

181. Joh. Pinnow und F. Wiskott: Substantive Azofarbstoffe der Benzimidazolreihe.

(Eingegangen am 27. März.)

Lellmann und Hailer¹⁾ haben gezeigt, dass im Dehydrothioparitoluidin Schwefel durch Sauerstoff oder die Imidogruppe ersetzt werden kann, ohne dass den von diesen neuen Grundkörpern sich ableitenden Azofarbstoffen die Fähigkeit mangelte, auf ungebeizte Baumwolle zu ziehen. Aber die genannten Autoren fanden bereits, dass die Stellung der Amidogruppe von Belang sei für den Grad der Substantivität, d. h. für die Leichtigkeit und Stärke, mit welcher die Pflanzenfaser angefärbt wird; die aus *m*-Amidophenylmethylbenzimidazol gewonnenen Farbstoffe standen den mittels des *p*-Körpers erhaltenen erheblich nach. Die Beobachtung Lellmann und Hailer's wurden von anderer Seite²⁾ bestätigt, insbesondere bietet die Patentliteratur mehrere diesbezügliche Angaben³⁾.

Hinsichtlich der Bedeutung von Gruppen, die nicht an der Farbstoffbildung beteiligt sind für die Substantivität, hat F. Muttelet⁴⁾ festgestellt, dass die Substantivität aufgehoben wird durch Einführung eines aromatischen Radicals in die Imidogruppe und erst in den Disazofarbstoffen wiederkehrt. In der Benzidinreihe sind solche Beobachtungen gemacht worden an der Benzidindisulfosäure von Griess und Duisberg⁵⁾, von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik⁶⁾ am Dimethylbenzidin, von E. Täuber⁷⁾ am Dinitrobenzidin, in welchen Fällen sich die neu eingeführten Gruppen in *m*-Stellung zur Amidogruppe befinden.

Nicht genügend berücksichtigt erscheint in den vorerwähnten Arbeiten über Benzimidazolderivate die Stellung der Azogruppe, und doch lag die Vermuthung nahe, dass eine im Benzimidazolring haftende Gruppe auf die Substantivität der Farbstoffe grösseren Einfluss ausüben würde,

¹⁾ Diese Berichte 26, 2761.

²⁾ A. Schuster und Joh. Pinnow, diese Berichte 29, 1055; C. Lauth, Bull. soc. chim. [3] 17, 618; A. Gallinek, diese Berichte 30, 1913.

³⁾ Diamidobenzimidazol von Meister, Lucius und Brüning, D. R.-P. 68237, 70983; Diamidobenzimidazol von Gallinek, D. R.-P. 74058. Man ist wohl berechtigt, noch andere Ringgebilde den drei genannten an die Seite zu stellen, wozu besonders die Angabe des D. R.-P. 86450 (Meister, Lucius und Brüning) anregt, dass die aus Diamidophenylazimidobenzol erhaltenen Azofarbstoffe der Flotte vollständig durch die Faser entzogen werden sollen. Eine Uebersicht über die verschiedenen Klassen substantiver Azofarbstoffe ist in der Dissertation des Einen von uns (W.) gegeben, worauf hier verwiesen sei.

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. [7] 14, 433.

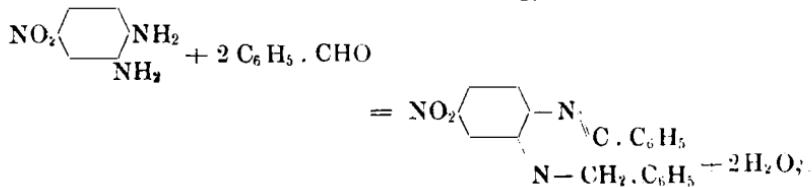
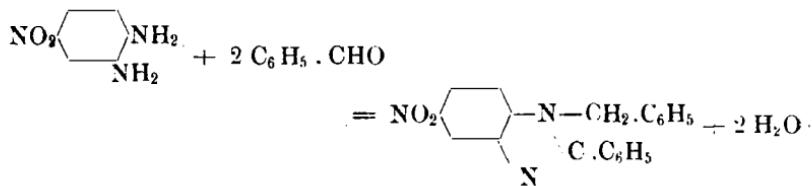
⁵⁾ D. R.-P. 54599.

⁶⁾ Diese Berichte 22, 2464.

⁷⁾ Diese Berichte 23, 759.

als wenn sie sich im α -bezw. N-Phenyl- oder Benzyl-Ringe befände; steht erstere doch dem Substantivität verleihenden Imidazolringe erheblich näher. Wie wirkt ferner die Stellung der Azogruppe auf die Nuance der Farbstoffe, und wird endlich durch Einführung einer zweiten und dritten Gruppe die Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser gesteigert? Diese Fragen liessen sich an Derivaten des Beuzaldehydins (α -Phenyl-N-Benzylbenzimidazol) studiren.

Selbstverständlich kann man nicht von diesen selbst ausgehen, da eine schrittweise Nitrirung keinesfalls einheitliche und also vergleichbare Producte liefern würde. Zum Ziel gelangt man durch Combination von Nitrobenzaldehyd (es wurde die *m*-Verbindung gewählt) und Benzaldehyd mit dem Nitrophenyldianin (NO_2 , NH_2 , NH_2 , 1.3.4) in saurer Lösung und von Nitrobenzaldehyd mit *o*-Phenyldiamin. Bei diesen Reactionen bilden sich neben den Benzaldehydinen die nicht benzylirten Verbindungen, wie z. B. α -Nitrophenylbenzimidazol. Aber auch — von den Benzaldehydinen wenigstens — liefern, wie weiter unten bewiesen ist, die beiden ersten Condensationen Isomere; das erläutern nachstehende Gleichungen:



also α -Phenyl-N-Benzyl-*m*- oder -*p*-Nitrobenzimidazol. Es wurde nach einigen vergeblichen Versuchen darauf verzichtet, festzustellen, welche Constitution den Condensationsproducten zukommt, desgleichen, ob dieselben den nicht benzylirten Substanzen entsprechen. Möchte doch der Umstand, ob die Azogruppe in *m*- oder *p*-Stellung sich befindet, weniger Einfluss auf die Natur des Farbstoffes haben, als ihre Placirung im Benzimidazolringe einerseits, im Phenyl- oder Benzyl-Ringe andererseits.

