

Das Isonitroso-methylchinotoxin erhielten wir, als wir in das alkalische Filtrat der Nitrosoverbindung Kohlensäure einleiteten. Es fiel hierbei als ein hellgraues, amorphes Pulver aus. Aus Benzol umkrystallisirt, schmolz es, wie das früher dargestellte Präparat, bei 69—71°. Ebenso schmolz die benzolfreie Base wie früher gegen 156°.

Zur weiteren Identificirung wurde die Base dann noch in das Jodmethylat übergeführt, welches, wie das auf anderem Wege gewonnene Jodmethylat, wieder in 2 Formen erhalten wurde, die beide bei 163° unter Zersetzung und vorheriger Sinterung schmolzen. Es war also auch hier vollständige Uebereinstimmung vorhanden.

57. Otto Fischer:

Ueber Benzimidazole und deren Aufspaltung.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Januar 1905.)

I. Ueber Alkylierung der Benzimidazole.

(Bearbeitet von Hrn. O. Veiel)¹⁾.

Bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Benzimidazole werden, einerlei ob man in verdünnter oder concentrirter Lösung arbeitet, bei Temperaturen von 60—100° immer Gemenge von Monoalkyl- und Dialkyl-Producten (neben Perjodiden) erhalten. Hierbei scheinen nach den bisherigen Erfahrungen die Dialkylproducte stets in weit überwiegender Menge zu entstehen; arbeitet man bei Temperaturen von 100—130°, so lassen sich Monoalkylderivate meist nur in minimalen Mengen nachweisen. Zwar lässt sich zuweilen das erhaltene Gemenge der Jodide durch Krystallisation aus Wasser oder verdünntem Alkohol trennen, jedoch ist dies immerhin mühsam. Da die Monoalkylderivate bisher nur wenig untersucht sind, so galt es zunächst, die Methoden zu ihrer Reindarstellung zu verbessern. So konnte man z. B. erwarten, dass träger wirkende Alkyle, wie Benzylchlorid, vorwiegend Monoalkylbenzimidazole bilden würden, aber dies ist keineswegs der Fall, da auch hierbei vorwiegend Dibenzylbenzimidazolsalz entsteht. Es ist daher zur Darstellung der monoalkylirten Producte unter Umständen rationeller, die Monoalkylorthodiamine als Ausgangspunkt zu nehmen, welche beim Behandeln mit Ameisensäure etc. leicht und glatt die entsprechenden Alkylbenzimidazole liefern.

¹⁾ Dissertation Erlangen (E. Th. Jacob) 1904.

Monomethyl-benzimidazol.

Diese Substanz ist bisher nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen worden, durch Einwirkung von Jodmethyl auf Benzimidazol¹⁾ und durch Behandlung von *o*-Phenylendiamin mit Formaldehyd²⁾. Beide Methoden liefern ungünstige Ausbeuten. Am besten ist es noch, nach der ersteren Methode zu verfahren, nämlich molekulare Mengen von Benzimidazol und Jodmethyl in ätherischer Lösung unter Druck auf ca. 90° zu erhitzen und die gebildeten Jodide mehrere Male aus Wasser umzukrystallisiren, wobei sich mitgebildetes Methylbenzimidazoljodmethylat zuerst abscheidet.

Darstellung

aus Monomethyl-*o*-phenylendiamin und Ameisensäure.

