

chlorid wurde sie wider Erwarten sehr schwer angegriffen, denn als man nach längerem Kochen das Chlorid verjagte und den Rückstand, eine glasige Masse, von Schmieren befreit hatte, erwies er sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Auch Chlor-ameisensäure-ester wirkte nur langsam ein, denn erst nach 7-stdg. Kochen war 1 g Säure völlig in Lösung gegangen. Die beim Eindampfen hinterbliebene Schmiere ließ, als man sie mit Äther verrieb, etwa 0.1 g des bekannten gelbgrünen Diketo-piperazins zurück. Das ätherische Filtrat dunstete zu einer allmählich erstarrenden Masse ein, die vermutlich ein *N*-Carbonsäure-ester der Säure war, denn durch Lauge wurde sie in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt. Näher untersucht wurde die Substanz nicht.

Versuche mit Indazol-3-carbonsäure und ihrem
Bz-Tetrahydro-Derivat.

Als man die erste Säure mit Thionylchlorid kochte, entstand eine rötlich-gelbe Substanz, die — abgesehen von dieser Färbung — alle Eigenschaften eines Diketo-piperazins besaß, z. B. durch Natronlauge in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt wurde.

Die hydrierte Säure lieferte dagegen bei der gleichen Behandlung einen weißen Körper, der zwischen 110° und 120° schmolz und weder ein Säure-chlorid, noch ein Piperazin-Derivat war. Näher untersucht wurde er nicht.

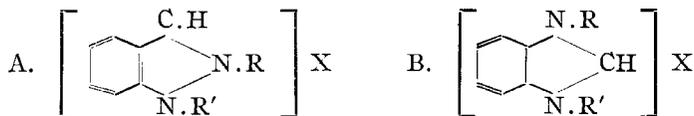
Marburg, Chemisches Institut.

374. K. v. Auwers und W. Mauss: Über die relative
Haltfestigkeit von Alkylen am Stickstoff.

(Eingegangen am 12. Oktober 1928.)

In zwei früheren Arbeiten¹⁾ über das gleiche Thema dienten quartäre Dialkyl-indazoliumsalze (A) als Versuchsmaterial. Da in diesen Verbindungen die beiden Stickstoffatome nicht gleichwertig sind, sondern das in 1-Stellung befindliche die Alkyle fester bindet, hängt der Verlauf der thermischen Spaltung dieser Salze sowohl von der Art der als *N*-Substituenten vorhandenen Alkyle wie von ihrem Ort ab. Die Ergebnisse der früheren Versuche stimmen im wesentlichen mit den Schlüssen überein, die v. Braun aus seinen bekannten Untersuchungen über die Einwirkung von Bromcyan und Phosphorpentachlorid auf gemischte tertiäre Amine gezogen hat.

Verschiebt man im Indazol ein Stickstoffatom, so gelangt man zum Benzimidazol. In den quartären Salzen dieser Base (B) sind die Stickstoffatome nach den jetzigen Anschauungen gleichwertig. Die Art des Zerfalls



¹⁾ B. 58, 1360 [1925], 61, 100 [1928].

dieser Salze bei hoher Temperatur soll daher nur durch die Natur der Substituenten bedingt sein.

Zur Prüfung dieser Frage haben wir einige gemischte Dialkylbenzimidazoliumsalze der thermischen Zersetzung unterworfen. Diese Substanzen zerfallen im allgemeinen weniger leicht als die entsprechenden Indazolderivate; bei Vorversuchen schien es sogar, als wenn einzelne von ihnen nahezu vollkommen hitze-beständig seien. Später erkannte man jedoch, daß sich bei allen durch genügend hohes und langes Erhitzen die Zersetzung erzwingen läßt. Jedoch verharzt regelmäßig ein beträchtlicher Teil des Materials, und ebenso regelmäßig findet man im Destillat neben den Spaltprodukten größere oder kleinere Mengen der Ausgangsmaterialien, die unzersetzt oder unter vorübergehender Dissoziation übergegangen sind. Wegen dieser Verhältnisse ist die Spaltung dieser Salze eine für quantitative Bestimmungen wenig geeignete Reaktion, und wir haben uns daher mit einigen orientierenden Versuchen begnügt.

Gepriift wurden von *N,N*-Dialkylbenzimidazoliumjodiden das Methyl-äthyl-, Methyl-benzyl-, Äthyl-propyl- und Äthyl-benzyl-Derivat.

