

Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität

(7. Mitteilung)

Über das Salzbildungsvermögen von Imidazolderivaten

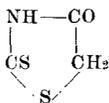
Von

Fritz Feigl und Hugo Gleich

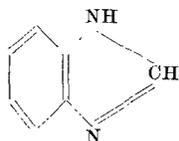
Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1928)

Daß die NH-Gruppe in organischen Verbindungen sehr häufig befähigt ist, das Wasserstoffatom durch Silber ersetzen zu lassen, ist in zahlreichen Fällen beobachtet worden und hat im Rhodanin



und dessen Derivaten¹ zu Ag-Reagentien geführt, deren spezifische Wirksamkeit, bzw. Anwendbarkeit in der chemischen Analyse aber noch dadurch beschränkt ist, daß Hg-Salze nicht anwesend sein dürfen, da diese (wenn auch nicht unter Bildung definierbarer Verbindungen) gleichfalls Niederschläge liefern. Im Verlaufe dahingehender Versuche, andere organische Ag-spezifische Reagenzien mit NH-Gruppen aufzufinden, welche gegenüber Hg-Salzen unwirksam sind, wurde auch das Verhalten des im heißen Wasser löslichen Benzimidazols



neuerlich überprüft, dessen Ag-Salz bereits von E. Bamberger und J. Lorenzen² beschrieben worden ist. Dasselbe entsteht durch Vereinigung von ammoniakalischer AgNO₃-Lösung mit einer wässrig alkoholischen Lösung von Benzimidazol als weißer, kristallinischer Niederschlag, der selbst gegen konzentrierte NH₃ beständig ist, sich hingegen sehr leicht in verdünnten Mineralsäuren und heißer Essigsäure löst.

¹ Dissertation H. Pollak und N. Urman, Wien 1927.

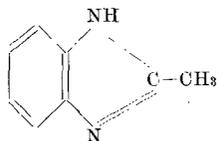
² Ann. 273, 79, 1893.

Die NH-Gruppe im Benzimidazol ist demnach, wie vorauszusehen war, gegenüber Ag-Salzen reaktionsfähig, hingegen ist diese Verbindung in ihrer Wirksamkeit nicht mehr Ag-spezifisch, sondern sie gibt mit ammoniakalischen Cu-, Cd-, Co- und Zn-Lösungen Niederschläge von definierten Verbindungen, wodurch die genannten Metalle quantitativ abgeschieden werden. Anderen Metallsalzlösungen gegenüber kann Benzimidazol gemäß seiner Basennatur gleichfalls als Fällungsmittel wirken, indem Oxydhydrate gebildet werden (Fe, Al und Cr). Mit Hg-Salzen liefert es analog wie NH_3 unlösliche Amidoverbindungen.

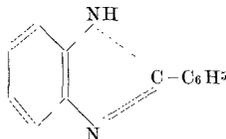
Da bisher nur wenige organische Verbindungen bekannt sind, in denen andere Metalle als Hg und Ag und allenfalls Alkalimetalle den Wasserstoff in Imidgruppen ersetzen können, erschien es wünschenswert, zur Aufklärung der Konstitution der Salze des Benzimidazols einige Untersuchungen anzustellen.

I. Wie bereits erwähnt, bestehen die Niederschläge, die man aus der ammoniakalischen Lösung der Metallsalze erhält, aus Verbindungen der oben genannten Metalle mit Benzimidazol, wobei auf ein Grammatom Metall zwei Äquivalente der Base kommen. Isoliert wurden die Salze von Cu, Cd, Co und Zn. Da bei den Ag-Salzen die Bindung des Metallatoms zweifellos am N-Atom erfolgt, erscheint es naheliegend, auch bei allen anderen Salzen die Bindung der Metallatome an derselben Stelle anzunehmen. Demgemäß wurde erwartet, daß auch andere Imidazole, in denen das Wasserstoffatom am Kohlenstoff des Imidazolringes durch andere Radikale ersetzt ist, in gleicher Weise wie das Benzimidazol reagieren müßten. Es wurden daher zunächst folgende Verbindungen auf ihr Salzbildungsvermögen untersucht.

a) Äthenyl-*o*-Phenylendiamin:



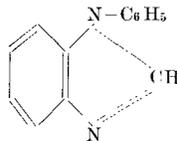
b) Phenylbenzimidazol:



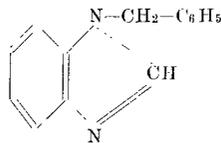
Beide Verbindungen reagieren mit Ag-Salzen unter Bildung in NH_3 unlöslichen Niederschlägen, hingegen besitzen sie keine Reaktionsfähigkeit gegenüber Cu-, Cd- Co- und Zn-Salzen.

