

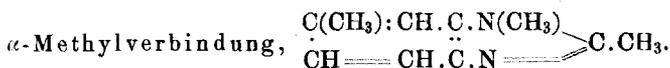
säure) zeigte wie das entsprechende Goldsalz der Carbinolbase den Schmp. 227—228°. Wie Letzteres (l. c.) war es sauerstofffrei.

0.4092 g Sbst.: 0.1647 g Au.

$C_9H_{11}N_2Cl_4Au$. Ber. Au 40.56. Gef. Au 40.24.

Wird das oben erwähnte Chlormethylat, in kaltem Wasser gelöst, mit der berechneten Menge frisch gefälltem Silberoxyd behandelt und längere Zeit geschüttelt, so geht in das Wasser die Ammoniumbase über. Dieselbe reagirte stark alkalisch und gab an Aether nichts ab (Unterschied von der Carbinolbase); wurde aber die alkalische Lösung einige Zeit gekocht oder wurde derselben Aetzkali zugesetzt, so trat Umwandlung in das Carbinol ein, welches nun mit Aether ausgeschüttelt werden konnte. Man erkennt hieraus, dass diese Benzimidazolcarbinolbasen nichts anderes sind als Pseudobasen im Sinne von Hantzsch. Bemerkenswerth ist ferner, dass die wässrige Lösung der Ammoniumbase beträchtliche Mengen von Silberoxyd aufzulösen vermag (wie Ammoniak). Wenn man daher dem Chlorid überschüssiges Silberoxyd zusetzt und das Filtrat eindampft, so scheidet sich metallisches Silber ab, die Lösung enthält dann nicht mehr die Carbinolbase, sondern den bei 113° schmelzenden *N*-Dimethylphenylharnstoff¹⁾, welcher durch Oxydation der Carbinolbase durch das gelöste Silberoxyd gebildet wird.

In unserer letzten Abhandlung haben wir die Isomerie der beiden μ -Methyl-*N*-Aethyl-*m*-Tolimidazole auf virtuelle Tautomerie im Sinne von Pechmann's zurückgeführt. Für die beiden²⁾ beschriebenen *N*-Aethyl-Naphtimidazole, sowie für die beiden *N*-Methyl-*m*-tolimidazole³⁾, wird man aus Analogiegründen dasselbe annehmen müssen. Einen vierten Fall haben wir dann noch bei den μ -Methyl-*N*-methyl-*m*-tolimidazolen gefunden. Auch hier giebt es zwei Methylverbindungen, während bisher nur ein einziges *m*-Tolimidazol bekannt ist; beide isomeren Methylverbindungen konnten genau wie die entsprechenden Aethylverbindungen⁴⁾ durch Abspaltung von Chlormethyl in *m*-Tolimidazol vom Schmp. 203° übergeführt werden.



Der von A. Reissert⁵⁾ dargestellte *p*-Nitro-*m*-kresolmethyläther, $(\text{CH}_3)_1\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^3(\text{NO}_2)^4$, dessen Schmelzpunkt wir mit aus Ligroin umkrystallisirter Substanz bei 60° fanden (Reissert giebt 55° an), wurde mit überschüssiger 33-procentiger, wässriger Methylamin-Lösung durch 4—5-stündiges Erhitzen unter Druck bei 160° quantitativ in

1) Diese Berichte 34, 939 [1901]. 2) Diese Berichte 34, 933 und 934 [1901].

3) Diese Berichte 26, 195 [1893]. 4) l. c. S. 4209.

5) Diese Berichte 31, 394 [1898].

4-Nitro-3-methylamino-*m*-toluidin, $(\text{CH}_3)^1\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)^3(\text{NO}_2)^4$, übergeführt. Derselbe bildet braungelbe, flache Prismen, welche, aus verdünntem Holzgeist krystallisirt, bei 83° schmelzen.

0.1281 g Sbst.: 19.6 ccm N (16° , 732 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 16.9. Gef. N 17.16.

