

hiert. Das beim Verdampfen des Äthers verbliebene Öl ergab beim Destillieren unter 1.5 mm: I) 90—105° (0.3 g), II) 105—115° (0.2 g), III) 115—125° (0.1 g). Aus allen Fraktionen wurde ein und dasselbe Pikrat vom Schmp. 137° (aus I 0.25 g, aus II 0.15 g und aus III 0.05 g) erhalten. Bei wiederholtem Umlösen aus Methanol blieb der Schmp. konstant und alle Mischproben mit dem Agathalinpikrat aus Manila-Copal blieben ohne Schmp.-Depression.

3.690 mg Pikrat: 7.750 mg CO<sub>2</sub>, 1.440 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57.12, H 4.28. Gef. C 57.28, H 4.37.

Der aus dem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff lieferte ein in orangefelben Nadeln krystallisierendes Styphnat vom Schmp. 130° (aus Methanol), welches, gemischt mit dem Agathalinstyphnat aus Manila-Copal, auch bei derselben Temperatur schmolz.

3.845 mg Styphnat: 7.756 mg CO<sub>2</sub>, 1.401 mg H<sub>2</sub>O. — 3.790 mg Styphnat: 7.600 mg CO<sub>2</sub>, 1.380 mg H<sub>2</sub>O.

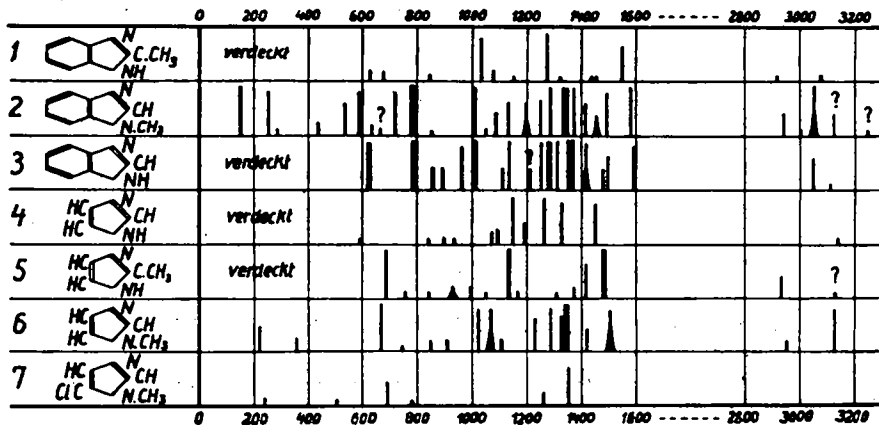
C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 54.92, H 4.13. Gef. C 55.01, 54.69, H 4.10, 4.07.

### 158. K. W. F. Kohlrausch und R. Seka: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, XI. Mittell.: Imidazol.

[Aus d. Physikal. u. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 7. April 1938.)

Teilweise als Ergänzung zu der im hiesigen Institut von A. W. Reitz<sup>1)</sup> durchgeführten Untersuchung heterocyclischer Fünfer-Ringe, hauptsächlich aber als Vorarbeit für eine demnächst folgende Mitteilung über naphthalinartig kondensierte Systeme vom Typus des Indols berichten wir hier über die Raman-Spektren von Imidazol und Benzimidazol sowie von einigen Abkömmlingen dieser Stammkörper. Abbild. 1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse.



Abbild. 1.

Abbild. 1 zeigt in der üblichen zeichnerischen Darstellung die Raman-Spektren von 1) 2-Methyl-benzimidazol, 2) 1-Methyl-benzimidazol, 3) Benzimidazol,

<sup>1)</sup> Ztschr. physik. Chem. (B) **82**, 175 [1936]; **85**, 363 [1937]; **88**, 275, 381 [1937].