II. Die unter I angeführten Beobachtungen zeigen neuerlich die Ag-spezifische Wirkung der NH-Gruppe, sie verweisen aber auch auf eine Wirksamkeit der CH-Gruppe bei der Salz-bildung mit anderen Metallatomen hin. Um nun eine derartige Wirksamkeit der CH-Gruppe zu ermitteln, wurde im Benzimidazol das H-Atom der NH-Gruppe durch organische Radikale ersetzt und folgende Körper auf ihr Verhalten gegenüber Metallsalzlösungen überprüft:

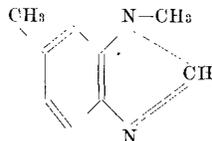
a) N-Phenylbenzimidazol:



b) N-Benzylbenzimidazol:

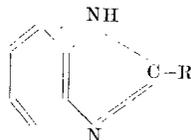


c) N-Methyltolimidazol:

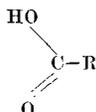


Diese überprüften N-alkylierten Benzimidazole reagieren gleichfalls nicht mit Cu, Cd, Co und Zn, sie reagieren aber auch nicht mehr mit Ag, da die NH-Gruppe fehlt. Damit erscheint nachgewiesen, daß die CH-Gruppe als solche nicht die Bindung des Co, Zn usw. bewirken kann.

III. Nach den Ergebnissen von I und II mußte geschlossen werden, daß in der NH-Gruppe durch die benachbarte CH-Gruppe eine solche Erhöhung der Beweglichkeit des Imid-Wasserstoffatoms herbeigeführt wird, daß auch andere Metallatome, die nicht so wie das Ag-Atom eine ganz besondere Affinität zum Stickstoff besitzen, gleichfalls gebunden werden. In der Verbindung von der allgemeinen Formel:



besitzt das C-Atom, an dem sich das R befindet, bezüglich der Bindungsart (einfache und doppelte Bindung) dieselbe Anordnung wie das C-Atom in der Carboxylgruppe von Carbonsäuren:



Da nun bekanntlich die Dissoziationskonstante von Carbonsäuren $\text{R}-\text{COOH}$ weitestgehend durch die Natur des R bedingt wird, jene freie Carbonsäure, welche der Gruppenanordnung im Benzimidazol entspricht, aber die Ameisensäure ist, so wurden solche Imidazole durch Kondensation von O-Phenylendiamin mit Säuren dargestellt, bei welchen die zugrunde liegende Säure eine Dissoziationskonstante besitzt, die jener der Ameisensäure möglichst nahekommt. Die Dissoziationskonstanten der nachstehenden Säuren besitzen folgende Werte:

1. Ameisensäure ($\text{H}-\text{COOH}$): $2,14 \cdot 10^{-4}$ (Ostwald und Franke),

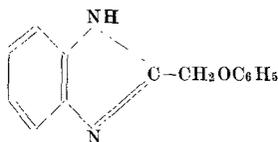
2. Phenoxyessigsäure ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$): $7,6 \cdot 10^{-4}$ (Stohmann und Langbein),

3. Äthoxyessigsäure ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$): $2,3 \cdot 10^{-4}$ (Ostwald),

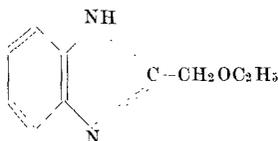
4. Methoxyessigsäure ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$): $3,3 \cdot 10^{-4}$ (Ostwald).

Es wurden daher die unter a—c angeführten Imidazole dargestellt und auf ihr Salzbildungsvermögen untersucht:

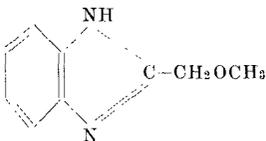
a) Phenoxy-methylenbenzimidazol:



b) Äthoxy-methylenbenzimidazol:

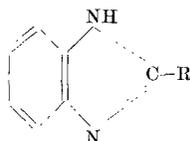


c) Methoxy-methylenbenzimidazol:



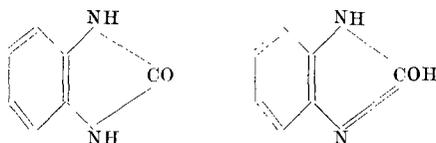
Die Verbindungen liefern gemäß ihrer NH-Gruppe durchwegs NH_3 -unlösliche Ag-Salze und Hg-Amidokörper, jedoch keine Zn-, Co- usw. Verbindungen.

IV. Es wurde nun an Stelle des R im

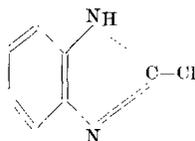


die stark negative OH-Gruppe und das Cl-Atom eingeführt. Die Verbindungen

a) *o*-Phenylenharbstoff:

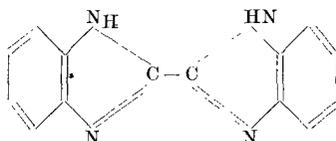


b) Cl-Benzimidazol:



erweisen sich trotz der darin enthaltenen NH-Gruppe zu einer Salzbildung selbst mit Ag als unfähig. Die Einführung eines Imidazolrestes an Stelle des R führte zum

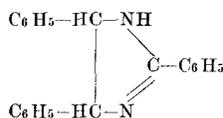
c) Anhydroxanilid:



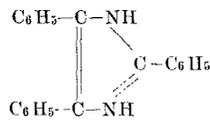
Auch diese Verbindung ist gegenüber anderen als Ag- oder Hg-Salzen unwirksam.

