

**Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und  
Natriumisobutylacetat.**

Die Körper (im molekularen Verhältnisse) wurden im zugeschmolzenen Rohr zunächst 100 Stdn. auf 100°, dann 130 Stdn. auf 108° erhitzt. Das Reactionsproduct enthielt Zimmtsäure und Isobutylzimmtsäure, und zwar annähernd 2 Th. ersterer auf 3 Th. letzterer Säure. Nach mehrfacher Umkrystallisation der Isobutylzimmtsäure aus verdünntem Alkohol schmolz dieselbe bei 73°.

0.128 g Subst.: 0.3591 g CO<sub>2</sub>, 0.0842 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.45, H 7.86.

Gef. » 76.48, » 8.17.

Die Säure bildet glänzende, flache Nadeln, die spärlich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser löslich sind und von den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte leicht aufgenommen werden.

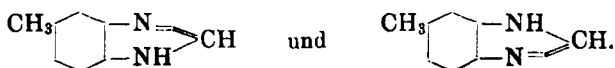
Tufts College, Mass., U. S. A.

**148. Otto Fischer: Ueber Benz- und Napht-Imidazole.**

(Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 1. April 1901.)

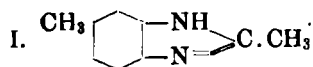
Seit meinen früheren Publicationen<sup>1)</sup> über die Imidazole sind noch eine Reihe von Versuchen angestellt worden, die den Zweck hatten, weitere Einblicke in die Constitution dieser grossen Körperklasse zu gewinnen. Zunächst ist es sehr auffallend, dass bei der Einwirkung von aliphatischen Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure etc. auf substituirte Orthodiamine wie Toluyldiamine, Naphtyldiamine etc. niemals Isomere beobachtet wurden, obschon die verschiedene Lagerung der doppelten Bindung zwischen den  $\mu$ -Kohlenstoff und den beiden Stickstoffatomen solche voraussetzen lässt. So sollte man z. B. aus 1.3.4-Toluyldiamin und Ameisensäure folgende Stellungsisomere erwarten:



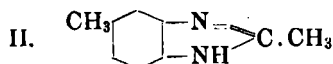
Es ist nun bemerkenswerth, dass die Entstehung derartiger Isomerer bei der Einwirkung von Carbonsäuren auf *o*-Diamine niemals beobachtet wurde. Wenigstens ist dabei bisher nur ein Derivat von bestimmter Lagerung der doppelten Bindung im Imidazolkern gewonnen worden, obschon Abkömmlinge beider Isomerer existiren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1312 [1899]; 26, 201 [1893]; 25, 2714, 2826 [1892]; 22, 644 [1889].

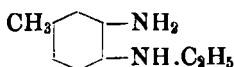
So habe ich (diese Berichte 26, 201 [1893]) nachgewiesen, dass das bei 198° schmelzende  $\mu$ -Aethyltolylimidazol (aus 1.3.4-Toluyldiamin und Essigsäure) die Constitution



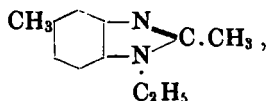
besitzen muss und nicht die von Hübner angenommene



(Ann. d. Chem. 210, 31 [1881]). Dies liess sich dadurch nachweisen, dass festgestellt wurde, dass das *N*-Aethylproduct des bei 198° schmelzenden Imidazols (siehe Hübner l. c.) den Schmp. 93° besitzt und durchaus verschieden ist von dem von mir gewonnenen *N*-Aethyltolylimidazol vom Schmp. 166°, dessen Constitution (da es aus

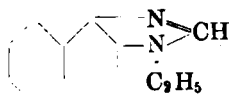


und Essigsäure entsteht), nur die folgende sein kann:



sodass es als ein Aethylderivat des bisher unbekannten Tolyimidazols II (s. o.) erscheint.

