

aller Maassregeln langsam zersetzt, liegt die Zahl der Theorie genügend nahe, um die Bildung der erwähnten Verbindung aus Cellulose und derjenigen Salpetersäure, die bei 120.5° siedet, als wenigstens höchst wahrscheinlich erscheinen zu lassen, und ferner scheint zur Darstellung dieser Verbindung die Säure vom spec. Gew. 1.415 nothwendig zu sein. Wenn noch stärkere Säure verwendet wird, erhält man allerdings etwas höhere Werthe, aber es bilden sich dabei immer wachsende Mengen von Nitrocellulose. So erhielt ich mit einer Säure vom spec. Gew. 1.450 eine Säuremenge von 40.6 pCt. gebunden, aber das Product war so stark nitrirt, dass es sich nach Entfernung der Säure stellenweise kaum mehr mit Erika anfärben liess. Durch 2 Minuten langes Eintauchen von Baumwolle in Säure vom spec. Gew. 1.415 und sofortiges Waschen erhält man schon ein Product, welches das Maximum des morphologischen Effectes zeigt, dabei aber im Nitrometer nur 0.5 pCt. Stickstoff abgibt. Die in Salpetersäure von gleicher Stärke behandelte und nachher im Exsiccator getrocknete Cellulose enthielt nach dem Waschen und Trocknen 2.2 pCt. gebundenen Stickstoff.

Hrn. G. T. Yates, sowie Fr. E. Hibbert spreche ich hiermit für die Ausführung der meisten, im experimentellen Theile angegebenen Bestimmungen meinen Dank aus.

Municipal School of Technology, Manchester.

83. Otto Fischer: Ueber Benzimidazole und Oxydationsproducte von Orthodiaminen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Februar 1904.)

Wie vor kurzem in einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ mitgetheilt wurde, lassen sich die symmetrischen Dialkyl-*o*-phenylendiamine meist in guter Ausbeute aus den 2-fach *N*-alkyilirten Benzimidazolen durch alkalische Spaltung gewinnen. In einigen Fällen geht diese Hydrolyse besser in wässriger, in anderen glatter in alkoholischer Lösung. So sei zur Darstellung des *N*-Phenyl-*N*-methyl-*o*-phenylendiamins (diese Berichte 34, 4205 [1901]), welche früher nur ungenügende Ausbeute lieferte, bemerkt, dass die Spaltung mit alkoholischem Kali

¹⁾ Diese Berichte 34, 936, 4202 [1901]; 35, 1258 [1902]; 36, 3967 [1903].

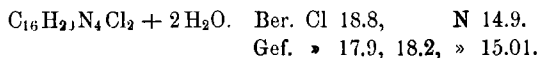
bedeutend rascher und glatter verläuft; das Diamin wurde nach dem Verjagen des Alkohols mit Aether extrahirt¹⁾.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, was bei der Oxydation dieser 2-fach alkylirten Orthodiamine entsteht, da die Oxydation des Orthophenylendiamins und des Monomethylorthophenylendiamins²⁾ genügend aufgeklärt ist.

Oxydation des symmetrischen Dimethyl-*o*-phenylendiamins.

Wie bereits früher erwähnt (l. c.), bildet sich bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf diese Substanz ein rother Farbstoff. Das Diamin wurde in der 3-fachen Menge Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und hierzu eine concentrirte Ferrichloridlösung im geringen Ueberschuss kalt zugesetzt. Man liess die rothe Lösung nun längere Zeit stehen und filtrirte die grünschillernden Blättchen ab. Dieselben wurden noch einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, um sie vollkommen eisenfrei zu erhalten. Die Krystalle bilden das salzsaure Salz einer leicht zersetzlichen, braungelben Base, die aus dem rothen Salz durch concentrirtes Alkali abgeschieden wird, bald nach Carbylamin riecht und nicht analysenrein erhalten wurde; ihrem Verhalten nach ist sie eine Azoniumbase. Die Zusammensetzung konnte daher nur aus der Analyse ihrer Salze erschlossen werden.

