

Mittheilungen eingefügt. Auch dieser Theil ist gemeinsam mit Herrn Dr. Berl  bearbeitet. Dasselbe gilt von der vierten Abhandlung, deren Entstehungsweise sich aus dem Folgenden von selbst ergeben wird.

---

[Erste Abhandlung.]

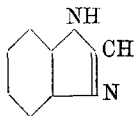
Die Constitution, der Bildungsmodus und die  
Imidgruppe der Benzimidazole;

von *E. Bamberger* und *Jul. Lorenzen*.

Erstes Kapitel:

*Constitution der Benzimidazole.*

Dem Vorgang Hobrecker's<sup>1)</sup> folgend, der die Benzimidazole oder Anhydrobasen entdeckt hat, pflegte man allgemein das Schema



zu benutzen — wohl aus keinem andern Grunde, als weil es der Entstehung dieser Basen aus Orthodiaminen und Carbonsäuren in klarer Weise Rechnung trägt. Auch Hübner, welchem wir die ausgedehntesten — freilich mehr der Breite, als der Tiefe nach angelegten — Untersuchungen<sup>2)</sup>  ber unsern Gegenstand verdanken, scheint die Möglichkeit einer andern Constitutionsformel niemals in Erwägung gezogen zu haben. Ihm galten offenbar die Genesis dieser Basen und die (von ihm selbst festgestellte) Substituierbarkeit eines Wasserstoffatoms durch Alkyle als ausreichende Beweise für die von Hobrecker vertretene Ansicht. Gleichwohl musste es be-

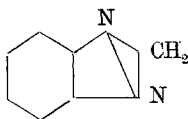
---

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 920.

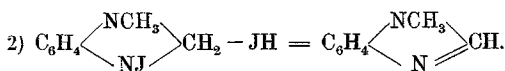
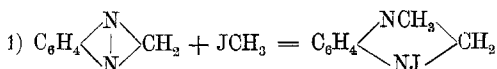
<sup>2)</sup> Diese Annalen **208**, **209**, **210**.

fremdend scheinen, dass von keinem einzigen der überaus zahlreichen Vertreter einer so lange bekannten Körperclasse jemals ein Nitrosamin oder ein Acylderivat bekannt geworden war; Hübner hebt sogar bei verschiedenen Anhydrobasen ausdrücklich hervor, dass sie von Benzoylchlorid nicht verändert werden.

Das Fehlen dieser für secundäre Basen charakteristischen Reactionen mag mit der Grund gewesen sein, dass Otto Fischer<sup>3)</sup> vor nicht langer Zeit die symmetrische Formel



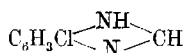
in Vorschlag brachte. Veranlasst dazu wurde er in erster Linie dadurch, dass seine Versuche, den Benzimidazolen additio- nelle Wasserstoffatome anzulagern, ohne Erfolg geblieben waren. Für diese unerwartete Beobachtung, welche wir bestätigen können, schien ihm die neue Formel eine bessere Erklärung darzubieten als die ältere. Die Thatsache der Alkylirbarkeit lässt sich — wie er meint — auch bei einer tertiären Base verstehen, wenn man den (scheinbaren) Substitutionsprocess in folgende zwei Phasen auflöst:



Dieser Erklärungsversuch ist indess aus mehreren Gründen zurückzuweisen. Zunächst sieht man nicht ein, warum die Bindung der beiden Stickstoffatome nur durch Alkylhaloide und nicht auch durch nascenten Wasserstoff gelöst werden soll — zumal bei so hohen Temperaturen, wie sie Fischer und jetzt auch wir angewendet haben. Dann aber fanden wir —

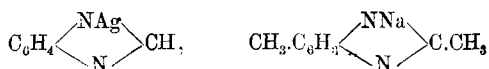
<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 645.

dies wird sich aus dem ganzen Inhalt dieser Abhandlung ergeben — die Functionen der zwei Stickstoffatome in den Benzimidazolen so verschiedenartig, dass eine symmetrische Anordnung schon aus diesem Grunde nicht wahrscheinlich ist. Auch die noch eingehender zu besprechende Thatsache, dass man Säureradiale und besonders leicht Halogene mit dem Stickstoffatom des Imidazolmoleküls verbinden kann, spricht deutlich genug für die secundäre Natur der Anhydrobasen. Mag auch das Fischer'sche Erklärungsprincip allenfalls noch für die Bildungsweise dieser Substitutionsproducte anwendbar sein — so versagt es doch gegenüber den Reactionen der am Stickstoff gechlorten Benzimidazole. Dieselben lagern sich leicht (s. u.) in der Weise um, dass das Halogenatom mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns seinen Platz vertauscht. Die Producte dieser Umlagerung — z. B.



— sind aber den ursprünglichen Imidazolen in physikalischer und chemischer Beziehung so ähnlich, dass die Annahme einer verschiedenartigen Constitution ausgeschlossen ist. Da nun jene zweifellos eine Imidgruppe enthalten, so ist eine solche auch für diese erwiesen.

Von entscheidender Beweiskraft endlich ist die Thatsache, dass die Benzimidazole Metallderivate (z. B.



etc.) bilden.

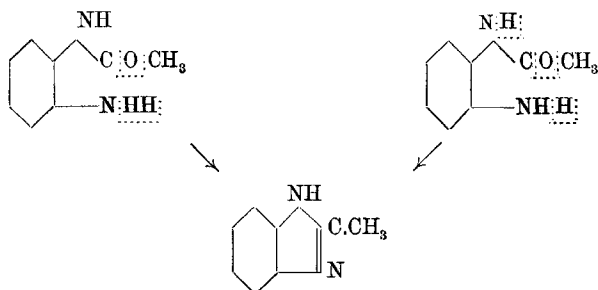
Es liegt also keine Veranlassung vor, die alte, Hombrecker'sche Imidformel aufzugeben.

## Zweites Kapitel:

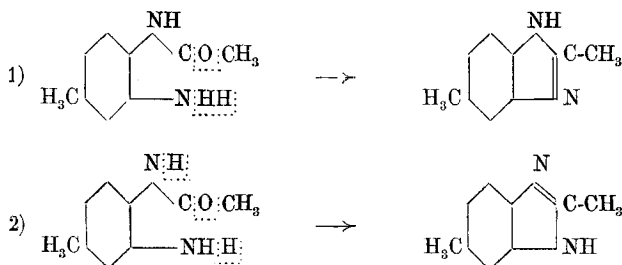
### *Der Bildungsmodus der Benzimidazole.*

Ueber diese Frage giebt die Constitutionsformel keine eindeutige Auskunft. Wie schon Nicmentowski mit Recht her-

vorgehoben hat, kann der Vorgang in zweierlei Weise stattfinden, je nachdem das Sauerstoffatom des zunächst entstehenden Acyldiamins die zwei Wasserstoffatome, mit welchen es wasserbildend das Molekül verlässt, einem einzigen Stickstoffatom der Diaminbase oder aber beiden entlehnt:

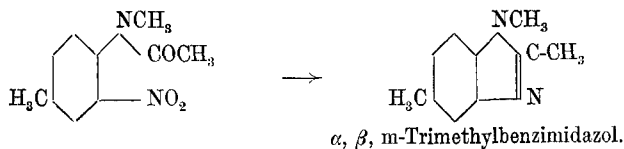


Für das *o*-Phenylendiamin selbst ist die Frage insofern bedeutungslos, als beide Arten der Elimination zum nämlichen Imidazol führen; bei Diaminen aber, in deren Benzolkern Substituenten eingeführt sind, besteht diese Identität der Endproducte nicht. So könnten beispielsweise aus dem Tolylendiamin  $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3(1)\text{NH}_2(3)\text{NH}_2(4)$  je nach dem Verlauf des Anhydrisirungsprocesses folgende zwei stellungsisomere Basen hervorgehen:



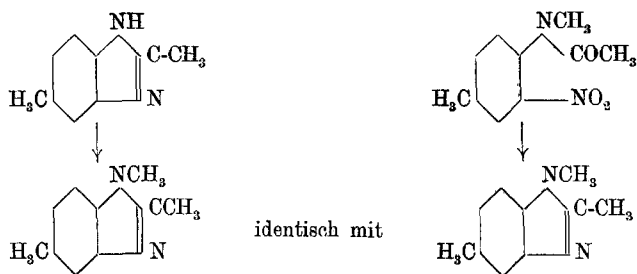
Um den Bildungsmechanismus zu ermitteln, hätte man also die Ortsbeziehung des „benzolständigen“ Methyls zur Imidogruppe festzustellen.