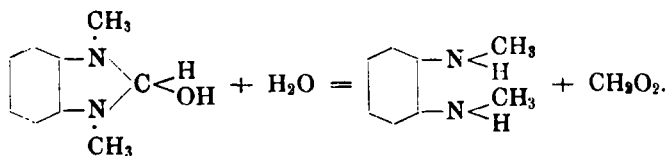
Ferner wurde auf analogem Wege (s. experimenteller Theil) gefunden, dass das bei 174° schmelzende Naphtimidazol (aus  $\alpha, \beta$ -Naphtylendiamin und Ameisensäure) die doppelte Bindung zwischen dem  $\beta$ -Stickstoff und dem Methinkohlenstoff enthält, denn dessen *N*-Aethylderivat ist ein bei 130° schmelzender Körper, während das aus Aethyl- $\beta$ -Naphtylendiamin und Ameisensäure entstehende Isomere



bisher nur als Oel gewonnen wurde. Nicht nur wegen dieser Isomerie, sondern auch wegen des Wirrwarrs in der Bezeichnung der so überaus zahlreichen Imidazole wäre es sehr wünschenswerth, wenn bald eine rationelle Nomenclatur dieser Körperklasse durch eine internationale Commission eingeführt würde.

Dann aber wurden auch Versuche gemacht, eine anderweitige Aufspaltung des Imidazolkerns zu erreichen als dies Bamberger und Berlé Ann. d. Chem. 273, 342 [1893] bekanntlich durch Anwendung der Schotten-Baumann'schen Benzoylirungsmethode ge-

tungen ist. Diese Aufspaltung ist nämlich, wie besonders Niementowsky (diese Berichte 32, 1460 [1899]) gezeigt hat, keineswegs allgemein anwendbar, beschränkt sich vielmehr auf einige einfache Imidazole (wie Glyoxalin und Benzimidazol), versagt aber bei einigermaßen complicirten Imidazolen. Ich kann dem hinzufügen, dass diese Aufspaltungsmethode auch beim Naphtimidazol bisher versagt hat, denn dieses erleidet beim Benzoyliren nach Schotten-Baumann keine Ringspaltung, sondern giebt ein Monobenzoylderivat. Thatsächlich haben wir nun auch gefunden, dass man den Imidazolring auch durch mehrfaches Methyliren am Stickstoff und Hydrolyse dieser Producte aufspalten kann. So wird das *N*-Dimethylbenzimidazolon äusserst leicht durch Natronlauge in Ameisensäure und *symm.*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin zerlegt:



Eine analoge Spaltung habe ich schon früher bei complicirten Naphtimidazolen (s. diese Berichte 26, 191 [1893]) nachgewiesen.

Aber auch diese Reaction ist keineswegs eine allgemeine. Sie versagt z. B. schon bei dem von Pinnow und Sämann (diese Berichte 32, 2181 [1899]) studirten *N*-Dimethyl- $\mu$ -äthylbenzimidazolon; ebenso blieb das entsprechende *N*-Dimethylnaphtimidazolon beim Kochen mit Natronlauge unverändert — in Uebereinstimmung mit der früher constatirten, grossen Beständigkeit des *N*-Diäthyl- $\mu$ -Aethylnaphtimidazolons (diese Berichte 26, 191 [1893]).

Immerhin hat die oben geschilderte Spaltung einiges Interesse, da man auf diesem Wege die interessanten und sehr reactionsfähigen symmetrischen Dimethyl-*o*-Phenylendiamine gewinnen kann.

## Experimenteller Theil.

### 1. Ueber Naphtimidazole.

(Bearbeitet von Dr. L. Reindl und O. Fezer.)