4) Imidazol, 5) 2-Methyl-imidazol, 6) 1-Methyl-imidazol, 7) 1-Methyl-5-chlor-imidazol. Die Spektren Nr. 1, 3, 4, 5 wurden am Krystall-Pulver mit Hilfe der am hiesigen Institut ausgearbeiteten neuen Methode<sup>2)</sup> gewonnen; über ihre Leistungsfähigkeit wird an anderer Stelle<sup>3)</sup> berichtet. Hier muß nur erwähnt werden, daß ihr noch ein Mangel insofern anhaftet, als das unmittelbar an die Erregerlinie (Quecksilber-Linie Hg<sub>e</sub>,  $\lambda$  4358 Å) anschließende Frequenzgebiet gestört ist; vermutlich ist es ein Licht der Hg-Dampf-Lampe enthaltenes und rotseitig an Hg e anschließendes Kontinuum, das durch die „Vorzerlegung“ der Festkörper-Apparatur noch nicht hinreichend entfernt wird und bei der verwendeten „Reflexions-Methode“ die Streulinien mit Frequenzen zwischen Null und etwa  $500\text{ cm}^{-1}$  verdeckt. Im übrigen aber erhält man an Krystall-Pulvern, wenigstens solange sie nicht fluorescieren, ebenso vollständige Spektren wie mit der üblichen Methodik an durchsichtigen Flüssigkeiten. — Spektrum Nr. 7 ist ganz unvollständig, da die Belichtung wegen der raschen Verfärbung der Substanz vorzeitig abgebrochen werden mußte. Auch Spektrum Nr. 1 konnte nicht durchexponiert werden, da die Substanz, vermutlich wegen Fluorescenz, einen überstarken kontinuierlichen Untergrund erzeugt.

Die Diskussion der kondensierten Systeme Nr. 1, 2, 3 möchten wir, um den Zusammenhang nicht zu zerreißen, der nächsten Mitteilung vorbehalten und uns hier auf die Besprechung der Fünferlinge Nr. 4, 5, 6 beschränken. Versuche, die Spektren ähnlicher Heterocyclen zu deuten und Rückschlüsse auf die Struktur der Moleküle zu gewinnen, liegen bereits zahlreich vor. Wir erwähnen insbesondere die eingehende Behandlung dieses Problems durch G. B. Bonino<sup>4)</sup> und seine Mitarbeiter, ferner die Arbeiten von A. Stern u. K. Thalmayer<sup>5)</sup>, M. Milone u. G. Müller<sup>6)</sup>, K. Matsuno u. K. Han<sup>7)</sup> und endlich die systematischen und gründlichen Untersuchungen von A. W. Reitz<sup>1)</sup>. Dem letztgenannten Autor stand wohl die breiteste Diskussions-Grundlage zur Verfügung, da er sich nicht nur auf die Beobachtungen seiner Vorgänger, sondern auch auf sorgfältige eigene Messungen der Raman-Spektren und ihrer Polarisationsverhältnisse, auf Symmetrie-Betrachtungen, auf vergleichende Beobachtungen am mechanischen Modell und auf modellmäßige Rechnungen stützen konnte.

Eine solche vertiefte Bearbeitung der Aufgabe war unerläßlich; denn die Erfahrung hat gezeigt, daß die Schwingungs-Spektren ringförmiger Moleküle unter Umständen in ganz anderer Art auf strukturelle Veränderungen (im Ring oder am Ring) reagieren, als dies bei offenen Ketten der Fall ist. Daher können die an den letzteren erworbenen Kenntnisse im Lesen der Spektren nicht übertragen werden auf die Deutung der Ring-Spektren, die ein ganz neues und, wie sich zeigt, recht verwickeltes Problem darstellen. Es ist auch an der einschlägigen Literatur zu verfolgen, wie die Aussagen der Autoren um so vorsichtiger und zurückhaltender werden, je tiefer sie in die Sache eingedrungen sind und je mehr sie ihre Schwierigkeiten erfaßt

<sup>2)</sup> H. Conrad-Billroth, K. W. F. Kohlrausch u. A. W. Reitz, *Ztschr. Elektrochem.* **48**, 292 [1937].

<sup>3)</sup> L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz u. J. Wagner, *Ztschr. physik. Chem. (B)*, im Druck.