Das Monomethyl-*o*-phenylendiamin³⁾ wurde aus *o*-Nitrilanilin und Jodmethyl dargestellt. Ueber die Darstellung des *o*-Nitromethylanilins seien noch folgende Bemerkungen beigefügt. Dasselbe wurde zuerst von A. Hempel⁴⁾ durch Einwirkung von alkalischem Methylamin auf *o*-Nitrophenoläthylenäther gewonnen. Er fand den Schmp. bei 26—28°. Etwas später erhielten es O. Fischer und M. Busch (l. c.) aus *o*-Nitrilanilin und Jodmethyl als rothes Oel, welches beim Abkühlen erstarrte. Die Trennung vom *o*-Nitrilanilin geschah durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Es zeigte sich nun neuerdings, dass hierbei auch geringe Mengen Dimethyl-*o*-nitrilanilin mit übergehen. Da dasselbe flüssig ist, so lässt es sich vom Monomethylproduct dadurch trennen, dass man das in der Kältemischung erstarrte Gemisch auf einen abgekühlten Thonteller streicht, wobei das Dimethylproduct in den Thon eindringt. Die zurückbleibenden rothgelben Krystalle liessen sich aus Petroläther in Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 37° gefunden wurde. Dasselbe erwies sich bei der Analyse als absolut rein. Das daraus mit Zinn und Salzsäure gewonnene Monomethyl-*o*-phenylendiamin kochte man zwei Stunden mit etwa 2 Theilen krystallisirter Ameisensäure, destillirte die überschüssige Säure ab, versetzte mit concentrirter Natronlauge und extrahirte mit Aether. Der Aetherrückstand ging zwischen 278—280° (735 mm Druck) vollkommen über. Das hellgelbe Destillat erstarrte alsbald in der Kältemischung zu einem Brei von prismatischen Krystallen. Dieselben schmolzen, wie dies auch früher

¹⁾ O. Fischer, diese Berichte **22**, 644 [1889].

²⁾ O. Fischer und Wreszinski, diese Berichte **25**, 2711 [1892].

³⁾ Diese Berichte **25**, 2841 [1892]; **24**, 2682 [1891].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **41**, 164 [1890].

gefunden wurde, bei ca. 33°. Dies ist jedoch nicht der wahre Schmelzpunkt, da die Substanz nur langsam vollkommen fest wird. So zeigte eine Probe des Körpers, welche 2 Wochen im Vacuum über Schwefelsäure gestanden hatte, den Schmp 61°, wobei die Substanz steinhart geworden war. Auch aus Petroläther umkrystallisirt, wobei schöne, weisse Prismen gewonnen wurden, zeigte das Monomethylbenzimidazol den Schmp. 61°. Das Monomethylproduct giebt mit Eisenchlorid keine Färbung; es ist, wie schon früher mitgetheilt wurde, im Gegensatz zum Benzimidazol mit Wasserdampf, wenn auch schwer, flüchtig.

Von den Salzen desselben sei noch bemerkt, dass das Chlorhydrat schöne, farblose, lange Nadeln aus Alkohol bildet.

0.2168 g Sbst.: 0.1834 g AgCl.

$C_8H_9N_2Cl$. Ber. Cl 21.02. Gef. Cl 20.9.

Das Chloroplatinat scheidet sich aus concentrirten Lösungen des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in schönen, rothgelben Prismen ab, welche sich in heissem Wasser ziemlich leicht lösen und daraus mit 2 Mol. H_2O krystallisiren.

0.2140 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0108 g H_2O . — 0.2032 g Sbst.: 0.0592 g Pt.

$C_{16}H_{18}N_4PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. H_2O 5.07. Gef. H_2O 5.04.

$C_{16}H_{18}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 28.9. Gef. Pt 29.1.

Das Pikrat bildet aus heissem Wasser citronengelbe Nadelchen vom Schmp. 244°.

0.1978 g Sbst.: 0.3388 g CO_2 , 0.0530 g H_2O .

$C_{11}H_{11}N_3O_7$. Ber. C 46.5, H 3.05.

Gef. » 46.7, » 3.00.

Das salzsaure Monomethylbenzimidazol giebt mit Quecksilberchlorid ein in Wasser sehr schwer lösliches, in kleinen, weissen Nadelchen krystallisirendes Doppelsalz, mit Eisenchlorid in concentrirter Lösung gelbe Nadeln eines Eisendoppelsalzes.

Dibenzyl-benzimidazolchlorid.

1 Mol. Gew. Benzimidazol und 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid wurden einige Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bildete eine zähe, durchscheinende, nach und nach erhärtende Masse, die man in Alkohol auflöste und mit Aether versetzte. Es schieden sich so weissliche, federförmige Kryställchen ab, welche mehrere Male aus stark verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt wurden.

0.1472 g Sbst.: 0.0604 g AgCl. — 0.2503 g Sbst.: 19.6 ccm N (20°, 731 mm).

$C_{21}H_{19}N_2Cl$. Ber. N 8.4, Cl 10.59.