Naphtimidazol vom Schmp. 174° wurde mit 1 Mol.-Gew. Jodäthyl und etwas absolutem Alkohol 4 Stunden unter Druck auf 110° erhitzt. Das dicke, ölige Reactionsgemisch wurde auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und mit verdünnter Kalilauge heiss digerirt, dann das abgeschiedene, dicke, helle Oel mit Aether aufgenommen und sorgfältig mit Aetzkali getrocknet. Die schön blau fluorescirende, ätherische Lösung hinterliess das  $\alpha$ -Aethylnaphtimidazol in schönen farb-

losen, säulenartigen Krystallen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 129—130° schmolzen. Bemerkenswerth ist, dass sich das jodwasserstoffsäure Aethylnaphtimidazol durch kalte wässrige Natronlauge nicht vollständig umsetzt, leicht aber in der Hitze, am besten aber durch kurzes Digeriren mit alkoholischer Kalilauge.

0.1611 g Sbst.: 0.4702 g CO<sub>2</sub>, 0.0898 g H<sub>2</sub>O. — 0.1792 g Sbst.: 22.5 ccm N (14°, 736 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.5, H 6.17, N 14.3.

Gef. » 79.58, » 6.2, » 14.28.

(Die Substanz war bei 100° getrocknet.)

Das Platinsalz krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in schönen, strahlenförmigen, hellgelben Nadeln.

0.1170 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0284 Pt.

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 24.28. Gef. Pt 24.28.

Charakteristisch ist das in schönen, langen, farblosen Nadeln aus verdünntem Alkohol krystallisirende, schwerlösliche Quecksilberdoppelsalz, welches bei 162° schmilzt.

*α*-Methylnaphtimidazol. Dasselbe wurde aus Naphtimidazol in concentrirter Methylalkohollösung mit der berechneten Menge Jodmethyl nach 3—4-stündigem Erhitzen auf 100° gewonnen. Das dunkelgefärbte Reactionsproduct wurde mit Kalilauge durchgekocht und die abgeschiedene Base mit Aether aufgenommen. Die sorgfältig mit Aetzkali getrocknete ätherische Lösung schied bei geeigneter Concentration schöne farblose Nadeln vom Schmp. 88° ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in feinen weissen Nadelchen.

0.1026 g Sbst.: 14.2 ccm N (20.5°, 741 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 15.4. Gef. N 15.36.

Das Platinsalz dieser Base bildet aus verdünntem heissem Alkohol schöne, gelbe, voluminöse, schwerlösliche Nadeln, welche, bei 100° getrocknet, ergaben:

0.1629 g Sbst.: 0.0407 g Pt.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 25.18. Gef. Pt 25.0.

Das Goldsalz, welches sich bei längerem Stehen aus alkoholischer Lösung abschied, wurde in centimeterlangen goldgelben Nadeln gewonnen.

Acetyl-*α*-naphtimidazol. 3 g der Anhydrobase wurden in wenig Pyridin gelöst und unter Kühlung mit Acetylchlorid im Ueberschuss geschüttelt, dann Wasser zugesetzt, welches das abgeschiedene salzsaure Pyridin löst, dagegen die Acetylverbindung des *α*-Naphtimidazols krystallinisch abscheidet. Letztere wurde aus Benzol in langen weissen Nadeln vom Schmp. 153° gewonnen.

0.1360 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3715 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O. — 0.1131 g Sbst.: 13.1 ccm N (15°, 738 mm).

$C_{13}H_{10}ON_2$ . Ber. C 74.2, H 4.8, N 13.3.

Gef. » 74.5, » 4.8, » 13.2.

**Benzoyl- $\alpha$ -Naphthimidazol.** Nach Schotten-Baumann dargestellt, bildet diese Verbindung aus absolutem Alkohol farblose Nadelchen vom Schmp.  $120^{\circ}$ .

0.1474 g Sbst.: 13.6 ccm N ( $14.5^{\circ}$ , 737 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O$ . Ber. N 10.3. Gef. N 10.46.

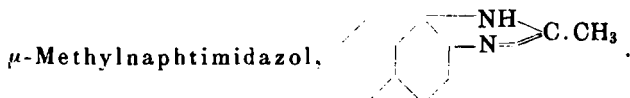
Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, gelang eine Aufspaltung des Imidazolrings bei dieser Verbindung nicht.