<sup>4)</sup> *Ztschr. physik. Chem. (B)* **22**, 21 [1933]; **25**, 327, 348 [1934]; *Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend.* **22**, 349, 438, 448 [1935]; **24**, 207, 288, 374 [1936]; **25**, 489, 492, 502 [1937]; *Gazz. Chim. Ital.* **66**, 316 [1936]; *Ric. scient.* **6/II** [1935], **7/I** [1936], **7/II** [1936], **8/II** [1937]. <sup>5)</sup> *Ztschr. physik. Chem. (B)* **31**, 21 [1933].

<sup>6)</sup> *Gazz. chim. Ital.* **63**, 334, 456 [1933]; **65**, 241 [1934].

<sup>7)</sup> *Bull. chem. Soc. Japan* **9**, 327 [1934]; **11**, 321 [1936]; **12**, 155 [1937].

haben. Diese Vorsicht ist durchaus zu begrüßen; denn das Vertrauen zu einer Methode wird untergraben, wenn man, den Wunsch zum Vater des Gedankens machend, vorgefaßte Meinungen in das Spektrum „hinein-liest“ und durch Auslegungen stützt, für deren Richtigkeit keinerlei Beweis erbracht werden kann.

Auch im vorliegenden Fall des Imidazols ist die an den experimentellen Befund zu stellende Hauptfrage: Sind im Schwingungs-Spektrum Anhaltspunkte dafür zu finden, daß die in Abbild. 1 gezeichnete Formulierung der Moleküle Nr. 4, 5, 6 mit zwei konjugierten Doppelbindungen unrichtig ist? — Man könnte geneigt sein, diese Frage deshalb kurzerhand zu bejahen, weil die sonst für einfache oder konjugierte Doppelbindungen typische Frequenz um 1600 (Beispiele: Buten-(1),  $\Delta\nu = 1642$ ; Butadien,  $\Delta\nu = 1634$ ; Cyclohexen,  $\Delta\nu = 1652$ ; Cyclohexadien-(1.3),  $\Delta\nu = 1574$ ) fehlt. Und man könnte sich etwa vorstellen, daß durch Aufteilung der zwei Doppelbindungen auf 5 Ringbindungen eine durchschnittliche Federkraft von  $f.7/5$  entsteht, die höchste Ringschwingung also tiefer liegen wird als im Benzol ( $\Delta\nu = 1600$ ), bei dem sich 3 Doppelbindungen auf 6 Bindungen aufteilen und die durchschnittliche Federkraft  $f.9/6$  beträgt. Gewiß ist etwas derartiges möglich; aber bewiesen ist es nicht. Denn der ungesättigte Fünfer-Ring hat hohe Ring-Spannung; auch die Frequenzen von wirklich vorhandenen Doppelbindungen werden nach allem, was wir wissen<sup>8) 9)</sup>, kräftig erniedrigt, wenn Ringschluß unter Spannung erfolgt (Beispiele: Methyl-äthyl-äthylen (cis)  $\Delta\nu = 1658$  und Cyclopenten  $\Delta\nu = 1615$ ; oder Maleinsäure-diäthylester,  $\Delta\nu = 1653$  und Maleinsäure-anhydrid,  $\Delta\nu = 1587$ ). Welche von diesen beiden genannten Ursachen — vielleicht gibt es noch andere — dafür verantwortlich ist, daß im Imidazol die höchste Ringfrequenz nur den Wert  $\Delta\nu = 1453$  aufweist, wissen wir derzeit nicht. Solche Fragen eindeutig zu entscheiden, ist eine sehr schwierige Aufgabe. Wir erinnern nur daran, wieviel Arbeit z. B. beim Benzol nötig war, bis mit Sicherheit aus den Schwingungs-Spektren geschlossen werden konnte, daß dem Ring hexagonale Symmetrie („ausgeglichenes“ Modell) zukommt und nicht trigonale (Kekulé-Modell); dabei lagen hier insofern einfachere Verhältnisse vor, als dieser Symmetrie-Unterschied zwar weniger beim Benzol selbst, wohl aber bei seinen Substitutions-Produkten kräftige Auswirkungen auf das Spektrum hat<sup>10)</sup>.