0.1617 g Sbst. (im Exsiccator getrocknet): 0.117 g AgCl. — 0.2088 g Sbst.: 0.1532 g AgCl. — 0.1824 g Sbst.: 24.5 ccm N (20°, 743 mm).



Beim Versuch, das salzsaure Salz wasserfrei zu erhalten, zeigte sich, dass es bei 130° neben Wasser auch etwas Salzsäure verlor.

Salpetersaures Salz. Das Nitrat, durch Umsetzen des salzsauren Salzes in heisser, wässriger Lösung mit Silbernitrat resp. Salpeter gewonnen, ist etwas schwerer löslich als das salzsaure; es krystallisirt in prachtvollen, derben, grünmetallisch glänzenden Prismen aus Wasser oder verdünntem Alkohol.

Die bei 120° getrocknete Substanz ergab:

0.1480 g Sbst.: 0.2638 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.2137 g Sbst.: 41.9 ccm N (20°, 732 mm).

¹⁾ Bemerkt sei hier noch, dass das von O. Fischer und Rigaud (diese Berichte 35, 1265 [1902]) beschriebene *N,N'*-Diäthyl-*o*-toluylendiamin identisch ist mit dem von O. Hinsberg (Ann. d. Chem. 265, 191 [1891]) auf anderem Wege erhaltenen Product.

²⁾ Diese Berichte 26, 380 [1893].

$C_{16}H_{20}N_6O_6$. Ber. C 48.9, H 5.1, N 21.41.
Gef. » 48.6, » 5.3, » 21.37.

Durch Umsetzen der heissen, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchlorid wurde ein schönes Quecksilberdoppelsalz erhalten, welches in Alkohol schwer löslich ist und daraus in grünmetallisch schimmernden Nadeln gewonnen wurde.

0.2360 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0895 g Hg S.

$C_{16}H_{19}N_4HgCl_3$. Ber. Hg 32.8. Gef. Hg 32.9.

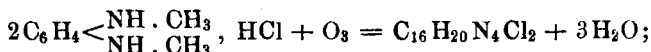
Reducirt man das salzsaure Salz in wässriger Lösung mit Zinkstaub, so erhält man eine schön grüne Lösung, die sich an der Luft wieder roth färbt. Bei energischer Reduction mit Zinn und Salzsäure wird die rothe Lösung des salzsauren Salzes nach und nach entfärbt, und man erhält eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten meist warzenförmige, grauweisse Krystalle eines Zinndoppelsalzes abschieden, welche abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure abgewaschen wurden. Die Mutterlauge des Zinndoppelsalzes entwickelte mit concentrirter Kalilauge reichliche Mengen von Methylamin. Das Zinnsalz wurde nun in heisser, wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt, nach dem Filtriren von Schwefelzinn sofort mit Kalilauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Nachdem die Aetherlösung über Aetzkali scharf getrocknet war, schied sie nach starkem Einengen fast weisse Krystallwärrchen ab. Die Base muss sofort über Aetzkali im Vacuum getrocknet werden, da sie gegen Feuchtigkeit und Luft sehr empfindlich ist. Die Krystalle sind in Alkohol und auch in Wasser leicht löslich, schwer in Ligroin, beim Reiben leuchten sie im Dunkeln (Triboluminescenz). Der Schmelzpunkt wurde bei 118° beobachtet.

0.1678 g Sbst.: 0.4595 g CO_2 , 0.120 g H_2O . — 0.1785 g Sbst.: 28.0 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{15}H_{19}N_3$. Ber. C 74.6, H 7.9, N 17.4.
Gef. » 74.7, » 7.9, » 17.5.

Sehr charakteristisch ist für diese Substanz, dass sie in salzsaurer Lösung, sowohl mit Eisenchlorid wie mit Platinchlorid und auch mit verdünnter Salpetersäure intensiv grün wird.