Diesen Weg hat auch Niementowski eingeschlagen<sup>4)</sup>. Er reducirte ein methyliertes Nitroacettoluid von bekannter Stellung zu Trimethylbenzimidazol, dessen Constitution vermöge seiner Entstehungsweise insofern eindeutig bestimmt ist, als hier überhaupt nur eine Art der Anhydrisirung möglich ist:



Andererseits versuchte er, das aus Acetotolylendiamin hergestellte Dimethylbenzimidazol (s. o.) durch Methylierung in ein Trimethylderivat überzuführen, dessen Identität resp. Isomerie mit dem  $\alpha, \beta, m$ -Trimethylbenzimidazol die Constitution und damit den Bildungsmechanismus der zweifach methylierten Anhydrobase unzweideutig ergeben hätte.

Da Niementowski's Versuche leider am entscheidenden Punkt (Herstellung des Trimethylproducts durch Methylierung) versagten, so ist die Frage durch ihn nicht entschieden worden. Wir haben seine Arbeit an der bezeichneten Stelle wieder aufgenommen und auch das angestrebte Ziel — besonders leicht unter Benutzung der Metallverbindungen — erreicht. Aus der Behandlung des Dimethylbenzimidazols mit Jodmethyl ging (neben anderen, schon von Niementowski isolirten Substanzen) eine trimethylierte Base hervor, welche sich mit derjenigen von der Stellung  $\alpha, \beta, m$  identisch erwies:



<sup>4)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1874.

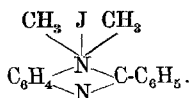
Damit ist die Frage nach dem Bildungsmodus im Sinne obiger Gleichung 1) entschieden.

Nach Erledigung der Vorfragen kommen wir zu unserem eigentlichen Thema. Das dazu erforderliche Material musste fast seinem ganzen Umfang nach erst herbeigeschafft werden, da die Untersuchungen von Hobrecker, Hübner und Niementowski gerade über die uns interessirenden Punkte keinen Aufschluss geben.

### Drittes Kapitel:

#### *Verhalten der Imidgruppe in Benzimidazolen.*

Die in der Einleitung geäußerte Ansicht, dass die Imidgruppe in ihrer Eigenschaft als vierwerthiger Atomcomplex zur Aufnahme von Addenden — seien es Mineralsäuren oder Halogenalkyle — nicht befähigt sei, ist insofern zutreffend, als die Anhydrobasen trotz ihrer zwei Stickstoffatome nur *ein* Molekül einer einbasischen Säure oder eines Alkylhaloïdes additionell aufnehmen. Hübner<sup>5)</sup> glaubt allerdings, dass diese Angliederungen am Stickstoffatom des Imids stattfinden und formulirt beispielsweise das aus  $\alpha$ -Phenylbenzimidazol und Jodmethyl entstehende Salz<sup>6)</sup> in folgender Weise:



Indess hat er seine Ansicht so wenig begründet, dass er überhaupt die Möglichkeit einer anderen Auffassungsweise unerörtert liess.

Nichtdestoweniger scheint uns das tertiäre Stickstoffatom und nicht die Imidgruppe der Ort der Additionen im Imidazolemolekül zu sein — und zwar deswegen, weil diese Gruppe acidificirende Eigenschaften besitzt, vermöge deren sie gewissen Anhydrobasen den Charakter von Phenolen, anderen sogar den

<sup>5)</sup> Diese Annalen **208**, 289.

<sup>6)</sup> Diese Annalen **210**, 356.

von Säuren verleiht. Die Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatoms durch Metalle ist allen secundären Imidazolen eigenthümlich; die Löslichkeit in wässrigem Alkali constatirte Herr Dr. Berlé bei einer ganzen Reihe dieser Basen und bei einer fand er sogar, dass sie von Ammoniak und Alkalicarbonaten aufgenommen zu werden vermag (s. exper. Theil).

Dieses unerwartete Verhalten, welches nicht — wie bei Säure-Imiden — auf die Negativität sonstiger Molekularbestandtheile zurückzuführen ist (denn die Anhydrobasen sind starke, in verdünnten Mineralsäuren und meist auch in Essigsäure lösliche Basen) lässt wohl keinen Zweifel, welches Stickstoffatom als Träger der Basicität zu betrachten ist.

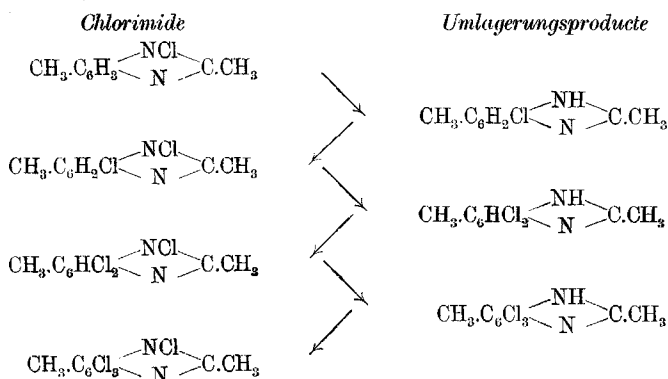
Uebrigens zeigt die Imidgruppe der Anhydrobasen auch sonst Eigenschaften, welche ihr inmitten stark basischer Ringmoleküle nicht eigenthümlich sind. So hat uns die Einführung der Nitrosogruppe beim  $\alpha,m$ -Dimethylbenzimidazol (bei anderen wurde es nicht versucht) auf keine Weise gelingen wollen, und wenn ähnliche Versuche zur Substituierung von Säureradicalen auch glücklicher ausfielen, so zeigte sich doch die Verbindung der Substituenten mit dem Stickstoffatom so locker, dass sie schon durch kochendes Wasser in kurzer Zeit gelöst wurde. Bei Verwendung der Metallsalze vollzog sich die Einführung gewisser Atomgruppen ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) nur in unbefriedigendem Maasse, die Einführung anderer ( $\text{CH}_3\text{CH}\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) war auf diesem Wege überhaupt nicht möglich.

Um so bemerkenswerther ist es, dass sich das fragliche Wasserstoffatom ausnehmend leicht durch Halogene ersetzen lässt. Durch Einwirkung von Chlorkalk werden Substitutionsproducte erhalten, deren Halogenatom die für Chlorstickstoffverbindungen charakteristische Beweglichkeit zeigt<sup>7)</sup>. Mit Salzsäure übergossen, entwickeln dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor und unter der Einwirkung trocknen, siedenden

---

<sup>7)</sup> Bender, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2272.

Benzols erleiden sie eine, bei allen in gleichem Sinne verlaufende Umlagerung, indem das Chloratom mit einem Wasserstoffatom des „Benzolkerns“ seinen Platz vertauscht. Das Product einer solchen Atomwanderung liefert — im Besitz einer intacten Imidgruppe — abermals ein Chlorimid, dieses lässt sich wieder umlagern, das zweite Umlagerungsproduct ist wieder chlorirbar etc. . . . Auf diese Weise gelingt es, durch systematisch wiederholte, alternirende Behandlung mit Chlorkalk und siedendem Benzol stufenweise folgende Substanzreihe aufzubauen<sup>8)</sup>:



Das letzte Product, das Chlorimid des dreifach gechlorten Benzimidazols wird von kochendem Benzol nicht mehr verändert, da in seinem „Benzolkern“ kein Platz mehr frei ist, wohin sich die Atomwanderung richten könnte.

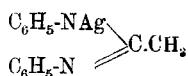
Fragen wir uns, ob der Charakter der Imidgruppe in den Anhydrobasen der Voraussetzung ihrer Vierwerthigkeit entspricht, so ist dies mit Rücksicht auf das fehlende Additionsvermögen zu bejahen. Ob andere Eigenthümlichkeiten — die Indifferenz gegen nitrosirende Agentien und die auffallend geringe Haftenergie substitutionsweise eingeführter Acyle — derselben Ursache zuzuschreiben sind, lässt sich schon aus dem

<sup>8)</sup> Siehe auch ähnliche Versuche mit Carbonyl-Amidophenol, Jacobi, Inaug.-Dissert., Schwerin 1886 — nach Erscheinen unserer vorläufigen Mittheil. uns freundlichst übersandt.



