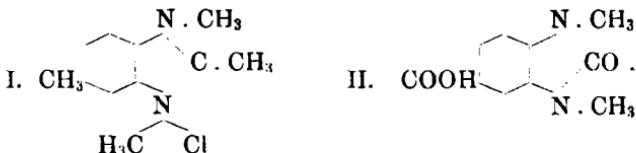


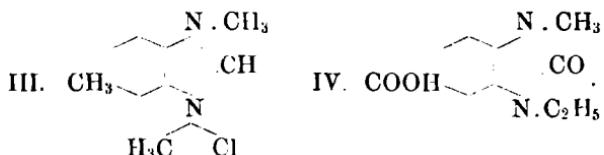
336. Joh. Pinnow und C. Sämann: Die Oxydation von Halogenalkylaten der Benzimidazole.

(Eingegangen am 10. Juli.)

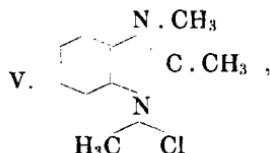
Die Oxydation des *N*- α -2-Trimethylbenzimidazolchlormethylats (I) mit Permanganat hatte wider Erwarten einen chlorfreien Körper gegeben. Dass Dimethylphenylenharnstoffcarbonsäure, *N*-*N*'-Dimethylbenzimidazolon-*m*-carbonsäure (II) vorlag, beweisen folgende That-sachen:



Die gleiche Säure wurde erhalten durch Oxydation des *N*-2-Dimethylbenzimidazolchlormethylats (III). Dass das α -Methyl oxydiert wurde und nicht das neu herantretende, zeigte ferner das Entstehen einer um CH_2 reichereren Substanz aus dem Trimethylbenzimidazol-bromäthylat, der *N*-Methyl-*N*'-äthylbenzimidazolon-*m*-carbonsäure (IV).



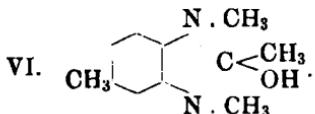
Das neu herantretende Alkyl muss an Stickstoff und nicht an den α -Kohlenstoff gebunden sein. Denn für ein verschiedenartiges Verhalten beider Alkyle gegen Permanganat ist bei gleicher Bindung kein Grund abzusehen. Die Stellung der Carboxylgruppe ergab sich aus der Oxydation des *N*- α -Dimethylbenzimidazolchlormethylats (V),



zu einem neutralen Körper, dem Dimethylphenylenharnstoff.

Für die Formulirung der Körper als Harnstoffe gelten folgende Erwägungen. Phenole konnten nicht vorliegen, weil die Oxydation des *N*- α -Dimethylbenzimidazolchlormethylats einen in Alkali unlöslichen Körper gegeben hatte. In eine der Alkylgruppen war Sauerstoff nicht eingetreten; denn ein Alkohol wäre von Brom oder unterbromiger Säure angegriffen worden. Salzsäure wirkte bei 150° nicht, Benzoylchlorid beim Kochen kaum ein. Nimmt man an, dass als

Zwischenproducte durch Einwirkung des aus dem Permanganat frei werdenden Kalis Hydroxylderivate sich bilden und ertheilt diesen die bereits von St. Niementowski¹⁾ berücksichtigte Carbinolform (VI), so braucht man in letzterer nur Methyl und Hydroxyl durch Sauerstoff ersetzen.

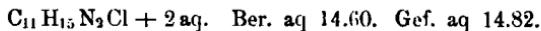


Mit dieser Auffassung stimmt überein die Identität des aus Methylphenylenharnstoff durch Methylienen erhaltenen Körpers mit dem Dimethylphenylenharnstoff aus *N*-*α*-Dimethylbenzimidazolchlormethylat.

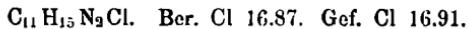
Experimenteller Theil.