Die Spaltung des ersten Salzes lieferte reines Äthylbenzimidazol; es war also nur Methyljodid abgespaltet worden. Im zweiten Fall trat ausschließlich oder fast ausschließlich Benzyljodid aus; nur einmal fand man neben dem Hauptprodukt der Spaltung, dem Methylbenzimidazol, ein wenig des Benzylderivates. Aus der dritten Verbindung erhielt man reines Propylbenzimidazol; von den beiden Alkylen war also lediglich das Äthyl entfernt worden. Im Gegensatz dazu entstand aus dem letzten Salz ein Gemisch von Äthyl- und Benzylbenzimidazol, jedoch war die Menge des ersten ungefähr 6-mal so groß wie die des zweiten; es war also viel Benzyl neben wenig Äthyl abgespaltet worden. Ausdrücklich sei betont, daß die mitgeteilten Ergebnisse nicht als unbedingt sicher anzusehen sind; die Möglichkeit, daß geringe Mengen von Nebenprodukten sich dem Nachweis entzogen, besteht.

Unsere Versuche unterscheiden sich in ihren Bedingungen von den Braunschen einmal dadurch, daß die Spaltung durch hohe Temperatur bewirkt wurde, und zweitens dadurch, daß die zu vergleichenden Alkyle nicht an ein und dasselbe, sondern an zwei Stickstoffatome gebunden waren. Trotz dieser Verschiedenheit hat sich jedoch wiederum — wie auch bei den Versuchen mit Indazoliumsalzen — ergeben, daß bei diesen Substanzen die Haftfestigkeit von Methyl über Äthyl zum Propyl zunimmt und beim Benzyl geringer ist. Nicht ganz paßt dazu, daß aus dem Äthylbenzyl-Derivat anscheinend leichter Äthyl abgespaltet wird als Methyl aus dem analogen Methylbenzyl-Derivat. Indessen kann angesichts des wenig glatten Verlaufs dieser Spaltungen auf diesen Unterschied nicht viel Gewicht gelegt werden.

Im Anschluß an diese Versuche mit Benzimidazol-Derivaten wurden entsprechend gebaute Abkömmlinge des Imidazols, in denen die beiden Stickstoffatome ebenfalls gleichwertig sind, in gleicher Weise untersucht. Schon Sarasin²⁾ hat die thermische Zersetzung gemischter *N,N*-Dialkylimidazoliumsalze studiert. Er fand, daß aus der Methyl-äthyl- und der

²⁾ Helv. chim. Acta 6, 371 [1923].

Methyl-isoamyl-Verbindung Gemische der beiden möglichen Spaltbasen entstehen, indem aus einem Teil des Materials Methyl, aus einem anderen das höhere Alkyl austritt. Dagegen wurde aus dem Methyl-benzyl-Derivat ausschließlich Benzyl abgespaltet. In welcher Weise die einzelnen Spaltprodukte voneinander getrennt wurden, ist aus der Arbeit nicht zu ersehen.

Unsere Versuche geben z. T. ein anderes Bild. Bei der Zersetzung des *N,N*-Methyl-äthyl-imidazoliumjodids entstand nur Äthyl-imidazol; Methyl-imidazol konnte nicht nachgewiesen werden. Es war also ausschließlich Methyljodid ausgetreten. Ebenso lieferte das Methyl-propyl-Derivat bei der thermischen Spaltung nur Propyl-imidazol und Methyljodid. Gleichfalls einheitlich verlief die Spaltung beim Äthyl-propyl-imidazoliumjodid, jedoch entstand wider Erwarten nicht Propyl-, sondern Äthyl-imidazol. Der Versuch wurde 3-mal mit dem gleichen Erfolg angestellt; ein Irrtum ist damit ausgeschlossen. Dagegen zerfielen sowohl das Äthyl-*n*-butyl- wie das Propyl-*n*-butyl-Derivat nach 2 Richtungen, indem nicht nur Äthyl- bzw. Propyl-, sondern auch Butyl-jodid austraten. Bei der ersten Verbindung überwog die Abspaltung von Butyl; im anderen Fall wurden beide Alkyle etwa in gleichem Betrage abgespaltet. Der Verlauf dieser beiden Spaltungen entspricht — von den quantitativen Verhältnissen abgesehen — Sarasins Beobachtungen.

Das Ergebnis unserer Versuche mit den genannten Imidazoliumsalzen ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Die Zersetzung des Methyl-äthyl- und des Methyl-propyl-Derivates folgt der Braunschen Regel, nach der stets das leichtere Alkyl abgespaltet werden soll. Der Umstand, daß hier die Alkyle an verschiedene Stickstoffatome gebunden sind und die Zersetzung in anderer Weise bewirkt wird, ist ohne Einfluß. Beim Äthyl-butyl- und Propyl-butyl-Derivat versagt dagegen die Braunsche Regel, denn es wird nicht lediglich das niedrigere Radikal entfernt. Man kann dies darauf zurückführen, daß mit zunehmender Schwere der Alkyle der Unterschied in ihrer Haftfestigkeit geringer wird, und steigende Temperatur in dem gleichen Sinne wirkt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Unterschied noch groß genug, um bei der Einwirkung von Bromcyan den Zerfall einseitig verlaufen zu lassen; bei hoher Temperatur sind jedoch beide Radikale so gelockert, daß der Zerfall nach verschiedenen Richtungen verlaufen kann.