Die Ausführung der Färbeversuche ist am Schlusse der Abhandlung beschrieben.

Ueber die Materialdarstellung sei Folgendes vorausgeschickt. Die Rudnew'sche¹⁾ Methode zur Gewinnung von α -Dinitracetanilid.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 4, 202.

(10 Th. Acetanilid eingetragen in ein Gemenge von 40 Th. schwach rauchender Schwefelsäure und 50 Th. Salpetersäure von 1.52 spec. Gew.), die demselben nur 35 g eines grünlichen Productes aus 50 g Acetanilid lieferte, wurde dahin abgeändert, dass für sehr gute Kühlung (mit Eis und Kochsalz) Sorge getragen und die rauchende Schwefelsäure durch Monohydrat ersetzt wurde. Die Ausbeute wird hierdurch auf 63 g umkristallisiertes Product gesteigert; die Masse ist hellgelb. Zur Umkristallisation dient statt Wasser Alkohol, der etwa ein Sechstel in der Hitze löst. Bei der nun folgenden Verseifung zu α -Dinitranilin mit wenig mehr, als der theoretischen Menge Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung tritt deutlich der Geruch nach Essigester auf. Zur Umkristallisation des α -Dinitranilins dient Essigester statt, wie vorgeschrieben, Alkohol, von welchem man 30—40 Th. auf 1 Th. Dinitranilin benötigen würde. Ausbeute 45 g aus 63 g Dinitracetanilid. Die Reduction nach Heim¹⁾ mit alkoholischen Schwefelammonium erfordert übermässige Mengen Alkohol und Ammoniak. Daher wurden 100 g äusserst fein gepulvertes Dinitranilin (dieses wurde mit einem Theile des Alkohols angerieben) in 300 g Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht und 700 g heissen Alkohols suspendirt und unter häufigem Umschütteln Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis solcher vorwaltete und völlige Lösung eingetreten war. Das Nitro-*o*-phenylendiamin scheidet sich beim Erkalten fast gänzlich ab; ein Aufarbeiten der Mutterlauge lohnt nicht. Ausbeute 55—60 pCt. vom angewandten Dinitranilin. Zur Darstellung des Chlorhydrates wurde die Base in der zehnfachen Menge heißer, 10-proc. Salzsäure gelöst, filtrirt und scharf gekühlt.

Nitrophenylendiamin und Benzaldehyd.

30 g Nitro-*o*-phenylendiaminchlorhydrat, gelöst in 300 g Alkohol, werden mit der gleichen Menge Benzaldehyd, die mit 100 g Alkohol verdünnt ist, vermischt; das Ganze wird 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, unter öfterem Umschütteln, um das Zusammenballen zu einem Klumpen zu verhindern.

Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, die Masse mit 200 ccm 5-prozentiger Kalilauge gekocht, das Ungelöste noch heiß abgesaugt, mit verdünnter Kalilauge und darauf mit Wasser gewaschen (15 g); in das noch warme Filtrat wurde bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet, der Niederschlag abgesaugt und gewaschen (20 g).

Der in Kalilauge unlösliche Körper bildet nach wiederholtem Umkristallisiren aus Benzol hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 187—188° (uncorr. wie auch die folgenden Angaben); dieselben sind

¹⁾ Diese Berichte 21, 2305.

ziemlich leicht löslich in den meisten, heißen, organischen Solventien, schwer in den kalten, unlöslich in Wasser und Ligroin. Nach der Analyse liegt ein Nitrobenzaldehydin (*N*-Benzyl- α -phenylnitrobenzimidazol) vor.

0.2235 g Sbst.: 0.5944 g CO₂, 0.0939 g H₂O.

0.2767 g Sbst.: 31.4 ccm N (19°, 764 mm).

C₂₀H₁₅N₃O₂. Ber. C 72.95, H 4.50, N 12.77.

Gef. » 73.12, » 4.67, » 13.15.

Der in Kalilauge lösliche Körper wird einmal aus Methylalkohol, dann aus Essigester umkristallisiert: hellgelbe, fast weiße, zu Büscheln vereinigte, lanzettenförmige Nadeln vom Schmp. 203°, die sich ziemlich leicht in heißen Alkoholen, Eisessig und Essigester, mäßig in diesen kalten Solventien, nicht in Wasser und Ligroin lösen. Die Analyse stimmt auf ein Benzenylnitropbenylenamidin (α -Phenyl-nitrobenzimidazol).

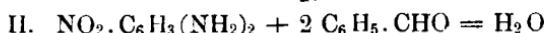
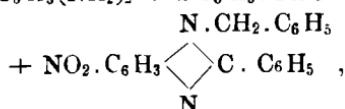
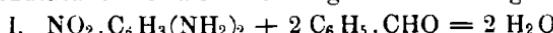
0.205 g Sbst.: 0.490 g CO₂, 0.069 g H₂O.

0.2518 g Sbst.: 40.1 ccm N (16°, 746 mm).

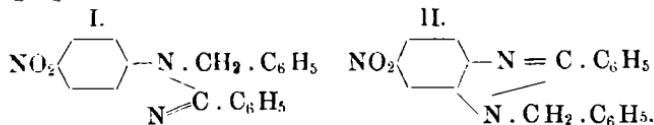
C₁₃H₉N₃O₂. Ber. C 65.28, H 3.76, N 17.57.

Gef. » 65.18, » 3.78, » 18.21.