Zur Umwandlung des von St. Niementowski²⁾ beschriebenen *N*-*α*-*m*-Trimethylbenzimidazoliodmethyлат in das Chlormethylat bedienten wir uns des bereits früher erprobten Verfahrens³⁾: Ersatz des Jods mittels Bleiacetat durch den Essigsäurerest und Eindampfen des Filtrats mit Salzsäure. Die Abscheidung des Jodbleis wird durch Zugabe des gleichen Volumens Alkohol vervollständigt; da ein geringer Ueberschuss Bleiacetat zur Anwendung kommt, so schlägt Salzsäure etwas Chlorblei nieder; dasselbe wird abfiltrirt; den Rest entfernt man durch Schwefelwasserstoff oder Eindampfen zur Syrupconsistenz und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol. Die alkoholische Lösung wird wieder zum zähen Syrup eingedampft und dieser Rückstand aus Aceton oder einem Gemisch von wenig Alkohol und viel Aceton umkristallisiert. Das Trimethylbenzimidazolchlormethylat bildet feine, zu Büscheln vereinigte, weisse Nadeln, die bei 110° (uncorr. wie auch die übrigen Temperaturangaben) theilweise in ihrem Krystallwasser schmelzen, wieder fest werden und beim Erhitzen bis 267° nur etwas sich bräunen und sintern. Der Körper löst sich spielend in Wasser und heissem Alkohol, leicht auch in kaltem Alkohol, mässig in heissem, schwer in kaltem Aceton, nicht in Aether. Ausbeute aus 27.8 g rohem Jodmethyлат 14.55 g rohes Chlormethylat.

0.3083 g exsiccatortrockne Sbst.: 0.0457 g Gewichtsverlust bei 100—110°



0.2623 g Sbst.: 0.1793 g AgCl.



¹⁾ Diese Berichte 20, 1887.

²⁾ Diese Berichte 20, 1886.

³⁾ Diese Berichte 30, 2854.

Dimethylphenylenharnstoffcarbonsäure
 (N-N'-Dimethylbenzimidazolon-m-carbonsäure).

14.55 g Trimethylbenzimidazolchlormethylat wurden in 150 ccm Wasser gelöst und bei 90—95° innerhalb 1/4 Stunde 31 g Kaliumpermanganat, gelöst in 600 ccm Wasser in 6 Portionen zugegeben. Aus der vom Braunstein abfiltrirten und eingeengten Lösung schlug Salzsäure 2.9 g einer Säure nieder, die sich bei der Prüfung nach Beilstein als chlorfrei erwies, in heissem Eisessig leicht, in kaltem Eisessig, heissem Alkohol, Essigester, Aceton mässig, schwer in Wasser sich löst. Sie bildet zu Warzen vereinigte, weisse Nadeln, die bei 281—282° schmelzen und auf die Geschmacksnerven ohne Wirkung sind; das Calciumsalz schmeckt schwach salzig¹⁾.

0.2242 g Sbst.: 0.4773 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

0.2104 g Sbst.: 25.5 ccm N (22.5°, 756.7 mm).

C₁₀H₁₀N₂O₃. Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.59.

Gef. » 58.06, » 4.93, » 13.63.

In Ammoniak löst sich die Säure leicht; beim Eindampfen der Lösung verbleibt ein Rückstand, der nur schwer wieder in Wasseringeht, die freie Säure; in starker Salzsäure löst sich die Substanz nicht. Durch Kochen mit Wasser und Kreide erhält man das in Wasser ziemlich leicht lösliche Calciumsalz, das zu Warzen vereinigte Nadeln bildet, sich mässig in Methyl-, schwer in Aethyl-Alkohol löst.

0.2409 g Sbst.: 0.0261 g Gewichtsverlust bei 100°.

0.2142 g getrocknete Sbst.: 0.0455 g CaCO₃.

(C₁₀H₉N₂O₃)₂Ca + 3 aq. Ber. aq 10.71. Gef. aq 10.83.

(C₁₀H₉N₂O₃)₂Ca. Ber. Ca 8.89. Gef. Ca 8.50.

Beim Kochen mit Bleioxyd in wässriger Lösung entsteht ein in langen, glänzenden Nadeln krystallisirendes Bleisalz, das sich mässig in heissem, schwer in kaltem Wasser löst und gleichfalls mit 3 Mol. Wasser krystallisiert.

0.3381 g Sbst: 0.0265 g aq.

(C₁₀H₉N₂O₃)₂Pb + 3 aq. Ber. aq 8.05. Gef. aq 7.84.