Der Nitrokörper gab bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, nach dem Ausäthern der stark alkalisch gemachten Lösung, eine ölige Base, welche leicht oxydabel ist und mit Eisenchlorid Rothfärbung zeigt. Da die Base nicht krystallisirte, so wurde sie direct mit Eisessig einige Stunden gekocht, dann der meiste Eisessig abdestillirt, der Rückstand alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach scharfem Trocknen mit Aetzkali hinterliess der Aether eine bräunlich-gefärbte Krystallmassedes α - μ -Methyl-*N*-methyltolimidazols, welches aus Ligroin in farblosen Prismen vom Schmp. 122 — 123° gewonnen wurde.

0.1376 g Sbst.: 0.3775 g CO_2 , 0.0916 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 74.9, H 7.5.

Gef. » 74.8, » 7.4.

Das Platinchlorwasserstoffsaltz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, gelben Nadeln mit 2 Mol. Wasser. Es zersetzt sich gegen 259° .

0.1753 g Sbst. (bei 105° getr.): 0.0082 g H_2O . — 0.348 g Sbst.: 0.0933 g Pt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 4.70, Pt 26.82.

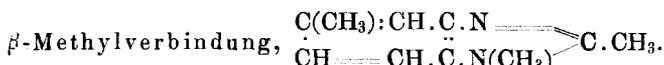
Gef. » 4.67, » 26.80.

Goldchloridsaltz. Dasselbe bildet aus verdünnter Salzsäure goldgelbe Spiesse vom Schmp. 189 — 190° .

0.4766 g Sbst.: 0.2347 g Au.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Au}$. Ber. Au 39.4. Gef. Au 39.15.

Das Quecksilberchloriddoppelsaltz bildet aus verdünntem Alkohol weisse, lange Nadeln vom Schmp. 203 — 204° . Das Pikrat wurde aus verdünntem Alkohol in gelben Prismen vom Schmp. 232 — 233° erhalten. In absolutem Alkohol ist es bedeutend schwerer löslich als in verdünntem.



Dieselbe wurde schon von K. Stephan ¹⁾ aus 1.3.4-*N*-Methyltoluylendiamin, $(\text{CH}_3)^1\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)^3(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)^4$, und Essigsäure gewonnen. Wir fanden, dass diese Base mit Wasser ein Hydrat bildet, welches schon gegen 100° schmilzt; wird das Hydratwasser durch Trocknen ausgetrieben, so steigt der Schmp. auf 140° . (Stephan fand 142° .)

¹⁾ Diese Berichte 26, 196 [1893].

Das Pikrat der Base ist in verdünntem Alkohol viel schwerer löslich als das isomere Pikrat. Es bildet voluminöse, gelbe Nadeln oder derbe Prismen, welche erst bei 259—260° schmelzen.

Das Platinchlorwasserstoffsalz scheidet sich aus heisser, verdünnter Salzsäure in glänzenden, gelben, flachen Tafeln vom Schmp. 251° ab. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser.

0.3448 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.157 g H₂O. — 0.2005 g Sbst.: 0.053 g Pt.

C₂₀H₂₆N₄Cl₆Pt + 2H₂O. Ber. H₂O 4.70, Pt 26.8.

Gef. » 4.55, » 26.9.

Das Goldchloridsalz bildet einen voluminösen, gelben Niederschlag, der aus heisser, verdünnter Salzsäure allmählich goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 130—131° abschied.

0.1176 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.0463 g Au.

C₁₀H₁₃N₂Cl₄Au. Ber. Au 39.4. Gef. Au 39.37.

Der Schmelzpunkt des aus heissem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser in feinen, weissen, verfilzten Nadeln krystallisirenden Quecksilberchloriddoppelsalzes wurde bei 199—200° gefunden.

Ueber *N*-alkyilirte Derivate des *m*-Tolimidazols
aus 1.3.4-Toluyldiamin und Ameisensäure
(bearbeitet von Ernst Becker).