Die Condensation ist also nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Auf die Frage, welche der beiden nachstehenden Formeln dem eben beschriebenen Nitrobenzaldehydin zukommt, wird weiter unten eingegangen:



Dass aber beide Formen entstehen, lässt sich schliessen aus dem ungünstigen (variierenden) Verhältnisse zwischen Rohprodukt und reinem Körper, sowie aus der Krystallisationsfähigkeit der in der benzolischen Mutterlauge verbliebenen Substanz, die den gleichen Schmelzpunkt (160°) zeigte, wie das aus Aceton, Alkohol, Eisessig oder Essigester umkristallisierte Rohprodukt. Nicht mit Sicherheit behaupten lässt sich das Auftreten von Isomeren des Benzenylnitropbenylenamidins; durch Krystallisation aus den verschiedensten Lösungsmitteln erhob sich der Schmelzpunkt desselben nicht über 203°.

Amidobenzaldehydin (*N*-Benzyl- α -phenylamidobenzimidazol).

Ein Amidobenzaldehydin vom Schmp. 121° hat bereits Hinsberg¹⁾ aus α -Triamidobenzolchlorhydrat und Benzaldehyd erhalten; welche Constitution demselben zukommt, ja ob nicht gar ein Gemenge von Isomeren vorliegt, darauf geht Hinsberg nicht ein.

10 g reines Nitrobenzaldehydin wurden mit 23.7 g Zinnchlorür und 36.4 g Salzsäure von 25 pCt. in gelinder Wärme reducirt, durch Zinn das Zinnchlorid in Zinnchlorür übergeführt und nach dem Fällen des Zinns die Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft. Die gleiche Vorsichtsmaassregel wurde beim Einengen der Lösungen der anderen Amine befolgt. Die Reduction scheint von geringer Zersetzung begleitet zu sein, was aus dem Auftreten des Geruches nach Benzylchlorid sich schliessen lässt. Die Base wird mit Soda gefällt, abgesaugt, gewaschen und aus Essigester umkristallisiert; sie bildet fast weisse Prismen vom Schmelzpunkt 192° (Hinsberg 121°), die leicht löslich sind in Aceton, Alkohol, Chloroform, heißem Benzol und Essigester, schwer in kaltem Essigester, Aether, Wasser und Ligroin. Ausbeute 3 g.

0.1691 g Sbst.: 0.496 g CO₂, 0.095 g H₂O.

0.1099 g Sbst.: 13.7 ccm N (23°, 769 mm).

C₂₀H₁₇N₃. Ber. C 80.27, H 5.68, N 14.05.

Gef. » 80.23, » 6.00, » 14.17.

Das Amidobenzaldehydinbromhydrat krystallisiert aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Nadeln, die bei 102° in ihrem Krystallwasser schmelzen und bei wenig höherer Temperatur sich zersetzen; aus Alkohol, in welchem es ebenso wie in reinem Wasser leicht löslich ist, mit Aether gefällt, zersetzt sich das Salz über 200°.

Auf eine Krystallwasserbestimmung wurde verzichtet; nach der Bromwasserstoffbestimmung enthält das Salz fünf Moleküle Krystallwasser.

0.179 g im Exsiccator getrocknetes Salz gaben 0.121 g AgBr.

C₂₀H₁₇N₃, 2 HBr + 5 aq. Ber. Br 29.04. Gef. 28.77.

C₂₀H₁₇N₃, 2 HBr + 6 aq. Ber. Br 28.12.

Amidobenzaldehydinpikrat, aus den Componenten in alkoholischer Lösung erhalten und aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei 231°.

0.123 g Sbst.: 0.2667 g CO₂, 0.0457 g H₂O.

0.1069 g Sbst.: 14.6 ccm, N (14°, 767 mm).

C₂₀H₁₇N₃, C₆H₃N₃O₇. Ber. C 59.09, H 3.79, N 15.91.

Gef. » 58.70, » 4.10, » 16.21.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1502.

Acetyl amidobenzaldehydin

entsteht beim zehnstündigen Kochen von 1 g Amidobenzaldehydin mit 10 ccm Eisessig; nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Product mit Soda gefällt und aus Wasser umkristallisiert: Schmp. 214°; es ist unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Ligroin, mässig löslich in Eisessig und heissem Wasser.

0.1219 g Sbst.: 14 ccm N (25°, 764 mm).

$C_{22}H_{19}N_3O$. Ber. N 12.61. Gef. 12.88.

Farbstoffe aus Amidobenzaldehydin.

1.5 g Amidobenzaldehydin wurden in 2.5 g Salzsäure von 25 pCt. und 15 ccm Wasser gelöst, mit 9 ccm Natriumnitritlösung (10 g reines Natriumnitrit zu 1/4 L gelöst) versetzt und die Diazolösung auf 30 ccm aufgefüllt. 10 ccm der Flüssigkeit wurden zu 0.2 g Phenol und 0.2 g Kalihydrat in wenig Wasser gegeben; der Farbstoff wurde mit Eisessig gefällt, gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Das Benzaldehydinazophenol bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 273°.

0.1438 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 773 mm).

$C_{26}H_{20}N_4O$. Ber. N 13.86. Gef. 14.10.

10 ccm der Diazolösung wurden zu 0.3 g *m*-Phenyldiaminchlorhydrat in 5 ccm Wasser und 10 ccm zu 4.9 ccm einer alkoholischen α -Naphtollösung 1:20 gegeben. Beide Farbstoffe wurden mit je 2 g Natriumacetat gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und Aether gedeckt¹⁾.

Benzylamidophenylenamidin (α -Phenylamido-benzimidazol).

Das Benzylnitrophenylenamidin (10 g) wurde in der oben beschriebenen Weise mit Zinchlorür (17 g) und Salzsäure von 25 pCt. (26 g) reducirt, das Chlorhydrat des Amidokörpers, welches sich beim Eindampfen des vom Zinn befreiten Filtrates ausschied, aus Salzsäure von 25 pCt. umkristallisiert, mit Alkohol gedeckt, die mit Soda abgeschiedene Base aus Anilin umkristallisiert und das Anilin mit Beuzol fortgewaschen. Blättchen, die bei 280° noch nicht schmelzen, sich ziemlich leicht in Aceton, Aether, Alkoholen, Essigester, heissem Chloroform und Anilin, schwer in den letzteren kalten Solventien und Benzol, nicht in Wasser lösen. Ausbeute 6 g.