**Aethyl- $\beta$ -Naphthimidazol.** Dieses Isomere des obenbeschriebenen  $\alpha$ -Products wird durch Einwirkung von Ameisensäure auf  $\beta$ -Aethyl-Naphtylendiamin<sup>1)</sup> gewonnen. Man kochte das Diamin mit dem doppelten Gewicht reiner Ameisensäure etwa 6–8 Stunden, destillierte die überschüssige Ameisensäure ab, kochte den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aus, entfärbte die dunkelgefärbte saure Lösung mit Thierkohle und fällte das Aethyl- $\beta$ -naphthimidazol mit Natronlauge, wobei ein hellgelbes dickes Oel gewonnen wurde, welches unter stark vermindertem Druck überdestillirt wurde. Es wurde bisher nicht im krystallinischen Zustande gewonnen. Dagegen bildet es gut krystallisierende Salze. So wurde das salzsaure Salz aus alkoholischer Lösung in schönen farblosen Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen gegen  $210^{\circ}$  sich etwas bräunten und bei ca.  $226^{\circ}$  unter Zersetzung schmolzen.

0.1303 g Sbst.: 0.08 g AgCl.

$C_{13}H_{13}N_2Cl$ . Ber. Cl 15.2. Gef. Cl 15.19.

Charakteristisch ist das Quecksilberdoppelsalz, welches aus alkoholischer Lösung der Base mit Sublimatlösung in schwerlöslichen feinen weissen Nadeln vom Schmp.  $182^{\circ}$  erhalten wurde. — Im Anschluss an diese Untersuchungen seien noch kurz die  $\mu$ -Methyl- und  $\mu$ -Phenyl-Verbindung des Naphthimidazols beschrieben, welche aus  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtylendiamin und Eisessig resp. Benzoësäure dargestellt wurden.



30 g salzsaures  $\alpha$ , $\beta$ -Naphtylendiamin wurden mit 22 g geschmolzenem Natriumacetat und 80–100 g Eisessig gut durchgerührt und die dünnbreiige Masse 12 Stunden auf  $130$ – $140^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Eisessigs blieb eine dunkelgefärbte krystallinische Masse zurück, welche man mit Wasser auskochte und mit Thierkohle entfärbte. Das Filtrat schied nach geeigneter Concentration farblose Nadelchen des salzsauren  $\mu$ -Methylnaphtimidazols ab, welche nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt liegt über  $300^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 193 [1893].

0.1584 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3841 CO<sub>2</sub>, 0.0768 g H<sub>2</sub>O. — 0.188 g Sbst.: 21.4 ccm (16°, 741 mm). — 0.1535 g Sbst.: 0.104 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>.HCl. Ber. C 65.8, H 5.08, N 12.8, Cl 16.2.

Gef. » 66.1, » 5.38, » 12.9, » 16.7.

Die Base C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> wurde durch Zusatz von Soda zur heissen Lösung des salzsauren Salzes und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in warzenförmigen Krystallen vom Schmp. 168—169° erhalten. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aether, leicht löslich in Methylalkohol. Aus Letzterem wurde sie in derben diamantglänzenden Säulen gewonnen.

Von den Salzen ist das Quecksilberchloriddoppelsalz schwer löslich und wird in schönen, weissen Säulen gewonnen.

Das Goldsalz bildet aus verdünntem Alkohol schöne orange-farbene Nadeln und ist krystallwasserfrei.

0.3555 g Sbst.: 0.1332 Au.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Au. Ber. Au 37.7. Gef. Au 37.5.

Das Platinsalz krystallisirt aus heissem Wasser resp. verdünnter Salzsäure mit 3 Mol. Krystallwasser, welche bei 110—120° ausgetrieben werden.

0.2396 g Sbst.: 0.06 g Pt.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 25.17. Gef. Pt 25.04.