V. Versuche über das Verhalten von

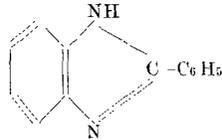
a) Amarin:



b) Lophin:

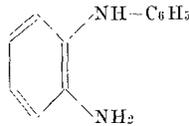
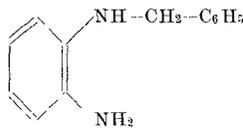
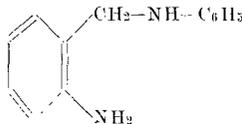


die sich vom Phenylbenzimidazol



durch das Fehlen des an die N-Atome gebundenen, geschlossenen Benzolringes unterscheiden. zeigten gleichfalls, daß vermöge der NH-Gruppe Ag-Salzbildung erfolgt³, jedoch keine Reaktionsfähigkeit gegenüber Cu-, Co- usw. Salzen besteht.

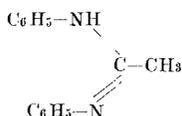
VI. Eine Aufspaltung des Glyoxalinringes im Benzimidazol unter Beibehaltung der im Benzolring *o*-ständigen N-Atome, wie

a) *o*-Amidodiphenylamin:b) Benzol-*o*-phenyldiamin:c) *o*-Amidobenzylanilin:

führt zu Verbindungen von ganz anderen Eigenschaften. Dieselben besitzen keine Umsetzungsfähigkeit mit Metallsalzen; sie reduzieren als *o*-Phenylenaminderivate ammoniak. Ag-Salzlösungen.

Schließlich wurde noch das Verhalten des Diphenyläthanamidins

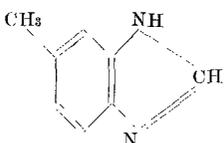
³ Das Lophin liefert auch eine Anlagerungsverbindung C₂₁H₁₆N₂ · AgNO₃.



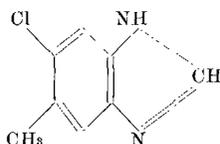
untersucht; von dieser Verbindung erhielten wir entgegen den Befunden von E. Bamberger⁴ kein Ag-Salz, sie reagiert auch mit anderen Metallsalzlösungen nicht.

VII. Die Einführung von Substituenten im Benzimidazol wurde im Verhalten des

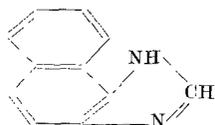
a) *m*-Tolimidazols:



b) 2-Cl-Tolimidazols:

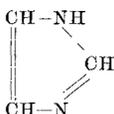


überprüft. Diese beiden Verbindungen verhalten sich ganz wie das Benzimidazol. Lediglich in der Farbe der gefärbten Salze zeigen sie einen Unterschied. Hingegen ergab die Untersuchung des 1,2-Naphthimidazols



daß in dieser Verbindung die Fähigkeit der Salzbildung gegenüber Co, Zn, Cu und Cd verlorengegangen ist und nur die Ag-Spezifität erhalten bleibt.

VIII. Das Imidazol

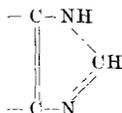


die Grundsubstanz aller bisher untersuchten Imidazolderivate liefert Co- und Zn-Salze; ein Cu- und Cd-Salz ist nicht erhältlich, denn Cd⁺⁺ gibt in NH₃-Lösung überhaupt keine Fällung,

⁴ Ann. 273, 300 (1893).

während Cu^{++} in schwach ammoniak. Lösung wohl einen blaugrünen Niederschlag erzeugt, der aber in viel NH_3 löslich ist.

Aus den I—VIII angeführten Beobachtungen kann geschlossen werden, daß die Atomgruppe



im Imidazolring befähigt ist, mit Co, Cu, Cd und Zn schwer lösliche Verbindungen zu liefern und daß die Salzbildungsfähigkeit durch die an den Glyoxalinring anschließenden Ringe und Atomgruppen beeinflußt wird. Von welcher Art diese Beeinflussung ist, läßt sich auf Grund des bisherigen Untersuchungsmaterials nicht angeben.

Praktischer Teil.

I. Salze des Benzimidazols.

Das Benzimidazol wurde nach E. Wundt³ aus *o*-Phenylen-diamin und Ameisensäure dargestellt.

a) Hg-Salz: Die alkoholische Baselösung wird mit etwas konzentrierter wässriger Na-Acetat-Lösung versetzt (eine etwaige Trübung durch einige Tropfen verdünnter Essigsäure aufgehoben), dann mit konzentrierter HgCl_2 -Lösung gefällt, aufgeköcht und erkalten gelassen. Nach Dekantation mit warmem Alkohol und Filtration bei 120—130° getrocknet. Das Salz ist weiß, zuerst flockig, nach dem Kochen kristallin. Zur Analyse wurde das Hg-Salz, in verdünntem HCl gelöst, erwärmt und bis zum Erkalten H_2S eingeleitet; das HgS wurde mit warmem Alkohol gewaschen, dann in farblosem Na_2S gelöst und mit NH_4Cl gefällt. Cl-Bestimmung nach Auflösen in verdünnter H_2SO_4 , Ausfällung des Hg mittels H_2S und AgCl -Fällung im Filtrat nach Verkochen des überschüssigen H_2S .