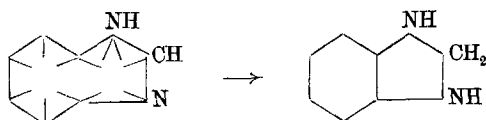
Grunde nicht behaupten, weil man die Eigenschaften der tetravalenten Imidogruppe zu wenig kennt, um auf das Vorhandensein derselben einen Rückschluss ziehen zu dürfen. Immerhin scheint uns die Annahme so lange erlaubt zu sein, bis der in vielen Beziehungen eigenartige Charakter des Imidradicals der Imidazole eine andere Erklärung gefunden haben wird.

Die sauren Eigenschaften der Anhydrobasen braucht man keinesfalls auf das Vorhandensein des fünfwerthigen Stickstoffatoms zurückzuführen. Wir haben uns durch besondere Versuche, welche in der am Schluss dieser Abhandlung stehenden Notiz mitgetheilt sind, überzeugt, dass auch die aliphatischen Amidine, bei welchen durchaus keine Veranlassung zur Annahme einer vierwerthigen Imidogruppe vorliegt, Silberverbindungen bilden. So haben wir z. B. ein Silbersalz des Aethenyldiphenylamidins von der Formel



dargestellt.

Unsere Hypothese wäre übrigens auch experimenteller Prüfung zugänglich, wenn man den Anhydrobasen additionelle Wasserstoffatome zuführen könnte. Mit diesem Vorgange müsste ein Uebergang des Stickstoffatoms vom fünf- in den dreiwerthigen Zustand verbunden sein:



Die Imidogruppe sollte daher in den hydrirten Derivaten normales Verhalten zeigen.

Leider ist eine derartige Controle unausführbar, weil die Anhydrobasen nicht reducirt werden können. Diese Erfahrung hat schon O. Fischer gemacht und auch wir haben, als wir  $\alpha, m$ -Dimethylbenzimidazol mit rauchender Jodwasserstoffsäure

und Phosphor auf 300° erhitzten, nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten<sup>9)</sup>).

Es giebt aber ein anderes Material, welches zu den Anhydrobasen in nächster Beziehung steht und die Prüfung auf dem angegebenen Wege zulässt: die Glyoxaline. Diese Basen verhalten sich zu den Benzimidazolen wie die Pyridin- zu den Chinolinbasen und enthalten nach den Ansichten des Einen von uns ebenfalls eine vierwerthig functionirende Imidogruppe<sup>10)</sup>:



Directe Wasserstoffaddition ist zwar auch bei ihnen nicht ausgeführt worden, indess können hydrirte Glyoxaline auf indirectem Wege erhalten werden entweder durch Erhitzen diacylirter Alkylendiamine (nach A. W. Hofmann<sup>11)</sup>) oder durch Wechselwirkung von Alkylendiaminen und Thiamiden (nach Forssell)<sup>12)</sup>.

Ein Vergleich der Glyoxaline mit ihren hydrirten Abkömmlingen ergibt nun in der That, dass die in unseren Formeln



ausgedrückte Zustandsänderung des Stickstoffatoms in den Functionen der Imidogruppe nachweisbar ist. Im Glyoxalin verhält sich dieselbe abnorm: man kann ihr Wasserstoffatom

<sup>9)</sup> Ein kleiner Theil wurde unter Ammoniakbildung ganz zerstört. — Ob die von O. Fischer aus Aldehyden und monosubstituirten Orthodiaminen erhaltenen Basen Hydrobenzimidazole sind, ist sehr fraglich (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2826).

<sup>10)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1761.

<sup>11)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2932.

<sup>12)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1846 und **25**, 2132.

weder durch die Nitrosogruppe<sup>13)</sup> noch durch Säureradicale<sup>14)</sup> ersetzen. In den Hydroglyoxalinen aber hat sie, soweit man dies nach den noch spärlichen Angaben beurtheilen kann, ihre normalen Eigenschaften zurückerhalten<sup>15)</sup>.

Was das zweite (dreiwerthige) Stickstoffatom in den Benzimidazolen betrifft, so ist darüber wenig mehr zu sagen, als dass es der Träger ihrer basischen Eigenschaften ist. Eine Analogie mit den Chinolinbasen ist insofern bemerkbar, als auch die quaternären Ammoniumverbindungen der Anhydrobasen durch wässrige Alkalien — freilich erst beim Erwärmen — zerlegt werden. Die dabei erzeugten Basen sind auch hier in Aether löslich, in (kaltem) Wasser unlöslich<sup>16)</sup>.

---

## Experimenteller Theil.

Erstes und zweites Kapitel:

### *Constitution und Bildungsmodus der Benzimidazole.*

Das hierher gehörige Material ist aus Zweckmässigkeitsgründen unter die im folgenden Kapitel beschriebenen Versuche eingereiht worden.

Drittes Kapitel:

### *Verhalten der Imidgruppe in Benzimidazolen.*

#### *A. Metallsalze.*

Am charakteristischsten sind die Silberverbindungen, welche in organischen Solventien, Wasser und vor allem Ammoniak nahezu unlöslich sind und sich zum Nachweis kleiner Imidazolmengen gut verwerthen lassen. Sie entstehen in Form

---

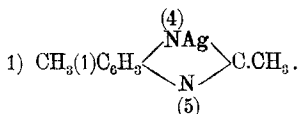
<sup>13)</sup> Wallach; freundliche Privatmittheilung. „Es entsteht augenscheinlich ein stabiles Nitrit.“

<sup>14)</sup> Wyss, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1367.

<sup>15)</sup> Forssell, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2132.

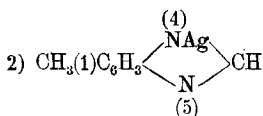
<sup>16)</sup> Hübner, diese Annalen **210**, 357, 361, 365, 370, 375, und Niementowski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1887.

voluminöser, weisser Niederschläge, wenn man die alkoholischen Lösungen der Anhydrobasen erst mit Ammoniak und dann mit Silbernitrat versetzt. Wir haben folgende fünf analysirt:



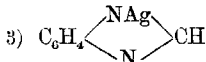
0,1959 g gaben, bei 100° getrocknet, 0,0841 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{Ag}$	
Ag	42,68	42,93



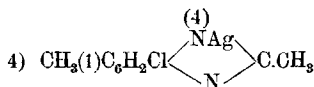
0,1547 g gaben 0,083 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{Ag}$	
Ag	45,19	44,43

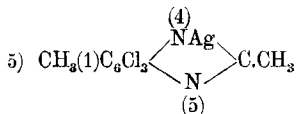


0,1739 g gaben 0,0828 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{Ag}$	
Ag	48,00	47,6



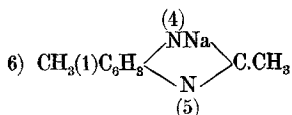
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{ClAg}$	
Ag	37,5	37,1



0,2499 g gaben 0,0976 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Ag}$	
Ag	30,29	29,98

Von Natriumsalzen wurde nur eins zur Analyse gebracht, nämlich

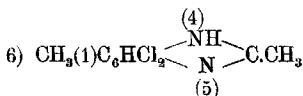
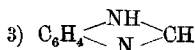
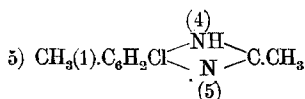
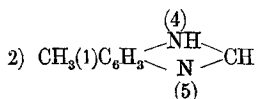
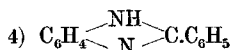


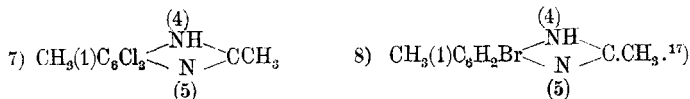
Es scheidet sich als weisser, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag aus, wenn man absolut-alkoholische Lösungen äquimolekularer Mengen  $\alpha, m$ -Dimethylbenzimidazol und Natriumäthylat vermischt und mit trockenem Aether versetzt. Durch Krystallisation aus Amylalkohol wurde es in grösseren, glänzenden Krystallen erhalten. Die Metallbestimmung ergab:

0,3378 g gaben 0,1387  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

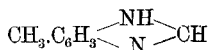
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{Na}$	
Na	13,6	13,3

Ausschluss von Wasser ist bei der Darstellung geboten, weil das Salz in wässriger Lösung in die Anhydrobase und Natriumhydroxyd zerfällt. Diese Zersetzung tritt bei anderen Anhydrobasen nicht ein; dieselben lösen sich vielmehr in wässrigen Alkalien auf und werden durch Säuren (auch Kohlensäure) abgeschieden. Ueberschüssige Mineral- und eventuell Essigsäure löst sie wieder auf. Dieses Verhalten beobachteten wir bei folgenden:

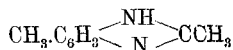




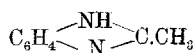
Warum sich m-Methylbenzimidazol



in wässrigem Alkali löst, das homologe

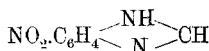


aber nicht, vermögen wir nicht zu erklären. Die früher<sup>18)</sup> geäußerte Vermuthung, die Ursache sei in dem positiven Charakter des der Imidgruppe benachbarten Methyls zu suchen, ist jedenfalls unrichtig, da sich auch  $\alpha$ -Methylbenzimidazol



in wässriger Lauge löst.