Erhitzt man die Base mit Jodmethyl oder Methylalkohol einige Stunden auf 100°, so entsteht das jodwasserstoffsäure Salz des *N*-Methyl- $\mu$ -Methylnaphtimidazols, welches aus heissem Wasser nach Reinigung mit Thierkohle in farblosen zu Drusen vereinigten Nadelchen erhalten wird.

Die aus diesem Salz mittels Natronlauge abgeschiedene Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 143—144° schmelzenden Nadeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

0.1806 g Sbst.: 22.8 ccm N (15°, 731 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 14.2. Gef. N 14.3.

Das Gold- und Platin-Salz dieser Base krystallisiren in gelben Nadeln.

$\mu$ -Phenylnaphtimidazol. 30 g salzsaures  $\alpha,\beta$ -Naphtylendiamin wurden mit 37 g benzoësaurem Natrium und 16 g Benzoësäure ca. 7 Stdn. im Oelbad auf 160° erhitzt. Die überschüssige Benzoësäure wurde mit Wasserdampf abgetrieben, wodurch gleichzeitig das benzoësaure Natrium durch das heisse Wasser entfernt wurde.

Der schwer lösliche Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen und die Lösung mit Thierkohle gekocht. Aus dem eingengten, blau fluorescirenden Filtrat schied sich das benzoësaure  $\mu$ -Phenylnaphtimidazol in weissen, warzenförmigen Krystallen ab.

0.1292 g Sbst.: 9 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{17}H_{12}N_2, C_6H_5.COOH$ . Ber. N 7.6. Gef. N 7.9.

Aus der alkoholischen Lösung des Benzoats wurde die Base mit Soda und Wasser abgeschieden und aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 217° schmelzenden, weissen Krystallen erhalten. Ihr salpetersaures und schwefelsaures Salz krystallisiren in langen, weissen Nadeln. Das Golddoppelsalz bildet aus verdünntem Alkohol rothbraune Prismen vom Schmp. 207°.

0.193 g Sbst.: 0.0656 g Au.

$C_{17}H_{13}N_2Cl_4Au$ . Ber. Au 33.7. Gef. Au 33.98.

Das Platinsalz bildet aus Wasser schöne, hellgelbe, schwer lösliche Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser.

0.21 g Salz verloren bei 110° 0.0077 g  $H_2O$ . — 0.2023 g Sbst. (getrocknet): 0.0448 g Pt.

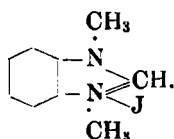
$C_{34}H_{26}N_4Cl_6Pt + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  3.9. Gef.  $H_2O$  3.7.

$C_{34}H_{26}N_4Cl_6Pt$ . Ber. Pt 21.7. Gef. Pt. 21.8.

## 2. Erschöpfende Methylierung der Imidazole.

(Bearbeitet von Dr. E. Fussenegger.)

Benzimidazol giebt je nach der Temperatur mit Jodmethyl entweder das früher (diese Berichte 22, 644 [1889]) beschriebene Monomethylproduct oder bei höherer Temperatur direct Dimethylbenzimidazol. Bei 3-stündigem Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Jodmethyl und etwas Holzgeist auf 90–100° bleibt der Röhreninhalt meist flüssig und ist der Hauptsache nach das jodwasserstoffsäure Monomethylproduct gebildet. Beim Behandeln mit Alkali und Extrahiren mit Aether gewinnt man die *N*-Methylbase vom Schmp. 33°, welche, wie hier angemerkt sei, ein bei 228° schmelzendes salzsaures Salz giebt. Das *N*-Monomethylbenzimidazol vermag nun abermals Jodmethyl zu addiren, wie dies auch schon früher an dem analogen  $\mu$ -Methylbenzimidazol festgestellt wurde (diese Berichte 25, 2841 [1892]). Diese Dimethylproducte lassen sich aber auch direct darstellen. Erhitzt man z. B. Benzimidazol mit Jodmethyl und Methylalkohol längere Zeit auf 140–150°, so ist der Röhreninhalt vollständig erstarrt; das entstandene Product ist das bei 144° schmelzende *N*-Dimethylbenzimidazoljodid:

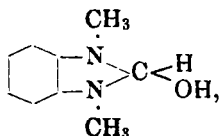


0.2501 g Sbst.: 0.2129 g AgJ.