0.181 g Sbst.: 0.495 g CO₂, 0.09 g H₂O.

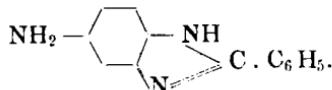
0.206 g Sbst.: 37 ccm N (27°, 744 mm).

$C_{13}H_{11}N_3$. Ber. C 74.64, H 5.67, N 20.09.

Gef. » 74.58, » 5.52, » 20.18.

¹⁾ Sämtliche Farbstoffe wurden nach der Fällung mit der Flüssigkeit einen Tag stehen gelassen und dann auf 70° erwärmt.

Der Körper ist wohl identisch mit der inzwischen durch Reduction des Benzoyl- α -dinitranilins von F. Muttelet¹⁾ erhaltenen Substanz (Schmp. 286—288°), welcher folgende Formel zukommt:



Das Benzylamidophenylaminobenzoylaminobromhydrat krystallisiert aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Prismen, die bei 280° noch nicht schmelzen.

0.2122 g Sbst.: 0.2131 g Ag Br.

$C_{13}H_{11}N_3$, 2 H Br. Ber. H Br. 43.66. Gef. 43.26.

Das Pikrat, aus den Componenten in alkoholischer Lösung erhalten und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert, bildet ein hellgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 220°.

0.1795 g Sbst.: 0.2946 g CO_2 , 0.0404 g H_2O .

$C_{13}H_{11}N_3$, 2 $C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 44.98, H 2.55.

Gef. » 44.76, » 2.50.

Benzylacetylaminobenzylaminobenzoylaminobenzoylaminobromhydrat wird erhalten durch zehnstündiges Kochen von 1 g Base mit 10 ccm Eisessig, Fällen mit Soda und Umkrystallisiren aus viel Wasser. Schmp. 241°. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Alkoholen, Eisessig und Essigester, mässig in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser, Aether und Benzol.

0.1015 g Sbst.: 0.2654 g CO_2 und 0.0489 g H_2O .

0.1143 g Sbst.: 16.8 ccm N (22°, 768 mm).

$C_{15}H_{15}N_3O$. Ber. C 71.71, H 5.18, N 16.73.

Gef. » 71.33, » 5.35, » 16.81.

Farbstoffe aus Benzylamidophenylaminobenzoylaminobenzoylaminobromhydrat.

1.5 g Benzylamidophenylaminobenzoylaminobromhydrat wurden in 1 g Salzsäure von 25 pCt. und 15 ccm Wasser gelöst, mit 9.6 ccm 4-proc. Natriumnitritlösung versetzt und, nach dem Auffüllen auf 30 ccm, 10 ccm der Diazolösung zu 0.35 g Dimethylanilin in 5 ccm Alkohol gegeben.

Das Phenylbenzimidazolazodimethylanilin wurde mit 1.5 g Natriumacetat abgeschieden und nach dem Waschen aus Amylalkohol umkrystallisiert: Gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 268°.

0.1414 g Sbst.: 25.1 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{21}H_{19}N_5$. Ber. N 20.53. Gef. 20.61.

10 ccm der Diazolösung wurden zu 6.9 ccm der alkoholischen α -Naphtollösung und 10 ccm zu 0.4 g *m*-Phenyldiaminchlorhydrat.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 19, 519.

in 5 ccm Wasser gegeben; die Farbstoffe wurden mit je 1.5 g Natriumacetat gefällt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aether gedeckt.

o-Phenyldiaminchlorhydrat und *m*-Nitrobenzaldehyd.

18 g *o*-Phenyldiaminchlorhydrat werden in 36 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, dazu 300 ccm Alkohol von 40° und endlich eine gleichfalls lauwarme, alkoholische Lösung von *m*-Nitrobenzaldehyd (30 g in 180 ccm) gegeben. Nach 24 Stunden wird das ausgeschiedene Salz abgesaugt, mit warmem Aether extrahirt, mit Soda angerieben, gewaschen und die Base zunächst aus Anilin, dann aus Methylalkohol umkristallisiert. Aus der methylalkoholischen Lösung scheiden sich anfangs feine Nadeln ab, die bei genügender Concentration breiartig die ganze Flüssigkeit erfüllen; bald treten an ihre Stelle dickere Prismen: Schmp. 204—205°. Der Körper ist leicht löslich in heißen Alkoholen und Anilin, mässig in den kalten Solventien und heißem Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien, im Gegensatze zu seinem oben beschriebenen Isomeren; nach der Analyse nämlich liegt Nitrobenzylphenylenamidin (*m*-Nitro-*o*-phenylbenzimidazol) vor. Ausbeute 6 g.

0.2213 g Sbst.: 0.5286 g CO₂, 0.078 g H₂O.

0.1636 g Sbst.: 24 ccm N (13°, 770 mm).

C₁₃H₉N₃O₂. Ber. C 65.28, H 3.76, N 17.57.

Gef. » 65.15, » 3.92, » 17.57.

2 Mol. der Substanz krystallisiren mit 1 Mol. Methylalkohol.

0.2353 g Sbst.: 0.0157 g Methylalkohol.

2C₁₃H₉N₃O₂ + CH₄O. Ber. CH₄O 6.3. Gef. 6.67.

Aus der vom Nitrobenzylphenylenamidinchlorhydrat abfiltrirten Lösung wurde mit Soda eine zweite Base gefällt, welche abgesaugt, mit heißem Aether extrahirt und aus Eisessig (Agitiren beim Abkühlen!), dann aus Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp. 170—171°. Ein nicht unwesentlicher Theil geht beim Extrahiren in den Aether ein und wird durch Eindampfen dieser Lösung, Anreiben des Rückstandes mit wenig kaltem Aether und Absaugen gewonnen. Er wird wie die Hauptmenge gereinigt. Gesamtausbeute 20 g. Der Körper ist leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester und in verdünnter Salzsäure, mässig in heißem Aether, unlöslich in Wasser. Aus Eisessig und Essigester wird er in Prismen, aus Alkohol und Benzol in zum Theil abgestumpften, vierseitigen Doppelpyramiden erhalten. Nach der Analyse kommt ihm die Formel C₂₀H₁₄N₄O₄ zu.

