

Phenylhydrazin wirkt sehr heftig auf diese Bromverbindung ein, und zwar unverdünnt so heftig, dass unter Entwicklung von Stickstoff und reichlich Ammoniak, wenig Benzol und viel Anilin gebildet werden. Um die Heftigkeit dieser Reaction abzuschwächen, arbeiteten wir in Benzollösung.

Zu 5 g des Bromkörpers, in 50 g Benzol gelöst, wurden 25 g Phenylhydrazin gegeben. Nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde beginnt, ohne Wärmezufuhr, die Reaction. Es entwickeln sich Gasblasen und die Lösung erwärmt sich. Es wurden hierbei ungefähr 800 ccm Stickstoff frei. Bald trübt sich die Lösung durch ausgeschiedenes Phenylhydrazinbromhydrat. Nach 12-stündigem Stehen wurde filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und aus dem Rückstand mit verdünnter Essigsäure das überschüssige Phenylhydrazin entfernt. Das braune Product wurde in Alkohol gelöst und 2 Stunden mit Thierkohle gekocht. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol blieben weisse, glänzende Krystallblättchen, die bei  $113^{\circ}$  schmolzen. Die entstandene Substanz enthielt keinen Stickstoff und war specifisch viel leichter. Die Analysen zeigen, dass 4 Bromatome bei dieser Reaction ausgetreten, während die beiden Chloratome geblieben sind und sich so ein Di-Chloracetyl-Monobrommesitylen gebildet hat.

0.2120 g Sbst.: 0.2800 g AgBr + AgCl (0.2589 g AgCl). — 0.1332 g Sbst.: 0.2156 g CO<sub>2</sub>, 0.0446 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Br 22.72, Cl 20.17, C 44.31, H 3.7.

Gef. » 22.2, » 19.8, » 44.1, » 3.72.

Mit weiteren Untersuchungen sind wir beschäftigt und werden dieselben auch auf Homologe des Mesitylens ausdehnen.

### 283. F. Kunckell und P. Donath:

#### Ueber $\mu$ - $\alpha$ -N-substituirte Imidazole.

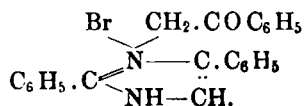
[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. Juni 1901.)

Der Erstere von uns theilte in seiner Publication<sup>1)</sup> über »Neue Darstellungsweise substituirtter Imidazole« mit, dass die von ihm dargestellten Imidazole leicht Jodalkyl und Phenacylbromid addiren, und dass diese Additionsproducte bei der Einwirkung von Alkalilauge oder feuchtem Silberoxyd unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure in N-Methyl- resp. Phenacyl-Imidazole übergehen. Auch Chlor- und Brom-Essigsäureäthylester lagern sich leicht an  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-Imidazol an.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **84**, 637 [1901].

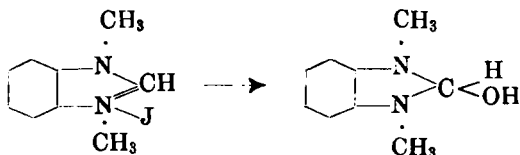
Schon seit längerer Zeit sind wir damit beschäftigt, an die *N*-substituirten Imidazole Alkyljodide und Phenacylbromid anzulagern. Leicht ist es uns gelungen, an das  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-*N*-Aethyl-Imidazol Jodäthyl anzulagern, ebenso leicht nahm das betreffende *N*-Phenacyl-Imidazol ein Molekül Jodalkyl auf. Während sich das  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-Imidazol leicht mit Phenacylbromid verbindet, konnten wir bis jetzt auf keine Weise eine Anlagerung von Phenacylbromid an das  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-*N*-Phenacyl-Imidazol bewirken. Bei allen diesbezüglichen Versuchen, die wir unten näher beschreiben, bildete sich das  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid



zurück.

Früher<sup>1)</sup> ist schon erkannt worden, dass *N*-methylirte Imidazole, so z. B. das *N*-Monomethylbenzimidazol, noch ein Molekül Jodmethyl zu addiren vermag.

O. Fischer<sup>2)</sup> zeigte vor Kurzem, dass man direct zu letztgenanntem Product gelangt, wenn man Benzimidazol mit Jodmethyl und Methylalkohol längere Zeit im Rohr auf 140—150° erhitzt. Ebenso theilte Fischer an dieser Stelle mit, dass das *N*-Dimethylbenzimidazoljodid durch Auflösen in Wasser und Versetzen mit Natronlauge in eine halogenfreie basische Substanz übergeht, die keine Ammoniumverbindung ist, sondern Carbinolform besitzt.