Um in der Diskussion des Imidazol-Spektrums etwas weiter zu kommen, suchen wir in Abbild. 2 Anschluß an die Spektren ähnlich gebauter Ringe. Im obersten Feld I sind die Spektren der Stammkörper eingezeichnet; für die mit \* bezeichneten Substanzen Nr. 3 bis 6 liegen Polarisationsmessungen [Reitz<sup>1)</sup>] vor. Quergestrichelte oder mit „dp“ bezeichnete Linien sind depolarisiert, gehören also zu Schwingungs-Formen, die nicht total-symmetrisch sind.

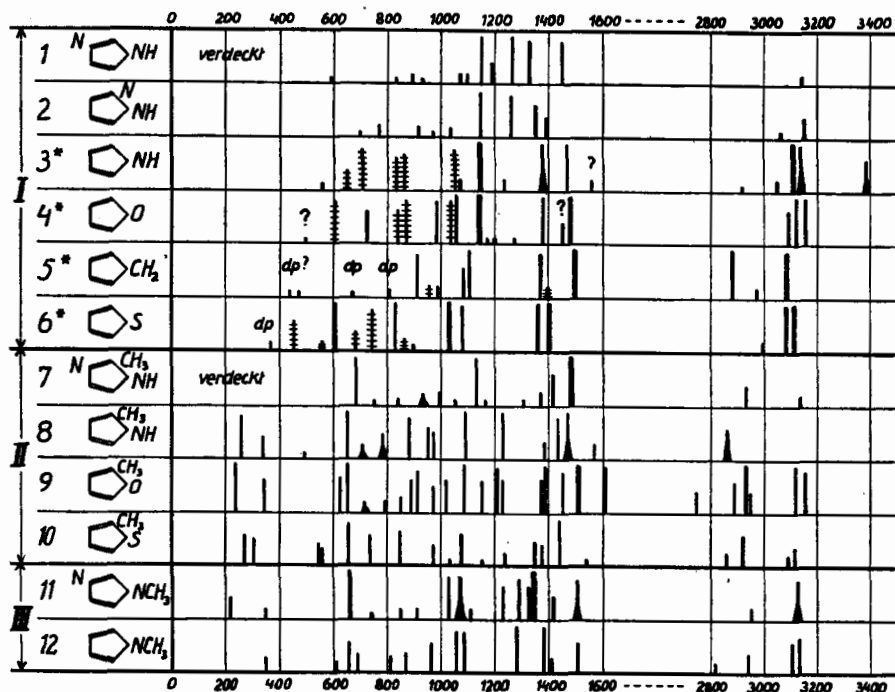
Man sieht, daß von den von uns ermittelten Spektren insbesondere Nr. 1 und 11 im wesentlichen den gleichen Typus aufweisen wie die übrigen in den Feldern I, III eingetragenen; die dabei trotz allgemeiner spektraler Ähnlichkeit noch bestehenden Unterschiede (z. B. das Auftreten der Linie bei  $\Delta\nu$

<sup>8)</sup> K. W. F. Kohlrausch u. R. Seka, B. **69**, 729 [1936].

<sup>9)</sup> I. Kahovec u. K. W. F. Kohlrausch, Ztschr. Elektrochem. **48**, 285 [1937].

<sup>10)</sup> vergl. etwa den Bericht: K. W. F. Kohlrausch, Physik. Ztschr. **37**, 58 [1936].

= 1260 in Nr. 1 und 2) aufzuklären und auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen, dazu reichen leider unsere derzeitigen Kenntnisse über die Deutung solcher Spektren nicht aus.



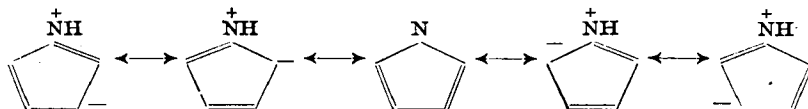
Abbild. 2.