Mit Kupferoxyd wurde kein Salz erhalten; Kochen mit Quecksilberoxyd gab nur ein in Wasser unlösliches, amorphes, weisses Pulvér. Chromsäure in Eisessig begann bei 65° einzuwirken; ein fassbares Product war nicht zu erhalten. 1 1/2-stündigtes Erhitzen mit der sechsfachen Menge 20-prozentiger Salzsäure im Rohr auf 145—153° ergab neben wenig Schmieren laut Schmelzpunkt die unveränderte Substanz. 4 Minuten langes Kochen mit der doppelten Menge Benzoylchlorid lieferte gleichfalls nur unveränderte Säure und etwas Benzoe-

¹⁾ Die Halogenalkylate der Benzimidazole zeichnen sich durch intensiv bitteren Geschmack aus wie Chinolinjodmethyle u. s. w.

säuremethylester. Brom in Eisessig und unterbromige Säure wirkten nicht ein, da selbst sehr geringe Mengen derselben, die mit überschüssiger Säure behandelt waren, nach längerer Zeit mit Leichtigkeit nachgewiesen werden konnten. Sehr verdünnte Permanganatlösung wurde in der Hitze nicht entfärbt.

Die Oxydation war nicht glatt verlaufen; trotz des Verbrauches der theoretischen Menge Permanganat liessen sich nach dem Neutralisiren der von der Säure abgesaugten Lösung mit Soda durch neuen Zusatz von 16 g Permanganat innerhalb 2 Stunden wieder bei 90—95° noch 2.57 g (einmal aus Alkohol umkristallisirter) Säure gewinnen, und selbst dann war die Oxydation nicht beendet. Denn als Kali zum Filtrate gegeben wurde, fiel ein bald erstarrendes Oel (1.8 g) nieder, und daneben trat der Geruch nach Methylamin auf. Das Oel wurde mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, zur Entfernung unveränderten Tetramethylbenzimidazolinols, und nach dem Schütteln mit Ammoniak zur Beseitigung der Essigsäure aus Ligroin umkristallisiert: Nadeln und Prismen vom Schmp. 103—104°, die sich in allen organischen Solventien, ausgenommen kaltes Ligroin, leicht, in Wasser schwer lösen und ein in kalter Salzsäure schwer lösliches, mit Wasser dissociirendes Chlorhydrat geben, das gleichfalls in Nadeln krystallisiert. Ebenso löst verdünnte Essigsäure nur wenig der Substanz. Der Körper stellt Dimethyltoluylenharnstoff (*N-N'-m*-Trimethylbenzimidazolon) vor.

0.1454 g Sbst.: 0.3648 g CO_2 , 0.0883 g H_2O .

0.1319 g Sbst.: 18.6 ccm N (16.7°, 745.2 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 68.18, H 6.82, N 15.91.

Gef. » 68.43, » 6.75, » 15.70.

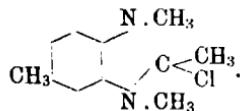
Besser, bis zu 60 pCt. des angewandten Chlormethylats steigend, sind die Ausbeuten an Säure, wenn das Permanganat in Portionen von 0.1—0.2 g hinzugefügt und mit dem neuen Zusatz bis zur Entfärbung der Lösung gewartet wird. Die gelbe Farbe der Oxydationsflüssigkeit röhrt her von geringen Mengen einer rothen, durch Säure fällbaren Substanz.

Der Reactionsverlauf kann nicht als völlig aufgeklärt gelten. Einmal verläuft trotz vorsichtiger Zugabe des Permanganats die Oxydation nicht glatt. Denn der Permanganatverbrauch stimmt nur auf Oxydation des Methyls zu Kohlensäure, während ein erheblicher Theil des zunächst entstehenden Formaldehyds (erkennbar am Geruch) entweicht. Ferner fällt Dimethyltoluylenharnstoff erst nieder auf Zusatz von Kali und scheint sich durch dessen Wirkung aus einem noch unbekannten Zwischenkörper zu bilden. Waren doch die Bedingungen zu seiner Abscheidung bereits vorher gegeben. Endlich muss man auch mit einer Oxydation der Salze und nicht allein des Carbinols rechnen. Zunächst bildet sich ein schwerlösliches Permanganat, das

sich unter Oxydation seines organischen Theiles zersetzt. Später kann unter Umsetzung mit Kaliumcarbonat, entstanden aus dem Kali des Permanganats und der Kohlensäure aus α -Methyl, ein schwerlösliches Carbonat niederfallen ¹⁾.