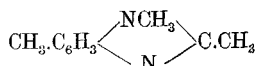
Das stark saure (unten beschriebene) Nitrobenzimidazol



wird schon von Ammoniak und von Soda aufgenommen.

### B. Alkytirungen.

Die Darstellung der Base



durch Methylierung des  $\alpha$ ,m-Dimethylbenzimidazols war aus den im theoretischen Theil<sup>19)</sup> entwickelten Gründen nothwendig. Wir behandelten anfangs Natrium- und Silbersalz mit methylalkoholischen Lösungen von Jodmethyl und erhielten auch das

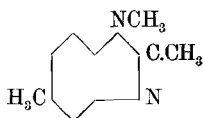
<sup>17)</sup> Die Beobachtung der Alkalilöslichkeit der Basen 1, 2, 3, 4, 8 rührt von Herrn Dr. Berl  her, diejenige der übrigen von Herrn Dr. Lorenzen. Im Interesse des Zusammenhangs sind an dieser Stelle alle 8 Basen zusammen aufgeführt.

<sup>18)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 271.

<sup>19)</sup> pag. 273.

gesuchte Derivat, allein in so geringer Menge, dass wir zu der Methode Niementowski's, Methylierung der freien Base, zurückkehrten.

*m,α,β* - Trimethylbenzimidazol,



Je 5 g dimethylirtes Amidin<sup>20)</sup> wurden mit 20 g Jodmethyl und etwa dem gleichen Volumen Methylalkohol zehn Stunden auf 120—130° erhitzt. Der Inhalt des sich unter starkem Ueberdruck öffnenden Rohres wurde zur Trockne gebracht und durch heisses Wasser von den schwarzen (unlöslichen) Krystallen des Niementowski'schen Trijodids befreit. Die wässrige Lösung enthält neben unverändertem Ausgangsmaterial die tertiäre Base und ihr Jodmethyolat. Schüttelt man die zuvor alkalisch gemachte Flüssigkeit wiederholt mit Chloroform aus, so werden die beiden ersteren aufgenommen, während das quaternäre Salz (freilich nicht vollständig) in der wässrigen Schicht verbleibt. Um das tertiäre Imidazol von unverändertem secundären zu trennen, versetzt man die alkoholische Lösung des Gemenges mit Ammoniak und Silbernitrat. Das Dimethylamidin scheidet sich als Silbersalz (s. o.) aus und kann durch Salzsäure regenerirt werden; man erhält auf diese Weise etwa 33 pC. des Ausgangsmaterials zurück. Die trimethylirte Base findet sich als solche im alkoholischen Filtrat des Silberniederschlags. Um sie zu isoliren, entfernt man überschüssiges Silber durch Salzsäure und schüttelt nach dem Zusatz von Alkali mit Chloroform aus. Dasselbe hinterlässt die tertiäre Base in hübschen Krystallen, welche aus Benzol, Ligroin oder

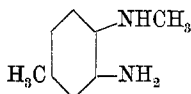
<sup>20)</sup> Wir haben dasselbe stets durch Kochen von m,p-Tolylendiamin mit Eisessig dargestellt. Diese Methode ist viel empfehlenswerther als die von Hobrecker benutzte Reduction des m-Nitro-p-acetoluids.

erkaltendem Wasser in weissen, glänzenden, schön sublimirenden Prismen vom Schmelzpunkt  $141-142^{\circ}$  anschliessen. Durch das Fehlen der Silberreaction sind sie als tertiäres Imidazol charakterisirt.

0,3926 g gaben 53,2 cem Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{13}N_2$	
N	17,6	17,8

Da die Base identisch ist mit der von Niementowski<sup>21)</sup> durch Reduction von Methylnitroparaacetoluid erhaltenen, so ist der Mechanismus der Imidazolbildung in dem früher erörterten Sinne klargelegt. Identisch ist sie auch mit der von Bamberger und Wulz<sup>22)</sup> aus Orthoamidomethyl-p-toluidin



und Eisessig dargestellten Anhydrobase.

Die ursprüngliche, nach dem Abheben des Chloroforms hinterbleibende, alkalische Schicht wird durch Kohlensäure neutralisirt und eingedampft. Dem fein gepulverten und scharf getrockneten Rückstand entzieht man das quaternäre Ammoniumsalz durch Extraction mit kochendem Alkohol, wobei man zweckmässig den Soxhlet'schen Apparat benutzt. Beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung schiessen dann flache, glänzende Nadeln an, welche — sofern sie nicht genügend rein sind — noch einige Male aus kochendem, mit etwas Essigsäure versetztem Wasser umkrystallisirt werden. Sie schmelzen bei  $220-221^{\circ}$  und zeigen auch sonst die von Niementowski angegebenen Eigenschaften<sup>23)</sup>. Da von dieser Substanz bisher nur eine Stickstoffbestimmung vorliegt, so haben wir sie durchanalysirt:

<sup>21)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1878. Bezüglich des F. P. siehe die Bemerkung von Bamberger und Wulz.

<sup>22)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2082.

<sup>23)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1886.



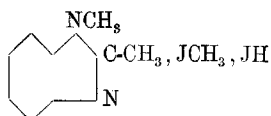
0,3107 g gaben 0,5 CO<sub>2</sub> und 0,142 H<sub>2</sub>O.

0,3315 g „ 28,5 ccm Stickgas bei 20° und 722 mm Druck.

0,1022 g „ 0,0796 AgJ.

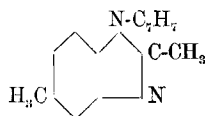
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N.NCH <sub>3</sub> .CH <sub>3</sub> J	
C	43,7	44,09
H	4,96	5,07
N	9,72	9,33
J	42,05	42,09

Von Niementowski's Angaben ist nur eine irrthümlich, welche ich mir hiermit in seinem Namen zu berichtigen erlaube. Er spricht von „grossen, grauen Platten und Blättern“, welche das jodwasserstoffsäure Salz des eben beschriebenen Jodmethylats darstellen sollen. Da die Existenz eines derartigen Salzes



mit der Annahme eines fünfwerthigen Stickstoffatoms nicht ungezwungen in Uebereinstimmung zu bringen ist, so sprach ich Herrn Niementowski gegenüber die Vermuthung aus, dass dieses „Jodhydrat“ wohl das einfache (durch Alkali nur „ausgesalzene“) Jodmethylat sei. Da Herr Niementowski seinen Körper nicht analysirt hatte, so bat ich ihn, nachträglich eine Jodbestimmung auszuführen, welche die Richtigkeit meiner Vermuthung ergab.

*α,m-Dimethyl-β-Benzylbenzimidazol.*



1,4 g Amidin (1 Mol.) wurden mit 0,23 g Natrium<sup>24)</sup> (1 At.) in absolutem Alkohol gelöst und mit 1,26 g Benzylchlorid

<sup>24)</sup> Das Benzylproduct wird sich wohl zweckmässiger aus der freien Base darstellen lassen. Genaueres über dieses und die folgenden substituirten Benzimidazole, welche alle von Herrn Lorenzen untersucht sind, findet man in dessen Dissertation.

