

HOCl, welche ein Nichtelektrolyt ist<sup>1)</sup>, mit Basen trotzdem Salze bildet und mit Säuren reagirt.

Diese Betrachtungen sind dem Experiment direct zugänglich; sie sind während der vorliegenden Arbeit entstanden und sollen demnächst weiter geprüft werden, im Zusammenhang mit anderen Körpern, welche basischen — richtiger gesagt — amphoteren Sauerstoff enthalten.

Es erübrigt mir noch, meinen Assistenten, den HHrn. DDr. Centnerszwer und v. Zawidzki, für ihre sachkundige und so eifrige Mitarbeit an den obigen Messungen meine volle Anerkennung und einen tiefgefühlten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Riga, Physico-chem. Laborat. des Polytechnicums, <sup>19. Nov.</sup> <sub>2. Dec.</sub> 1901.

#### 624. O. Fischer und M. Rigaud: Ueber Benzimidazole.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. December 1901.)

Wie kürzlich (diese Berichte 34, 930 [1901]) mitgetheilt wurde, gelang es bisher nicht, die im Benzolkern substituirten Benzimidazole, wie z. B. das aus 1.3.4-Toluyldiamin und Eisessig entstehende Tolimidazol in zwei nach der Lagerung der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung verschiedenen Isomeren zu gewinnen. Da man jedoch zwei in diesem Sinne isomere *N*-Aethylverbindungen dieses Imidazols kennt, so schien es vielleicht möglich, durch Entäthyliren derselben zu verschiedenen Tolimidazolen zu gelangen. Es zeigte sich jedoch, dass dabei nur ein und dieselbe Verbindung entsteht. Nach diesen Befunden dürfte es sich daher auch hier um virtuelle Tautomerie im Sinne von Pechmann handeln, der eine solche bekanntlich bei den analog constituirten Amidinen mit Sicherheit nachgewiesen hat.

Ueber die Aufspaltung (s. l. c.) der zweifach *N*-alkyilirten Imidazole durch Hydrolyse (Natronlauge) ist dann zu bemerken, dass diese verzögert wird durch verschiedene Factoren. Zunächst, wie schon früher bemerkt, durch am  $\mu$ -Kohlenstoff befindliche Radicale, zweitens durch Substituenten im Benzolkern — zwei Methylgruppen im Benzolkern vermögen bereits die Hydrolyse zu verhindern. Das aus 1.3-Dimethyl-4.5-xylendiamin und Ameisensäure entstehende Imidazol giebt ein durch Natronlauge eben so wenig spaltbares *N*-Dimethylproduct, wie das schon beschriebene, analog gebante *N*-Dimethylnaphtimidazol. Endlich wirken auch die an den beiden Stickstoffatomen sitzenden Radicale, je nach ihrer Grösse, verzögernd auf die Hydrolyse. Es sind

<sup>1)</sup> Jakowkin, diese Berichte 30, 519 [1897].

also bei dieser Aufspaltung der Imidazole ähnliche sterische Beeinflussungen zu beobachten, wie bei der Bamberger-Berlé'schen Spaltung der Imidazole durch Säurechloride.

Ueberhaupt sind die Spannungsverhältnisse in den Benzimidazolen

sehr merkwürdige. Die vom Typus  $C_6H_4 \begin{array}{c} \cdot \\ \text{N} \\ \cdot \\ \text{CH}_3 \end{array} < \text{C} < \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{H} \end{array}$  sich ableitenden

Substanzen sind alle leicht in die Componenten spaltbar, wird aber der am  $\mu$ -Kohlenstoff befindliche Wasserstoff in Hydroxyl verwandelt, so sind die Substanzen, mit Ausnahme des Falles, wo  $R = H$  ist, sehr schwer spaltbar, andererseits geht wieder das leicht spaltbare *N*-Dimethylbenzimidazol durch Wegnahme zweier Wasserstoffatome in das äusserst beständige Keton (Dimethylphenylharnstoff) über.