Gef. » 8.6, » 10.15.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz bildet ein gelbes, schwer lösliches, krystallinisches Pulver vom Schmp. 216°.

0.1772 g Sbst.: 0.0340 g Pt.

Ber. Pt 19.4. Gef. Pt 19.20.

Das Golddoppelsalz bildet ein goldgelbes, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver vom Schmp. 155°.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz scheidet sich aus heissem Wasser in farblosen Prismen ab, während das Pikrat aus siedendem Wasser citronengelbe Nadeln vom Schmp. 208° bildet.

Dibenzyl-benzimidazol.

Dieses Carbinol schied sich aus der heissen, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Aetzkali als milchige Trübung ab, welche man mit Aether aufnahm und in dieser Lösung mit gepulvertem Aetzkali scharf trocknete. Die concentrirte, ätherische Lösung schied nach Zusatz von Petroläther das Carbinol in kleinen, farblosen Wäzchen ab, welche bei 113—114° schmolzen.

0.1290 g Sbst.: 0.3810 g CO_2 , 0.0740 g H_2O . — 0.1004 g Sbst.: 8.2 ccm N (99, 742 mm).

$C_{21}H_{20}N_2Cl$. Ber. C 79.7, H 6.4, N 8.9.

Gef. » 80.0, » 6.4, » 9.2.

symm.-Dibenzyl-*o*-phenylendiamin.

Das Dibenzylbenzimidazol spaltet sich mit Alkalien viel schwieriger als Dimethylbenzimidazol. Immerhin wird es durch zweistündiges Kochen mit concentrirtem, alkoholischem Kali in *symm.*-Dibenzyl-*o*-phenylendiamin und Ameisensäure gespalten. Man versetzte mit Wasser, verjagte den Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf, extrahirte den Rückstand mit Aether und trocknete mit gepulvertem Aetzkali. Man gewann so das Diamin als zähes, bräunliches Oel. Dasselbe wurde in wenig alkoholischer Salzsäure aufgenommen und so durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in das salzsaure Salz übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure in farblosen Nadeln vom Schmp. 149° erhalten wurde. Dasselbe trocknete man im Vacuum über Schwefelsäure.

0.1704 g Sbst.: 0.0736 g AgCl. — 0.2292 g Sbst.: 17.9 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{20}H_{21}N_2Cl$. Ber. N 8.6, Cl 10.9.

Gef. » 8.8, » 10.7.

Das salzsaure Salz dissociirt mit Wasser theilweise, wird aber erst durch warme Natronlauge vollständig in die Base verwandelt,

welche mit Benzol extrahirt wurde. Die gut getrocknete Benzollösung wurde stark concentrirt und, mit Petroläther versetzt, längere Zeit stehen gelassen. So wurden schöne, derbe, farblose Krystalle gewonnen, welche bei 71° schmolzen. Die Base krystallisirt in nicht ganz reinem Zustande oft sehr schwer; ihre Salze dissociiren mit Wasser theilweise. Sie ist äusserst leicht oxydabel, wobei ein violetter Farbstoff entsteht, so mit Platinchlorid, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid etc.

0.2894 g Sbst.: 25.5 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{20}H_{20}N_2$. Ber. N 9.7. Gef. N 9.9.

Das Dibenzyl-*o*-phenylendiamin verhält sich gegenüber Aldehyden und Säuren genau so wie die früher beschriebenen Dialkyl-*o*-phenylendiamine. So giebt es beim 1—2-stündigen Erwärmen mit molekularen Mengen Salicylaldehyd und etwas absolutem Alkohol unter Wasserabspaltung das in schönen, weissen, bei 136° schmelzenden Nadeln krystallisirende μ -Oxyphenyl-*N,N'*-dibenzyl-hydrobenzimidazol, welches durch Behandeln mit Mineralsäuren wieder in die Componenten gespalten wird.

0.1540 g Sbst.: 0.4656 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1590 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{27}H_{24}N_2O$. Ber. C 82.5, H 6.17, N 7.16.

Gef. » 82.4, » 6.3, » 7.25.