Die Säure wird nitirt in der Kälte in concentrirter schwefelsaurer Lösung oder durch Kochen mit Salpetersäure von 1.345 spec. Gewicht; daneben entsteht ein neutrales, in Ammoniak unlösliches Product. Nach der Stickstoffbestimmung möchte ein Dinitro- α -dimethylphenylenharnstoff vorliegen, also unter Abspaltung von Kohlensäure entstanden sein. Dann ist eine Nitrogruppe an Stelle der

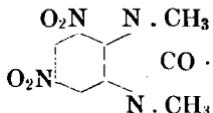
¹⁾ Diese Beobachtungen veraillassten uns, die Frage der Constitution der Benzimidazolhalogenalkylate zu streifen. Sollte Halogenalkyl addirt werden unter Lösung der Doppelbindung, dass sich Körper in der Art der Imidchloride bildeten?



Nach den Untersuchungen L. Knorr's über die Addition von Jodmethyl und Benzoylchlorid an Antipyrin und Methylchinaldon (Ann. 293, 1 und 42) hatte diese Vermuthung wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Die Mittheilung von Hantzsch (diese Berichte 32, 595) über die Bildung einer wahren Base aus Phenylmethylacridiniumchlorid und deren Umlagerung in ein Carbinol war zur Zeit nachstehender Versuche noch nicht erschienen.

Einstündiges Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 140° wirkt auf α -Dimethylbenzimidazolchlormethylat nicht ein, obschon aus den Salzen der Phenylumbasen im gleichen Falle tertiäre Aniline abgespalten werden: ja selbst die Diamine reagiren, wenn auch unvollständig, bei dieser Temperatur (diese Berichte 32, 1401). Ebenso wenig veränderte fünfminutenlanges, gelindes Sieden mit Anilin die Substanz. Dagegen wurde aus Chinolinjodmethylat bei 2½-stündigem Erhitzen mit Ammoniak im Druckrohr auf 140° eine braune, aus Anilin in Nadeln krystallisirende Substanz, aber kein Chinolin gewonnen. Phenylumbasen, Chinoliniumbasen und die hier behandelten Körper darf man demnach nicht in Parallele stellen. Ferner genügt zur Abscheidung des Carbinols aus dem N - α -Dimethylbenzimidazolchlormethylat nicht die äquivalente Menge Kali; geringere Löslichkeit in Lauge als in Wasser kann nicht die Ursache der auf weiteren Zusatz von Kali entstehenden Fällung sein, da an sich das Carbinol in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Mit Natriummethylat wird wie mit Kali aus N - α -Dimethylbenzimidazolchlormethylat das Carbinol und kein Methoxylderivat gewonnen. Da nun Lobry de Bruyn und A. Steger (Rec. trav. chim. 18, 14) gezeigt haben, dass eine Lösung von Natrium sogar in wässrigem Methylalkohol fast ausschliesslich Methylat enthält, kann der Verlauf des letzten Versuchs nur so gedeutet werden, dass ein Ammoniumsalz vorliegt, ein Theil desselben mit dem wenigen vorhandenen Natriumhydrat unter Abscheidung der Base und deren Umlagerung reagirt, von Nenem das übrig

Carboxylgruppe getreten und, da meistens Nitrogruppen zu einander *m*-Stellung einnehmen, darf man wohl dem Körper folgende Constitutionenformel zuschreiben:



0.2062 g Sbst.: 39.95 ccm N (16°, 754.6 mm).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Ber. N 22.22. Gef. N 22.42.

Die Substanz krystallisiert aus Eisessig in Nadeln, welche bei 270° noch nicht schmelzen; keines der beiden Nitroproducte wird von 70-proc. Schwefelsäure oder Kalilauge in solchem Grade angegriffen, dass eine Aufklärung der Constitution sich darauf hätte gründen können. Essigsäure, welche die nicht nitrierte Säure aus ihren Salzen abscheidet, fällt die nitrierte Säure nicht.

N-m-Dimethylbenzimidazoljodmethyлат.