Zu Abbild. 2: In Feld I die Stammkörper Nr. 1 Imidazol, Nr. 2 Pyrazol (Bonino-Manzoni-Ansidei<sup>4)</sup>), Nr. 3 Pyrrol, Nr. 4 Furan, Nr. 5 Cyclopentadien, Nr. 6 Thiophen; in Feld II 2-methylierte, in Feld III 1-methylierte Stammkörper (nach Bonino<sup>4)</sup> bzw. Matsuno-Han<sup>7)</sup>).

Kann man sich aber nur darauf stützen, daß der spektrale Typus für alle Stammkörper von Feld I der gleiche ist, dann kann man auch nur den von Reitz nach eingehender Analyse der Spektren Nr. 3 bis 6 gezogenen Schluß übernehmen, den wir in folgender Art formulieren möchten: Das bis jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial und die derzeit gegebenen Möglichkeiten für seine Verwertung erlauben nur die Aussage, daß den betreffenden Molekülen mit großer Wahrscheinlichkeit die Symmetrie  $C_{2v}$  zukommt, d. h., daß sie zwei aufeinander senkrecht stehende Symmetrie-Ebenen besitzen. Mehr auszusagen läßt sich beim gegenwärtigen Stand unseres Wissens nicht verantworten.

Im besonderen findet sich z. B. in den Spektren von Cyclopentadien bzw. Thiophen kein gesicherter Hinweis, der mit dem bekannten Unterschied im chemischen Verhalten beider Körper („aromatischer Charakter“ des Thiophens, typisch ungesättigter des Cyclopentadiens) in Verbindung gebracht werden könnte. Auch das Spektrum des Pyrrols bietet keine eindeutigen Anhaltspunkte, denen zufolge die „alte“ Strukturformel mit zwei konjugierten

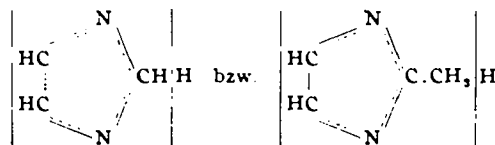
Doppelbindungen im Ring abzulehnen sei zugunsten etwa der jetzt üblichen, die einem Mittelding zwischen den mesomeren Formen:



entsprechen soll<sup>11)</sup>. Man könnte sich im Gegenteil eher wundern, daß bei dieser nur unter Beteiligung von Ionen-Zuständen möglichen Mesomerie die NH-Frequenz den Normalwert  $3400\text{ cm}^{-1}$  aufweist, während sonst bei Ionisierung bzw. bei vierwertiger Kovalenz des Stickstoffes (z. B. in  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{H}_3\text{N}^+\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}^-$  usw.) die NH-Frequenz merklich erniedrigt wird.

Auch der Übergang zu den Spektren der  $\alpha$ - bzw. *N*-methylierten Heterocyclen (Feld II bzw. III in Abbild. 2) läßt keine eindeutigen Aussagen zu. Die Spektren werden linienreicher (abgesehen von Nr. 7) und recht verschieden von denen der Stammkörper. Ersteres wird man erwarten, da durch die Methylierung die Symmetrie der Moleküle und damit die Zahl der depolarisierten schwachen Linien zugunsten von polarisierten starken Linien erniedrigt wird. Von den sonstigen Veränderungen fand insbesondere das Auftreten neuer Linien (bei Nr. 8, 9 und vielleicht auch bei Nr. 10) im Frequenzgebiet um  $1600$  viel Beachtung und wurde manchmal so ausgelegt, daß erst durch die Methylierung definierte Doppelbindungen im Ring entstehen. Wieder müssen wir sagen: Es ist möglich, daß es so ist, aber es ist nicht bewiesen. Denn ebensogut könnte es sich um eine infolge der erniedrigten Symmetrie beobachtbar gewordene Schwingung (und zwar der antisymmetrischen) des schon im Stammkörper vorhandenen Doppelbindungssystems handeln. Oder aber es könnte ein schon mehrfach anderweitig [vergl. z. B. Kohlrausch u. Seka<sup>8)</sup>, Kahovec u. Kohlrausch<sup>9)</sup>] beobachteter und besprochener Effekt im Spiel sein, nämlich der Umstand, daß gespannte Doppelbindungen besonders empfindlich gegen Methylierung sind und eine kräftig erhöhte Frequenz zeigen; dann geben die beiden durch die Methylgruppe unterschiedenen Doppelbindungen zwei verschiedene Frequenzen. Wer kann heute, wo eine bis in alle Einzelheiten gehende quantitative Analyse der Spektren leider noch nicht möglich ist, zwischen allen diesen Ursachen unterscheiden? Übrigens wurde im 2-Methylimidazol keine derartig erhöhte Frequenz gefunden.