(1 Mol.) versetzt. Beim Erwärmen scheidet sich sofort Kochsalz ab. Als die Lösung nach mehrstündigem Kochen noch alkalisch reagirte, wurden noch einige Tropfen Chlorid hinzugefügt, abermals erhitzt und dies öfters wiederholt, bis die Flüssigkeit neutral war. Der vom Chlornatrium abfiltrirte Alkohol hinterliess ein nicht zur Erstarrung neigendes Oel, welches — mit wenig verdünnter Salzsäure angerührt und sich selbst überlassen — nach etwa vierzehntägigem Stochen zu krystallisiren begann und nach weiteren acht Tagen grösstentheils fest wurde. Nach dem Absaugen auf Thon hinterblieb ein nahezu weisses, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver; Alkalien erzeugten daraus eine ölige Base, welche nur durch vorsichtiges, fractionirtes Krystallisiren aus Benzol und Ligroin — und auch dann nur zum geringen Theil — feste Form annahm. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Chlorhydrats dagegen wurde ein Salz erhalten, aus dessen Lösung die Base auf Zusatz von Ammoniak direct krystallinisch ausfiel. Durch behutsames Ausspritzen der heissen alkoholischen Lösung mit heissem Wasser verwandelte sie sich in centimeterlange, diamantglänzende, flache Nadeln, deren bei  $144^{\circ}$  liegender Schmelzpunkt auch nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser sich nicht änderte.

In Alkohol, Benzol und Chloroform ist die Base leicht, in Wasser, Aether und Ligroin schwer löslich; aus Alkohol sich langsam abscheidend erscheint sie in dünnen, schmalen, durchsichtigen Tafeln von rhombischem Habitus. Sie giebt keine Silberverbindung.

0,2066 g gaben 22,5 ccm Stickgas bei  $16^{\circ}$  und 715 mm Druck.

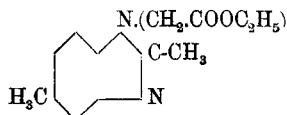
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{16}N_2$	
N	11,86	11,90

Das Chloroplatinat ist in Wasser, selbst heissem, schwer löslich; leichter in Alkohol, aus welchem es nach Zusatz von etwas Salzsäure in diamantglänzenden, durchsichtigen, dünnen Täfelchen krystallisirt.

0,2046 g enthielten 0,0532 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{16}H_{16}N_2, HCl)_3PtCl_4$	
Pt	22,07	22,11

*a,m*-Dimethylbenzimidazol- $\beta$ -glycinäthyläther,



3,7 g Amidin (1 Mol.) wurden mit 0,7 g Natrium (1 Atom) in absolutem Alkohol gelöst und mit 3,06 g (1 Mol.) Chloressigäther versetzt. Die Chlornatriumausscheidung, welche schon in der Kälte beginnt, ist nach mehrstündigem Kochen beendet; die Lösung reagirt dann neutral. Nach dem Abfiltriren des Kochsalzes und Abdestilliren des Alkohols hinterblieb ein öliges, bald erstarrender Rückstand, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt feine, seideglänzende, zu Büscheln gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt  $130,5^{\circ}$  bildete. Obwohl sich durch Ausäthern der wässrigen Mutterlauge noch mehr davon gewinnen liess, blieb die Ausbeute doch im Ganzen gering.

Die Analyse ergab die erwartete Zahl:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{16}N_2O_3$	
N	12,07	12,5

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Da sie tertiär ist, giebt sie keine Silberreaction.

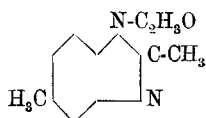
Bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Brompropionsäure — und Chlorkohlensäureäther — auf die alkoholische Lösung des Dimethylbenzimidazolnatriums wurde nur unveränderte Base zurückgewonnen.

### C. Acylirungen.

Es gelingt wohl, Säureradicale in das Molekül der Imidazole einzuführen; allein die Haftenergie derselben ist eine auffallend geringe. Das ist wohl auch der Grund, warum acylirte An-

hydrobasen bisher nicht bekannt geworden sind. Aus Hübner's Arbeiten<sup>25)</sup> erhält man den Eindruck, als ob diese Art von Substitution überhaupt nicht ausführbar sei.

*m,α-Dimethyl-β-Acetylbenzimidazol,*



wurde (einmal) von Herrn Dr. Lorenzen durch achtstündiges Erhitzen von 2 g Amidinsilber und 0,8 g Acetylchlorid bei Gegenwart von 10 cem trockenem Benzol erhalten. Die Digestion erfolgte im geschlossenen Rohre bei 100°. Die äusserlich unveränderte, breiige Masse wurde kalt mit absolutem Alkohol extrahirt und von dem in Ammoniak ohne Rückstand löslichen Chlorsilber abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein braunes, bald wavellitartig erstarrendes Oel, welches — aus einem Gemisch von Benzol und wenig Alkohol krystallisirt — die Form seideglänzender, feiner Nadeln vom Schmelzpunkt 241 — 242° annahm. Indem wir im Uebrigen auf die Angaben des Herrn Lorenzen<sup>26)</sup> verweisen, erwähnen wir nur, dass die Substanz schon durch kurzes Kochen mit Wasser verseift wird.

0,2388 g gaben 31,8 cem Stickgas bei 10° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{12}N_2O$	
N	14,89	15,2

Das in Wasser schwerlösliche Chloroplatinat krystallisirt in feinen, goldgelben, mattglänzenden Nadeln; in stark verdünnter Lösung erscheint es erst allmählich.

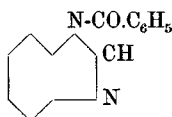
	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{11}H_{12}N_2O.HCl)_2PtCl_4$	
Pt	24,76	24,74

<sup>25)</sup> Diese Annalen **208**, 307 u. 316; **210**, 334.

<sup>26)</sup> In dessen Dissertation, pag. 18.

Schon beim Umkrystallisiren aus schwach salzsaurem Wasser wurde das Platinat während des kurzen Aufkochens verseift. Dasselbe enthielt nach dieser Behandlung 27,57 pC. Platin, während das Doppelsalz des nicht acetylierten Amidins 27,7 pC. verlangt.

*β-Benzoylbenzimidazol,*

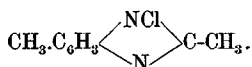


Die Beschreibung dieses von Herrn Dr. Berl  untersuchten Körpers findet man in der dritten Abhandlung der „Studien über Benzimidazole“ (s. unten).

*D. Chlorirungen.*

Charakteristisch für die secundären Benzimidazole ist die überaus leicht erfolgende Substitution des Imidwasserstoffatoms durch Halogene. Die Reaction eignet sich auch zum Nachweis secundärer Anhydrobasen. Die entstehenden Producte zeigen die Eigenschaften organischer Chlorstickstoffverbindungen — insbesondere die grosse Beweglichkeit des mit dem Stickstoffatom verbundenen Substituenten.

*α,m-Dimethyl-β-Chlorbenzimidazol,*



10 g Amidin werden unter Zusatz von Essigsäure in einem Liter Wasser gelöst, auf 0—5  abgekühlt und langsam mit gesättigter Chlorkalklösung versetzt. Die anfänglich wieder verschwindende, gelbliche Ausscheidung bleibt nach hinreichendem Zusatz von Chlorkalk stehen und ballt sich zu krystallinischen, unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinenden Flocken zusammen. Das Rohproduct schmilzt bei 92  und muss zum Zweck der Analyse möglichst schnell abgesaugt, ausgewaschen

und getrocknet werden. Reinigung durch Krystallisation ist aus den unten erörterten Gründen ausgeschlossen. Man musste sich auch aus diesen Gründen mit approximativen Zahlenwerthen begnügen.

	Berechnet für $C_9H_9N.NCl$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Cl	19,67	20,77	21,5	21,3	20,9

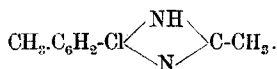
Das Chlorimid ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol, schwer löslich in Ligroin. In der warmen, alkoholischen Lösung erzeugt Anilin eine rothe, auf Zusatz von etwas Salzsäure in Blauviolett umschlagende Färbung. Hydrochinon wird in wässriger Lösung zu Chinhydron oxydirt, welches in den bekannten grünen Nadeln auskrystallisirt.