Bereits früher¹⁾ ist darauf verwiesen worden, dass die Reduction des *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidins bei höherer Temperatur mit verdünnter Salzsäure und Zinn grössere Mengen *N-m*-Dimethylbenzimidazol liefert. Diese Beobachtung wurde verfolgt. Es gaben 20 g Nitrodimethyltoluidin, die mit 57.5 g 4.4-proc. Salzsäure und 17 g Zinn bei Siedehitze reducirt wurden, nur 1.3 g bis 245°, 2.6 g von 245—260° und 6 g über 260° siedender Base, also Dimethylbenzimidazol. Noch etwas günstiger gestaltete sich das Verhältniss bei Verwendung der gleichen Menge 3.8-proc. Säure. Die Ausbente an Dimethylbenzimidazol, welches einmal der verlustreichen Krystallisation aus Aether unterworfen war, stieg bis 20.7 pCt. der Theorie.

gebliebene Natriumoxyd zwischen Wasser und Alkohol sich theilt und der gestalt das gesammte Salz in Carbinol verwandelt wird, ohne dass das Methylat zur Geltung kommt. Endlich setzt aus Chlorammonium bei anhaltendem Kochen das Carbinol Ammoniak in Freiheit (Prüfung durch Geruch und feuchtes rothes Lakmuspapier); die Lösung scheidet dann beim Erkalten nichts mehr aus; Alkali ruft wieder einen Niederschlag hervor. Kocht man jedoch nur kurze Zeit, so krystallisiert der grösste Theil des Carbinols.

Eine Theilung zweier Basen in die Säure findet nicht statt. In einer heissen Lösung des Chlormethylats und Ammoniak liegt nicht das gleiche Product vor wie in der frisch bereiteten Lösung des Carbinols mit Chlorammonium. Diese Thatsache zwingt dazu, eine Atomverschiebung beim Uebergang von Salz in Carbinol und umgekehrt anzunehmen und dem Halogenalkylat die Formel eines substituirten Chlorammoniums zuzuertheilen, mag auch die Indifferenz des Salzes gegen Ammoniak unter Druck hiermit nicht im Einklange zu stehen scheinen.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3120.

Das Jodmethylat wurde hieraus durch dreistündiges Erhitzen auf 100° mit der gleichen Menge Jodmethyl in benzolischer Lösung erhalten. Es bildet feine, weisse, atlasglänzende Nadeln, die sich sehr leicht in heissem, ziemlich leicht auch in kaltem Wasser lösen.

0.2564 g Sbst.: 0.2085 g AgJ.

0.2188 g Sbst.: 0.1780 g AgJ.

$C_{10}H_{13}N_2J$. Ber. J 44.09. Gef. J 43.91, 43.96.

Das *N*-*m*-Dimethylbenzimidazolchloromethylat, aus dem Jodmethylat wieder über das Acetat dargestellt, krystallisiert aus Alkohol-Aceton in zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. 228—229°. Ausbeute 9.35 g aus 17 g Jodmethylat.

0.3733 g Sbst.: 0.0322 g Gewichtsverlust bei 110°.

0.3398 g bei 110° getrocknete Sbst.: 0.2489 g AgCl.

$C_{10}H_{13}N_2Cl$ + aq. Ber. aq 8.39. Gef. aq 8.63.

$C_{10}H_{13}N_2Cl$. Ber. Cl 18.07. Gef. Cl 18.12.

8.3 g Chlormethylat wurden in 80 ccm Wasser gelöst und anfangs bei 55°, später unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis 100° innerhalb 10 Stunden mit 19 g Kaliumpermanganat, gelöst in 320 ccm Wasser, versetzt. Die Säure wurde in der oben beschriebenen Weise isolirt und zuerst aus verdünnter Essigsäure unikristallisiert (Ausbeute 2.1 g), dann aus Eisessig: Nadeln vom Schmp. 280.5°, die auch in Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnissen mit der aus Trimethylbenzimidazolchloromethylat erhaltenen Substanz übereinstimmten.

0.2056 g Sbst.: 0.4419 g CO_2 , 0.0963 g H_2O .

$C_{10}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.59.

Gef. » 58.60, » 5.24, » 13.6.

Trimethylbenzimidazolbromäthylat.