Kocht man Dibenzyl-*o*-phenylendiamin mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid einige Stunden und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet Natronlauge eine grau gefärbte, krümelige Substanz aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen Nadeln vom Schmp. 153° rein gewonnen wurde. Dieses Carbinol, welches man als *N,N'*-Dibenzyl- μ -methylbenzimidazol bezeichnen kann, ist gegen alkalische Agentien im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Dibenzylbenzimidazol (Schmp. 113° äusserst beständig¹⁾). Es blieb nach mehrstündigem Kochen mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge unverändert.

0.1253 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.0776 g H₂O.

$\begin{matrix} \text{HC}:\text{CH}:\text{C}:\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7) \\ \text{HC}:\text{CH}:\text{C}:\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7) \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = \text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 79.9, H 6.7.

Gef. » 79.6, » 6.9.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz bildet aus verdünntem Alkohol schöne, hellgelbe, schwer lösliche Blättchen, die bei 110° getrocknet wurden.

0.1512 g Sbst.: 0.0286 g Pt.

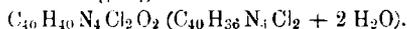
$C_{44}H_{42}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 18.8. Gef. Pt 18.9.

¹⁾ cf. diese Berichte 34, 4203 [1901].

Oxydation des Dibenzyl-*o*-phenylendiamins mit
Eisenchlorid.

Wie bereits bemerkt, ist das Diamin sehr oxydabel. Setzt man zu der salzsauren Lösung desselben in verdünntem Alkohol Eisenchlorid, so färbt sich die Flüssigkeit tief violettroth und scheidet nach längerem Stehen schöne, messingglänzende, prismatische Krystalle ab. Dieselben wurden durch nochmaliges Auflösen in Alkohol und Zusatz von Wasser umkrystallisirt und in dieser Weise eisenfrei erhalten. Da die Krystalle beim Erhitzen auf 100—110° ausser Wasser auch Salzsäure verlieren und beim längeren Behandeln bei dieser Temperatur auch tiefgehende Zersetzung erleiden, wie das Auftreten eines Geruchs nach Benzylamin beweist, so wurden sie nach mehrstündigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum direct analysirt.

0.1253 g Sbst.: 0.3208 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1204 g Sbst.: 0.3112 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1578 g Sbst.: 12.1 cem N (20°, 734 mm). — 0.2376 g Sbst.: 0.1030 g AgCl.



Ber. C 70.7, H 5.9, N 8.2, Cl 10.4.

Gef. » 69.8, 70.5, » 6.3, 6.0, » 8.4, » 10.7.

Die Substanz ist ein vollkommenes Analogon des früher beschriebenen *N*-Tetramethyldiaminophenazoniumchlorids¹⁾, man kann sie daher als salzsaures *N*-Tetrabenzyldiaminophenazoniumchlorid bezeichnen.

II. Ueber Brom-benzimidazole (bearbeitet von J. G. Mouson²⁾).

Wie kürzlich O. Fischer und W. Hess³⁾ zeigten, erleichtert die in den Benzolkern eingetretene Nitro-Gruppe erheblich die Aufspaltung des Imidazolringes durch Alkali. Es war nun von Interesse, festzustellen, ob auch halogensubstituirte Benzimidazole leichter aufgespalten werden. Hierbei zeigte sich, dass die Substitution von einem Wasserstoffatom des Benzolkerns durch Halogen von weit geringerem Einfluss auf die Spaltung des Fünfringes ist als die durch die Nitro-Gruppe.

4-Brom-benzimidazol.

p-Bromphenylendiamin, aus *p*-Bromacetanilid nach Hübner gewonnen, wurde mit 2 Theilen krystallisirter Ameisensäure solange gekocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe mit Eisenchlorid sich nicht mehr roth färbte; dann destillirte man die überschüssige Ameisensäure ab, löste den Rückstand in Wasser und versetzte mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction. Das nach dem Erkalten

¹⁾ Diese Berichte **37**, 555 [1904]. ²⁾ Dissertation, Erlangen 1904.

³⁾ Diese Berichte **36**, 3967 [1903].

abgeschiedene Product krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadelchen vom Schmp. 137° und ist in Aether, Alkohol, Holzgeist und Benzol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

0.1589 g Sbst.: 20.0 ccm N (20°, 742 mm). — 0.2074 g Sbst.: 0.1985 g AgBr.