Bezeichnend für das Chlorimid sind zwei Reactionen, zu welchen es in hohem Grade geneigt ist und welche in der Regel gleichzeitig nebeneinander verlaufen. Erstens die Rückbildung des dimethylirten Amidins unter Entwicklung von Chlor, zweitens die bereits früher hervorgehobene Umlagerung zu einem im Benzolkern gechlorten Dimethylbenzimidazol:



Wenn es feucht ist, zersetzt sich das Chlorimid schon in der Kälte unter Abgabe von Chlor; rascher verläuft der Process beim Erwärmen oder besonders beim Uebergiessen mit Salzsäure. Das neben regenerirtem Amidin entstehende, gechlorte Umlagerungsproduct krystallisirt in letzterem Falle — wenn die Lösung nicht zu verdünnt war — als Chlorhydrat in glänzenden Nadeln aus.

*Einfach gechlortes  $\alpha,m$ -Dimethylbenzimidazol,*



Ob man das Chlorimid mit Wasser oder mit Alkohol kocht oder ob man es durch Säuren zersetzt — der Umlagerungs-

process wird stets von einer Nebenreaction begleitet, welche die Rückbildung des ursprünglichen Amidins zur Folge hat und sich durch das Auftreten freien Chlors bemerkbar macht. Ganz oder doch nahezu ganz wird diese Nebenreaction vermieden, wenn man die Chlorstickstoffverbindung mit scharf getrocknetem Benzol kocht. Im Verlauf mehrerer Stunden scheidet sich dann das Umlagerungsproduct theils als feste Masse von gelblicher Färbung, theils als hellbraunes, beim Erkalten erstarrendes Oel ab. Zur Reinigung nimmt man es mit etwas heisser, verdünnter Salzsäure auf; das Hydrochlorat krystallisirt dann beim Abkühlen in prächtigen, bis zu 2 cm langen, zu federartigen Büscheln vereinten Nadeln von starkem Atlasglanz.

0,1229 g gaben 0,1633 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_9N_2Cl.HCl$	
Cl	33,72	32,9

Das in Wasser schwerlösliche Chloroplatinat bildet goldgelbe, mattglänzende Nadeln.

0,2385 g gaben 0,0598 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_9H_9N_2Cl.HCl)_2PtCl_4$	
Pt	25,22	25,01

Pikrat und Ferrocyanat, beide in Wasser schwer löslich, krystallisiren in glänzenden Büscheln; das Nitrat bildet feine, seideglänzende Prismen, welche bisweilen die Länge von 2 cm erreichten und durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, besonders wenn dasselbe Salpetersäure enthält, charakterisirt wird.

Die gechlorte Base selbst scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung des Chlorhydrats als krystallinische Fällung ab, welche aus viel kochendem Wasser oder besser verdünntem Alkohol in kurzen, diamantglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $223^{\circ}$  erscheint. Sie ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, Benzol und Ligroin löslich. Auch von Natronlauge wird sie aufgenommen, wovon man sich am zweckmässigsten

überzeugt, wenn man die Lösung eines ihrer Salze in überschüssige Lauge giesst; der sich local abscheidende Niederschlag der Base verschwindet dann beim Umschütteln sofort. Setzt man dagegen das Alkali zu der — selbst frisch gefällten — Base hinzu, so geht dieselbe nur äusserst schwer in Lösung<sup>27)</sup>.

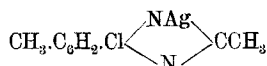
I. 0,1571 g gaben 0,1249 AgCl.

II. 0,2932 g „ 0,6426 CO<sub>2</sub> und 0,1293 H<sub>2</sub>O.

III. 0,4355 g „ 60,1 ccm Stickgas bei 5° und 708 mm Druck.

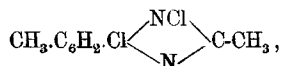
Berechnet für		Gefunden		
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> Cl		I.	II.	III.
C	59,83	—	59,77	—
H	4,98	—	4,90	—
N	15,50	—	—	15,5
Cl	19,67	19,67	—	—

Silbernitrat scheidet aus der alkoholischen, mit Ammoniak versetzten Lösung das Silbersalz



ab, dessen Analyse bereits oben<sup>28)</sup> mitgeteilt ist. Auch in sonstiger Beziehung zeigt die Base die grösste Aehnlichkeit mit ihrer (nicht chlorirten) Muttersubstanz. So liefert sie unter analogen Bedingungen äusserst leicht ein

*Chlorimid,*



welches sich in Form gelblicher, aus feinen Nadelchen bestehender Flocken abschied, als man 8 g reines Monochloramidin in einem Liter essigsäurehaltigem Wasser löste und unter Abkühlung auf 2 — 4° tropfenweise mit gesättigter Chloralkalilösung versetzte. Das gut ausgewaschene und schnell ge-

<sup>27)</sup> Die Alkalilöslichkeit ist daher von Herrn Dr. Lorenzen übersehen worden (s. dessen Dissertation).

<sup>28)</sup> pag. 280.



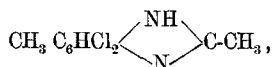
trocknete Reactionsproduct schmolz unscharf bei 85°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser, bei 103 — 105°. Aus oben angegebenen Gründen ist auf diese Zahlen indess nicht viel Werth zu legen.

Von der Analyse konnte man auch hier nicht mehr als Näherungswerthe erwarten.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_8N_2Cl_2$	
Cl	33,02	34,2

Das Chlorimid ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und kochendem Benzol löslich, schwierig in Ligroin und gar nicht in Wasser. In trockenem Zustande ziemlich beständig, zersetzt es sich feucht in dem bei dem früheren Chlorstickstoffderivat angegebenen Sinne. Mit concentrirter Salzsäure entbindet es unter Aufschäumen Chlor, mit verdünnter ebenfalls — aber langsamer. Hierbei wird das Monochloramidin regenerirt. Anilin ruft ähnliche, wenn auch weniger intensive Farbenerscheinungen hervor wie beim ersten Chlorimid.

*Zweifach gechlortes  $\alpha,m$ -Dimethylbenzimidazol,*



entsteht beim Kochen der eben beschriebenen Substanz mit sorgfältig getrocknetem Benzol. Entwicklung von Chlor lässt sich dabei nicht ganz vermeiden. Die Umlagerung vollzieht sich wesentlich langsamer als bei dem anfangs beschriebenen Chlorimid; das Product derselben scheidet sich vollständig erst nach etwa zweitägigem Kochen ab. Auch ist der Process der intramolekularen Atomwanderung in diesem Falle kein glatter. Neben zweifach gechlortem Amidin entsteht sowohl einfach als dreifach gechlortes. Der Verlauf erinnert an die von Jacobsen und Neumann studirten Atomwanderungen, welche alkyirte und jodirte Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure erleiden.

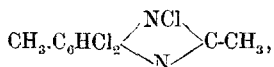
Die aus dem kochenden Benzol abgeschiedene, gelbliche Krystallmasse wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, von etwas Harz abfiltrirt und mit Natriumcarbonat gefällt. Die anfangs schmierige, bald aber fest werdende Base krystallisirte aus erkaltendem Alkohol in derben, glasglänzenden Nadeln — einem Gemisch verschiedengradig gechlorter Imidazole, welche durch Krystallisation weder als solche noch in Form ihrer (schön aussehenden Salze) zerlegt werden konnten. Durch oft wiederholtes, vorsichtiges Fractioniren aus Alkohol und Wasser erhielt man zwei Parteen von den Schmelzpunkten  $215-220^{\circ}$  resp.  $240^{\circ}$ . Die erstere bestand wesentlich aus dem (bei  $223^{\circ}$  schmelzenden) einfach gechlorten, die andere aus zweifach und dreifach gechlortem Amidin; darauf deutete das Ergebniss einer Halogenbestimmung. Nachdem die unten zu erwähnende Dissociation der Trichloramidinsalze beobachtet war, wurde die bei  $240^{\circ}$  schmelzende Fraction in wenig Essigsäure gelöst und mit viel heissem Wasser versetzt. Die sofort eintretende Trübung führte zur Abscheidung feiner (bei etwa  $285^{\circ}$  schmelzender und jedenfalls grösstentheils aus Trichlorbase bestehender) Krystallnadeln, während in Lösung eine andere Base verblieb, welche — durch Soda ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt — bei  $238^{\circ}$  schmolz und nicht weiter zerlegbar war. Die Analyse der uns zur Verfügung stehenden geringen Menge ergab allerdings keine ganz scharfen Zahlen,

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_9N_2Cl_2$	
Cl	33,02	31,6

beweist aber immerhin das Vorliegen des zweifach gechlorten Benzimidazols.