Bis jetzt ist es uns noch nicht gelungen, das Halogenatom im  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-*N*-Phenacyl-Imidazol-Jodäthyl durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, wie dies Fischer leicht gelungen ist. Der Grund des Nichtgelingens dieser Abspaltung ist jedenfalls darin zu suchen, dass wir nur mit geringen Substanzmengen arbeiten konnten. Wir erhielten zwar beim Behandeln vorgenannten Imidazol-Jodäthylats mit Natronlauge eine halogenfreie Verbindung, deren Analyse aber keine bestimmte Verbindung erkennen liess. Eine Aufspaltung des Moleküls zu Benzoösäure war nicht erfolgt.

Sehr interessant ist die Einwirkung von Brom auf  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-*N*-Phenacyl-Imidazol, die leicht von Statten geht, sodass ein Atom Brom eintritt.

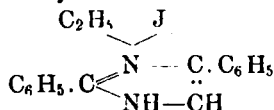
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2841 [1892].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 936 [1901].

Wir nehmen vorläufig an, dass hierbei das Brom in die Methangruppe des Phenacylrestes getreten ist; denn wenn das Bromatom ein Wasserstoffatom eines Phenylrestes substituirt hätte, würde doch sicher bei Anwendung von überschüssigem Brom ein Dibrom- resp. Tribrom-Product entstanden sein. Wir versuchten  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-*N*-Bromphenacyl-Imidazol zu bekommen, indem wir Dibromacetophenon auf das  $\mu$ - $\alpha$ -phenylsubstituirt Imidazol einwirken liessen. Diese Versuche schlugen vorläufig fehl. Das bis jetzt erhaltene Bromderivat haben wir mit Benzamidin in Reaction gebracht, aber diese Untersuchung noch nicht vollends durchgeführt, sodass wir nur unsere Vermuthungen hier aussprechen. Steht das Bromatom da, wo wir annehmen, so muss mit Benzamidin abermals Ringschluss eintreten, in welchem Fall ein Iso-Glykosinderivat gebildet würde.

### Experimenteller Theil.

#### $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-Imidazol-Jodäthylat.



Diese Substanz erhielten wir leicht und mit guter Ausbeute beim Kochen einer alkoholischen Lösung von  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-Imidazol mit Jodäthyl am Rückflusskühler. Giesst man nach 3—4-stündigem Kochen die alkoholische Lösung in viel Aether, so scheidet sich sofort das Jodäthylat aus. Es löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser und krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln, die bei 162° schmelzen.

0.1282 g Sbst.: 0.0795 g Ag J.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{J}$ . Ber. J 33.77. Gef. J 33.5.

Schüttelt man dieses Jodäthylat in alkoholischer Lösung mit feuchtem Silberoxyd, so bildet sich bald Jodsilber, und in Lösung bleibt das  $\mu$ - $\alpha$ -Di Phenyl-*N*-Aethyl-Imidazol. Beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibt eine harzige Masse, aus der man mit Benzol weisse Nadeln erhält, die bei 194° schmelzen und sich leicht in Alkohol lösen, sehr schwer dagegen in Benzol. Dasselbe Product erhielten wir durch längeres Kochen von  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-Imidazolsilber mit Jodäthyl.

0.1021 g Sbst.: 0.3085 g  $\text{CO}_2$ , 0.0618 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1535 g Sbst.: 15.0 ccm N (18°, 752 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Ber. C 82.25, H 6.46, N 11.30.

Gef. » 82.40, » 6.72, » 11.17.

Kocht man dieses Aethylderivat mit überschüssigem Jodaethyl und Alkohol ungefähr 3 Stunden am Rückflusskühler, so wird ein

Molekül Jodäthyl aufgenommen, und man erhält das  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-*N*-Aethyl-Imidazol-Jodäthylat. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 154°.

0.1880 g Sbst.: 0.1090 g AgJ.

$C_{19}H_{21}N_2J$ . Ber. J 31.44. Gef. J 31.3.

Sowohl Chloressigsäureäthylester, als auch Bromessigsäureäthylester kann man leicht durch Kochen in alkoholischer Lösung an das oben angeführte Imidazol anlagern. Wir erhielten so das Chlor-essigsäureesterderivat in weissen Nadeln, die bei 260° schmolzen.

0.1538 g Sbst.: 0.0650 g AgCl.