$C_7H_5BrN_2$. Ber. N 14.2, Br 40.6.
Gef. » 14.0, » 40.7.

Die Substanz bildet aus heisser, salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein in röthlich-gelben Prismen sich abscheidendes platinchlorwasserstoffsaurer Salz, welches bei 110° getrocknet wurde.

0.2419 g Sbst.: 0.0579 g Pt.

$C_{14}H_{12}Br_2N_4PtCl_6$. Ber. Pt 24.1. Gef. Pt 23.9.

Das in derselben Weise gewonnene Goldechloridsalz bildet feine, gelbe Nadeln.

0.2705 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0996 g Au.

$C_7H_5BrN_2AuCl_4$. Ber. Au 36.7. Gef. Au 36.8.

N, N'-Dimethyl-brombenzimidazoliumjodid.

Erhitzt man Brombenzimidazol, in der gleichen Menge Holzgeist gelöst, mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden auf 130° unter Druck, so enthalten die Röhren obige Verbindung in weisslich-gelben Nadeln (neben etwas braunem Perjodid) abgeschieden. Der erstarrte Röhreninhalt wurde in heissem Wasser gelöst, vom Perjodid abfiltrirt und sich selbst überlassen. Man gewann so schwach gelbliche, büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmp. 251°, welche in Alkohol leicht löslich sind, während sie sich in Aether nicht lösen.

0.2085 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2484 g AgHal.

$C_9H_{13}N_2BrJ$. Ber. Br + J 58.63. Gef. Br + J 58.3.

Löste man das Jodid in warmem Wasser, gab dann Natronlauge im Ueberschuss zu und extrahirte die gekühlte Lösung rasch mehrere Male mit Aether, so nahm dieser das entsprechende Carbinol (4-Brom-N, N'-dimethylbenzimidazolol) auf. Die Aetherlösung wurde scharf mit Aetzkali getrocknet, darauf mit Thierkohle behandelt und abgedunstet, wobei das Carbinol in schwach gefärbten Nadeln zurückblieb, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin vollkommen weiss vom Schmp. 103° gewonnen wurden.

0.1375 g Sbst.: 0.2256 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1798 g Sbst.: 19 ccm N (21°, 738 mm).

$C_9H_{11}N_2BrO$. Ber. C 44.4, H 4.5, N 11.5.
Gef. » 44.7, » 4.3, » 11.6.

4-Brom-N, N'-dimethyl-o-phenylendiamin.

Das Carbinol wird durch Kochen mit Natronlauge sehr leicht aufgespalten. Um das Spaltungsproduct bequem darzustellen, geht

man direct vom obigen Jodid aus. Man löst dieses in Wasser, setzt Natronlauge zu und leitet Wasserdampf ein, wobei das Diamin in farblosen Nadeln übergeht, die sich am Licht resp. durch Oxydationsmittel roth färben. Die Nadeln wurden aus verdünntem Alkohol krystallisirt, wonach sie bei 78° schmelzen.

0.1716 g Sbst.: 0.2802 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.1712 g Sbst : 21.7 ccm N (22°, 737 mm).

C₈H₁₁N₂Br. Ber. C 44.6, H 5.1, N 13.0.

Gef. » 44.5, » 5.1, » 13.2.

Als aromatisches Diamin färbt sich die Substanz in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid schön roth. Beim längeren Stehen dieser Lösung wurde der Farbstoff in prächtigen, bronceglänzenden Blättchen gewonnen¹⁾.

μ-Methyl-brombenzimidazol (Aethenyl-bromphenylen-diamin).

Wir erhielten dieses zuerst von Remmers²⁾, später von v. Niementowski dargestellte Product aus *p*-Bromphenyldiamin und Eisessig und fanden den Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit v. Niementowski bei 216°.

5 g der Substanz wurden mit 12 ccm Holzgeist und 6 g Jodmethyl einige Stunden unter Druck bei 120° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren war das Ammoniumjodid (neben etwas braunem Perjodid) in dicken, gelben Prismen abgeschieden; man löste diese in beissem Wasser, kochte mit Thierkohle und erhielt so das 4-Brom-*μ*-methyl-*N,N'*-dimethyl-benzimidazoliumjodid in gelblich-weissen Prismen (aus verdünntem Alkohol wurden dicke, gelbe Säulen gewonnen).