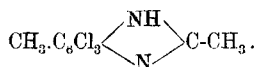
Die Base ist in Alkohol und Chloroform leicht, sehr schwer in Benzol, Ligroin und Wasser löslich. Natronlauge nimmt sie — besonders wenn sie frisch gefällt ist — leicht auf.

*Das Chlorimid,*



entsteht aus der 2 Atome Chlor enthaltenden Base auf gleiche Weise wie die früher beschriebenen; es scheidet sich in gelben Krystallflocken ab, welche sich als gequollene Masse auf der Flüssigkeit sammeln. Nach dem Absaugen auf Thon schmolz es unter Zersetzung bei 120°. Es ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Benzol schwerer und in Ligroin am schwersten löslich. Säuren zersetzen es unter Chlorentwicklung. Wir haben es, auf die in diesem Fall wohl überflüssige Analyse verzichtend, durch Kochen mit Benzol, welchem des besseren Lösungsvermögens halber etwas trockner Alkohol zugesetzt war, umgelagert in das

*Dreifach gechlorte  $\alpha, m$ -Dimethylbenzimidazol,*



Je mehr Chloratome der „Benzolkern“ bereits enthält, um so schwieriger wird der Transport vom Stickstoff- zum Kohlenstoffatom. Die anfangs schwach gelbliche Lösung wurde beim Kochen zusehends dunkler und beträchtliche Chlorentwicklung zeigte das Auftreten von Nebenreactionen (Regenerirung des Dichloramidins) an. Das Umlagerungsproduct, welches nach 16 stündiger Digestion durch Verdampfen des Lösungsmittels zunächst als schwarze, schmierige Masse erhalten wurde, erwies sich denn auch als Gemenge verschieden chlorirter Basen. Man kochte es mit verdünnter Salpetersäure aus, filtrirte von dunklem Harz und erhielt durch Abkühlung kurze Prismen eines Nitrats, welches trotz mehrfachen Umkrystallisirens aus heissem, salpetersäurehaltigem Wasser bei der Zersetzung mit Ammoniak eine nicht einheitliche Base lieferte. Dieselbe bildete centimeterlange, flache, seidenglänzende Nadeln, schmolz bei 260 bis 262° und zeigte einen für Trichloramidin zu niedrigen Chlor-

gehalt. Befriedigende Zerlegung war weder durch Krystallisation noch durch Sublimation zu erzielen, zumal letztere mit starken Verlusten verbunden ist. Rein liess sich der gesuchte Körper nur durch Dissociation erhalten. Das Gemenge wurde in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst; beim Erkalten schied sich das Chlorhydrat in glänzenden Schuppen aus. Diese lieferten, von der Mutterlauge befreit und mit säurefreiem Wasser zersetzt, reines Trichlorimidazol vom constanten Schmelzpunkt 304—306°. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in kurzen, glasglänzenden Prismen. In Wasser ist es fast gar nicht, in Benzol, Aether und Ligroin schwer löslich. Die Analyse ergab Folgendes:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_7N_2Cl_3$	
Cl	42,70	42,70

Dieser, auf dem angegebenen Wege recht schwer in reinem Zustande zu isolirende Körper lässt sich erheblich einfacher darstellen, wenn man die ganze Serie von Reactionen, als deren schliessliches Endproduct derselbe resultirte, in eine einzige Operation zusammenfasst. Man geht direct vom Dimethylbenzimidazol aus und behandelt dasselbe erschöpfend in siedender Lösung mit Chlorkalk. 5 g der Anhydrobase werden in ziemlich starker Salzsäure gelöst und langsam unter beständigem Kochen mit Chlorkalk versetzt. Jeder einfallende Tropfen erzeugt eine gelbe, alsbald wieder verschwindende Trübung. Nach hinreichendem Zusatz bleibt letztere bestehen; man löst sie dann wieder durch Salzsäure und fährt mit dem Zutropfen fort, bis etwa 600—700 ccm Chlorkalklösung verbraucht sind. Es ist nöthig, so grosse Mengen in Reaction zu bringen, weil die Chlorirung andernfalls unvollständig bleibt. Zum Schluss wird die Flüssigkeit noch einige Zeit im Sieden erhalten und nach dem Abfiltriren von geringen Harzmassen mit Natriumacetat versetzt. Die Base scheidet sich nun als weisse Krystallmasse aus, ist aber — auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol — noch nicht ganz rein. Man verwandelt sie deshalb

in das in diamantglänzenden, dünnen Tafeln auskrystallisirende Chlorhydrat, indem man sie in nicht zuviel verdünnter, heisser Salzsäure löst und abkühlt. Das Salz wird nun durch Wasser dissociirt und die freie Base zuerst aus Ammoniumacetat enthaltendem, schliesslich aus reinem Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigt alsdann die bereits angegebenen Eigenschaften und die von der Theorie geforderte Zusammensetzung.

0,1538 g gaben 0,2669 AgCl.

0,1900 g „ 20 cem Stickgas bei 20° und 716 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_7N_2Cl_3$	Gefunden
Cl	42,7	42,9
N	11,2	11,3

Ohne Zusatz von Ammoniumacetat wurde eine Base mit etwas zu hohem Chlorgehalt gewonnen, weil wahrscheinlich ein wenig der Dissociation entgangenes Chlorhydrat beigemischt war.

Trichlordimethylbenzimidazol wird von Mineralsäuren — nicht aber von verdünnter Essigsäure — unter Bildung mässig leicht löslicher Salze aufgenommen. Ebenso — besonders leicht in frisch gefälltem Zustande — von Alkalien.

Das Hydrochlorat krystallisirt in den oben beschriebenen Formen und zeigt den der Formel  $C_9H_7N_2Cl_3 \cdot HCl$  entsprechenden Chlorgehalt:

	Berechnet	Gefunden
Cl	49,7	49,5

Das Chloroplatinat scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur ziemlich verdünnt salzsauren Lösung in mattglänzenden, bis 2 cm langen, schwertartigen Nadeln ab.

0,0924 g derselben enthielten 0,0196 Pt.

	Berechnet für $(C_9H_7N_2Cl_3 \cdot HCl)PtCl_4$	Gefunden
Pt	21,4	21,2

Das Nitrat kommt aus angesäuertem Wasser in kleinen, dicken, glasglänzenden Krystallen heraus. In verdünnter Schwefelsäure löst sich die Base schwierig auf, leichter auf Zusatz von

Alkohol. Kocht man letzteren fort, so krystallisirt das Sulfat beim Erkalten in feinen, seideglänzenden Nadeln.

Alle diese Salze erleiden durch Wasser eine Dissociation, welche unter sehr eigenthümlichen Erscheinungen auftritt. Uebergiesst man das trockne Chlorhydrat (oder Nitrat) mit destillirtem Wasser, so verwandelt es sich alsbald in einen klaren, durchsichtigen, wie rohes Hühnereiweiss aussehenden Schleim.

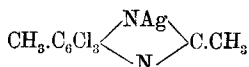
Diese aufgequollene Masse ist die freie Base; auf Zusatz von Mineralsäuren geht sie bei hinreichender Verdünnung in Lösung, während sie sich bei stärkerer Concentration in das krystallisirende Salz verwandelt.

Erwärmt man die durch Wasser erzeugte Gelatine, so beginnt sie alsbald — schon weit unter  $100^{\circ}$  — in krystallisirte Form überzugehen; nach kurzer Zeit ist sie verschwunden und die Base vollständig in Form kleiner, glitzernder Prismen abgeschieden, deren Filtrat nach dem Eindampfen nur Spuren fester Substanz hinterliess. Denselben Uebergang der gelatinösen in die krystallinische Form erreicht man auch durch Uebergiessen mit Alkohol; die Krystallisation beginnt alsdann an der Berührungsfläche und setzt sich allmählich nach unten fort.

Löst man das trockne Chlorhydrat in absolutem Alkohol, und fügt allmählich Wasser hinzu, so scheidet sich die Base — auch in der Kälte — sogleich in krystallinischem Zustande aus; giebt man das Wasser dagegen schnell in grösserer Menge hinein, so findet zunächst Schleimbildung statt.