Während sich somit die Art der Spaltung von 4 der untersuchten Imidazoliumsalze ungezwungen verstehen läßt, fällt das Ergebnis der Spaltung vom Äthyl-propyl-Derivat ganz aus dem Rahmen der anderen Versuche heraus. Nach der Braunschen Regel wäre Abspaltung von Äthyl zu erwarten; nach dem Verhalten der Salze mit höheren Alkylen Zerfall nach verschiedenen Richtungen. Statt dessen tritt Propyl aus, während Äthyl bleibt. Zwar gilt auch hier der Vorbehalt, daß möglicherweise die umgekehrte Spaltung in geringem Betrage stattgefunden hat und die betreffenden Produkte nur wegen ihrer geringen Menge nicht nachgewiesen werden konnten. Aber Tatsache ist, daß jedenfalls die Hauptreaktion in der angegebenen Weise verläuft.

Das Verhalten des Äthyl-propyl-imidazoliumjodids widerspricht nicht nur der Braunschen Regel, sondern es steht auch in auffälligem Gegensatz zur Zersetzung des entsprechenden Benzimidazolium-Derivates, denn dieses

spaltet, wie erwähnt, in normaler Weise Äthyl ab. Da die beiden Salze zu ihrer Spaltung ungefähr gleich hoch erhitzt wurden, kann die Zersetzungstemperatur hierbei keine Rolle spielen. Auch aus den in gleichem Maße symmetrischen Formeln der beiden Verbindungen läßt sich kein Grund für ihr verschiedenes Verhalten entnehmen. Um so weniger, als die Methyl-äthyl- und Methyl-propyl-Derivate des Imidazols und des Benzimidazols sich gleichartig zersetzen, und zwar so, wie es der Regel und den Erwartungen entspricht.

Ein Versuch, diesen rätselhaften Ausnahmefall erklären zu wollen, dürfte zur Zeit aussichtslos sein. Er steht übrigens nicht ganz vereinzelt dar, sondern man findet in der Literatur ähnliche Fälle, wenn sie auch nicht so schroff erscheinen. Beispielsweise geht aus den Angaben, die Collie und Schryver³⁾ über die Zersetzung des Trimethyl-propyl-ammoniumchlorids beim Erhitzen machen, hervor, daß hierbei überwiegend Propylchlorid abgespalten wird, während in der Regel aus solchen gemischten Salzen Methylchlorid austritt. Daß auch aus dem Trimethyl-*tert.*-amyl-ammoniumchlorid in der Hauptsache das schwere Radikal abgespalten wird, mag mit dessen Struktur zusammenhängen.

Ferner beobachteten Claus⁴⁾ und seine Mitarbeiter, daß beim Kochen mit Kalilauge aus Methyl-diäthyl-phenyl-ammoniumjodid Äthyl und aus Methyl-äthyl-propyl-phenyl-ammoniumjodid Propyl, also beide-mal das schwerste Alkyl, herausgenommen wurde. Hier könnte eine vorhergehende allmähliche Umwandlung in Ammoniumbasen in Frage kommen, deren Zersetzung, wie die Untersuchungen verschiedener Forscher gezeigt haben, z. T. nach anderen Gesetzen als die ihrer Salze verläuft.

Daß die Reihenfolge, in der sich homologe Alkyle vom Stickstoff lösen, nicht immer dieselbe ist, geht auch aus dem Folgenden hervor: Schon vor langer Zeit hat Lossen⁵⁾ beobachtet, daß bei der trocknen Destillation von Trimethyl-äthyl-ammoniumchlorid anscheinend ausschließlich Methylchlorid abgespalten wird; aus dem Dimethyl-diäthyl-Derivat neben diesem Chlorid sehr wenig Äthylchlorid; aus der Methyl-triäthyl-Verbindung beträchtliche Mengen Äthylchlorid, wenn auch Methylchlorid noch das Hauptprodukt der Spaltung bildete. Mit Zunahme der Äthylgruppen im Molekül wird also bei der Zersetzung neben Methyl mehr und mehr Äthyl abgespalten. Nach Versuchen von Collie und Schryver⁶⁾ wird bei der Destillation des dreifach äthylierten Salzes Äthylchlorid sogar in überwiegender Menge gebildet.

Den gleichen Einfluß der Masse haben wir in weit ausgeprägterer Form bei den entsprechenden Äthyl-propyl-Verbindungen feststellen können. Das Triäthyl-propyl-ammoniumjodid zerfiel in Diäthyl-propyl-amin und Äthyljodid; Tripropyl-äthyl-ammoniumjodid dagegen in Di-propyl-äthyl-amin und Propyljodid. In dem einen Fall wurde also das leichtere, in dem anderen das schwerere Radikal abgespalten. Auffallend ist der scharfe Gegensatz zwischen den beiden Zersetzungsvorgängen, denn weder in dem einen, noch in dem andern Fall konnten Produkte eines andersartigen Zerfalls nachgewiesen werden. Natürlich muß auch hier mit der

³⁾ Journ. chem. Soc. London **57**, 771f. [1890].