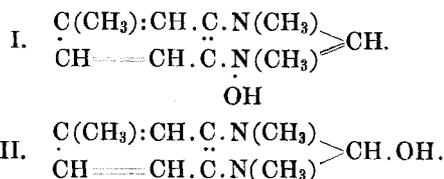
Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf diese Base entstehen je nach der Temperatur zwei Jodmethylate; bei 100° überwiegt noch das jodwasserstoffsäure Monomethyltolimidazol, bei höherer Temperatur entsteht vorwiegend *N*-Methyltolimidazoljodmethylat. Dasselbe wird mit beinahe quantitativer Ausbeute gewonnen, wenn man 1 Th. Tolimidazol mit 2 Th. Methylalkohol und 2 Th. Jodmethyl 4—5 Stdn. unter Druck auf 140—150° erhitzt. Der erstarrte Röhreninhalt wurde mit einem Gemisch von wenig Alkohol und viel Aether ausgewaschen und dann aus verdünntem Alkohol in langen, durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 227° gewonnen.

0.1934 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.1587 g AgJ.

C₁₀H₁₃N₂J. Ber. J 44.04. Gef. J 44.3.

Das in Wasser gelöste Jodid setzt sich beim Erwärmen mit Chlorsilber glatt in das Chlorid um. Dasselbe krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung in Nadeln, welche sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und daraus durch Aether abscheidbar sind. Das Chlorid schmilzt bei 275° und ist identisch mit dem Chlorid, welches aus der entsprechenden Carbinolbase mit Salzsäure entsteht. Löst man das Jodid, oder besser das Chlorid, in kaltem Wasser und versetzt mit Silberoxyd, so erhält man nach dem Abfiltriren des Chlor-

silbers eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, der Aether nichts entzieht. In dieser Lösung ist offenbar die Ammoniumbase I



enthalten, welche sich aber leicht in die Carbinolform (Pseudobase) II umlagert.

Versetzt man nämlich die alkalische Flüssigkeit mit Natronlauge, so kann man mit Aether nunmehr die Carbinolbase extrahiren. Ob Letztere beständige Salze giebt, konnte noch nicht festgestellt werden, da bei der Behandlung mit Säuren immer Ammoniumsalze gewonnen wurden.

Die Carbinolbase (*N,N'*-Dimethyl-dihydrotolimidazolol) wurde durch Auflösen des Jodids in warmem Wasser, Versetzen mit überschüssiger Natronlauge und rasches Ausäthern gewonnen. Der mit Aetzkali scharf getrocknete Aether hinterliess ein helles Oel, das alsbald erstarrte und aus Benzol in derben Nadeln vom Schmp. 110° krystallisirte. Die Base löst sich leicht in Alkohol und Holzgeist, schwer in Ligroin und sehr schwer in Wasser. Die wässrige Lösung färbt sich nach und nach etwas violett und nimmt den basischen Geruch des Dimethyltoluylendiamins an, sodass hier, wie bei dem entsprechenden Carbinol des Benzimidazols, die Hydrolyse sehr leicht eintritt.

0.1861 g Sbst.: 0.4587 g CO₂, 0.1293 g H₂O.

C₁₀H₁₄N₂O. Ber. C 67.4, H 7.9, N 15.7.

Gef. » 67.2, » 7.7, » 15.8.

Durch Behandeln des Carbinols mit verdünnter Salz- resp. Jodwasserstoff-Säure wurden daraus die oben erwähnten Producte, nämlich das Jodid vom Schmp. 227° und das Chlorid vom Schmp. 275°, gewonnen. Ebenso dürften die folgenden Salze sich von der Ammoniumform ableiten.

Goldchloriddoppelsalz. Dasselbe bildet aus Wasser lange, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 160°; es verlor beim Trocknen auf 110° nichts an Gewicht.

0.1245 g Sbst.: 0.0489 g Au.

C₁₀H₁₃N₂Cl₄Au. Ber. Au 39.4. Gef. Au 39.27.

Das Platinchlorwasserstoffsalz bildet aus Alkohol schöne, goldgelbe Blättchen vom Schmp. 262°, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0.1718 g Sbst.: 0.0459 g Pt.

C₂₀H₂₆N₄PtCl₆. Ber. Pt 26.7. Gef. Pt 26.6.

Das salzsaure Salz giebt mit Quecksilberchlorid ein in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 220° krystallisirendes Doppelsalz.