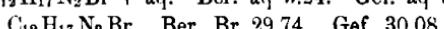
Brom- und Jod-Aethyl werden an Trimethylbenzimidazol nicht mit der gleichen Leichtigkeit addirt wie Jodmethyl; so gaben 2.4 g Trimethylbenzimidazol und 2.7 g Jodäthyl in 24 ccm Benzol nach einstündigem Erhitzen auf 100° nur 1.1 g Jodäthylat und 4 g Trimethylbenzimidazol mit 4 g Bromäthyl in 28 ccm Benzol, gleichfalls eine Stunde bei 100° gehalten, 2.3 g Bromäthylat. Aus 6 g Trimethylbenzimidazol wurden nach 2½-stündigem Erhitzen mit der gleichen Menge Bromäthyl 3.9 g Bromäthylat gewonnen. Die Ausbeute an Jodmethylat pflegte 90 pCt. zu übersteigen. Die Producte sind auch schwerer und nur mit grösseren Verlusten zu reinigen¹⁾. Das Tri-

¹⁾ Addition von Bromäthyl in alkoholischer Lösung ist nicht zu empfehlen. Gaben doch 5 g Trimethylbenzimidazol, mit der gleichen Menge Bromäthyl und 25 ccm Aethylalkohol 2½ Stunden auf 100° erhitzt, wohl 5.75 g in Aceton schwerlöslicher Substanz, aus welcher aber nur 2.65 g vom Schmp. 234—237° gewonnen wurden, während der in der Mutterlauge verbliebene Anteil selbst nach wiederholtem Umkristallisiren zwischen 145 und 165° schmolz.

methylbenzimidazolbromäthylat krystallisiert aus Alkohol-Aceton gemäss der Betrachtung durch das Mikroskop in rhomboïdischen Tafeln, die bei 236—237° schmelzen, in Wasser, Eisessig, heissem Alkohol und Essigester sich sehr leicht, ziemlich leicht auch in den beiden letzten kalten Solventien, mässig in heissem, schwer in kaltem Aceton, nicht in Aether lösen.

0.4162 g Sbst.: 0.0142 g Gewichtsverlust bei 110°.

0.2072 g bei 110° getrocknete Sbst.: 0.1465 g AgBr.



N-Methyl-*N*'-äthylbenzimidazolon-*m*-carbonsäure.

Auch die Oxydation gestaltet sich nicht so günstig wie die der Methylderivate. Mag auch die Ausbeute an roher Säure nicht beträchtlich hinter der Theorie zurückbleiben, so wird doch analysenreines Product in schier verschwindender Menge erhalten. Ob die Oxydation beendet ist, erkennt man einerseits an der Zeit, welche die Entfärbung nach Zugabe von 0.1 g Permanganat erfordert (nach vollständiger Oxydation über 1 Stunde bei 65°), oder daran, dass die von der Säure abgesaugte Flüssigkeit mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag mehr giebt. 3.3 g Trimethylbenzimidazolbromäthylat, gelöst in 66 ccm Wasser, wurden mit 8.7 g Permanganat, gelöst in 175 ccm Wasser, versetzt anfangs bei 48—50°, später bei 55—65°. Die Ausbeute an roher Säure betrug 1.7 g, an reiner, aus Alkohol fünfmal umkrystallisirter Säure 0.5 g. Aus 2.65 g Bromäthylat, mit 8.1 g Permanganat oxydiert, wurden erhalten 1.55 bezw. 0.35 g Säure. Die *N*-Methyl-*N*'-äthylbenzimidazolon-*m*-carbonsäure krystallisiert in feinen, weissen, zu Warzen vereinigten Nadeln vom Schnip. 233—234°, löst sich spielend in Eisessig und heissem Essigester, leicht in kaltem Essigester und heissem Alkohol, mässig in kaltem Alkohol, heissem Aceton und Wasser, schwer in den letzten kalten Solventien und heissem Beuzol.

0.2507 g Sbst.: 0.4511 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

0.1481 g Sbst.: 16.8 ccm N (15°, 738 mm).

C₁₁H₁₂N₂O₃. Ber. C 60.0, H 5.45, N 12.73.

Gef. » 59.81, » 5.64, » 12.85.