Im Hinblick auf den letzteren Umstand und ferner darauf, daß in keinem der Moleküle Nr. 1, 3, 4, 5 von Abbild. 1 eine NH-Frequenz beobachtet wurde (was aber vermutlich auf die Unempfindlichkeit — „Grünlucke“ — der Platte im betreffenden Frequenzgebiet zurückzuführen ist), wäre es verlockend, speziell beim Imidazol und 2-Methylimidazol, den Spektren die von manchen Chemikern mit Rücksicht auf die einschlägigen Isomerieverhältnisse bevorzugten Strukturformeln



<sup>11)</sup> L. Pauling u. J. Sherman, Journ. chem. Physics 1, 606 [1933]

zugrunde zu legen. Bei ihnen gehört der Imidwasserstoff gewissermaßen beiden N-Atomen gleichartig an. Für den Spektroskopiker hätte diese Formulierung den Vorteil, daß bei Methylierung in 2-Stellung keine Erniedrigung der Symmetrie eintritt; dadurch würde der Charakter des Spektrums Nr. 7 in Abbild. 2, nämlich die starken Intensitätsverschiedenheiten der Linien, die auf höhere Symmetrie schließen lassen, und der Unterschied gegenüber den Spektren Nr. 8, 9, 10 verständlich. Obwohl nun diese Deutung recht plausibel aussehen mag, möchten wir in ihr vorläufig doch eher das erblicken, was wir weiter oben als ein „Hineinlesen in das Spektrum“ bezeichnet haben.

Wir schließen also die Diskussion mit der Feststellung, daß uns die Schwingungsspektren auf die Frage nach der Struktur der behandelten Heterocyclen derzeit eine eindeutige Antwort versagen. Vielleicht würde die Sachlage wesentlich gebessert werden, wenn es gelänge, einwandfrei Spektren von Cyclopentadien- und Pyrrol-Kalium zu gewinnen.

### Anhang.

1) Imidazol (Glyoxalin) (Beilstein XXIII, 45; Erg.-Bd. XXIII, 17): Darstellung durch trockne Destillation der Imidazol-dicarbonsäure-(4.5); das sicher noch bessere Ausbeute liefernde Decarboxylierungs-Verfahren von E. Waser u. A. Gratsos<sup>12)</sup> konnte hier nicht angewendet werden, weil es Anthracen als Lösungsmittel benützt, was leicht das Auftreten fluorescenter Verunreinigungen in den Präparaten bewirken kann. Die Reinigung erfolgte durch zweimalige Vakuumdestillation und drei anschließende Hochvakuum-Sublimationen. Schmp. 89.5—90° (Lit. 90—91°). Bisherige Beobachtung: Keine. Aufnahme in der „Krystallpulver-Apparatur für Aufstrahlung“ mit Hg-Erregung (Bereich  $\Delta\nu = 0$  bis  $\sim 500$  fehlt); Pl. F<sub>1</sub> 252, t = 48. —  $\Delta\nu = 592(0)$ , 835(00), 898(1/2), 929(0), 1070(1), 1097(1), 1150(5), 1188(2), 1266(6), 1326(4), 1453(4), 3142(1/2).