0·0786 g Substanz gaben 0·0520 g HgS
 0·1049 „ „ „ 0·0447 „ AgCl
 0·1108 „ „ „ 7·9 cm^3 (20°, 745 mm).

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{HgCl}$: 56·81% Hg; 10·04% Cl; 7·93% N.

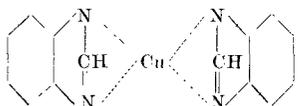
Get.: 57·03% Hg; 10·54% Cl; 8·14% N.

b) Cu-Salz: In die wässrige stark ammoniak. Cu-Salzlösung wird überschüssige alkoholische Baselösung zufließen gelassen, aufgeköcht und nach 24 Stunden Stehen filtriert. Gewaschen wird mit heißem NH_3 -haltigem H_2O und bei 120° getrocknet.

0·0936 g Substanz gaben 0·0242 g CuO (durch vorsichtiges Verglühen und Auswägen).

0·0755 g Substanz gaben 12·8 cm^3 N (19°, 746 mm).

³ E. Wundt, Ber. 11, 826 (1878).



Ber.: 21·35% Cu; 18·82% N.
Gef.: 20·61% Cu; 19·46% N.

Ber. für $4 C_{14}H_{10}N_4Cu \cdot NH_3 \cdot H_2O$: 20·74% Cu; 19·43% N.

e) Cd-Salz: Zu einer wässrigen $Cd(NO_3)_2$ -Lösung gibt man viel Ammoniak (eine eventuelle Trübung wird durch 2 bis 3 Tropfen NH_4Cl -Lösung aufgehoben), dann Baselösung, kocht auf und fügt noch sehr viel konzentriertes NH_3 hinzu und unterhält die Lösung unter ständigem Umrühren im Kochen. Nach dem Erkalten wird mit heißem NH_3 -haltigem H_2O dekantiert, filtriert und bei 120° getrocknet. Zwecks Bestimmung als Sulfat wird in einem gewogenen Porzellantiegel mit verdünnter H_2SO_4 versetzt und die überschüssige Säure durch vorsichtiges Erhitzen entfernt, schließlich schwach geglüht. Dann wird wieder in H_2SO_4 (1:3) aufgenommen, eindampfen gelassen und diese Operation so lange wiederholt, bis das $CdSO_4$ vollständig weiß ist und Gewichtskonstanz besteht.

0·0557 g Substanz gaben 0·0332 g $CdSO_4$
0·0954 „ „ „ 13·7 cm^3 N (20°, 744 mm).

Ber. für $C_{14}H_{10}N_4Cd$: 32·44% Cd; 16·17% N.
Gef.: 32·13% Cd; 16·39% N.

d) Co-Salz: Die wässrige Co-Salzlösung wird mit etwas NH_4Cl und dann mit viel konzentriertem NH_3 versetzt. Die Base fällt dann einen blauen violettstichigen Körper aus. Nun wird zum Sieden erhitzt und zur entstehenden Suspension unter fortwährendem Umrühren mit dem Glasstab und unter weiterem Kochen so lange konzentriertes NH_3 hinzugefügt, bis der Niederschlag kristallinisch geworden ist, dann läßt man noch 1—2 Minuten im Wallen und über Nacht stehen. Schließlich dekantiert man mit NH_3 -haltigem heißen H_2O und trocknet wieder bei 120° .

0·0453 g Substanz gaben 0·0116 g CoO (durch Veraschung)
0·1215 „ „ „ 20·9 cm^3 N (20°, 744 mm).

Ber. für $C_{14}H_{10}N_4Co$: 20·12% Co; 19·12% N.
Gef.: 20·12% Co; 19·62% N.

e) Zn-Salz: Zur wässrigen, stark ammoniakalischen Zinksalzlösung fügt man einen Überschuß an Baselösung, hierauf auf je 100 cm^3 Lösung 30 cm^3 25%ige NH_4Cl -Lösung, kocht auf und rührt mit dem Glasstab bis zum Kristallinwerden, dann noch 2—3 Minuten, läßt über Nacht stehen und verfährt wie bisher.

Analyse: Die Substanz wird zu ZnO verglüht und mit etwas konzentrierter HNO_3 bis zum vollständigen Weißwerden abgeraucht. Bei ganz langsamem und vorsichtigem Verglühen wurden Zn-Werte erhalten, die mit den C-, H- und N-Werten auf die nachstehende Formel verweisen.

0·1338 g	Substanz gaben	0·0355 g	ZnO
0·1028 „	„	17·3 cm ³	N (20°, 744 mm)
0·1002 „	„	0·0265 g	ZnO
0·1269 „	„	21·5 cm ³	N (19°, 741 mm).

Ber. für $C_{14}H_{10}N_4Zn$: 21·83% Zn; 18·71% N.