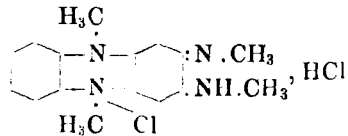
Was nun die Constitution des rothen Oxydationsproductes des Dimethyl-*o*-phenylendiamins anbelangt, so ist zunächst die Thatsache zu beachten, dass es aus zwei Molekülen des salzsauren Diamins unter Wasseraustritt entsteht, nämlich nach der Gleichung:



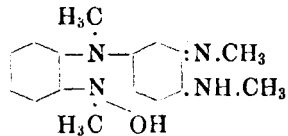
dann die Thatsache, dass die zu Grunde liegende Base sich aus den Salzen schwer durch verdünntes Alkali abscheidet, also sich wie eine

Azoniumbase verhält, endlich die rothe Farbe der Salze und die braungelbe der Base. Alles dies deutet darauf hin, dass der Oxydationsprocess in analoger Weise verläuft wie beim *o*-Phenylendiamin, d. h. unter Azinbildung.

Da eine monomolekulare Formel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}:\text{CH}_3)_2$, für welche die Analysen des salzsauren und salpetersauren Salzes ebenfalls stimmen würden, deshalb ausgeschlossen ist, weil es bei der Reduction nie gelang, das Ausgangsproduct zurückzuerhalten, vielmehr dabei mit Zinn und Salzsäure eine Base mit 15 Kohlenstoffatomen sich bildet, so ist an dem dimolekularen Aufbau des Oxydationsproductes nicht zu zweifeln. Die Erfahrungen bei der Oxydation anderer Orthodiamine führen dann zu der Formel:



für das salzsaure Salz, wonach die Base als:



aufzufassen ist.

Eine orthochinoide Form, wie bei den Sufraninen etc., ist hier ausgeschlossen. Die Formel erklärt sowohl den stärker basischen Charakter der Substanz gegenüber dem Diamidophenazin, welches vorwiegend nur einsäurige Salze bildet, als auch die Zersetzlichkeit der Base, welche leicht Methyamin abspaltet. Die Constitution des Reductionsproductes bleibt noch aufzuklären, vielleicht ist dasselbe ein *N*-Trimethylphenyltriaminobenzol. Das rothe Oxydationsproduct des *o*-Dimethylphenylendiamins mit Eisenchlorid würde demnach als salzsaures *N*-Tetramethyldiaminophenazoniumchlorid zu bezeichnen sein.

Oxydation des 4-Chlor-dimethyl-*o*-phenylendiamins.

Diese Base, $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}:\text{CH}_3)_2$, wurde genau wie das nicht substituirte Diamin gewonnen. Ausgangsmaterial war das von Laubheimer beschriebene 4-Chlor-*o*-phenylendiamin, dessen Schmelz-

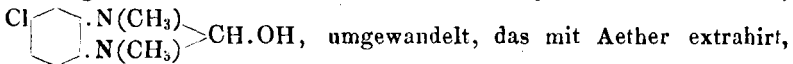
punkt Laubenheimer bei 72° angiebt, während ich 76° beobachtete. Das Product war aus Metanitro-*p*-chloracetanilid gewonnen und schneeweiss. Dasselbe wurde einige Stunden mit zwei Theilen concentrirter Ameisensäure gekocht, dann nach dem Abdestilliren der überschüssigen Säure das Chlor-benzimidazol herausfractionirt. Es krystallisirt aus Benzol-Ligroin in farblosen, meist warzenförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 125°. Aus heissem Wasser krystallisirt es in feinen, weissen Nadeln, die lufttrocken schon bei ca. 85°, nach Vertreiben des Krystallwassers ebenfalls bei 125° schmelzen.

0.150 g Sbst.: 24.6 ccm N (19°, 735 mm). — 0.152 g Sbst.: 0.1424 g AgCl.
 $C_7H_5N_2Cl$. Ber. N 18.36, Cl 23.28.
 Gef. » 18.50, » 23.18.