$C_{19}H_{19}N_2O_2Cl$ . Ber. Cl 10.36. Gef. Cl 10.45.

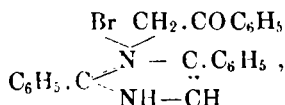
Das entsprechende Bromderivat schmilzt bei 236° und krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln.

0.2100 g Sbst.: 0.1030 g AgBr.

$C_{19}H_{19}N_2O_2Br$ . Ber. Br 20.67. Gef. Br 20.86.

Beide Substanzen sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Das  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid.



bildet sich bei 3-stündigem Erhitzen molekularer Mengen Imidazol und Phenacylbromid in Alkohol. Die Ausbeute ist sehr gut. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadelchen, die bei 222° schmelzen und sich leicht in Alkohol, schwieriger in heissem Wasser lösen.

0.2420 g Sbst.: 0.1090 g AgBr. — 0.1004 g Sbst.: 0.2420 g  $\text{CO}_2$ , 0.0425 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$C_{23}H_{19}N_2OBr$ . Ber. Br 19.1, C 65.87, H 4.5.

Gef. » 19.13, » 66.0, » 4.7.

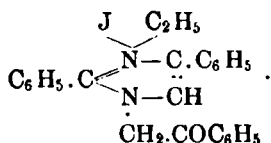
Beim Kochen einer alkoholischen Lösung vorgenannter Substanz mit verdünnter Natronlauge wird das Bromatom quantitativ als Bromwasserstoffsäure abgespalten. Das entstandene  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-*N*-Phenacyl-Imidazol scheidet sich sofort aus der heissen alkoholischen Lösung in Blättchen aus. Schmp. 142—143°. Es löst sich schwer in verdünntem, leicht in heissem, absolutem Alkohol.

0.1220 g Sbst.: 0.3840 g  $\text{CO}_2$ , 0.0620 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1222 g Sbst.: 9.0 ccm N (90, 775 mm).

$C_{23}H_{18}N_2O$ . Ber. C 81.65, H 5.6, N 8.5.

Gef. » 81.4, » 5.6, » 8.9.

Dieses Phenacyl-Imidazol nimmt ebenfalls leicht ein Molekül Jodäthyl auf; es entsteht hierbei die Verbindung:



Wir führten diese Reaction auf folgende Weise aus: 0.8 g Phenacyl-Imidazol wurden 5 Stdn. mit 0.5 g Jodäthyl und ungefähr 10 ccm Alkohol im Schiessrohr auf 120° erhitzt. Das gebildete Jodäthylat schied sich im Rohr in kleinen, weissen Nadeln aus. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, gossen wir die alkoholische Lösung in viel Aether; es fällt alsdann noch eine beträchtliche Menge aus.

Das  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-*N*-Phenacyl-Imidazol-Jodäthylat schmilzt bei 202° und löst sich leicht in Alkohol.

0.1830 g Sbst.: 0.0880 g Ag J.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OJ}$ . Ber. J 25.7. Gef. J 26.0.

Eine Anlagerung von Bromacetophenon an Stelle von Jodäthyl ist uns trotz wiederholter Versuche nicht gelungen. Weder ein Erhitzen der Substanzen am Rückflusskühler, noch im Schiessrohr lieferte uns die gesuchte Verbindung. An Stelle von Alkohol wandten wir noch Benzol an, aber auch in dieser Lösung vollzog sich die Anlagerung nicht. Stets bildete sich das  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid, also dasselbe Product, welches bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-Imidazol entstanden war.

Bei der Einwirkung von Brom auf  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-*N*-Phenacyl-Imidazol erhielten wir leicht ein Monobromproduct. Die Bromirung nahmen wir auf folgende Weise vor. 2.0 g eben genannten Phenacyl-Imidazols wurden in ungefähr 10 ccm Chloroform gelöst und hierzu tropfenweise Brom im Ueberschuss gegeben. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung des weissen Bromderivates. Das abfiltrirte Chloroform wurde verdunstet, der Rückstand mit Aether gewaschen und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Diese Bromverbindung, deren Constitution wir vorläufig noch nicht sicher festgestellt haben, schmilzt bei 176°. Dass sich nicht das  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid zurückgebildet hat, zeigt erstens der Schmelzpunkt und zweitens das Verhalten gegen alkoholische Natronlauge. Verdünnte Natronlauge entzieht dieser Substanz das Brom nicht.

0.2160 g Sbst.: 0.0960 g Ag Br.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OBr}$ . Ber. Br 19.2. Gef. Br. 19.24.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.