$C_9H_{11}N_2J$ . Ber. J 46.3. Gef. J 46.01.

Durch Auflösen in heissem Wasser, Fällen mit Natronlauge und Ausäthern gewann man die entsprechende Base, welche aus Ligroin

in schönen weissen Nadeln vom Schmp. 74—75° krystallisirt. Sie ist stark basisch und giebt schön krystallisirende Salze, von denen das salzsaure Salz bei 247° schmilzt. Diese Base ist keine Ammoniumverbindung, sondern besitzt die Carbinolform



wie dies sicher dadurch bewiesen wurde, dass sie auch bei der Einwirkung von Ameisensäure auf *symm.*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin entsteht (s. unten).

Auch Niementowski (diese Berichte 20, 1887 [1887]), sowie Pinnow und Sämann (diese Berichte 32, 2182 [1899]) haben bereits diese Carbinolform bei analogen Benzimidazolbasen in Betracht gezogen.

0.1434 g Sbst.: 0.3455 g CO<sub>2</sub>, 0.0991 g H<sub>2</sub>O. — 0.1042 g Sbst.: 16 ccm N (17°, 736 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 65.7, H 7.3, N 17.10.

Gef. » 65.6, » 7.6, » 17.25.

Platin- und Gold-Salz sind sauerstofffrei. Ersteres bildet schöne, rothe Prismen, Letzteres goldgelbe Nadeln.

0.1242 g Sbst.: 0.0345 g Pt (Sbst. bei 110° getrocknet).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 27.7. Gef. Pt 27.75.

0.156 g Sbst.: 0.0627 g Au (Sbst. bei 110° getrocknet).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Au. Ber. Au 40.4. Gef. Au 40.2.

#### Hydrolyse des *N*-Dimethylbenzimidazolons.

Durch Kochen mit Alkalien wird die Base (resp. ihre Salze) äusserst leicht in *symm.*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin und Ameisensäure gespalten. Daher kommt es, dass die aus dem Jodmethyl mit Alkali gewonnene Rohbase bereits etwas Dimethyl-*o*-phenylendiamin enthält, was man an der charakteristischen Rothfärbung mit Eisenchlorid erkennt. Das reine *N*-Dimethylbenzimidazol, sowie auch das *N*-Monomethylbenzimidazol<sup>1)</sup> werden nämlich durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die vollständige Hydrolyse wird am einfachsten so ausgeführt, dass man die bei 74° schmelzende, oder noch einfacher, das bei 144° schmelzende jodwasserstoffsäure Salz in verdünnter Natronlauge löst und Wasserdampf durchleitet. Das übergehende gelbliche Oel wird rasch mit Aether extrahirt und die Lösung scharf mit Aetzkali getrocknet. Der Aetherrückstand destillirt fast vollständig zwischen 245—255° und erstarrt alsbald in der Kälte krystallinisch. Aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 644 [1889].



Ligroin wurden schöne, farblose Prismen vom Schmp. 34–35° gewonnen.

Ist das Dimethyl-*o*-phenylendiamin nicht vollkommen trocken, so wird es äusserst rasch durch Luft und Licht in dunkle Massen verwandelt. Von seinem kürzlich gewonnenen Isomeren, dem *o*-Amido-dimethylanilin (diese Berichte 32, 1668 und 1905 [1899]) unterscheidet es sich durch höheren Siedepunkt und Schmelzpunkt, sowie durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid. Das *symm.* Dimethyl-*o*-phenylendiamin bildet schön krystallisirende Salze; das salzsaure Salz schmilzt bei 180°.

0.163 g Sbst.: 0.4212 g CO<sub>2</sub>, 0.13 g H<sub>2</sub>O. — 0.2262 g Sbst.: 41.5 ccm (20°, 747 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.5, H 8.8, N 20.5.