Das trockne Chlor-benzimidazol wurde mit Holzgeist und Jodmethyl einige Stunden unter Druck auf 120–130° erhitzt. Der erstarrte Rohrinhalt wurde mit Aether gewaschen und das dabei zurückbleibende Jodid aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wodurch es in weissen Tafeln reingewonnen wurde.

0.2586 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1952 g AgJ.
 $C_9H_{10}N_2ClJ$. Ber. J 41.1. Gef. J 40.8.

Dieses Dimethyl-chlor-benzimidazoljodid wird durch Natronlauge in der Kälte in Chlor-dimethyl-benzimidazolol,



nach scharfem Trocknen der ätherischen Lösung über Aetzkali, und Verjagen des Aethers als dickes, durch Reiben mit etwas Methylalkohol alsbald erstarrendes Oel gewonnen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Holzgeist in flachen, weissen Prismen vom Schmp. 106° rein erhalten wurde. Durch feuchte Luft wird die Substanz etwas violetroth; sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Pyridin sehr leicht, etwas schwerer in Ligroin und in Wasser löslich.

0.1367 g Sbst.: 0.2738 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1322 g Sbst.: 16.3 ccm N (17°, 735 mm).

$C_9H_{11}N_2OCl$. Ber. C 54.8, H 5.6, N 14.2.
 Gef. » 54.6, » 5.5, » 14.0.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz des oben erwähnten Chlorbenzimidazols bildet aus heisser, verdünnter Salzsäure orangegelbe, lange Prismen.

0.1690 g Sbst.: 0.0458 g Pt.
 $Cl_4H_{12}N_2Cl_5Pt$. Ber. Pt 27.2. Gef. Pt 27.1.

Auch das goldchlorwasserstoffsäure Salz ist sehr schön. Es scheidet sich aus heisser, verdünnter Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid in feinen, goldgelben Nadeln ab.

4-Chlor-*symm.*-dimethyl-*o*-phenylendiamin.

Wird das oben beschriebene Chlordimethylbenzimidazol oder einfacher das Jodid des Chlordimethylbenzimidazols in wässriger Lösung mit Natronlauge gekocht, so geht mit den Wasserdämpfen (Ueberhitzen zweckmässig) ein farbloses Oel über, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist; es wurde daher das Destillat mit Aetznatron versetzt, worin das Oel unlöslich ist, und ausgeäthert. Der scharf getrocknete Aether hinterliess ein dickes Oel, das bald erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin gewann man concentrisch gruppirte Prismen, oder auch derbe, centimeterlange Säulen vom Schmp. 61°.

0.1570 g Sbst.: 0.3259 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1482 g Sbst.: 21.7 ccm N (180, 739 mm).

C₉H₁₁N₂Cl. Ber. C 56.3, H 6.5, N 16.4.

Gef. » 56.6, » 6.6, » 16.7.

Bei der Oxydation dieses Diamins mit Eisenchlorid in nicht zu verdünnter Lösung erhält man aus der rothen Lösung einen Brei von bronceglänzenden Blättchen, welche sich in Wasser und Alkohol schön roth lösen. Sie wurden mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die vacuumtrockne Substanz ergab:

0.2159 g Sbst.: 0.2345 AgCl¹⁾. — 0.1862 g Sbst.: 0.1906 g AgCl.

C₁₆H₁₉N₄Cl₃ + 2 H₂O. Ber. Cl₃ 25.9. Gef. Cl₃ 26.0, 25.3.

Das ionisirbare Chlor beträgt von dieser Gesamtmenge nahezu zwei Drittel. Durch Fällen der wässrigen Lösung des lufttrocknen, salzsauren Salzes mit Silbernitrat ergab sich nämlich:

0.2122 g Sbst.: 0.1433 g AgCl = 16.7 pCt. Cl.