0.2003 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2329 g AgHal.

Ber. Hal 56.4. Gef. Hal 56.76.

Entsprechend den früheren Versuchen über *μ*-Methyl-*N,N'*-dimethylbenzimidazoliumjodid³⁾ wird auch diese Verbindung durch Kochen mit Kalilauge nur minimal aufgespalten, während dabei als Hauptproduct ein Carbinol (4-Brom-*μ*-methyl-*N,N'*-dimethylbenzimidazolol) entsteht, welches aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen Nadelchen vom Schmp. 173° gewonnen wird, während die Substanz aus Ligroin in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt.

0.1181 g Sbst.: 11.7 ccm N (18.5°, 742 mm).

C₁₀H₁₃N₂BrO = $\begin{array}{c} \text{HC}:\text{CH}:\text{C}:\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{Br}:\ddot{\text{C}}:\text{CH}:\ddot{\text{C}}:\text{N}(\text{CH}_3) \end{array} >\text{C} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array}$. Ber. N 10.9. Gef. N 11.1.

¹⁾ s. O. Fischer, diese Berichte 37, 557 [1904].

²⁾ Diese Berichte 7, 348 [1874].

³⁾ Diese Berichte 34, 4202 [1901].

Bei den entsprechenden 4-Chlor-benzimidazol-Derivaten liegen die Spaltungsverhältnisse analog. Während sich das 4-Chlor-*N,N*-dimethylbenzimidazoliumjodid¹⁾ durch Natronlauge aufspaltet, wird die entsprechende μ -Methyl-Verbindung desselben nur spurenweise gespalten. Letztere Substanz wurde aus dem von Ullmann und Mauthner²⁾ zuerst aus Diacetyl-*p*-chlorphenylendiamin durch Sublimation dargestellten *p*-Chlor- μ -methylbenzimidazol gewonnen. Wir stellten diese Verbindung auf dem gewöhnlichen Wege aus *p*-Chlorphenylendiamin und Eisessig dar und fanden den Schmelzpunkt bei 203° (Ullmann und Mauthner fanden 199°). Je 6 g desselben erhitzte man mit 6 g Jodmethyl und 10 ccm Holzgeist 3–4 Stunden unter Druck auf 110–120°. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen derben Krystalle wurden mit Aether gewaschen und aus verdünntem Holzgeist umkrystallisirt.

0.3206 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3742 g Halogensilber.

$C_{10}H_{13}ClJN_2$. Ber. Hal 50.4. Gef. Hal 50.1.

Die wässrige Lösung dieses Ammoniumjodids bleibt auf Zusatz von kalter Natronlauge zunächst klar, erst bei längerem Stehen oder durch Erhitzen trübt sich die Lösung unter Abscheidung des entsprechenden Carbinols. Dies beweist, dass hier die Umlagerung der Ammonium-Base in die Carbinol Base schwieriger eintritt als sonst; auch ist in Folge dessen die Carbinolbildung erst nach langem Kochen mit der Lauge einigermaassen vollständig. Die Carbinol-Base wurde dabei nur spurenweise in Essigsäure und *p*-Chlor-*N,N'*-dimethyl-*o*-phenylendiamin gespalten, da das mit Wasserdämpfen übergehende Destillat mit Eisenchlorid sich roth färbte. Die Carbinol-Base gewann man aus verdünntem Alkohol in zolllangen, farblosen Prismen vom Schmp. 152–153°.

0.2212 g Sbst.: 25.3 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{10}H_{13}ClN_2O$. Ber. N 13.17. Gef. N 13.05.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass im hiesigen Institut die Aufspaltung von Imidazolringen, wie z. B. bei Lysidin, Lophin etc., sowie bei ähnlichen 5-gliedrigen Ringen (Oxalolen, Thiazolen etc.) mittels Alkylierung in Angriff genommen ist.

¹⁾ Diese Berichte 37, 557 [1904].

²⁾ Diese Berichte 36, 4026 [1903].