Ber. für $4 C_{14}H_{10}N_4Zn \cdot NH_3 \cdot H_2O$: 21·21% Zn; 19·32% N.

Gef.: 21·32% Zn; 19·20% N.

Gef.: 21·26% Zn; 19·31% N.

II. Salze des Äthenyl-*o*-Phenylendiamins.

Äthenyl-*o*-Phenylendiamin wurde nach A. L a d e n b u r g⁶ aus *o*-Phenylendiamin und Eisessig dargestellt.

a) Ag-Salz: Zu einer wässrigen ammoniakalischen $AgNO_3$ -Lösung fügt man das doppelte Volumen Alkohol hinzu und fällt mit einer 5%igen alkoholischen Lösung der Base in der Kälte. Nach dem Aufkochen läßt man erkalten und absetzen. Der Niederschlag wird durch einen Porzellanfiltertiegel abgesaugt, mehrmals mit heißem Alkohol dekantiert und die Hauptmenge des Niederschlages erst nach zweimaligem Waschen mit heißem H_2O in den Tiegel gebracht. Man trocknet wie gewöhnlich bei 120—130° bis zur Gewichtskonstanz. Das Ag-Salz ist weiß, fällt zuerst grobflockig aus, wird aber beim Kochen feinkristallinisch; in verdünnten Mineralsäuren und in stärkerer Essigsäure ist es löslich.

Analyse: Man löst das Salz in verdünnter NH_4OH in der Hitze, verdünnt mit H_2O und fällt mit NH_4Cl -Lösung. Da das $AgCl$ hartnäckig Base einschließt, ist es notwendig, das gefällte $AgCl$ zu filtrieren, in NH_3 zu lösen und mit HNO_3 wieder auszufällen.

0·0219 g Substanz gaben 0·0132 g $AgCl$.

Ber. für $C_8H_7N_2Ag$: 44·96% Ag.

Gef.: 45·36% Ag.

b) Hg-Salz: Darstellung und Ausführung der Analyse wie sub 1. Das Salz ist weiß, zuerst flockig, nach dem Kochen kristallin. Die Löslichkeitsverhältnisse bei den Hg-Salzen sind die gleichen wie bei allen übrigen schon angeführten Salzen.

0·0750 g Substanz gaben 0·0477 g HgS

0·0934 „ „ „ 6·4 cm³ N (20°, 744 mm).

Ber. für $C_8H_7N_2HgCl$: 54·64% Hg; 7·63% N.

Gef.: 54·83% Hg; 6·81% N.

III. Salze des Phenylbenzimidazols.

Phenylbenzimidazol wurde nach E. B a m b e r g e r und B. B e r l e⁷ aus Dibenzoyl-*o*-Phenylendiamin dargestellt.

a) Ag-Salz: Da die Base schon durch wenig H_2O aus

⁶ Ber. 8, 677 (1875).

⁷ E. Bamberger und B. Berlé, Ann. 273, 347 (1893).

ihrer alkoholischen Lösung ausgefällt wird, verwendet man am besten eine konzentrierte ammoniakalische AgNO_3 -Lösung, die noch mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt wird. Der weiße Niederschlag ist gallertartig, was längeres Stehen und wiederholt gutes Auswaschen erfordert, um analysenreine Körper zu erhalten.

0·0594 g Substanz gaben 0·0280 g AgCl .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{Ag}$: 35·85% Ag .

Gef.: 35·48% Ag .

b) Hg -Salze.

0·0981 g Substanz gaben 0·0536 g HgS

0·0606 " " " 0·0207 " AgCl

0·1154 " " " 6·8 cm^3 N (22°, 744 mm).

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{HgCl}$: 46·75% Hg ; 8·26% Cl ; 6·53% N.

Gef.: 47·10% Hg ; 8·45% Cl ; 6·68% N.

IV. N-Phenylbenzimidazol.

N-Phenylbenzimidazol wurde nach O. Fischer⁸ aus o-Aminodiphenylamin und Ameisensäure hergestellt; die Base liefert keine Metallsalze.

V. N-Benzylbenzimidazol.

Diese Verbindung war bisher noch nicht beschrieben worden. Ausgegangen wurde von Benzyl-o-Phenylendiamin, das nach F. Kehrman⁹ aus 1,2-Chlornitrobenzol und Benzylamin dargestellt wurde.

Benzyl-o-Phenylendiamin wurde 5 Stunden mit überschüssiger 100%iger Ameisensäure unter Rückfluß gekocht, die unverbrauchte Säure größtenteils abdestilliert, erkalten gelassen und in kaltes H_2O gegossen. Mit NH_3 versetzt, fällt ein flockiger Niederschlag aus, der mit NH_3 -haltigem kaltem H_2O gut gewaschen wird. Man löst in Alkohol und kocht zwecks Reinigung mit Tierkohle. Nach dem Filtrieren und Erkalten wird durch vorsichtigen Wasserzusatz ausgefällt. Aus heißem H_2O oder verdünntem Alkohol umkristallisiert, erhält man weiße, kleine Nadeln vom F. P. 105°.