C₁₆H₁₉N₄Cl₃ + 2 H₂O. Ber. Cl₂ 17.3.

Der Krystallwassergehalt liess sich nur annäherd bestimmen, da bei diesem und auch bei anderen Salzen der Base bei 100° nur ein Theil des Wassers entweicht, bei 120° aber etwas Zersetzung eintritt. Sehr schön krystallisirt aus heissem Wasser das platinchlorwasserstoffsäure Salz; es bildet grünmetallisch glänzende Prismen, welche mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vacuum getrocknet wurden.

0.2260 g Sbst.: 0.060 g Pt. — 0.1943 g Sbst.: 0.0520 g Pt. — 0.1638 g Sbst.: 0.238 g AgCl. — 0.1734 g Sbst.: 11.6 ccm N (190, 750 mm). — 0.1748 g Sbst.: 0.1682 g CO₂, 0.0469 g H₂O.

C₁₆H₁₉N₄Cl₇Pt + H₂O.

Br. C 26.3, H 2.9, N 7.7, Cl 34.1, Pt 26.7.

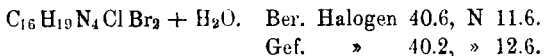
Gef. » 26.2, » 3.0, » 7.7, » 34.6, » 26.5, 26.7.

Durch Umsetzung der Lösung des salzsauren Salzes mit KBr, KJ, HgCl₂ etc. lassen sich die anderen Salze gewinnen, von denen das jodwasserstoffsäure Salz schwer, das Nitrat leicht, das Bromid ziem-

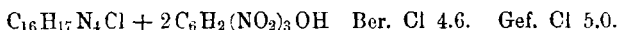
¹⁾ Nach Carius bestimmt.

lich schwer löslich sind. Von diesen wurde noch das in prächtigen, grünen Nadeln krystallisierende, bromwasserstoffsäure Salz analysirt. Dies ist ebenfalls krystallwasserhaltig.

0.1859 g Subst. (vacuumtrocken): 0.2014 g Ag-Halogen. — 0.1078 g Subst.: 11.8 ccm N (18°, 745 mm).

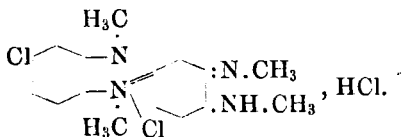


Das aus verdünntem Alkohol in dunklen, metallglänzenden, meist gekrümmten Nadeln sich abscheidende Pikrat wurde aus dem salzsauren Salz mittels pikrinsaurem Natrium erhalten; es ist in Wasser schwer löslich.



Die den Salzen entsprechende Base bildet leicht zersetzliche, orangefarbene Flocken.

Aus den Resultaten der Analysen geht hervor, dass der Oxydationsvorgang bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf 4-Chlor-*symm.*-dimethyl-*o*-phenylendiamin zu einem Monochlor-*N*-tetramethyltetramidoazoniumchlorid, dem wahrscheinlich folgende Formel zu ertheilen ist:



Die Oxydation verläuft also unter Eliminirung von einem Chloratom aus dem Benzolkern, gerade so wie nach den Versuchen von F. Ullmann und F. Mauthner¹⁾ auch die Oxydation des 4-Chlor-*o*-phenylendiamins verläuft. Die Neigung zur Bildung von symmetrischen Azinen ist bei der Oxydation dieser Aryldiamine so gross, dass ein Halogen eliminirt wird. Ist der Substituent jedoch fester haftend am Benzolkern, so wird häufig gar kein Azin gebildet; so konnten wir z. B. aus 4-Nitro-*o*-phenylendiamin kein Azin gewinnen, wahrscheinlich, weil die Nitrogruppe sich bei der Oxydation nicht abzuspalten vermag.

Bei der Ausführung obiger Versuche haben mich die HHrn. Dr. Kopp und Dr. W. Hess bestens unterstützt.

¹⁾ Diese Berichte 36, 4026 [1903].