2) 1-Methylimidazol (1-Methyl-glyoxalin) (Beilstein XXIII, 46): Die Methylierung des Imidazols wurde nach den Angaben von O. Wallach und Mitarbeitern<sup>13)</sup> durchgeführt. Die Zerlegung der verschiedenen Reaktionsprodukte erfolgte nach Abtrennung der öligen Schicht vom überschüssigen Äther durch vorsichtiges Einengen im Vak.-Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali. Die dabei sich abscheidenden krystallisierten Anteile werden durch Filtration abgetrennt; im öligen Filtrat werden durch Lauge die Basen in Freiheit gesetzt. Nach dem Trocknen der Basen über festem Ätzkali wird das Präparat durch wiederholte fraktionierte Destillation im Vak. unter Wasserstoff gereinigt. Sdp.<sub>12</sub> 80.5° (Lit. Sdp.<sub>760</sub> 198°),  $n_{D,20.4} = 1.4949$ . Bisherige Beobachtung: Keine. Aufnahme in der Normalapparatur im flüssigen Zustand; wegen Lichtempfindlichkeit der gelblichen Substanz nur im gefilterten Licht. Pl. 2455, m. F., t = 14; Ugd. st., Sp. st.,  $n = 17$ .  $\Delta\nu = 220(2b)$ , 355(1), 666(5), 739(0), 844(1), 905(1), 1025(4), 1072(4b), 1104(1), 1227(3), 1284(4), 1326(3), 1344(10), 1420(2), 1506(4), 2956(1), 3123(4b, ? Hg). —

3) 2-Methylimidazol (2-Methyl-glyoxalin) (Beilstein XXIII, 65; Erg.-Bd. XXIII, 23): Darstellung durch trockne Destillation der 2-Methylimidazol-dicarbonsäure-(4.5); Reinigung durch zweimalige Vak.-Destillation

<sup>12)</sup> Helv. chim. Acta 11, 944 [1928] (C. 1928 II, 2464).

<sup>13)</sup> O. Wallach, A. 214, 257 [1882]; O. Wallach, F. Rung u. M. Behrend, A. 271, 35 [1892].

und drei nachfolgende Hochvak.-Sublimationen. Schmp.  $142^{\circ}$  (Lit. 138—139<sup>o</sup>). Bisherige Beobachtung: Keine. Aufnahme am Krystallpulver. Pl. F<sub>1</sub>.254,  $t = 48$  (Bereich  $\Delta v = 0$  bis  $\sim 500$  fehlt).

$\Delta v = 684(5)$ ,  $751(0)$ ,  $840(1/2)$ ,  $928(1b)$ ,  $997(1)$ ,  $1049(0)$ ,  $1128(8)$ ,  $1164(1/2)$ ,  $1302(0)$ ,  $1368(1)$ ,  $1413(3)$ ,  $1483(10)$ ,  $2929(2)$ ,  $3132(1/2)$ , ? Hg). —

4) 5-Chlor-1-methyl-imidazol (Beilstein XXIII, 49): Darstellung nach den Angaben von Wallach<sup>14</sup>), ausgehend von Oxalsäure-dimethylamid. Reinigung durch 3-malige Destillation bei vermindertem Druck unter Wasserstoff. Sdp.<sub>12</sub> 83.9—84.2<sup>o</sup> (Lit. 204.4—205<sup>o</sup>),  $n_{D,19.6} = 1.5122$ . Bisherige Beobachtung: Keine. Die an der Flüssigkeit mit gefiltertem Licht gemachte Aufnahme auf Pl. 2457 fiel wegen rascher Verfärbung der Substanz ganz unzulänglich aus.

$\Delta v = 235(00)$ ,  $503(1/2)$ ,  $688(2)$ ,  $782(0)$ ,  $1261(1)$ ,  $1350(3)$ . —

5) Benzimidazol (*N,N'*-Methenyl-*o*-phenylendiamin) (Beilstein XXIII, 131; Erg.-Bd. XXIII, 35): Herstellung nach den Angaben von M. A. Phillips<sup>15</sup>). Reinigung durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle sowie durch 4-malige Sublimation im Hochvakuum. Schmp.  $171^{\circ}$  (Lit. 170<sup>o</sup>). Bisherige Beobachtung: Keine. Aufnahme am Krystallpulver (es fehlt der Bereich  $\Delta v = 0$  bis  $\sim 550$ ). Pl. F<sub>1</sub> 255,  $t = 40$ . —

$\Delta v = 620(8)$ ,  $780(15)$ ,  $854(2)$ ,  $889(2)$ ,  $961(4)$ ,  $1008(10)$ ,  $1114(2)$ ,  $1139(6)$ ,  $1213(2)$  (fraglich, weil zusammenfallend mit f-1270);  $1249(4)$ ,  $1274(20)$   $1305(6)$ ,  $1348(5)$ ,  $1366(8)$ ,  $1416(8b)$ ,  $1481(2)$ ,  $1497(3)$ ,  $1589(4)$ ,  $3069(3)$ ,  $3111(1/2)$ .