0.2076 g Sbst.: 0.4878 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

0.2016 g Sbst.: 26 ccm N (15°, 762 mm).

C₂₀H₁₄N₄O₄. Ber. C 64.17, H 3.74, N 14.98.

Gef. » 64.08, » 4.10, » 15.11.

Nach Hinsberg¹⁾ gibt *o*-Phenyldiamin mit *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd zunächst Benzylidenverbindungen, die unter dem Einfluss der Wärme oder von Säuren in Nitrobenzylphenylenamidin und Dinitrobenzaldehydin übergehen. Er fährt fort: »*m*-Nitrobenzaldehyd reagiert mit *o*-Diaminen in neutraler Lösung ganz analog der isomeren *p*-Verbindung, nur sind die entstehenden Benzylidenverbindungen anscheinend leichter umlagerbar wie in der *p*-Reihe.« Eine Fortsetzung dieser Versuche hat Hinsberg auch in einer später erschienenen Arbeit²⁾ nicht gebracht. Da nun beim Kochen mit Salzsäure die zuletzt beschriebene Base Zersetzung erleidet — weshalb die ersten, in der Hitze angestellten Condensationsversuche resultatlos verliefen —, so war unter Berücksichtigung der Mittheilungen Hinsberg's nicht ausgeschlossen, dass statt des gewünschten Dinitrobenzaldehydins die Benzylidenverbindung vorlag. Eine solche hätte nach W. v. Miller³⁾ mit Natriumbisulfit sich verbinden oder durch starke Salzsäure umgelagert werden müssen. Keines von Beiden trat ein; für die Einwirkung der Salzsäure wurde $\frac{1}{2}$ g Base in 10 ccm Aceton gelöst und mit 3.5 ccm Salzsäure von 25 pCt. 24 Stunden im offenen Schälchen stehen gelassen, nach welcher Zeit sämtliches Aceton verdunstet war: In Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen, Krystallform konnte eine Änderung nicht festgestellt werden. Der Körper ist also zu bezeichnen Dinitrobenzaldehydin oder α -Nitrophenyl-*N*-nitrobenzylbenzimidazol; der Reactionsverlauf entspricht den bei der ersten Condensation gegebenen Gleichungen.

Amidobenzylphenylenamidin.

6 g Nitrobenzylphenylenamidin werden in 50 ccm Alkohol und 20 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gew. suspendirt und das Gemisch nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff in einer Selterflasche 4 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln in siedendem Wasser erhitzt. Nach dem Erkalten wird nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und kurze Zeit auf 100° erhitzt. Dann wird mit Salzsäure angesäuert, vom Schwefel abfiltrirt, aus dem Filtrat mit Soda das Amidobenzylphenylenamidin gefällt und aus Anilin umkrystallisiert: Prismen bzw. Nadeln, die bei 220° sich zu zersetzen beginnen und bei 250° völlig geschwärzt sind. In heißen Alkoholen und Anilin löst sich der Körper leicht, mässig in diesen kalten Solventien, schwer in Wasser, Aether und Ligroin. Ausbeute 2.5 g.

0.1505 g Sbst.: 0.411 g CO₂, 0.0735 g H₂O.

0.1639 g Sbst.: 27 ccm N (16°, 778 mm).

C₁₃H₁₁N₃. Ber. C 74.64, H 5.26, N 20.10.
Gef. » 74.48, » 5.43, » 20.10.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2190.

²⁾ Diese Berichte 29, 1497.

³⁾ Diese Berichte 29, 1729.

Acetylaminobenzylphenylenamidin

wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von 1 g Base in 2 ccm Eisessig 2 ccm Essigsäureanhydrid giebt, nach zwölfständigem Stehen mit Wasser verdünnt, mit Soda fällt und umkristallisiert; der Körper zersetzt sich über 250°, ohne zu schmelzen.

0.1624 g Sbst.: 23.8 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{15}H_{13}N_3O$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.95.

Für die Darstellung der Farbstoffe wurden nachstehende Verhältnisse innegehalten: 1.5 g Base, 3.3 g Salzsäure von 25 pCt., 10 ccm Wasser, 13 ccm Nitritlösung, Auffüllen auf 30 ccm, die Hälfte wird gegeben zu 0.7 g *m*-Phenyldiaminchlorhydrat in 5 ccm Wasser, der Farbstoff mit 2.5 g Natriumacetat abgeschieden, mit sehr wenig Wasser gewaschen, mit Alkohol und Aether gedeckt.

0.1721 g Sbst.: 37.6 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{15}H_{16}N_6$. Ber. N 25.61. Gef. N 25.31.

15 ccm Diazolösung, 10.5 ccm alkoholische Naphtollösung, 2 g Natriumacetat, Waschen mit Wasser.

Diamidobenzaldehydin

wird aus dem Dinitrobenzaldehydin in gleicher Weise und unter Innehalten derselben Gewichtsverhältnisse wie die vorstehende Base gewonnen. Zur Umkristallisation aus Methylalkohol muss die Base mit demselben angerieben und die Lösung beim Abkühlen agitirt werden. Prismen vom Schmp. 194°, die sich leicht in Aceton, Chloroform, Eisessig, heissem Benzol, Essigester und Anilin, mässig in Aether und heissem Methylalkohol, nicht in Wasser und Ligroin lösen.

0.105 g Sbst.: 0.2927 g CO_2 , 0.0566 g H_2O .

0.1156 g Sbst.: 18.1 ccm N (17.6°, 761 mm).

$C_{20}H_{18}N_4$. Ber. C 76.43, H 5.73, N 17.84.

Gef. » 76.02, » 5.99, » 18.14.

