von Jodkaliumstärkepapier versetzt, dann einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen von etwas Schmiere filtrirt. Durch Sodalösung fällt das Oxyphthalazin als brauner Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt und unter Zusatz von Thierkohle dreimal aus Benzol umkrystallisirt wird. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 128—129°, die sich in Säuren und den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösen.

0,1990 g gaben 0,5471 CO_2 und 0,0970 H_2O .

0,2113 g „ 23,0 ccm Stickgas bei 15° und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{12}ON_2$	
C	75,00	74,98
H	5,35	5,42
N	12,50	12,56

Sehr gut erhält man den Körper auch, indem man gleiche Moleküle Phtalaldehyd und salzsaures Phenylhydrazin im 25fachen Gewicht Wasser einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der schwach getrübbten Lösung fällt Soda das Dihydrooxyphthalazin als weissen Niederschlag, der aus Benzol krystallisirt leicht völlig rein vom Schmelzp. 128—129° erhalten wird.

Methyläther des Dihydrophenyloxyphthalazins, $C_{15}H_{14}ON_2$. Derselbe entsteht durch Umkrystallisiren des Oxyphthalazins aus Methylalkohol. Weisse Körner vom Schmelzp. 59—60°.

0,1274 g gaben 0,3522 CO_2 und 0,0646 H_2O .

0,1877 g „ 19,1 ccm Stickgas bei 14° und 744 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{14}ON_2$	
C	75,63	75,40
H	5,88	5,63
N	11,76	11,72

Aethyläther, $C_{16}H_{16}ON_2$. Derselbe entsteht aus dem Methyläther oder dem Oxyphthalazin durch Kochen mit Aethylalkohol. Farblose Krystallkörner vom Schmelzp. 96—97°.

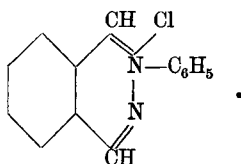
0,1713 g gaben 0,4800 CO_2 und 0,0971 H_2O .

0,2022 g „ 19,6 ccm Stickgas bei 10° und 741 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{16}ON_2$	
C	76,18	76,41
H	6,35	6,30
N	11,11	11,31

Durch Auflösen in Säure und Fällern mit Soda gehen beide Aether wieder in Dihydrophenyloxyphthalazin über.

Phenylphthalazoniumchlorid,



Dasselbe kann aus dem Oxyphthalazin oder einem seiner Aether dargestellt werden. Man löst z. B. 1 g Aethyläther in 40 ccm Benzol und leitet trocknes Salzsäuregas ein. Der zuerst entstehende voluminöse Niederschlag, wohl ein Additionsproduct des Aethyläthers mit Chlorwasserstoff, geht nach kurzer Zeit in das krystallinische Chlorid über. Aus der Lö-

sung in Aceton wird es durch vorsichtigen Zusatz von Benzol in weissen Nadeln vom Schmelzp. $106-107^{\circ}$ erhalten, die in Wasser mit saurer Reaction leicht löslich sind.

Golddoppelsalz. Zur Lösung des Chlorides oder zu einer salzsauren Lösung des Oxyphthalazins setzt man Goldchloridlösung von 1 pC. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Golddoppelsalz in äusserst schwerlöslichen, gelben Nadelchen vom Schmelzp. 181° ab.

0,0837 g gaben 0,0303 Au.

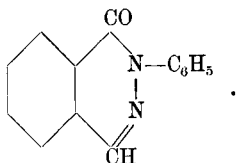
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{11}N_2Cl_4Au$	
Au	36,08	36,20

Platindoppelsalz. Dasselbe wird unter Anwendung von Platinchlorid in etwas concentrirter Lösung ebenso dargestellt wie das Golddoppelsalz. Orangerothe Krystalle vom Schmelzpunkt $224-225^{\circ}$, etwas löslicher als das Golddoppelsalz.

0,2017 g gaben 0,0478 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{28}H_{22}N_4Cl_6Pt$	
	23,77	23,65

Phenylphthalazon,



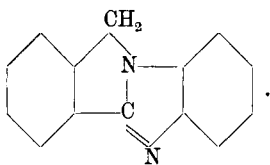
Man erhitzt Oxyphthalazin mit verdünnter sodaalkalischer Permanganatlösung auf dem Wasserbade, bis die rothe Farbe stehen bleibt, dann entfärbt man mit etwas Alkohol, filtrirt und engt das Filtrat ein. Beim Abkühlen scheiden sich weisse Krystalle ab, die, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, aus Wasser feine Nadeln vom Schmelzp. 106° bilden. Dieselbe Substanz entsteht auch aus den Aethern des Oxyphthalazins durch Oxydation, sie ist identisch mit dem von

Racine²¹⁾ und von Henriques²²⁾ dargestellten Anhydrid der Phenylhydrazinphthalaldehydsäure.

0,1494 g gaben 16,1 ccm Stickgas bei 13° und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{10}ON_2$	
N	12,61	12,71

o-Benzylbenzimidazol,



4 g Phtalaldehyd werden in 300 ccm heissen Wassers gelöst, mit 5,4 g salzsaurem *o*-Phenylendiamin in 100 ccm heissen Wassers versetzt und noch 15 Minuten erhitzt. Aus der rothbraunen, schwach fluorescirenden Flüssigkeit kann man die Base mit Soda fällen und durch Krystallisation erst aus verdünntem Methylalkohol, dann aus Benzol reinigen.