### Experimenteller Theil.

Die aus dem *N*-Dimethylbenzimidazoljodid mit Kalilauge erhaltene Base ist als Carbinolbase zu betrachten und nicht als Ammoniumbase (s. l. c.). Ob aber in den Salzen derselben, z. B. im Jodid oder Chlorid, das Halogen am Stickstoff oder am Carbinolkohlenstoff haftet, was ja auch denkbar wäre, erscheint noch fraglich, obschon die Analogieen für die erstere Ansicht sprechen. Jedenfalls geht die Carbinolbase durch jodfreie Jodwasserstoffsäure in das ursprüngliche *N*-Methylbenzimidazoljodmethylat vom Schmp.  $144^\circ$  zurück. Bezüglich des aus dieser Carbinolbase erhaltenen *symm.*-Dimethyl-*o*-phenylendiamins sei noch bemerkt, dass dasselbe sehr leicht mit Aldehyden Condensationsproducte liefert, welche aber sehr leicht wieder in die Componenten gespalten werden können.

**Benzaldehyd und Dimethyl-Phenylendiamin.** Beim Zusammenbringen gleicher Moleküle tritt unter Erwärmung Wasserabspaltung ein und erstarrt die Masse in langen, weissen Prismen. Die Krystalle wurden rasch aus wenig Holzgeist umkrystallisirt. Schmp.  $102-103^\circ$ . Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Holzgeist. Wässrige Alkalien und Säuren spalten die Substanz sofort in ihre Componenten. Auch beim Kochen mit Wasser tritt Bittermandelölgeruch auf.

0.2146 g Subst.: 24.4 ccm N ( $21^\circ$ , 764 mm).

$C_{15}H_{18}N_2$ . Ber. N 12.50. Gef. N 12.64.

Mit Salicylaldehyd reagirt das Diamin ebenfalls sehr leicht, indem sich Wasser abscheidet. Man erwärmte noch einige Zeit auf dem Wasserbade, worauf beim Abkühlen, besonders leicht nach Zusatz einiger Tropfen Holzgeist, die Masse erstarrte. Aus wenig heissem

Holzgeist rasch umkrystallisirt, wurden glänzende, farblose, kurze Säulen vom Schmp. 155° erhalten.

0.1586 g Sbst.: 17 ccm N (23°, 736 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$ . Ber. N 11.66. Gef. N 11.69.

*N*-Phenylbenzimidazol,  $C_{13}H_{10}N_2$ .

(Bearbeitet von W. Kopp.)

40 g *o*-Amidodiphenylamin wurden mit 80 g Ameisensäure ca. vier Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis eine Probe die rothe Eisenchloridreaction des Diamins nicht mehr gab, dann wurde zuerst die Ameisensäure abdestillirt und durch stärkeres Erhitzen das Product als hellgelbes Oel übergetrieben. Letzteres erstarrte beim Abkühlen zu säulenförmigen Krystallen (Ausbeute 39 g).

Aus heissem Ligroïn scheidet es sich in concentrisch gruppirten Nadeln ab, welche leicht mehrere Zoll lang erhalten werden und bei 97° schmelzen. Leicht löslich in Holzgeist und Alkohol, schwer in Wasser. Es färbt sich nicht mit Eisenchlorid (Unterschied vom *o*-Amidodiphenylamin).

0.1863 g Sbst.: 0.5475 g  $CO_2$ , 0.0333 g  $H_2O$ . — 0.1685 g Sbst.: 22.2 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{13}H_{10}N_2$ . Ber. C 80.3, H 5.2, N 14.44.

Gef. » 80.1, » 5.0, » 14.55.

Das Platinsalz bildet aus heisser, verdünnter Salzsäure rothgelbe, flache Prismen oder Blättchen.

0.1935 g Sbst.: 0.0474 g Pt.

$C_{26}H_{22}N_4Cl_6Pt$ . Ber. Pt 24.42. Gef. Pt 24.49.

Das sehr leicht lösliche, salzsaure Salz der Base giebt mit Quecksilberchlorid einen sehr schwer löslichen, voluminösen Niederschlag. Aus heissem, verdünntem Alkohol wurden lange, spiessige Krystalle erhalten.

0.2666 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1289 g HgS.

$C_{13}H_{11}N_2Cl_3Hg$ . Ber. Hg 41.92. Gef. Hg 41.68.