Zur Darstellung von Diacetyldiamidobenzaldehydin wird 1 g Base in 2 ccm Eisessig gelöst, mit 2 ccm Essigsäureanhydrid versetzt; nach 12 Stunden wird aus etwas verdünnter Lösung mit Soda gefällt: Prismen aus Alkohol vom Schmp. 219°.

0.0968 g Sbst.: 11 ccm N (26°, 758 mm).

$C_{24}H_{22}N_4O_2$. Ber. N 14.07. Gef. N 14.19.

Zur Farbstoffdarstellung dienten 1 g Base, 1.3 g Salzsäure von 25 pCt., 10 ccm Wasser, 11.5 ccm Natriumnitritlösung; die Hälfte der Diazolösung wurde zu 9.2 ccm alkoholischer Naphtollösung gegeben, mit 1.5 g Natriumacetat der Farbstoff gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen; die andere Hälfte wurde mit 0.6 g *m*-Phenyldiamin-chlorhydrat in 3 ccm Wasser vermischt; gefällt wurde mit 1.5 g Acetat, darauf mit Wasser gewaschen und aus Anilin umkristallisiert.

Das Anilin wurde durch Anreiben mit Benzol entfernt. Der Farbstoff zersetzt sich beim Erhitzen über 240°, ohne zu schmelzen.

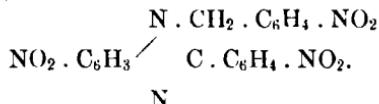
0.1462 g Sbst.: 31.3 ccm N (20°, 777 mm).

$C_{22}H_{28}N_{10}$. Ber. N 25.36. Gef. N 25.11.

Also sind beide Amidogruppen diazotirt worden, und es haben die Diazogruppen in je ein Molekül Phenylendiamin eingegriffen.

Nitro-*o*-phenylendiamin und *m*-Nitrobenzaldehyd.

75 g Nitro-*o*-phenylendiaminchlorhydrat, gelöst in 600 ccm Alkohol, wurden mit 100 g *m*-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 400 ccm Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure 5 Stunden im Sieden erhalten; der Niederschlag wurde noch heiss abgesaugt, zur Entfernung überschüssigen Nitrobenzaldehyds und einiger Schmieren zunächst mit heissem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Die Masse wurde mit 5 proc. Kalilauge gekocht, heiss das Ungelöste abgesaugt, mit verdünnter Kalilauge, endlich mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen wiederholt aus Nitrobenzol umkristallisiert; das Nitrobenzol wurde durch Anreiben mit Alkohol oder Benzol entfernt: Prismen vom Schmp. 236°, die sich leicht in heissem Anilin und Nitrobenzol, mässig in diesen kalten Solventien, heissem Amylalkohol, Benzol, Eisessig, im Uebrigen nicht oder schwer lösen. Nach der Analyse liegt Trinitrobenzaldehydin (*N*-Nitrobenzyl- α -nitrophenyl-nitrobenzimidazol) vor:



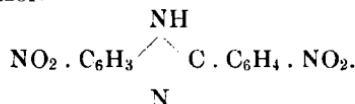
0.1920 g Sbst.: 0.4019 g CO_2 , 0.054 g H_2O .

0.1625 g Sbst.: 23.8 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{20}H_{13}N_5O_6$. Ber. C 57.27, H 3.11, N 16.71.

Gef. » 57.09, » 3.13, » 17.01.

In die heisse alkalische Lösung wurde Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Kleine, hellgelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln bzw. Prismen vom Schmp. 283°, die sich ziemlich leicht in heissem Nitrobenzol, Aceton, Essigester und Eisessig, nicht oder schwer in den beiden letzteren kalten Solventien, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und Wasser lösen. Nach der Analyse ist der Körper Nitrobenzylnitrophenylenamidin (α -Nitrophenylnitrobenzimidazol):



0.2185 g Sbst.: 0.442 g CO₂, 0.063 g H₂O.

0.202 g Sbst.: 33.8 ccm N (17°, 778 mm).

C₁₈H₈N₄O₄. Ber. C 54.93, H 2.82, N 19.72.

Gef. » 55.17, » 3.20, » 19.90.

Das Kaliumsalz scheidet sich aus heißer, concentrirter, wässriger Lösung in dunkelgelben Krystallen ab, die in kaltem Wasser mässig löslich sind und mit diesem, sofern man nicht etwas Alkali zusetzt, dissociiren. Dieselben zersetzen sich über 220°, ohne zu schmelzen.

0.311 g Sbst.: 0.8358g K₂SO₄.

C₁₃H₇KN₄O₄. Ber. K 12.11. Gef. 12.05.

Die Condensation ist den beiden vorherbeschriebenen analog verlaufen. Auch hier, wie bei der ersten Condensation, ist auf das Auftreten von Isomeren zu rechnen, und wieder scheinen nur vom Aldehydin aus den gleichen Gründen wie oben zwei verschiedene Formen zu entstehen. Die Ausbeute betrug an Trinitrobenzaldehydin Rohproduct 40 g, reines Material 25 g, an Nitrobenzylnitrophenylenamidin 46 bzw. 30 g.

Triamidobenzaldehydin.

Die Reduction des Trinitrobenzaldehydins mit Zinnchlorür und Salzsäure lieferte einen vermutlich chlorhaltigen Körper; denn während die Formel C₂₀H₁₉N₅ + 3 HCl 25.06 pCt. Salzsäure und C₂₀H₁₉N₅ + 4 HCl 30.74 pCt. Salzsäure erfordert, wurden 28.17 pCt. Salzsäure gefunden. Das Eintreten eines Chloratoms in einen der Benzolringe, wie solches des Oesteren bei derartigen Reductionen beobachtet ist, würde die Vergrösserung des Molekulargewichtes und damit das Herabdrücken des Salzsäuregehaltes erklären. Da das Chloratom vornehmlich in *p*-Stellung zur Amidogruppe eintritt, diese aber nur in der *N*-Nitrobenzyl- und α -Nitrophenyl-Gruppe verfügbar ist, galt es, die Reduction in einer derartige Nebenreactionen ausschliessenden Weise durchzuführen, also mit alkoholischem Schwefelammonium, für welches sich schon einmal diese Nitrogruppen empfänglich gezeigt hatten.