Sehr leicht löslich in: Mineralsäuren, Essigsäure, Alkohol und heißem H_2O .

Schwer bis unlöslich in: Äther, Schwefelkohlenstoff, kaltem H_2O und Petroläther.

Die Verbindung wirkt auf ammoniakalische Metallsalzlösung nicht ein.

0·0984 g Substanz gaben 11·6 cm^3 N (18°, 742 mm).

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2$: 13·46% N.

Gef.: 13·50% N.

⁸ O. Fischer, Ber. 34, 4204 (1901).

⁹ Ann. 290, 293 (1896).

VI. N-Methyltolimidazol.

Die Verbindung wurde nach O. Fischer¹⁰ aus *m*-Tolimidazol und CH_3J hergestellt; sie liefert keine Metallsalze.

VII. Salze des Phenoxy-methylenbenzimidazols.

Phenoxy-methylenbenzimidazol war bisher noch nicht beschrieben; es wurde folgendermaßen dargestellt:

2 g *o*-Phenylendiamin werden mit 5 g Phenoxyessigsäure eine Stunde im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Die grün gefärbte Schmelze wird in kaltes H_2O gegossen, stark ammoniakalisch gemacht und einige Stunden stehen gelassen. Dann wird aufgekocht, nach dem Erkalten abgesaugt und mit kaltem ammoniakalischem Wasser gewaschen. Die alkoholische Lösung wird nun mit Tierkohle gekocht, filtriert und nach dem Erkalten vorsichtig mit H_2O gefällt. Das Umkristallisieren erfolgt durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällern mit Wasser. Asbestartiger weißer Körper vom F. P. 162°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren, gut bis schwer löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser. Dieselben Löslichkeitsverhältnisse gelten auch für die nächstfolgenden zwei analogen Verbindungen.

0·0983 g Substanz	gaben	0·2707 g CO_2
0·0983 „ „	„	0·0475 „ H_2O
0·0899 „ „	„	10 cm^3 N (18°, 744 mm).
Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2$: 74·96% C; 5·40% H; 12·50% N.		
Gef.: 75·11% C; 5·41% H; 12·78% N.		

a) Ag-Salz.

0·0871 g Substanz	gaben	0·0375 g AgCl
0·0901 „ „	„	6·6 cm^3 N (17°, 742 mm).
Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Ag}$: 32·59% Ag; 8·46% N.		
Gef.: 32·40% Ag; 8·42% N.		

b) Hg-Salz.

0·0799 g Substanz	gaben	0·0408 g HgS
0·1309 „ „	„	7·5 cm^3 N (21°, 744 mm).
Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{HgCl}$: 43·68% Hg; 6·10% N.		
Gef.: 44·02% Hg; 6·51% N.		

VIII. Salze des Äthoxy-methylenbenzimidazols.

Äthoxy-methylenbenzimidazol war bisher noch nicht beschrieben; wir stellten es analog VII her:

2 g *o*-Phenylendiamin und 5 g Äthoxyessigsäure wurden im Ölbad 1½ Stunden auf 130—140° erhitzt, dann in 150—200 cm^3 kaltes H_2O gegossen und ammoniakalisch gemacht. Man filtriert, wäscht mit NH_3 -haltigem kaltem H_2O und kristallisiert aus heißem H_2O unter Zusatz von Tierkohle mehrmals um. Weiße asbestähnliche kleine Nadelchen. F. P. 152°.

¹⁰ O. Fischer, Ber. 22, 644 (1889).

0·0913 g Substanz gaben 0·2291 g CO₂
 0·0913 " " " 0·0534 " H₂O
 0·1099 " " " 15·7 cm³ N (18°, 741 mm).
 Ber. für C₁₀H₁₃ON₂: 68·13% C; 6·87% H; 15·91% N.
 Gef.: 68·44% C; 6·54% H; 16·34% N.

a) Ag-Salz.

0·0662 g Substanz gaben 0·0337 g AgCl
 Ber. für C₁₀H₁₁ON₂Hg: 38·12% Ag.
 Gef.: 38·31% Ag.

b) Hg-Salz.

5·0738 g Substanz gaben 0·0415 g HgS
 0·0984 " " " 6·1 cm³ N (20°, 746 mm).
 Ber. C₁₀H₁₁ON₂HgCl: 48·97% Hg; 6·81% N.
 Gef.: 48·49% Hg; 7·09% N.

IX. Salze des Methoxymethylenbenzimidazols.

Methoxymethylenbenzimidazol war bisher noch nicht beschrieben: wir stellten es analog VII und VIII dar.

4·5 g Methoxyessigsäure erhitzt man mit 2 g *o*-Phenylendiamin 3½ Stunden im Ölbad auf 140—150°. Noch heiß wird die Schmelze in 350 cm³ kaltes H₂O gegossen, ammoniakalisch gemacht und von eventuell ausgeschiedenen braunen Flocken filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 50 cm³ eingengt und erkalten gelassen. Es kristallisiert ein etwas gelblich gefärbter nadelförmiger Körper aus, der aus wenig heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. F. P. 137°.