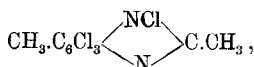
Aehnlich wie das Chlorhydrat und das Nitrat verhielt sich auch das Sulfat gegen Wasser; nur erfolgte die Umwandlung der gelatinösen Form in die krystallinische in diesem Falle schon freiwillig, ohne dass man zu erwärmen brauchte.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das dreifach gechlorte Dimethylbenzimidazol — wenn man von seiner geringeren Basicität absieht — die grösste Aehnlichkeit mit seiner chlorfreien Muttersubstanz; so scheidet es — in alkoholischer, ammoniakhaltiger Lösung mit Silbersalpeter versetzt — das Salz



in weissen, amorphen Flocken aus<sup>29)</sup>, welche dieselben Löslichkeitsverhältnisse aufweisen, wie die zuvor beschriebenen. Durch tropfenweisen Zusatz von Chlorkalklösung zur verdünnt salzsauren, auf 5—10° abgekühlten Lösung der Base wird das

*Chlorimid,*



in gallertartigen, bald krystallinisch werdenden Flocken abgesondert, welche — schnell auf Thon getrocknet, in Benzol gelöst und mit Ligroïn versetzt — als feines, bei 310° noch nicht schmelzendes Krystallpulver erhalten wurden, dessen Chlorgehalt obiger Formel entsprach.

0,05 g gaben 0,1008 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	50	49,7

Beim Erwärmen mit Wasser, Sprit, Mineralsäuren u. s. w. wird das Chlorimid unter Chlorentwicklung in das Trichloramidin zurückverwandelt. Gegen trocknes Benzol ist es dagegen unempfindlich, da in dem „Benzolkern“ kein Wasserstoffatom mehr disponibel ist, mit welchem das am Stickstoff haftende Halogen seinen Platz vertauschen könnte.

Ebenso wie Chlor kann man auch Brom und Jod in die Benzimidazole an entsprechender Stelle einführen; wir haben die betreffenden Substanzen indess nicht in reinem Zustande dargestellt. Dass die von uns erhaltenen Körper zur Classe der organischen Halogenstickstoffverbindungen (Unterchlorigsäuramide) gehören, ergibt sich aus der Thatsache, dass Mineralsäuren aus ihnen freies Brom resp. Jod abscheiden. Die gebromten Derivate wurden aus Dimethylbenzimidazol und

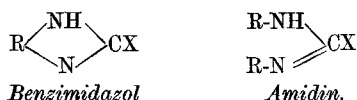
<sup>29)</sup> Die Analyse ist bereits S. 280 mitgetheilt.

einer Lösung von Brom in Soda, die gejodeten aus in Toluol suspendirtem Silberimidazol und ätherischer Jodsolution erhalten. Näheres findet man in der Dissertation von J. Lorenzen<sup>30)</sup>.

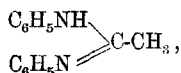
### Anhang.

#### Notiz über Amidine.

Die Amidine unterscheiden sich in ihrem molekularen Aufbau von den Benzimidazolen nur dadurch, dass die beiden Stickstoffatome in den letzteren mit einem zweiwerthigen, (cyclischen) Atomcomplex, in den ersteren dagegen mit zwei einwerthigen Radicalen verbunden sind:



Diese Aehnlichkeit der Molekularstructur zeigt sich auch in ähnlichem Verhalten. So geben die Amidine unter den gleichen Bedingungen wie die Benzimidazole Silbersalze. Zur Analyse gebracht haben wir nur dasjenige des Aethenyl-diphenylamidins<sup>31)</sup>



welches — wie die anderen auch — als weisser, in Wasser, Ammoniak und Alkohol unlöslicher Niederschlag ausfällt. Beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol wird es nicht verändert, während absoluter Alkohol bei Siedetemperatur einen Silberspiegel abscheidet.

0,2865 g gaben 0,0986 Ag.

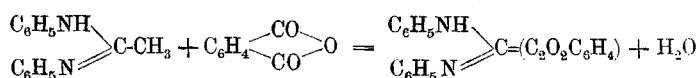
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Ag}$	
Ag	34,1	34,4

<sup>30)</sup> S. 24 und 36.

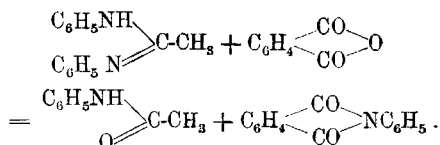
<sup>31)</sup> Wir fanden als zweckmässigste Darstellungsmethode dieser Base zweistündiges Erhitzen von Acetanilid mit Phosphortrichlorid auf 120°. Aus 20 g Base und 25 g Trichlorid wurden 10 g reines Amidin (Siedepunkt 132°) erhalten.



Wie die  $\alpha$ -methylirten Benzimidazole condensirt sich auch Aethenyldiphenylamidin mit Phtalsäureanhydrid zu einem schön krystallisirten gelben Farbstoff, welcher von uns indess nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte; neben der Reaction



spielt sich nämlich gleichzeitig die folgende ab:



Unter Ersatz der Phenylimidogruppe durch Sauerstoff bildet sich Acetanilid und Phtalanil. Man erhält daher ein Gemenge von Acetanilid und Phtalanil mit dem gelben Farbstoff.

5,3 g scharf getrocknetes Aethenyldiphenylamidin (1 Mol.) wurden mit 3,5 g Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) auf 135—145° erhitzt. Die dunkelbraune, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Schmelze wurde durch Krystallisation aus kochendem Alkohol in diamantglänzende, durchsichtige, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 170—175° verwandelt. Dieser Schmelzpunkt konnte durch mehrfaches Umkrystallisiren in die Grenzen 170 bis 172° eingeschlossen werden. Durch oft wiederholtes fractionirtes Krystallisiren gelang es, geringe Mengen des (sich zuerst ausscheidenden) weissen Phtalanils in reinem Zustande (Schmelzpunkt 204°) herauszuarbeiten. Dasselbe wurde sowohl durch seine chemischen und physikalischen Eigenschaften als durch eine vollständige Analyse von Herrn Dr. Lorenzen identificirt. Der gelbe Farbstoff dagegen war vom Phtalanil nicht zu trennen. Bei allen Versuchen, den einen der Gemengtheile zu zerstören, zeigte sich Phtalanil als die beständigere Verbindung. Beim kurzen Erhitzen mit Natronlauge z. B., oder beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure wurde der Farbstoff zerstört, während Phtalanil unverändert blieb.

Die Analyse stimmte auf das Gemisch.

0,1800 g gaben 0,5073 CO<sub>2</sub> und 0,0711 H<sub>2</sub>O.

0,3123 g „ 21 ccm Stickgas bei 10° und 711 mm Druck.

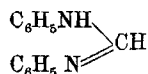
	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> (Phtalanil)
C	77,65	76,8	75,34
H	4,74	4,39	4,04
N	8,20	7,50	6,28

Das Gemenge löste sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

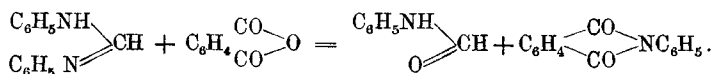
Wenn der gelbe Farbstoff auch nicht in reinem Zustande isolirt wurde, so konnten wir uns doch überzeugen, dass seine Eigenschaften von denen der eigentlichen „Phtalone“ wesentlich abweichen. Dies gilt insbesondere von der Resistenz gegen chemische Agentien.

Als Herr Dr. Lorenzen die Materialien (Amidin und Phtalanhydrid) in nicht ganz trockenem Zustande auf einander wirken liess und ebenso als er die Reactionstemperatur auf 170° steigerte, beobachtete er ausschliesslich die Bildung von Acetanilid und Phtalanil.

Um zu zeigen, dass die Entstehung des gelben Productes thatsächlich auf die Anwesenheit der Methylgruppe im Aethenyl-diphenylamidin zurückzuführen ist, unterwarfen wir Methenyl-diphenylamidin



der gleichen Reaction und erhielten unter denselben Bedingungen keine Spur eines gelben Körpers, sondern nur Phtalanil und Formanilid:



Acetanilid wird von Phtalsäureanhydrid nicht verändert.