Das Pikrat der Base scheidet sich aus verdünntem, heissem Alkohol in sehr voluminösen, haarförmigen Nadelchen ab. Charakteristisch ist, dass diese feinen Nadeln nach 4–6-tägigem Stehen der Lösung verschwinden und sich nun schöne, hellgelbe, kurze Säulen abscheiden.

0.1652 g Sbst.: 0.3247 g  $CO_2$ , 0.0498 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{13}O_7N_5$ . Ber. C 53.87, H 3.07.

Gef. » 53.60, » 3.34.

*N*-Phenylbenzimidazoljodmethylat.

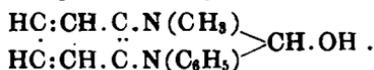
10 g Base, 20 ccm Holzgeist und 10 g Jodmethyl wurden 3 Stdn. auf 130° erhitzt. Beim Aufmachen der Röhren erstarrte der Inhalt

krystallinisch. Aus heissem Wasser erhielt man das Jodmethylat in schönen, farblosen Blättchen vom Schmp. 200°.

0.1757 g Sbst.: 0.1235 g AgJ.

$C_{14}H_{18}N_2J$ . Ber. J 37.74. Gef. J 37.96.

*N*-Phenyl-*N'*-methylbenzimidazolol,



Die heisse Lösung des Jodmethylats scheidet mit Natronlauge die Carbinolbase als feste Masse ab, während aus verdünntem Alkohol schöne, farblose, flache Säulen vom Schmp. 168° gewonnen werden. Die Base löst sich in concentrirter Schwefelsäure nach und nach violett-roth auf. Diese Färbung verschwindet bei stärkerem Erhitzen, sowie auch beim Verdünnen mit Wasser.

0.1815 g Sbst.: 0.4937 g CO<sub>2</sub>, 0.1022 g H<sub>2</sub>O. — 0.1481 g Sbst.: 16.8 ccm N (23°, 741 mm corr.).

$C_{14}H_{14}ON_2$ . Ber. C 74.26, H 6.25, N 12.40.

Gef. » 74.13, » 6.25, » 12.38.

Durch Kochen mit Natronlauge wird das Carbinol nur sehr langsam gespalten. Mit den Wasserdämpfen ging nur in geringer Menge ein dickes, schwer lösliches Oel über, welches mit Aether extrahirt wurde. Das Oel destillirte sehr hoch, wurde in Kältegemisch steif und zeigte geringe Tendenz zu krystallisiren. Die Lösungen desselben, sowie der Salze, färben sich durch Oxydation violett, Eisenchlorid, sowie auch Platinchlorid und Salpetersäure, bilden einen tief violett-rothen Farbstoff. Die Substanz ist schwach basisch und als *symm.*-*N*-Phenyl-*N'*-methyl-*o*-Phenylendiamin zu betrachten; ihr aus heisser, verdünnter Salzsäure in schönen, farblosen Nadeln krystallisirendes Hydrochlorat gab exsiccator-trocken:

0.1604 g Sbst.: 0.1003 g AgCl.

$C_{15}H_{14}N_2.HCl$ . Ber. Cl 15.10. Gef. Cl 15.46.

Dimethyl-1.3-Benzimidazol.

Das aus 4.5-Diaminoxylol (1.3) vom Schmp. 78° mit Ameisensäure nach bekannten Methoden gewonnene Product ist leicht löslich in Alkohol und Holzgeist, schwerer in Benzol und sehr schwer in Ligroin. Aus verdünntem Holzgeist werden weisse Blättchen vom Schmp. 175° erhalten. Auch aus wenig Chloroform, in welchem es sich sehr leicht löst, wird es auf Zusatz von Ligroin in schönen, silberglänzenden Blättchen abgeschieden.

0.1415 g Sbst.: 24.8 ccm N (25°, 747 mm). — 0.1677 g Sbst.: 0.4532 g CO<sub>2</sub>, 0.1050 g H<sub>2</sub>O.

$C_9H_{10}N_2$ . Ber. C 73.9, H 6.9, N 19.18.

Gef. » 73.7, » 6.95, » 19.2.

Das salzsaure Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und bildet daraus feine, voluminöse Nadeln. Es giebt mit Eisenchlorid keine Reaction.

Das Platin-Salz bildet aus heisser, verdünnter Salzsäure orange-farbene Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0.1049 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0291 g Pt.