0·0993 g Substanz gaben 0·2438 g CO₂
 0·0993 " " " 0·0536 " H₂O
 0·1006 " " " 15·5 cm³ N (18°, 741 mm).
 Ber. für C₉H₁₀ON₂: 66·63% C; 6·22% H; 17·29% N.
 Gef.: 66·96% C; 6·04% H; 17·62% N.

Die Ag- und Hg-Salze wurden lediglich qualitativ untersucht. Sie zeigten dasselbe Verhalten wie die bisher beschriebenen Ag- und Hg-Salze.

X. *o*-Phenylenharnstoff.

Darstellung nach O. Kym¹¹ aus *o*-Phenylendiaminchlorhydrat durch Kondensation mit Harnstoff.

Diese sowie die folgende Verbindung liefert keine Metallsalze.

XI. Chlorbenzimidazol.

Darstellung nach C. Manuelli und V. Recchi¹² aus *o*-Phenylenharnstoff und PCl₃.

¹¹ O. Kym, J. pr. Ch. (2) 75, 323 (1907).

¹² C. Manuelli und V. Recchi, A. R. L. (5) 9, II, 271 (1900).

XII. Salze des Anhydrooxanilids.

Anhydrooxanilid wurde nach H. Hübner¹³ aus *o*-Nitroanilin und entwässerter Oxalsäure dargestellt. Die Ag- und Hg-Salze wurden lediglich qualitativ überprüft; sie besitzen dieselben Eigenschaften wie die bisher besprochenen analogen Salze.

XIII. Salze des Amarins.

Das Ag-Salz wurde bereits von A. Klaus und K. Elbs¹⁴ beschrieben; ein Hg-Salz konnten wir nicht erhalten.

XIV. Salze des Lophins.

Lophin wurde nach E. Pinner¹⁵ durch Erhitzen von trockenem Hydrobenzamid dargestellt.

E. Atkinson und A. Gössmann¹⁶ beschreiben ein Doppelsalz Lophin. AgNO₃, das aus heiß gesättigter alkoholischer Lösung von AgNO₃ und Lophin beim Erkalten ausfällt. Es gelingt aber auch, unter folgenden Bedingungen ein Ag-Salz des Lophins herzustellen: Die alkoholische Lösung der Base wird mit einer wässrigen konzentrierten Lösung von AgNO₃ versetzt, so daß aber die Flüssigkeit klar bleibt, sonst ist noch Alkoholzusatz erforderlich; dann leitet man trockenes NH₃-Gas ein. Es fällt ein gallertartiger Niederschlag aus, der aufgekocht und einige Stunden stehen gelassen wird. Man filtriert dann durch ein Schwarzbandfilter (Abnutschen oder Filtrieren durch einen Porzellanfiltrertiegel ist wegen der schleimigen Beschaffenheit des Salzes unmöglich) und wäscht sehr gut mit heißem Alkohol, bis in der Waschflüssigkeit weder Ag noch Base nachgewiesen werden kann. Getrocknet wird bei 106–110°.

Analyse: Man löst in HNO₃ (1 : 1) in der Hitze. Die Lösung färbt sich gelb, und beim Verdünnen mit Wasser fällt ein flockiger, gelber Niederschlag aus (möglicherweise ein Nitrierungsprodukt des Lophins). Man filtriert nach dem Erkalten und fällt mit NH₄Cl oder HCl.

0·0612 g Substanz gaben 0·0216 g AgCl.

Ber. für C₂₁H₁₅N₂Ag: 26·70% Ag.

Gef.: 26·56% Ag.

Ein Hg-Salz ist nicht erhältlich.

XV. *o*-Amidobenzylanilin.

Darstellung nach M. Busch¹⁷ durch Reduktion von *o*-Nitrobenzylanilin mit Zn-Staub in Eisessig; die Verbindung liefert keine Ag-Salze, sondern reduziert ammoniakalische AgNO₃-Lösungen.

XVI. Diphenyläthanamidin.

Darstellung nach E. Lippmann¹⁸ aus Azetanilid und PCl₅; die Verbindung liefert kein Ag-Salz.

¹³ H. Hübner, Ann. 209, 370 (1891). ¹⁴ Ber., 16, 1272 (1883). ¹⁵ Ber., 35, 4140 (1902). ¹⁶ Ann. 97, 292 (1856). ¹⁷ I. pr. Ch. 51, 261 (1895). ¹⁸ Ber. 7, 541 (1874).

XVII. Salze des *m*-Tolimidazols.

m-Tolimidazol wurde nach E. Bamberger und B. Berlé¹⁹ aus *m*-Toluyldiamin und Ameisensäure dargestellt.

Die Darstellung der Salze für diese und die nächste Verbindung kann auf dieselbe Weise erfolgen, wie beim Benzimidazol angegeben wurde. Auch im analytischen Verhalten besteht kein Unterschied zwischen diesen Verbindungen und dem Benzimidazol. Lediglich in der Farbe des Cu- und Co-Salzes unterscheiden sie sich, indem Farbvertiefung bei diesen Salzen eintritt.