N- α -Dimethylbenzimidazolchloräthylat

wird aus dem von O. Fischer¹⁾ beschriebenen Jodmethylat über das Acetat erhalten. 22 g Jodmethylat gaben 8.6 g Chlormethylat, die aus der concentrirten, wässrigen Lösung durch Fällen mit Alkohol abgeschieden waren. Bei einer Probe auf Jod, ausgeführt mit 0.15 g dieses rohen Productes, wurde der Schwefelkohlenstoff nur sehr

¹⁾ Diese Berichte 25, 2841.

schwach gefärbt. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in vielfach aneinander gelagerten Prismen, die bei 204° etwas sintern, wieder fest werden und zwischen 225° und 230° schmelzen. Sie krystallisieren mit 2 Mol. Wasser, deren eines beim Trocknen unter 100°, das zweite langsam bei 110—120°, schnell bei 140—150° entweicht; das erste Mal war also die Substanz im Krystallwasser geschmolzen. Der Schmelzpunkt des bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Körpers liegt bei 241°.

0.4121 g Sbst.: 0.0309 g Gewichtsverlust im Wasserbadtrockenschranken.

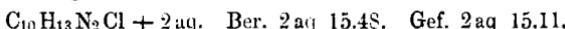


0.3035 g bei 90—100° getrockneter Sbst.: 0.2043 g AgCl.

0.3807 g bei 90—100° getrockneter Sbst.: 0.2565 g AgCl.



0.2654 g Sbst., getrocknet unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis 145°: 0.0401 g Gewichtsverlust.

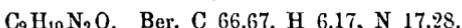


Dimethylphenylenharnstoff.

Auch die Oxydation des *N*- α -Dimethylbenzimidazolchormethylates verläuft über 70° zu heftig; nicht eine Spur Dimethylphenylenharnstoff liess sich aus der Reactionsflüssigkeit isoliren. Daher wurden 2.2 g Chlormethylat mit 5.1 g Permanganat unter Innehalten der üblichen Verdünnung oxydiert anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 47—52°, endlich bei 57—64°. Das Eintragen des Permanganates wurde auf 3 Tage vertheilt. Vom Braunstein wurde heiss abgesaugt; beim Erkalten schieden sich 1.15 g feiner Nadeln ab, die, aus Aether und wenig Benzol mehrfach umkrystallisiert, bei 108.5—110° schmolzen. In starker Salzsäure löst sich die Verbindung, dann scheidet sich ein schwerlösliches Chlorhydrat ab, das sich in nicht zu wenig Wasser klar löst, um bald darauf den von Salzsäure völlig freien Dimethylphenylenharnstoff fallen zu lassen. Derselbe löst sich leicht in Alkohol, Benzol und heissem Aether, mässig in kaltem Aether, heissem Ligroin und Wasser, schwer in den letzten kalten Solventien. Zumal aus Wasser krystallisiert er in schönen, langen Nadeln.

0.2230 g Sbst.: 0.5437 g CO₂, 0.1268 g H₂O.

0.1548 g Sbst.: 23.2 ccm N (15°, 757 mm).



Gef. » 66.50, » 6.32, » 17.49.

Methylphenylenharnstoff.

Dasselbe Product wie durch Oxydation des *N*- α -Dimethylbenzimidazolchormethylates erhält man durch Methyliiren des Methylphenylenharnstoffs.

Erhitzen des bromwasserstoffsauren *o*-Nitranilins mit Methylalkohol auf 100° liefert fast allein Monomethylnitranilin; wenigstens begann dessen Reductionsproduct erst bei 237° zu destilliren, während der Siedepunkt des *o*-Amidodimethylanilins bei 217.5° gefunden ist¹⁾. Das rohe Amidomethylanilin (7.2 g) löst man in Benzol (30 ccm), giebt Phosgen in Toluol (30 g der 20-proc. Lösung) hinzu und dann in kleinen Portionen unter Erhitzen auf dem Wasserbade und häufigem Durchschütteln geschmolzene, fein zerriebene Soda (6.5 g). Nach dem Erkalten wird abgesaugt, etwas mit Benzol gewaschen, mit Wasser sorgfältig angerieben, wieder abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht, so lange beim Erkalten desselben sich Krystalle abscheiden. Diese (3.1 g) werden aus Alkohol umkristallisiert: Nadeln vom Schmp. 191—192°, die sich leicht in heissem Alkohol, mässig in kaltem Alkohol und heissem Wasser, nicht in Aether lösen. Durch ihre Unlöslichkeit in Aether unterscheiden sie sich vom Dimethylphenylenharnstoff, durch ihre Fähigkeit, ein Natriumsalz zu geben, das in Wasser leicht, schon in verdünnter Natronlauge schwer löslich ist, vom Phenylharnstoff. Natrium- und Silber-Salz dissociiren mit Wasser.