6 g Trinitrobenzaldehydin wurden mit 40 ccm Alkohol und 20 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht angerieben und nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff in einer Selterflasche eine Stunde im siedenden Wasser erhitzt. Da der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war, wurde von Neuem solcher eingeleitet und das Erhitzen unter zeitweiligem Umschütteln fortgesetzt. Der Alkohol wurde abdestillirt, der Rückstand mit Zinnchlorür (10 g) und Salzsäure von 25 pCt., dann mit Zinn behandelt und die vom Zinn befreite Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrom bis zur Krystallhaut eingedampft.

Durch Alkohol wurde die Abscheidung des Chlorhydrates vervollständigt, dieses abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Salzsäure von 25 pCt. umkristallisiert. Feine Nadeln, die sich über 250° zersetzen. Ausbeute 4 g.

0.3173 g Sbst.: 0.3768 g AgCl.

0.2650 g Sbst.: 0.3132 g AgCl.

$C_{20}H_{19}N_5 \cdot 4HCl$. Ber. Cl 28.89. Gef. Cl 29.30, 29.37.

Auch aus diesem Chlorhydrat liess sich keine kristallisierbare Base gewinnen, dagegen fällt Natriumacetat ein Monoacetat, das aus Alkohol in glänzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln kristallisiert, die sich über 260° zersetzen, ohne zu schmelzen; in Benzol, Ligroin und Wasser sind dieselben unlöslich, schwer in kalten, leicht löslich in heißen Alkoholen und in nicht zu verdünnter Essigsäure.

0.1208 g Sbst.: 0.299 g CO_2 , 0.0686 g H_2O .

0.1365 g Sbst.: 22 ccm N (23°, 755 mm.)

$C_{20}H_{19}N_5 \cdot CH_3COOH$. Ber. C 67.87, H 5.91, N 17.99.

Gef. » 67.71, » 6.31, » 18.09.

Wird 1 g dieses Monoacetates in 2 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm Essigsäureanhydrid einen Tag stehen gelassen, so fällt Soda das Triacetyltriimidobenzaldehydin, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 178—179° kristallisiert.

0.1552 g Sbst.: 20.9 ccm N (20°, 766 mm.)

$C_{26}H_{25}N_5O_3$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.52.

Bei der Darstellung des Naphtolfarbstoffes wurden folgende Verhältnisse innegehalten: 1 g Triimidobenzaldehydinchlorhydrat, 1.2 g Salzsäure von 25 pCt., 10 ccm Wasser, 11 ccm Natriumnitritlösung; nach dem Auffüllen auf 30 ccm wurde die Hälfte zu 9.2 ccm der alkoholischen Naphtollösung gegeben, der Farbstoff mit 1.5 g Natriumacetat gefällt und mit Wasser gewaschen; umkristallisierte liess sich derselbe nicht.

0.1884 g Sbst.: 22 ccm N (12°, 771 mm.)

$C_{50}H_{34}N_8O_3$. Ber. N 14.10. Gef. N 14.08.

Demnach waren alle drei Amidogruppen diazotiert und die Diazo-gruppen mit drei Molekülen Naphtol in Reaction getreten. Der mit Phenylendiamin erhaltene Farbstoff war in Säuren unlöslich und eignete sich somit nicht zu vergleichenden Färbeversuchen.

Reduction des Nitrobenzencylnitrophenylenamidins.

Auch die Reduction des Nitrobenzencylnitrophenylenamidins mit Zinnchlorür und Salzsäure führte nicht zum gewünschten Diamido-benzimidazol. Im Stickstoff- wie Kohlenstoff-Gehalt wurden zu niedrige und besonders bei den verschiedenen Präparaten wechselnde Werthe gefunden, welcher Umstand zum Theil auf einem — freilich nur mässigen — Chlorgehalt beruhte. Ein besseres Resultat wurde durch

Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium erzielt, dem wir immerhin eine einheitliche Substanz verdankten.

12.5 g Nitrobenzylnitrophenylenamidin wurden mit 125 ccm Alkohol angerieben und nach Zugabe von 25 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht wurde unter Umschütteln Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Körper ging mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, dann schieden sich hellgrüngelbe Krystalle ab, die sich auch wieder gelöst hatten, als nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff die Masse in einer Selterflasche $1\frac{1}{2}$ Stunden in siedendem Wasser unter öfterem Umschütteln erhitzt worden war. Hierauf wurde in einem Kolben (Luftabschluss ist durchaus nötig) zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Zinnchlorür (29 g) und 25-proc. Salzsäure (85 ccm), dann mit Zinn (16 g) behandelt und die vom Zinn befreite Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrome bis zur Krystallhaut eingedampft. Das Chlorhydrat scheidet sich beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln ab, die sich aus 25-proc. Salzsäure umkrystallisiren lassen, mit Wasser aber unter Gelbfärbung dissociiren. Aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrates wird die Base durch vorsichtigen Zusatz von Soda als hellgelbes, körniges Pulver gefällt, das mit Wasser gewaschen, aus solchem und einmal aus Anilin umkrystallisiert wird: Gelbe Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, die bei 270° noch nicht schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Essigester, heissem Wasser, Aceton, Anilin, schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Ligroin. Er löst sich leicht in verdünnter Lauge, sogar in Ammoniak und Soda und wird durch Essigsäure wieder gefällt. Ein Ueberschuss von Soda ist daher bei seiner Abscheidung sorgfältig zu vermeiden; die Base verschmiert sonst leicht bei Luftzutritt, ist auch schwer von einem Alkaligehalte wieder zu befreien. Spielend löst sich der Körper, wenn fein zerrieben, in Eisessig; nach kurzer Zeit tritt wieder Ausscheidung — wahrscheinlich eines Acetates — ein.