⁴⁾ B. **17**, 1324 [1884], **19**, 2785 [1886].

⁵⁾ A. **181**, 381 [1876].

⁶⁾ a. a. O., S. 779.

Möglichkeit gerechnet werden, daß trotzdem geringe Menge von Nebenprodukten entstanden, jedoch bleibt der bemerkenswerte Unterschied im Reaktionsverlauf bestehen, auch wenn er in Wirklichkeit nicht ganz so schroff sein sollte.

Wie vorauszusehen war, nimmt das Diäthyl-dipropyl-ammoniumjodid eine Mittelstellung zwischen jenen beiden Salzen ein, denn es zerfällt beim Überhitzen nach beiden möglichen Richtungen, und zwar ohne Bevorzugung der einen oder der anderen; denn die Analysen der Spaltbasen und der abgesprengten Jodide wiesen übereinstimmend darauf hin, daß äquimolekulare Gemische der zu erwartenden Spaltprodukte entstanden waren.

Bei diesen Äthyl-propyl-Verbindungen entscheidet also in erster Linie das Massenwirkungsgesetz über den Verlauf der Zersetzung; der Einfluß der Schwere oder der Haftfestigkeit tritt dagegen völlig zurück. Umgekehrt liegen die Verhältnisse, wie erwähnt, bei den Methyl-äthyl-Derivaten. Die nächstliegende Deutung dieser Erscheinungen bietet wiederum die Annahme, daß mit zunehmendem Gewicht der Alkyle die Unterschiede in ihrer Bindungsfestigkeit abnehmen. Wieweit dies zutrifft, könnte jedoch nur durch ausgedehntere Untersuchungen festgestellt werden. Einstweilen kann man aus der Summe der bisherigen Erfahrungen nur den Schluß ziehen, daß die thermische Spaltung quartärer Salze nur mit starker Einschränkung unter bestimmten Bedingungen zur Aufstellung von Haftfestigkeits-Reihen verwendet werden darf.

Beschreibung der Versuche.

I. Versuche mit Benzimidazol-Derivaten.

1,3-Diäthyl-benzimidazoliumjodid: 10 g Benzimidazol erhitzte man mit der 2-fach molekularen Menge Jodäthyl und 7.5 ccm absol. Methylalkohol 6 Stdn. im Rohr auf 150—160°, krystallisierte das Reaktionsprodukt aus absol. Alkohol um und wusch mit Äther nach. Kleine, derbe, weiße Krystalle vom Schmp. 225—227°. In Wasser leicht löslich. Die Ausbeute war gut.

0.2054 g Sbst.: 6.85 ccm n_{10}^20 -AgNO₃. — C₁₁H₁₅N₂J. Ber. J 42.0. Gef. J 42.3.

Pikrat: Gelbe Nadeln vom Schmp. 254—257°. In allen Mitteln schwer löslich. Wurde durch Auskochen mit Alkohol gereinigt.

1-Äthyl-benzimidazol: Zur Spaltung erhitzte man das quartäre Salz im Luftbade unter vermindertem Druck und Durchsaugen von Luft 2 Stdn. auf 270°, und gewann so die Base in einer Ausbeute von 80% d. Th. Farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 160—162°.

0.1784 g Sbst.: 30.75 ccm N (19°, 749 mm). — C₉H₁₀N₂. Ber. N 19.2. Gef. N 19.4.

Das Pikrat ist ein gelbes Pulver, schmilzt bei 219° und ist in den gebräuchlichen Mitteln schwer löslich.

N-Methyl-N-äthyl benzimidazoliumjodid: Der Körper entsteht in heftiger Reaktion beim Zusammengeben äquimolekularer Mengen von Äthyl-benzimidazol und Methyljodid. Auch durch Erhitzen von N-Methyl-benzimidazol (1 Mol.-Gew.) und Äthyljodid (1 Mol.-Gew.) im Rohr auf 100° kann er gewonnen werden. Dicke, kurze, weiße Nadeln aus absol. Alkohol. Schmp. 192—193°. Löslich in Wasser.

0.2100 g Sbst.: 7.25 ccm n_{10}^20 -AgNO₃. — C₁₀H₁₃N₂J. Ber. J 44.1. Gef. J 43.8.

Zur Spaltung wurden 10 g des Salzes auf 260—270° erhitzt, wobei beträchtliche Verharzung eintrat. Durch Schütteln der Spaltprodukte mit Wasser und Äther wurde quartäres Salz entfernt. Das Gewicht der als fast farbloses Öl erhaltenen Spaltbase betrug 1.5 g. Ihr Pikrat schmolz bei 218—221° und gab mit dem Salz des reinen 1-Äthyl-benzimidazols keine Depression. 1-Methyl-benzimidazol konnte nicht nachgewiesen werden. Bestätigt wurde dieses Ergebnis durch eine Analyse der aus dem rohen Pikrat in Freiheit gesetzten Base.