Vorteilhafter setzt man der Flüssigkeit etwa 50 ccm rauchende Salzsäure zu und reinigt das beim Erkalten ausgeschiedene *Chlorhydrat* durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure. Man erhält so farblose, flache Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in verdünnter Salzsäure nur sehr schwer löslich sind. Aus der wässrigen Lösung des Salzes wird durch Soda die reine Base abgeschieden, die aus Benzol in schönen Nadeln vom Schmelzp. 210° krystallisirt und in organischen Lösungsmitteln ausser Ligroin und Petroläther leicht löslich ist.

I. 0,1982 g gaben 0,5939 CO₂ und 0,0910 H₂O.

II. 0,1393 g „ 0,4160 CO₂ „ 0,0565 H₂O.

0,1400 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

²¹⁾ Diese Annalen **239**, 86.

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1611.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	81,55	81,72	81,45
H	4,85	5,10	4,51
N	13,59	—	13,93

Benzylbenzimidazol ist eine schwache, einsäurige Base, deren Salze schon durch Wasser leicht theilweise zerfallen, aus der Lösung der Salze fällt daher durch Natriumacetat die freie Base. Das *Sulfat* bildet schwerlösliche Blättchen.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt durch Platinchlorid aus der Lösung des Chlorhydrates in gelben, wasserfreien Krystallen.

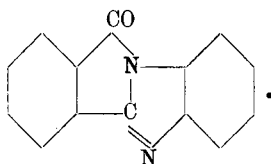
0,1555 g gaben 0,0365 Pt.

	Berechnet für $C_{28}H_{22}N_4Cl_6Pt$	Gefunden
Pt	23,63	23,47

Versuche, den Benzimidazolring durch Benzoylchlorid und Natronlauge nach der Methode von Bamberger und Berlé²³⁾ aufzuspalten, versagten. Niementowski²⁴⁾ und O. Fischer²⁵⁾ haben auch gefunden, dass diese Reaction nur mit den einfacheren Benzimidazolen stattfindet.

Oxydation des Benzylbenzimidazols.

Benzoylbenzimidazol,



Wenn man Benzylbenzimidazol in schwach überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure löst und die kalte Lösung,

²³⁾ Bamberger und Berlé, diese Annalen **273**, 342.

²⁴⁾ Niementowski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1460.

²⁵⁾ O. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 930.

welche wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfates ziemlich verdünnt sein muss, in der Kälte mit Permanganat (2,5 g auf 1,5 g Base) oxydirt, so ist die Flüssigkeit nach einigen Stunden entfärbt, das abfiltrirte Superoxyd hinterlässt nach dem Auflösen in schwefliger Säure *Benzoylenbenzimidazol*, das Filtrat vom Superoxyd lässt mit Natriumacetat unverändertes Benzoylenbenzimidazol fallen und aus dem Filtrat davon scheidet sich beim Eindampfen ein Gemisch der Benzoylenbase mit *Phenylbenzimidazolcarbonsäure* ab, die durch Soda leicht getrennt werden können.

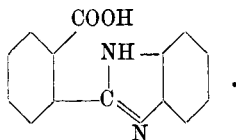
Weit zweckmässiger oxydirt man in essigsaurer Suspension. 3 g Benzoylenbenzimidazol werden heiss in 25 ccm Eisessig gelöst und auf einmal mit 130 ccm Permanganat von 3 pC. versetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, wobei die Färbung unter Kohlensäureentwicklung schnell verschwindet, und setzt noch so lange, ohne weiter zu erwärmen, Permanganat zu (80—90 ccm), bis die rothe Farbe einige Minuten stehen bleibt. Dann kühlt man durch Eis und löst das Superoxyd mit Schwefeldioxyd, wobei das Benzoylenbenzimidazol als gelber Niederschlag ungelöst bleibt, der mit Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Prachtvolle, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 211—212°, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aceton oder Benzol.

0,1914 g gaben 0,5367 CO₂ und 0,0671 H₂O.

0,1732 g „ 18,7 ccm Stickgas bei 8° und 745 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₈ N ₂ O	
C	76,36	76,48
H	3,64	3,89
N	12,73	12,78

Die Substanz ist sehr schwer löslich in kalten, verdünnten Mineralsäuren, unlöslich in kalter, verdünnter Soda-lösung. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien entsteht rasch *Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure*.

Phenylbenzimidazolcarbonsäure,

Man löst Benzoylenbenzimidazol in heisser Sodalösung und fällt die farblose Lösung nach dem Erkalten mit Essigsäure. Weisser Niederschlag vom Schmelzp. 273° , der kaum löslich ist in Wasser, weit leichter besonders in der Hitze bei Gegenwart von Mineralsäuren, leicht löslich in Soda und Ammoniak, und aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällt wird.