N,N'-Dimethyl-toluylenharnstoff. Genau so, wie das *N*-Dimethyldihydrobenzimidazol¹⁾ lässt sich auch obiges Carbinol, sei es durch Destillation, sei es durch Oxydation mit Permanganat in das 2 Wasserstoffatome weniger enthaltende Harnstoffderivat überführen. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, aus Ligroin in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 106°²⁾. Das Harnstoffderivat ist gegen heisse Natronlauge beständig (Unterschied vom Carbinol).

0.1886 g Sbst.: 0.4685 g CO₂, 0.1158 g H₂O.

C₁₀H₁₂N₂O. Ber. C 68.1, H 6.87.

Gef. » 67.7, » 6.88.

Hydrolyse des *N,N'*-Dimethyl-dihydrotolimidazolols durch Alkalien.

Kocht man das Carbinol, resp. zweckmässiger das durch Methylieren des Tolimidazols direct gewonnene Ammoniumjodid, mit Natronlauge, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen ein schwach gelb gefärbtes Oel (*N,N'*-Dimethyltoluylendiamin-1.3.4). — Die Hydrolyse geht allerdings langsamer vor sich als beim Dimethyl-dihydrobenzimidazol. Man arbeitet daher zweckmässiger mit überhitztem Wasserdampf. Das Destillat wurde mit Kalilauge versetzt und ausgeäthert. Der mit Aetzkali scharf getrocknete Aether hinterliess ein helles Oel, welches unter 740 mm Druck zwischen 259—260° destillirte und bisher nicht krystallisirt gewonnen werden konnte. Im feuchten Zustande färbt es sich leicht dunkel. Mit Eisenchlorid gab es schöne Rothfärbung, wobei in geeigneter Concentration sich schöne, rothe Blättchen des Oxydationsproductes abschieden.

Mit Salzsäure bildet die Base ein in kurzen, dicken, farblosen Nadeln, meist drusenförmig vereinigt, krystallisirendes Chlorhydrat vom Schmp. 125°, welches bei 100° getrocknet wurde.

0.1973 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.2512 g AgCl. — 0.1623 g Sbst.: 0.2878 g CO₂, 0.1046 g H₂O.

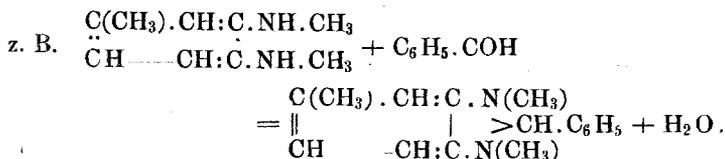
C₉H₁₅N₂Cl. Ber. C 48.4, H 7.2, Cl 31.8.

Gef. » 48.3, » 7.2, » 31.6.

¹⁾ Diese Berichte 34, 939 [1901].

²⁾ Pinnow und Sämänn (diese Berichte 32, 2184 [1899]) fanden den Schmelzpunkt des auf anderem Wege erhaltenen Products, welches aber identisch mit dem obigen sein muss, bei 103—104°.

Das Diamin giebt mit aromatischen Aldehyden unter Wasseraus-
tritt Condensationsproducte, welche jedoch durch verdünnte Mineral-
säuren wieder in ihre Componenten zerfallen,



Lässt man gleiche Moleküle des Diamins mit Benzaldehyd
stehen, so tritt unter Trübung ziemlich starke Erwärmung ein.

Nachdem die Masse durch Behandeln auf dem Wasserbade klar
geworden, liess man erkalten, wobei sie zu einem dicken Krystallbrei
erstarrte. Aus verdünntem Alkohol gewann man die Substanz in
hellen, langen Nadeln vom Schmp. 88°.

0.145 g Sbst.: 0.4282 CO₂, 0.1009 g H₂O. — 0.1201 g Sbst.: 13.0 g N
(23°, 740 mm).

C₁₆H₁₃N₂. Ber. C 80.58, H 7.60, N 11.8.
Gef. » 80.50, » 7.73, » 11.9.

Das in analoger Weise dargestellte Condensationsproduct mit
Salicylaldehyd krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellen,
durchsichtigen, gelben Würfeln vom Schmp. 185°.