0.0480 g Sbst.: 7.95 ccm N (18°, 749 mm).

$C_8H_8N_2$. Ber. N 21.2. $C_9H_{10}N_2$. Ber. N 19.2. Gef. N 18.8.

Es lag somit reines oder annähernd reines 1-Äthyl-benzimidazol vor; Jodäthyl war nicht in nachweisbarer Menge abgespalten worden.

1-Benzyl-benzimidazol⁷⁾: 1.3-Dibenzyl-benzimidazoliumchlorid⁸⁾ wurde längere Zeit im Vakuum unter Durchsaugen von Luft 20° über seinem Schmelzpunkt (208°) erhitzt. Die zurückgebliebene Base destillierte man über, nahm sie dann in verd. Salzsäure auf, entfernte durch Äther Verunreinigungen und fällte sie dann durch Ammoniak wieder aus. Kleine, weiße Kryställchen aus Alkohol. Schmp. 115—115.5°.

0.1367 g Sbst.: 16.7 ccm N (18°, 747 mm). — $C_{14}H_{12}N_2$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.8.

Das Pikrat krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen, gelben Nadeln und schmilzt bei 161—163°.

N-Methyl-N-benzyl-benzimidazoliumjodid⁷⁾: Wurde durch 1—2-tägiges Erhitzen molarer Mengen von Benzylimidazol und Methyljodid oder von Methyl-benzimidazol und Benzyljodid im Rohr auf 100° erhalten. Weiße Nadelchen aus absol. Alkohol. Schmp. 158°.

0.2143 g Sbst.: 0.1468 g AgJ. — $C_{15}H_{15}N_2J$. Ber. J 36.3. Gef. J 37.0.

Bei den Spaltungsversuchen, bei denen die Substanz auf 250—270° erhitzt wurde, fand man im Destillat regelmäßig quartäres Salz, 1-Methyl-benzimidazol, das durch sein Pikrat identifiziert wurde, und Benzyljodid. Im Kolben blieb eine große Menge Harz zurück. In einem Versuch konnte auch 1-Benzyl-benzimidazol, sowohl als solches wie als Pikrat nachgewiesen werden, jedoch war seine Menge sowohl absolut wie im Vergleich zu dem als Hauptprodukt entstandenen Methyl-benzimidazol sehr gering.

1.3-Dipropyl-benzimidazoliumjodid: Benzimidazol wurde mit der 2-fach molekularen Menge Propyljodid 8 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzt. Derbe, weiße Krystalle aus absol. Alkohol. Schmp. 202—203°. Leicht löslich in Wasser. Die Ausbeute war mäßig.

0.3601 g Sbst.: 10.8 ccm n_{10} -AgNO₃. — $C_{13}H_{19}N_2J$. Ber. J 38.4. Gef. J 38.1.

1-Propyl-benzimidazol. Beim Erhitzen des quartären Salzes entstand die Base in recht schlechter Ausbeute. Farbloses Öl vom Sdp.₁₄ 170° bis 172°.

0.3179 g Sbst.: 49.95 ccm N (20°, 754 mm). — $C_{10}H_{12}N_2$. Ber. N 17.5. Gef. N 17.7.

Das Pikrat krystallisiert aus Eisessig in feinen, gelben Nadelchen und schmilzt bei 204—206°. In Alkohol mäßig löslich.

7) Von Hrn. H. Düsterdieck dargestellt.

8) O. Fischer, B. 38, 322 [1905].

N-Äthyl-*N*-propyl-benzimidazoliumjodid: Das Salz wurde in guter Ausbeute durch Erhitzen von 1-Äthyl-benzimidazol⁹⁾ und Propyljodid im Rohr auf 100° erhalten. Derbe, weiße, rhombische Prismen aus absol. Alkohol. Schmp. 171.5—172°. Leicht löslich in Wasser.

0.2871 g Sbst.: 9.05 ccm n_{10}^20 -AgNO₃. — C₁₂H₁₇N₂J. Ber. N 40.2. Gef. N 40.0.

Beim ersten Spaltungsversuch entstanden aus 4 g Salz 1.2 g rohes Spaltprodukt unter erheblicher Verharzung. Nach der üblichen Reinigung gewann man 0.5 g tertiäre Base als farbloses Öl, das unter 10 mm Druck bei 160—164° siedete. Der Schmelzpunkt des Pikrates (204—206°) und der Misch-Schmelzpunkt zeigten an, daß 1-Propyl-benzimidazol vorlag. Eine Analyse bestätigte dies.

0.1288 g Sbst.: 20.7 ccm N (22°, 749 mm). — C₁₀H₁₂N₂. Ber. N 17.5. Gef. N 17.8.