0.1990 g Sbst.: 0.4511 g CO₂, 0.1029 g H₂O.

0.1942 g Sbst.: 32.5 ccm N (16°, 748 mm).

C₈H₈N₂O. Ber. C 64.86, H 5.41, N 18.92.
Gef. » 64.38, » 5.72, » 19.17.

Zur Methylirung eignete sich das Silbersalz nicht. Wurde das selbe mit Methylalkohol angerieben und mit der gleichen Menge Jodmethyl am Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln etwa 2 Stunden erhitzt, so war an die Stelle des flockigen, voluminösen Silbersalzes schweres Jodsilber getreten, der Alkohol enthielt nur Methylphenylenharnstoff (Schmp. 191°) und Spuren eines in Aether löslichen Oeles. Daher wurden 2.1 g Methylphenylenharnstoffnatrium mit 5 g Methylalkohol und 2 g Jodmethyl 4 Stunden auf 103—106° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich eine geringe Menge brennbaren Gases, wohl Dimethyläther; ein Theil des Methylphenylenharnstoffnatriums hatte sich mit dem Methylalkohol unter Bildung von Alkoholat umgesetzt und dieses war mit dem Jodmethyl in Reaction getreten. Der Methylalkohol wurde verjagt, der Rückstand mit Aether ausgezogen, das Unlösliche mit verdünnter Natronlauge aufgekocht und sowohl der Aetherrückstand, dem durch Natriumbisulfit das Jod entzogen war, wie die in kalter Lauge unlösliche, jetzt in Aether leicht eingehende Masse aus Aether umkristallisiert: Nadeln vom Schmp. 108.5—109.5°, die in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln und Salzsäure mit dem

¹⁾ Diese Berichte 32, 1668.

oben beschriebenen Dimethylphenylenharnstoff übereinstimmten. Erst durch vierfache, verlustreiche Krystallisation aus Aether wurde Constanz im Schmelzpunkt und damit der gewünschte Werth erreicht. Zweckmässiger erwies sich, leider zu spät, die Krystallisation des Chlorhydrates aus Salzsäure, welcher eine Krystallisation aus Wasser zu folgen hat; gefunden wurde schon nach zweimaliger Krystallisation des Rückstandes der Mutterlaugen als Schmp. 107—109°.

Aus der Identität der beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Körper folgt einerseits die Zugehörigkeit der Oxydationsproducte der Benzimidazolhalogenalkylate zu den Harnstoffen, andererseits, dass die Alkylierung am Stickstoff stattgefunden hat, die zuletzt beschriebene Verbindung also keine Methoxylgruppe enthält.

N- α -N'-Trimethylbenzimidazolinol

wird erhalten durch Einwirkung von Natriummethylat oder Kaliumhydrat auf *N- α -Dimethylbenzimidazolchlormethylat*.

2 g *N- α -Dimethylbenzimidazolchlormethylat* werden in 7 ccm reinem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.4 g Natrium in 7 ccm Methylalkohol versetzt; nach kurzer Zeit wird das doppelte Volumen Aether zugesetzt, vom Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde mehrmals aus Methylalkohol umkristallisiert: Vielfach an einander gelagerte, dünne Prismen vom Schmp. 164—165°.

1.6 g *N- α -Dimethylbenzimidazolchlormethylat* wurden in 7 ccm Wasser gelöst und 0.65 g Kali zugegeben. Ausscheidung trat erst beim Erhitzen ein und wurde allmählich stärker. Da nur 0.4 g Carbinol ausgefallen waren und das Filtrat trotz erneuten Erhitzens keinen Niederschlag gab, wurde nach Zusatz von 2 g Kali gekocht, die außerdem 0.95 g Substanz niederschlagen. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Methylalkohol lag das gleiche Product vor, wie es das zuerst beschriebene Verfahren geliefert hatte (Schmp. 163.5—164.2°).

0.1634 g Sbst.: 0.4084 g CO₂, 0.1189 g H₂O.

C₁₀H₁₄N₂O. Ber. C 67.42, H 7.87.

Gef. » 68.17, » 8.02.

Jena, Berlin.