Gef. » 70.4, » 8.8, » 20.6.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Eisenchlorid. Versetzt man eine nicht zu concentrirte Lösung der Base in Salzsäure mit Eisenchlorid, so färbt sich die Lösung schön roth, und nach kurzer Zeit scheiden sich grünmetallisch schimmernde Blättchen eines eisenfreien salzsauren Salzes ab, das in Wasser leicht löslich, in Alkohol schwer löslich ist. Die Base ist gelb. Der interessante Körper wird noch genauer untersucht.

Verhalten des *symm.*-Dimethyl-*o*-phenylendiamins gegen Ameisensäure und Essigsäure.

Die Spaltung des *N*-Dimethylbenzimidazolons in Dimethyl-*o*-phenylendiamin und Ameisensäure ist eine umkehrbare Reaction. Denn erhitzt man beide Componenten (1 Th. Dimethyl-*o*-phenylendiamin und 3 Th. conc. Ameisensäure) einige Zeit auf 140°, so bildet sich das bei 74° schmelzende Ausgangsproduct zurück. Zur Isolirung desselben wurde die überschüssige Ameisensäure abdestillirt und der Rückstand in wässriger Lösung mit Natronlauge versetzt. Die mit Aether aufgenommene und gereinigte Base erwies sich nach Eigenschaften und nach Analysenbefund mit dem Ausgangsmaterial identisch.

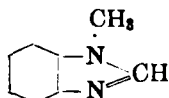
Uebergiesst man Dimethyl-*o*-phenylendiamin mit Essigsäure-Anhydrid, so erwärmt sich die Masse und scheidet theils von selbst, theils auf Zusatz von Wasser schöne weisse Nadeln von Schmp. 161° ab, welche sich als identisch erwiesen, mit dem von Pinnow und Saemann aus *N*-Dimethyl- $\mu$ -methylbenzimidazolnchlorid (diese Berichte 32, 2191 [1899]) mittelst Alkali gewonnenen Körper, dem

die Formel 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 zuertheilt wird. Wie die ebengeschilderte Synthese lehrt, ist diese Formel thatsächlich die richtige.

0.136 g Sbst.: 20 ccm N (20°, 723 mm).

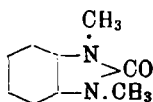
$C_{10}H_{14}N_2$ . Ber. N 15.6. Gef. N 15.8.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, liess sich dieses Product in keiner Weise durch Natronlauge in Dimethyl-*o*-phenylendiamin und Essigsäure hydrolysiren. Wie Pinnow und Saemann (l. c.) gefunden haben, lässt sich das *N*-Dimethyl- $\mu$ -Methylbenzimidazolon durch Permanganat zum Dimethylphenylharnstoff oxydiren. Es war daher zu erwarten, dass das Dimethylbenzimidazolon vom Schmp. 74° sich noch leichter in diesen Harnstoff umwandeln lässt. Dies ist der Fall. Dasselbe wird durch Kaliumpermanganat bereits in der Kälte unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff zu diesem Harnstoffderivat oxydirt. Interessant ist es aber, dass diese Oxydation auch durch Erhitzen des Dimethylbenzimidazolons erfolgt. Destillirt man das Letztere aus einer Retorte, so besteht das Destillat, welches in der Kälte halbfest wird, aus verschiedenen Substanzen, von denen zwei isolirt wurden. Das Gemisch liess sich nämlich durch Destillation mit Wasserdampf zerlegen. Es verflüchtigte sich ein Oel, welches nach geeigneter Reinigung durch fractionirte Destillation sich in der Hauptsache als *N*-Methylbenzimidazol



erwies. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Antheil

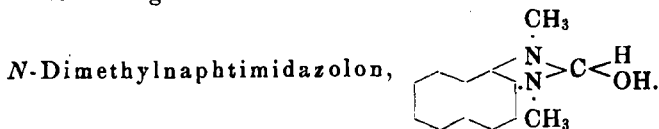
schied sich zum Theil schon aus dem Wasser beim Abkühlen in Krystallen ab, die allerdings stark verunreinigt waren. Durch geeignete Behandlung mit Thierkohle wurden aus heissem Wasser schöne seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 63° erhalten. Diese wasserhaltigen Krystalle wurden geschmolzen und entwässert und krystallisirten dann aus Aether oder Benzol in feinen Nadeln vom Schmp. 113°.