Eine Wiederholung des Versuches ergab, daß wiederum nur Jodäthyl abgespaltet war, denn die Spaltbase wurde durch ihr Pikrat gleichfalls als reines 1-Propyl-benzimidazol erkannt.

N-Äthyl-*N*-benzyl-benzimidazoliumjodid: Dargestellt durch Erhitzen von 1-Benzyl-benzimidazol und Äthyljodid im Rohr auf 100°. Weiße, büschelförmig verwachsene Nadeln aus absol. Alkohol. Schmp. 173.5—174.5°. In Wasser ziemlich schwer löslich.

0.2036 g Sbst.: 5.55 ccm n_{10}^20 -AgNO₃. — C₁₆H₁₇N₂J. Ber. J 34.9. Gef. J 34.6.

Bei einem Spaltungsversuch mit 3.5 g Salz erhielt man 2.2 g Rohprodukt im Destillat, das überwiegend aus Ausgangsmaterial bestand. Durch Behandlung mit Wasser und Äther gewann man 0.5 g tertiäre Base. Pikrinsäure lieferte ein Gemisch von Salzen, die sich durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol trennen ließen. Das schwerer lösliche schmolz schließlich bei 219—220°, gehörte also dem 1-Äthyl-benzimidazol an; das leichter lösliche schmolz bei 161—163°, war also das Salz des 1-Benzyl-benzimidazols. Beide Körper wurden auch durch die Mischprobe identifiziert. Die Menge des Äthyl-Derivates verhielt sich zu der der Benzyl-Verbindung ungefähr wie 6:1.

II. Versuche mit Imidazol-Derivaten.

N-Methyl-*N*-äthyl-imidazoliumjodid: Versuche, das als Ausgangsmaterial dienende 1-Methyl-imidazol in besserer Ausbeute als nach den in der Literatur angegebenen Verfahren zu gewinnen, hatten keinen Erfolg. Wir stellten daher schließlich die Substanz nach den Angaben von Wallach¹⁰⁾ dar. Der Siedepunkt der Base (195°) und der Schmelzpunkt ihres Pikrates (158—159°) entsprachen den Angaben von Sarasin¹¹⁾.

Das quartäre Salz schied sich beim Erwärmen einer Lösung äquimolekularer Mengen von Methyl-imidazol und Äthyljodid in trockenem Benzol oder absol. Äther auf dem Wasserbade als zähes Öl unter dem Lösungsmittel ab. In einer Kältemischung erstarrte es, zerfloß aber wieder bei Zimmer-Temperatur. Es wurde daher nach dem Trocknen im Vakuum direkt

⁹⁾ Ein Teil dieses Materials wurde durch Spaltung des 1,3-Diäthyl-benzimidazoliumbromids hergestellt. Dieses Salz schmilzt bei 205—207°.

0.2476 g Sbst.: 9.65 ccm n_{10}^20 -AgNO₃. — C₁₁H₁₅N₂Br. Ber. Br 31.3. Gef. Br 31.1.

¹⁰⁾ B. 15, 644 [1882].

¹¹⁾ Helv. chim. Acta 6, 371 [1923].

zur Spaltung verwendet. Aus 3.2 g Salz, das unter vermindertem Druck auf 260–300° erhitzt wurde, erhielt man 1.2 g Spaltbase. Ihr Pikrat schmolz in rohem Zustand bei 162–165°, nach einmaligem Auskochen mit Alkohol bei 166–168° und gab mit reinem 1-Äthyl-imidazol-Pikrat vom Schmp. 170–171° keine Depression. Dagegen trat eine solche ein, wenn man das Produkt mit dem Pikrat des Methyl-imidazols vermischte. Die Spaltbase war demnach annähernd reines 1-Äthyl-imidazol.

Um dies noch sicherer festzustellen, analysierte man die aus dem Rohpikrat durch sehr konzentriertes Alkali in Freiheit gesetzte und mit Hilfe von Chloroform isolierte Base, die ein farbloses Öl war und bei ungefähr 200° siedete.

0.0737 g Subst.: 18.9 ccm N (20°, 751 mm).

$C_4H_8N_2$. Ber. N 34.1. $C_5H_8N_2$. Ber. 29.2. Gef. N 28.8.

N-Methyl-*N*-propyl-imidazoliumjodid: Beim ersten Versuch stellte man das Salz aus 1-Methyl-imidazol und Propyljodid in der oben angegebenen Weise dar. Das Reaktionsprodukt war wiederum ein zähes Öl, das sich nicht reinigen ließ und daher gleichfalls nach dem Trocknen im Vakuum durch Erhitzen auf 260–300° zersetzt wurde. Die Spaltbase erwies sich bei der Analyse als ein Gemisch von viel 1-Propyl-imidazol und wenig 1-Methyl-imidazol; auch die Pikrate dieser beiden Basen wurden in entsprechendem Mengenverhältnis isoliert.