6) 2-Methyl-benzimidazol (*N,N'*-Äthenyl-*o*-phenylendiamin) (Beilstein XXIII, 145; Erg.-Bd. XXIII, 36): Darstellung nach den Angaben von Phillips<sup>15</sup>); Reinigung durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle sowie anschließend durch 4-malige Sublimation im Hochvakuum. Schmp.  $178.5$ — $179^{\circ}$  (Lit. 176<sup>o</sup>). Aufnahme am Krystallpulver auf Pl. F<sub>1</sub> 253;  $t = 24$ . — (Es fehlt der Bereich  $\Delta v = 0$  bis  $\sim 580$ ).

$\Delta v = 626(1)$ ,  $674(1)$ ,  $845(1/2)$ ,  $1035(3)$ ,  $1079(1)$ ,  $1147(00)$ ,  $1275(7)$ ,  $1319(0)$ ,  $1428(1/2)$ ,  $1457(1/2)$ ,  $1543(2)$ ,  $2916(0)$ ,  $3076(1/2)$ . —

7) 1-Methyl-benzimidazol (Beilstein XXIII, 145; Erg.-Bd. XXIII, 35): Darstellung nach den Angaben von S. Skraup<sup>16</sup>) durch Methylieren des gereinigten Benzimidazols mit methylschwefelsaurem Kalium in alkalischer Lösung. Nach Reinigung durch Vak.- und mehrmalige Hochvak.-Destillation (0.08 mm,  $130$ — $135^{\circ}$  Luftbadtemperatur) wurde die Substanz im H<sub>2</sub>-Strom in das Raman-Rohr überdestilliert und dieses abgeschmolzen. Schmp.  $63^{\circ}$  (Lit. 62—63<sup>o</sup>). Bisherige Beobachtung: Keine. Die Aufnahme erfolgte an der unterkühlten Schmelze bei Normaltemperatur. Pl. Nr. 2581, m.F.,  $t = 8$ ; Pl. 2584, dasselbe auf grünempfindlicher Platte; Pl. 2582, o.F., Sp. 0.04,  $t = 5$ ; letztere Aufnahme wegen überstarken Ugds im Blau nicht verwendbar;  $n = 52$ .

$\Delta v = 153(5)$  ( $\pm e, c$ );  $248(4)$  ( $\pm e, c$ );  $285(00)$  (e);  $434(1)$  (e, c);  $532(3)$  (k,  $\pm e, c$ );  $585(4)$  (k,  $\pm e, c$ );  $632(1)$  (e);  $664(1/2)$  (e?);  $719(4)$  (k, e);  $774(10)$  (k, i, e, c);  $850(00)$  (e);  $1007(6)$  (k, f, e);  $1052(0)$  (e);  $1093(2)$  (e);  $1131(3)$  (k, e);  $1194(3b)$  (e);  $1247(3)$  (e);  $1286(10)$  (k, e);  $1329(5)$  (e);  $1348(6)$  (k, e);  $1368(5)$  (e);  $1414(3)$  (e);  $1457(2b)$  (e);  $1496(4)$  (e);  $1582(5)$  (e);  $2940(2)$  (e);  $3002(0)$  (e);  $3054(8b)$  (k, e);  $3124(2?)$  (k);  $3247(00)$  (e). —

<sup>14</sup>) A. 214, 307 [1882].

<sup>15</sup>) Journ. chem. Soc. London 1928, 2393, 3134 (C. 1928 II, 2466; 1929 I, 902).

<sup>16</sup>) A. 419, 72 [1919].