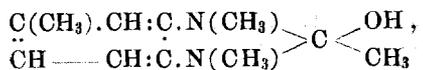
0.1624 g Sbst.: 0.4502 g CO₂, 0.1037 g H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 15.03
ccm (24°, 740 mm).

C₁₆H₁₃N₂O. Ber. C 75.5, H 7.1, N 11.0.
Gef. » 75.6, » 7.1, » 11.1.

Die Spaltung des *N,N'*-Dimethyl-dihydrotolimidazolols in Ameisen-
säure und *symm.* Dimethyltoluylendiamin ist umkehrbar (vergl. die
analogen Verhältnisse beim *symm.* *N,N'*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin¹⁾).

Kocht man das Diamin mit 3—4 Th. Ameisensäure einige Stun-
den am Rückflusskühler, verdünnt dann mit Wasser und übersättigt mit
Kalilauge, so nimmt Aether daraus das obige Carbinol vom Schmp.
110° auf.

Kocht man die Diaminbase mit Eisessig unter Zusatz von etwas
Essigsäureanhydrid, so entsteht das μ -Methyl-*N,N'*-dimethyl-
dihydrotolimidazolol,



¹⁾ Diese Berichte 34, 937 und 4203 [1901].

welches aus Ligroin in farblosen, schönen, drusenförmigen Krystallen vom Schmp. 148^o) erhalten wurde. Der Körper hydrolysiert sich nicht beim Kochen mit wässriger Kalilauge.

0.0929 g Sbst.: 12.5 ccm N (23^o, 736 mm).

$C_{11}H_{16}N_2O$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.7.

Es wurden auch einige Versuche mit den entsprechenden *N*-Diäthylverbindungen gemacht. Hierbei zeigte sich zunächst, dass das Tolimidazol, wie vorausszusehen, mit Jodäthyl schwieriger reagiert als mit der Methylverbindung. Immerhin wird durch 10–12-stündiges Erhitzen der Base mit überschüssigem Jodäthyl und etwas absolutem Alkohol auf 150^o ein Krystallbrei von Nadeln erhalten, der das *N,N'*-Diäthyltolimidazolammoniumjodid ist. Dasselbe krystallisierte aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 129^o.

0.1996 g Sbst. (bei 100^o getr.): 0.1492 g AgJ. — 0.1601 g Sbst.: 12.7 ccm N (22^o, 746 mm).

$C_{12}H_{17}N_2J$. Ber. J 40.03, N 8.88.

Gef. » 40.10, » 8.80.

Das aus dem Jodid mit kaltem Alkali gewonnene und durch Ausäthern isolirte Carbinol wurde als ein dickes, gelbes Oel erhalten, welches von kochender Kalilauge nach und nach hydrolysiert wurde, wobei das mit Wasserdampf flüchtige *N,N'*-Diäthyltoluylendiamin als gelbes, dickes Oel überging. Das salzsaure Salz dieser letzteren Base krystallisierte aus Alkohol in kleinen, dicken, derben Nadeln; es ergab mit Eisenchlorid eine schöne, rothe Reaction.

0.1118 g Sbst.: 0.1271 g AgCl.

$C_{11}H_{20}N_2Cl_2$. Ber. Cl 28.2. Gef. Cl 28.1.

196. P. Cohn und P. Friedländer: Ueber *o-p*-Dinitrobenzaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des k. k. technolog. Gewerbemuseums in Wien.]

(Eingegangen am 20. März 1902.)

Nach den bisherigen Erfahrungen erschwert die Anwesenheit von einer, und in noch höherem Maasse von zwei substituierenden Gruppen mit doppelten Bindungen ($.SO_3H$, $.NO_2$, $.COOH$ etc.) die weitere Substitution des Benzolkerns, während Substituenten mit einfachen

¹⁾ St. v. Niementowski (diese Berichte 20, 1887 [1887]), der offenbar denselben Körper aus dem Jodmethylat des *N*-Methyläthyltoluylendiamins mittels Kalilauge gewann, fand für denselben, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, keinen scharfen Schmelzpunkt (115–135^o).