Da es nicht sicher war, ob das Methyl-Derivat erst durch Spaltung entstanden oder etwa bereits im Ausgangsmaterial infolge unvollständiger Umsetzung der Komponenten vorhanden gewesen war, stellte man eine zweite Probe des quartären Salzes aus 1-Propyl-imidazol und Methyljodid dar. Auch dieses Präparat war ein dickes Öl; der Jodgehalt wurde um etwa 2% zu niedrig gefunden, da sich die letzten Reste des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur auch im Vakuum nicht entfernen ließen. Beim Zersetzungsversuch erhielt man aus 2 g Salz 0.5 g Spaltbase vom ungefähren Sdp. 220°. Mit Pikrinsäure gab die Base einen Niederschlag der bei 95–98° schmolz und sich auch durch die Mischprobe mit reinem, bei 98–99° schmelzendem 1-Propyl-imidazol-Pikrat als dieser Körper erwies.

Eine Analyse der aus dem nicht weiter gereinigten Pikrat gewonnenen Base bestätigte, daß sie 1-Propyl-imidazol war.

0.1174 g Subst.: 26.65 ccm N (23°, 749 mm).

$C_4H_8N_2$. Ber. N 34.1. $C_6H_{10}N_2$. Ber. N 25.5. Gef. N 25.1.

Methyl-imidazol war diesmal nicht vorhanden.

N-Äthyl-*N*-propyl-imidazoliumjodid: Das erste Präparat wurde aus Äthyl-imidazol und Propyljodid bereitet und war ein zähes Öl, das hartnäckig Lösungsmittel zurückhielt und daher einen um 3% zu niedrigen Jodgehalt aufwies. Die Spaltbase war entsprechend verunreinigt. Ihr Pikrat schmolz roh bei 157–162°, nach dem Umkrystallisieren bei 166–168° und gab mit 1-Äthyl-imidazol-Pikrat vom Schmp. 170–171° keine Depression. Das homologe Propyl-Derivat konnte nicht nachgewiesen werden.

Wegen der Unsicherheit dieses Versuchs stellte man aus Propyl-imidazol und Äthyljodid eine zweite Probe des quartären Salzes dar. Wiederum erhielt man ein dickes Öl, jedoch war der Jodgehalt nur um 0.5% zu niedrig.

2 g dieses Salzes lieferten 0.5 g Spaltbase, deren Pikrat ohne weitere Reinigung bei 167—169° schmolz, also fast reines 1-Methyl-imidazol-Pikrat war. Andere Produkte waren nicht entstanden.

Bei einem dritten Versuch wurde das ölige quartäre Salz längere Zeit im Vakuum auf 100° erwärmt und auf diese Weise analysenrein erhalten.

0.4419 g Sbst.: 16.5 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₈H₁₅N₂J. Ber. J 47.7. Gef. J 47.4.

Die Spaltung bestätigt das Ergebnis der beiden vorangegangenen Versuche, denn es wurde wiederum nur Äthyl-imidazol erhalten; es war also nur Propyljodid abgespalten worden.

1-*n*-Butyl-imidazol wurde aus Imidazol und *n*-Butylbromid (1¹/₄ Mol.-Gew.) wie das Methyl-Derivat dargestellt. Farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 114—116°. Die Ausbeute war mäßig.

0.1292 g Sbst.: 26.0 ccm N (20°, 746 mm). — C₇H₁₂N₂. Ber. N 22.6. Gef. N 22.5.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in langen, gelben Nadeln und schmilzt bei 79.5—81.5°.

N-Äthyl-*N*-butyl-imidazoliumjodid: Auch dieses Salz stellte in annähernd reinem Zustand — der Jodgehalt war um 0.5% zu niedrig — ein zähflüssiges Öl dar. 3 g Salz lieferten bei der Spaltung ungefähr 1 g eines Basen-Gemisches, das als fast farbloses Öl unter 12 mm Druck zwischen 100° und 120° überging. Eine Analyse bewies gleichfalls daß ein Gemisch vorlag. Im Einklang damit ließ sich das Rohpikrat durch Umkrystallisieren aus Alkohol in zwei Substanzen zerlegen. Die schwerer lösliche schmolz bei 166—169° und gab mit dem Pikrat des 1-Äthyl-imidazols keine Depression. Aus der Mutterlauge gewann man ein Salz vom Schmp. 77—79°, das sich hierdurch, sowie durch die Mischprobe als 1-Butyl-imidazol-Pikrat erwies. Bei der Spaltung war also sowohl Äthyl- wie Butyljodid ausgetreten, und zwar schätzungsweise aus etwa 40 bzw. 60% des Materials.

N-Propyl-*N*-butyl-imidazoliumjodid: Das aus Butyl-imidazol und Propyljodid gewonnene zähe, gelbe Öl wurde zur Reinigung im Vakuum auf 100° erwärmt.