Genau die gleichen Eigenschaften zeigt das nach Anderlini²⁶⁾ dargestellte „Phtalyl-o-phenylendiamin“. Der Schmelzpunkt hängt in hohem Grade von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab.

Aethylester, $C_{16}H_{14}O_2N_2$. 1 g Säure wird in 20 ccm absolutem Alkohol suspendirt mit 1 g Schwefelsäure versetzt, wobei sofort Lösung eintritt. Man kocht fünf Stunden, verdünnt mit Wasser, fällt aus der klaren Lösung den Ester durch Soda und äthert aus. Der Aetherrückstand wird aus verdünntem Alkohol in schönen Blättchen vom Schmelzp. 163° bis 164° erhalten, die in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich sind. Durch alkalische Verseifung wird die ursprüngliche Säure wieder regenerirt.

Der zur Analyse verwendete Ester war aus Säure dargestellt, welche aus der Oxydation des Benzylenbenzimidazols stammte.

0,1525 g gaben 0,4034 CO_2 und 0,0690 H_2O .

0,1626 g „ 15,1 ccm Stickgas bei 13° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2$	Gefunden
C	72,18	72,14
H	5,26	5,03
N	10,53	10,86

²⁶⁾ Gazz. chim. **24**, I, 145.

Esterificirt man das „Phtalyl-o-phenylendiamin“ von Anderlini, so erhält man genau den gleichen Ester, nach Schmelzpunkt, Eigenschaften und Mischprobe, so dass auch hier zweifellos Phenylbenzimidazolcarbonsäure vorliegt, identisch mit der Säure von Bistrzicky²⁷⁾ und der aus Benzoylenbenzimidazol erhaltenen.

Platindoppelsalz des Esters. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag aus der salzsauren Lösung des Esters auf Zusatz von Platinchlorid.

0,1095 g gaben 0,0218 Pt.

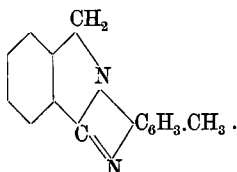
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{32}H_{30}O_4N_4Cl_6Pt$	
Pt	20,62	19,91

Benzoylenbenzimidazol aus Phenylbenzimidazolcarbonsäure.

Erhitzt man Phenylbenzimidazolcarbonsäure (auch nach Anderlini dargestelltes Präparat) im Oelbade etwa 15 Minuten auf 280—290°, so entsteht glatt unter Wasserabspaltung Benzoylenbenzimidazol, das zum Theil in prachtvollen, gelben Nadeln sublimirt. Zur Reindarstellung wird die Schmelze einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 211—212°; alle Eigenschaften sind genau die des Oxydationsproductes aus Benzoylenbenzimidazol.

Uebergiesst man die Anderlini'sche Säure mit Essigsäureanhydrid, so geht sie unter Gelbfärbung auf Schwefelsäurezusatz in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ebenfalls in recht guter Ausbeute reines Benzoylenbenzimidazol, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch Schmelzpunkt und Mischprobe identificirt wurde.

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1044.

o-Benzyltolimidazol,

2 g Phtalaldehyd, 3 g salzsaures o-Toluyldiamin und 300 ccm Wasser werden eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird filtrirt, einige Male ausgeäthert und mit Soda alkalisch gemacht. Die zunächst in gelben Flocken ausgefällte Base wird durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Thierkohle in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 192—193° erhalten, die in organischen Lösungsmitteln ausser Aether, Ligroin und Petroläther leicht löslich sind.

0,1504 g gaben 0,4517 CO₂ und 0,0775 H₂O.

0,1083 g „ 12,3 ccm Stickgas bei 17° und 754 mm Druck.

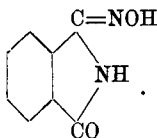
	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₂ N ₂	
C	81,81	81,85
H	5,45	5,72
N	12,73	13,07

Die salzsaure Lösung der Base wird durch Natriumacetat gefällt. Das *Platindoppelsalz* wird wie das der Benzylenbenzimidazols als gelber Niederschlag erhalten.

0,1414 g gaben 0,0311 Pt.

0,0744 g „ 0,0166 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ Cl ₆ Pt	
Pt	22,85	21,99 22,52

Phtalimidoxim,

Dem Condensationsproducte von Hydroxylamin und Phtalaldehyd, welches zuerst Münchmeyer²⁸⁾ dargestellt und als Phtaldioxim, $C_8H_8O_2N_2$, angesehen hatte, war von Thiele und Winter²⁹⁾ die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel $C_8H_6O_2N_2$ gegeben worden, ohne dass seine Constitution festgestellt worden wäre. Kocht man es mit Eisenchlorid in verdünnter Salzsäure, so scheidet sich Phtalimid in weissen Nadeln aus, welche aus Aether krystallisirt bei 227—228° schmelzen. Die Mischprobe mit reinem Phtalimid, Schmelzp. 228°, ergab keine Depression. Also ist das Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf Phtalaldehyd identisch mit dem von Müller³⁰⁾ dargestellten *Phtalimidoxim*, welches mit Eisenchlorid ebenfalls Phtalimid liefert.

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 509.

²⁹⁾ Diese Annalen **311**, 360.

³⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1498.