Ber. C 66.6, H 6.2, N 17.3.

Gef. » 66.5, » 6.3, » 17.3.

Wie schon Pinnow und Saemann beobachtet haben, ist dieser Harnstoff ungemein beständig gegen Säuren und Alkalien. Wir können dies bestätigen.



Das obenbeschriebene *N*-Monomethylnaphtimidazol vom Schmp. 88° addirt bei 110–130° nochmals Jodmethyl. Dieses bei 244° schmelzende Product lässt sich auch direct aus Naphtimidazol, Jodmethyl und Methylalkohol gewinnen, wenn man diese Substanzen einige

Stunden unter Druck auf 130—150° erhitzt. Durch Behandeln mit Alkali und Ausäthern gewann man die entsprechende Base vom Schmp. 123° in schönen, farblosen Prismen.

0.1261 g Sbst.: 0.336 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O. — 0.1357 g Sbst.: 16 ccm (16°, 728 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 72.8, H 6.6, N 13.10.

Gef. » 72.6, » 6.8, » 13.15.

Auch dieses Product konnte durch Kochen mit Alkalien nicht gespalten werden; jedoch tritt hierbei eine allmähliche Oxydation ein, denn nach mehrstündigem Kochen mit Natronlauge schmolz die Substanz nunmehr bei 171° und erwies sich bei der Analyse als *N*-Dimethylnaphtylenharnstoff, den man auch durch Destillation des *N*-Dimethylnaphtimidazolons, sowie auch leicht daraus durch Oxydation erhalten kann. Derselbe ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig, krystallisirt sehr leicht aus Alkohol in weissen Prismen und ist überhaupt ein vollkommenes Analogon des Dimethylphenylenharnstoffes.

0.1388 g Sbst.: 0.3732 g CO<sub>2</sub>, 0.0717 g H<sub>2</sub>O. — 0.1229 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 727 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 73.5, H 5.7, N 13.2.

Gef. » 73.3, » 5.7, » 13.4.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

#### 149. Otto Fischer: Zur Kenntniss der Isorosindulin- resp. Isorosindon-Reaction.

[Mittheilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 1. April 1901.)

Nachdem die bisherigen Untersuchungen über diese Reactionen ergeben haben, dass die Nitrosobasen des Anilins (Nitrosoanilin, Nitrosomonomethylanilin, Nitrosodimethylanilin etc.) sowie das Nitrosophenol resp. Nitroso- $\alpha$ -Naphtol überaus leicht mit  $\beta$ -Alkyl- resp. Alkyl-Naphtylaminen unter Bildung von Isorosindulinen resp. Isorosindonen reagiren, schien es wünschenswerth, die Grenzen dieser Reactionen festzustellen. Dabei hat sich nun herausgestellt, dass die Nitrosotoluidine (z. B. Nitrosomethyl-*o*- und -*m*-Toluidin) sowie Nitroso-*o*- und -*m*-Kresole ebenso leicht mit  $\beta$ -Naphtylaminen (z. B.  $\beta$ -Methyl- resp. Phenyl-Naphtylamin) reagiren wie die Nitrosoaniline resp. Nitrosophenol. Dagegen versagen diese Reactionen, wenn in das Molekül des Nitrosoanilins resp. Nitrosophenols zwei Alkyle in den Benzolkern, einerlei in welcher Stellung, eintreten. Untersucht wurden in dieser Richtung Nitroso-*p*-Xylenol, Nitroso-*p*-Thymol und -Carvacrol.