$C_{18}H_{22}Cl_6N_4Pt$ . Ber. Pt 27.75. Gef. Pt 27.98.

Das Pikrat ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, gelben Nadeln.

0.1744 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3093 g  $CO_2$ , 0.0557 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{13}O_7N_5$ . Ber. C 47.91, H 3.4.

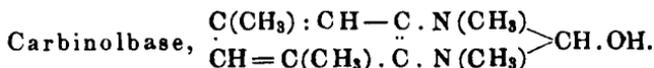
Gef. » 48.36, » 3.54.

### Methylierung des Dimethyl-Benzimidazols.

Dasselbe wird schon beim Erhitzen der Holzgeistlösung mit Jodmethyl leicht methyliert. Es entstehen dabei das schwer lösliche Methyljodmethylat und das in Wasser sehr leicht lösliche Monojodmethylat. Erhitzt man die Base mit Holzgeist und Jodmethyl auf 130° einige Stunden unter Druck, so wird fast ausschliesslich das in schönen, weissen Nadeln krystallisirende Methyljodmethylat,  $C_{11}H_{15}N_2J$ , vom Schmp. 278—279° gebildet. Aus heissem Wasser scheidet es sich mit Krystallwasser ab, welches bei 110° entweicht, an feuchter Luft aber wiederum aufgenommen wird.

0.1293 g Sbst.: 0.1013 g AgJ.

$C_{11}H_{15}N_2J$ . Ber. J 41.99. Gef. J 42.37.



Diese Base fällt aus der heissen Lösung des Jodids in Wasser mit Natronlauge krystallinisch aus. Aus heissem Ligroin wurden farblose, schiefe Prismen vom Schmp. 135° erhalten. Die Base ist in heissem Wasser schwer löslich. Andauerndes Kochen mit Natronlauge war ohne Einfluss. Es wurde keine Spur eines Xylylendiamins gebildet (siehe Einleitung). Die Base geht aber, wie fast alle am Stickstoff alkylirten Benzimidazole mit Wasserdampf, wenn auch sehr schwer, über.

0.1258 g Sbst.: 16.8 ccm N (22°, 733 mm). — 0.1583 g Sbst.: 0.3979 g  $CO_2$ , 0.1155 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{16}ON_2$ . Ber. C 68.66, H 8.4, N 14.6.

Gef. » 68.55, » 8.1, » 14.57.

### 1.3-Dimethyl-N-Methyl-Benzimidazol.

Aus dem oben genannten leicht löslichen Monojodmethylat scheidet sich mit Kalilauge ein helles Oel ab, welches mit Aether extrahirt wurde. Die mit Aetzkali scharf getrocknete ätherische Lösung



*m*-Aethyl-*o*-Toluyldiamin. Der Nitrokörper wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, darauf die farblose Lösung stark alkalisch gemacht und die Base ausgeäthert. Die mit Kalilauge scharf getrocknete ätherische Lösung hinterliess ein dickes Oel, welches alsbald erstarrte und aus Petroleumäther in farblosen, zolllangen Nadeln vom Schmp. 59° gewonnen wurde. Die feuchte Base färbt sich leicht etwas violet und giebt mit Eisenchlorid ein tiefrothes Oxydationsproduct.

0.137 g Sbst.: 22.5 ccm N (17°, 749 mm).

$C_9H_{14}N_2$ . Ber. N 18.85. Gef. N 18.7.

Kochte man die Base längere Zeit mit Eisessig und isolirte nach bekannten Methoden das entstehende Imidazol, so wurde dasselbe aus Petroleumäther in schönen prismatischen Krystallen vom Schmp. 93° erhalten. Ein Vergleich dieser Base mit dem von Hübner aus 3.4-Aethenyltoluyldiamin und Jodäthyl dargestellten Product ergab Identität. Das aus verdünntem Alkohol in schönen goldgelben Prismen gewonnene Goldsalz vom Schmp. 142—143° gab:

0.2849 g (exsiccatorrockne) Sbst.: 0.1089 g Au.

$C_{11}H_{15}N_2Cl_4Au$ . Ber. Au 38.33. Gef. Au 38.22.