XVIII. Salze des 2-Chlor-Tolimidazols.

2-Chlor-Tolimidazol war bisher nicht beschrieben; es wurde folgendermaßen dargestellt: Das technische salzsaure Salz des 2-Cl-4,5-Diamido-1-Toluol wurde zwecks Reinigung in H₂O gelöst, zweimal mit Tierkohle gekocht und filtriert. Die rot gefärbte Lösung wurde nach dem Erkalten mit Lauge übersättigt, wobei die schwer lösliche Base ausfällt, die, mit H₂O gewaschen, bei 105–110° getrocknet wird; 10 g dieser vollkommen trockenen Base werden mit 35 g 100%iger Ameisensäure 4 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt, die überschüssige Säure größtenteils abdestilliert, der Rückstand in Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Die braune Lösung wird mit H₂O so lange versetzt, bis eine starke Trübung eintritt, mit dem Glasstab stark gerührt, damit sich die Suspension zusammenballt, filtriert und mit NH₃ alkalisch gemacht. Der noch gelblich gefärbte flockige Niederschlag wird mit NH₃-haltigem H₂O gewaschen und mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Weißer asbestähnlicher Körper vom F.P. 191°.

Gut löslich in Alkohol, Äther, heißem H₂O, schwer bis unlöslich in Benzol, CCl₄ und Schwefelkohlenstoff.

0·1090 g Substanz gaben	0·2315 g CO ₂ .
0·1090 „ „ „	0·0403 „ H ₂ O
0·1181 „ „ „	17·7 cm ³ N (19°, 740 mm).

Ber. für C₈H₇N₂Cl: 57·64% C; 4·24% H; 16·83% N.

Gef.: 57·92% C; 4·13% H; 17·06% N.

Die Metallsalze dieses Imidazols wurden nur qualitativ untersucht.

XIX. Salze des 1,2-Naphtimidazols.

1,2-Naphtimidazol wurde nach O. Fischer und H. Wreszinsky²⁰ durch Kondensation von 1,2-Naphtyldiamin mit Ameisensäure dargestellt.

¹⁹ Ann. 273, 321 (1883).

²⁰ Ber., 25, 2714 (1892).

a) Ag-Salz.

0·0655 g Substanz gaben 0·0338 g AgCl.

Ber. für $C_{11}H_7N_2Ag$: 39·24% Ag.

Gef.: 38·83% Ag.

b) Hg-Salz.

0·0918 g Substanz gaben 0·0529 g HgS.

Ber. für $C_{11}H_7N_2HgCl$: 49·76% Hg.

Gef.: 49·68% Hg.

XX. Salze des Glyoxalins (Imidazol).

Glyoxalin wurde nach O. Wallach²¹ aus Glyoxal hergestellt. Das Ag-Salz ist schon von G. Wyss²² beschrieben worden. Selbstverständlich ist auch ein Hg-Salz erhältlich. Analysiert wurde aber nur das Zn- und Co-Salz, da Cu sowie Cd aus starker NH_3 -Lösung keine Fällung ergeben.

a) Zn-Salz: Die wässrige ammoniakalische Lösung von Zinknitrat wird mit der alkalischen Lösung der Base gefällt und aufgeköcht und weiter wie unter Nr. 1 (Zinksalz) behandelt. Das Zn-Salz ist weiß, löslich in Säuren, unlöslich in organischen Lösungsmitteln, dagegen viel leichter löslich in viel NH_4Cl .

0·1856 g Substanz gaben 0·0793 g ZnO (durch vorsichtiges Verglühen)

0·0924 „ „ „ 22·3 cm^3 N (15°, 749 mm).

Ber. für $C_6H_6N_2Zn$: 32·77% Zn; 28·09% N.

Gef.: 32·95% Zn; 28·19% N.

b) Co-Salz: Zur neutralen Co-Salzlösung wird die alkalische Lösung der Base im Überschuß zufließen gelassen, jetzt erst ammoniakalisch gemacht, gut geköcht und 48 Stunden stehen gelassen. Vor dem Filtrieren wurde mit heißem H_2O mehrmals dekantiert und der Niederschlag schließlich bei 120° getrocknet. Das Co-Salz ist rotviolett, schleimig, sehr leicht in NH_4Cl und Säuren löslich, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Es ist trotz gutem Waschen niemals vollständig rein zu erhalten. Wahrscheinlich enthält es noch etwas basisches Salz, so daß sich daraus die zu hohen Werte erklären.

0·0917 g Substanz gaben 0·0383 g CoO (durch Verglühen)

0·1173 „ „ „ 0·0467 „ CoO.

Ber. für $C_6H_6N_2Co$: 30·54% Co.

Gef.: 32·83% Co.

„ 31 31% Co.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Hilfe eines Stipendiums der Van t'Hoff-Stiftung durchgeführt.

²¹ O. Wallach, Ber. 15, 645 (1882)..

²² Ber., 10, 1373 (1877).