0.4141 g Sbst.: 13.95 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₁₀H₁₉N₂J. Ber. J 43.2. Gef. J 42.8.

Bei der Spaltung wurde ein fast farbloses Öl erhalten, das 1-Propyl-imidazol enthielt, denn die zuerst ausfallende Menge des Pikrates schmolz bei 95—98° und hielt die Mischprobe mit reinem Salz vom Schmp. 97—99° aus. Aus der Mutterlauge erhielt man ein Pikrat vom Schmp. 76—79°, das durch Misch-Schmelzpunkt als 1-Butyl-imidazol-Pikrat identifiziert wurde. Da beide Salze in Alkohol leicht löslich sind und sich daher nur schwer voneinander trennen lassen, kann über das Mengenverhältnis der beiden Basen nichts Sichereres ausgesagt werden, jedoch schienen sie in ungefähr gleicher Menge entstanden zu sein.

III. Versuche mit aliphatischen Substanzen.

Triäthyl-propyl-ammoniumjodid: 5 g Triäthylamin gaben beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Propyljodid auf dem Wasserbade 6.5 g quartäres Salz. Derbe, weiße Krystalle aus absol. Alkohol. Schmp. 255—256°. Sehr hygroskopisch.

0.1402 g Sbst.: 5.2 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₉H₂₂NJ. Ber. J 46.8. Gef. J 47.1.

5.5 g Salz wurden bis zur völligen Spaltung auf 260—270° erhitzt und die übergelassenen Produkte in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen. Dem Destillat wurden die basischen Bestandteile entzogen, während man die Alkyljodide in Äther aufnahm. Nach dem Eindunsten verblieb ein Rückstand von etwa 2.5 g, der sich bei der Analyse als fast reines Äthyljodid erwies.

0.3646 g Sbst.: 0.5460 g AgJ.

C_3H_7J . Ber. J 74.7. C_2H_5J . Ber. J 81.4. Gef. J 81.0.

Aus dem salzsauren Auszug wurden durch Alkali etwa 1.5 g einer Base in Freiheit gesetzt, die der Analyse zufolge Diäthyl-propyl-amin war.

0.1048 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 744 mm).

$C_6H_{15}N$. Ber. N 13.9. $C_7H_{17}N$. Ber. 12.2. Gef. N 12.3.

Tripropyl-äthyl-ammoniumjodid: Aus 5 g Tripropylamin¹²⁾ und Äthyljodid erhielt man 7.5 g quartäres Salz vom richtigen Schmp. 238°. Die Spaltungsprodukte wurden wie beim vorigen Versuch getrennt. Erhalten wurden etwa 2 g Alkyljodid, das die Analyse als Propyljodid erwies.

0.1589 g Sbst.: 0.2187 g AgJ.

C_2H_5J . Ber. J 81.4. C_3H_7J . Ber. J 74.7. Gef. J 74.4.

Die Spaltbase war Dipropyl-äthyl-amin; die Ausbeute betrug etwa 1.5 g.

0.0910 g Sbst.: 8.55 ccm N (18°, 748 mm).

$C_9H_{21}N$. Ber. N 9.8. $C_8H_{19}N$. Ber. N 10.9. Gef. N 10.6.

Diäthyl-dipropyl-ammoniumjodid: Dipropyl-äthyl-amin wurde nach den Angaben v. Brauns¹³⁾ dargestellt und siedete bei 130—132°. Durch Erhitzen mit Äthyljodid auf dem Wasserbade unter Quecksilber-Verschluß führte man die Base in das quartäre Salz über. Feine, weiße, verwachsene Nadeln aus absol. Alkohol. Schmp. 238—240°.

0.1589 g Sbst.: 5.60 ccm n_{10}^2 -AgNO₃. Ber. J 44.5. Gef. J 44.7.

7 g Salz lieferten beim Erhitzen auf 250—260° 3.5 g Spaltprodukte, die in der üblichen Weise getrennt wurden. Die Menge des erhaltenen Jodids betrug etwa 2 g. Es war der Analyse zufolge ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Äthyl- und Propyljodid.

0.1940 g Sbst.: 0.2807 g AgJ.

C_2H_5J . Ber. J 81.4. C_3H_7J . Ber. J 74.7. Gef. J 78.2.

Entsprechend bestand auch der basische Anteil, der etwa 1.5 g wog, zur Hälfte aus Diäthyl-propyl-amin und zur anderen Hälfte aus Dipropyl-äthyl-amin.

0.1042 g Sbst.: 10.1 ccm N (12°, 755 mm).

$C_7H_{17}N$. Ber. N 12.2. $C_8H_{19}N$. Ber. N 10.9. Gef. N 11.4.

Marburg, Chemisches Institut.

¹²⁾ Das Pikrat dieser Base schmilzt bei 114—115°.

¹³⁾ B. 33, 1447 [1900].