Damit ist nachgewiesen, dass die Hübner'sche Base die  $\alpha$ -Verbindung ist (s. obige Formel).

#### $\beta$ -Aethylverbindung.

Dieselbe wurde nochmals aus 4-Aethyl-3.4-Toluyldiamin und Eisessig dargestellt und in derselben Weise isolirt wie die  $\alpha$ -Verbindung. Die Base, welche sehr hygroskopisch ist und mit Wasser zerfliesst, krystallisirt aus Petroleumäther in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 86—87°<sup>1)</sup>. Sie ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwer in Wasser.

0.1563 g Sbst.: 22.5 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{11}H_{14}N_2$ . Ber. N 16.12. Gef. N 16.16.

Das Platinsalz scheidet sich aus heisser, verdünnter Salzsäure in röthlich-gelben, schwer löslichen Prismen ab, welche sich bei 251° zersetzen.

<sup>1)</sup> Schilling fand den Schmp. 165—166° (diese Berichte 26, 200 [1893]). Dies beruht auf einem Irrthum, der wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass Schilling mit Essigsäureanhydrid arbeitete. Hierbei bildet sich nämlich neben der obigen Base noch Diacetyl-äthyl-toluyldiamin. Wie wir fanden, lassen sich diese beiden Verbindungen leicht durch kalte, verdünnte Schwefelsäure trennen. Die darin unlösliche Diacetylverbindung wurde aus Alkohol in schönen, weissen, derben Kryställchen vom Schmp. 177° gewonnen.

0.1497 g Sbst.: 16.5 ccm N (25°, 748 mm).

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ . Ber. N 11.96. Gef. N 12.09.

0.5956 g (bei 120° getrocknete) Sbst.: 0.0281 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>Pt + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.53. Gef. H<sub>2</sub>O 4.71.

0.2084 g (getrocknete) Sbst.: 0.0523 g Pt.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 25.7. Gef. Pt 25.71.

Das Goldsalz scheidet sich leicht ölig ab, es krystallisirt jedoch aus heisser verdünnter Salzsäure beim langsamen Erkalten in gelben Büscheln vom Schmp. 129—130°.

0.2039 g (bei 110° getrocknete) Sbst.; 0.0774 g Au.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Au. Ber. Au 38.33. Gef. Au 38.05.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich und scheidet sich aus wenig Alkohol auf Zusatz von Aether in farblosen Prismen ab.

Leicht löslich sind auch das Sulfat und das bei 133° schmelzende Nitrat.

Charakteristisch sind besonders das sehr schwer lösliche Pikrat, welches noch aus sehr verdünnten alkoholischen Lösungen pulverig ausfällt und aus grossen Mengen siedenden absoluten Alkohols in kleinen, hellgelben, flachprismatischen Krystallen vom Schmp. 260—261° gewonnen wurde.

Das Pikrat der isomeren  $\alpha$ -Verbindung ist viel leichter löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 232—233°.

Das salzsaure Salz der  $\beta$ -Verbindung giebt mit Quecksilberchloridlösung nur in concentrirter Lösung feine, farblose, oft zolllange Nadeln vom Schmp. 149—150°, während das entsprechende Salz der  $\beta$ -Verbindung (feine, weisse Nadeln) bei 190° schmilzt.

Die Abspaltung des Aethyls aus beiden isomeren Verbindungen gelingt leicht. Man erhitzte die salzsauren Salze im Sandbade einige Zeit zum Sieden, wobei Chloräthyl entwich. Die Basen wurden dann in gewöhnlicher Weise aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und erwiesen sich als identisch mit dem bekannten Aethenyl-3.4-toluyldiamin vom Schmp. 198° (corr. 203°).

## 625. J. Tscherniac: Zur Kenntniss der Chlorimide.

(Eingegangen am 9. December 1901.)

Im Jahre 1876 habe ich zuerst die unterchlorige Säure zur Darstellung des Dichloräthylamins benutzt<sup>1)</sup> und einige Zeit darauf auch zu der des ersten Chloramids, des Aethylacetchloramids<sup>2)</sup>. Seitdem sind nach dieser Methode von verschiedenen Forschern zahlreiche Chloramine wie Chloramide erhalten worden, und die ganze

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 143 [1876].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 86, 1409 [1878].