Die Löslichkeit der Base in Soda, ihre gelbe Farbe deuten auf einen anormalen Verlauf der Reduction hin; dass nicht das gewünschte Amidophenylamidobenzimidazol vorlag, bestätigte die Analyse:

1.1848 g im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrockneter Substanz verloren bei 100° 0.0463 g, durch weiteres Erhitzen auf $120-130^\circ$ 0.0335 g, in Summa 0.0798 g = 6.74 pCt (für $C_{13}H_{14}N_4O_2 + H_2O$ ber.: H_2O 6.52 pCt.). Bei $140-145^\circ$ änderte sich das Gewicht nicht, dagegen trat von 160° an neuer Gewichtsverlust, dieses Mal aber unter deutlicher Zersetzung und Graufärbung der Substanz ein. Zur Elementaranalyse diente bei $120-130^\circ$ getrocknete Substanz.

0.2217 g Sbst.: 0.5018 g CO_2 , 0.1012 g H_2O .

0.2196 g Sbst.: 42.8 ccm N (20.5° , 752.7 mm).

$C_{13}H_{14}N_4O_2 = C_{13}H_{12}N_4O + H_2O$.

Ber. C 60.46, H 5.43, N 21.71.

Gef. » 61.73, » 5.47, » 22.01.

Da die Hygroskopicität der Substanz ein neues Trocknen vor der an zweiter Stelle ausgeführten Analyse, der Koblenwasserstoffbestimmung, bedingte, ist in Anbetracht ihrer Zersetzung beim Erhitzen auf eine genauere Uebereinstimmung der Zahlen kaum zu rechnen. Doch bestätigen Analysen des Chlorhydrates und Acetyl-derivates diesen Befund.

0.2252 g Chlorhydrat: 0.2622 g AgCl.

$C_{13}H_{14}N_4O_2 \cdot 3HCl$. Ber. Cl 28.98 Gef. Cl 28.77.

Zur Darstellung des Acetyl-derivates wurden 0.77 g Base unter Anreiben in 8 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach einem Tage hatte sich ein körnig-krystallinisches Pulver ausgeschieden, das sich leicht in Essigsäure (auch in verdünnter) löste. Aus wässriger Lösung schlägt Ammoniak gallertartige Flocken nieder, die dem Thonerdehydrat täuschend ähnlich sahen; dieselben wurden abgesaugt, gewaschen, abgepresst, noch feucht in Methylalkohol gelöst und aus der eingeengten Lösung fractionirt mit Aether gefällt unter Verwerfung der zuerst ausfallenden Schmieren. Der Körper war aus keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel umzukristallisiren; er ist leicht löslich in Alkoholen, schwer in Aceton, unlöslich in Wasser und Aether, löst sich nicht in Ammoniak oder Soda und erst in einer reichlichen Menge Alkali. Er bildet ein krystallinisches Pulver, das bei 150° zu einer zähen Masse zu schmelzen beginnt. Nach der Analyse war nur eine Acetylgruppe eingetreten.

0.2123 g exsiccator-trockne Substanz verloren bei 120—130° 0.0246 g.

0.1872 g bei 120—130° getrocknete Sbst.: 30.5 ccm N (26°, 760.2 mm).

$C_{13}H_{14}N_4O(C_2H_3O) + 2H_2O$. Ber. H₂O 11.53. Gef. H₂O 11.59.

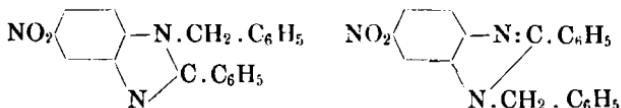
$C_{15}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 19.86 Gef. N 19.69.

Nach vorstehenden Analysen kommt dem Körper die Formel $C_{13}H_{12}N_4O$ eines Diamidophenylbenzimidazols zu, vermehrt um ein Atom Sauerstoff; hinzu treten noch zwei Moleküle Krystallwasser, deren eines in Base und Chlorhydrat besonders fest gebunden ist und nicht ohne Zersetzung der Substanz abgegeben wird, während das Acetyl-derivat beide Moleküle Krystallwasser bereits bei 120—130° verliert. Auf eine Aufklärung der Stellung des Sauerstoffatoms wie der eigenthümlichen Thatsache, dass nur eine Acetylgruppe eingeführt wird, mussten wir, weil solches zu weit geführt hätte und nicht im Rahmen der Arbeit lag, verzichten. Zu bezeichnen wäre die Substanz demnach vorläufig als Oxydiamidophenylbenzimidazol.

Versuche zur Aufklärung der Constitution der Körper der ersten und dritten Condensation.

Es ist oben ausgeführt worden, dass aus der Condensation selber nicht hervorgeht, welche der beiden nachstehenden Formeln dem

Nitrobenzaldehydin bzw. Trinitrobenzaldehydin zukommt und ob den beiden charakterisirten Benzaldehydinen die beschriebenen, nicht benzylirten Körper entsprechen:



Zur Beantwortung dieser Frage sollte aus dem α -Dinitrodibenzylanilin (nöthigenfalls aus dem *p*-Nitrodibenzylanilin Matzudaira's¹⁾ zu gewinnen) eine Benzylgruppe mittels Chromsäure und Eisessig nach van Romburgh²⁾ abgespalten, die in *o*-Stellung befindliche Nitrogruppe reducirt und mit Benzylchlorid die Condensation zum Nitrobenzaldehydin durchgeführt werden.

α -Dinitrodibenzylanilin.

10 g Dibenzylanilin¹⁾ werden in 100 g Eisessig gelöst, nach dem Erwärmen auf 30° 8 ccm Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht allmählich eingetragen und die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig zweimal umkrystallisiert: Prismen vom Schmp. 106°, die sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in den kalten Solventien, Aether und Ligroin, nicht in Wasser lösen. Ausbeute 8 g reines Product.

0.2346 g Sbst.: 0.5655 g CO₂, 0.103 g H₂O.

0.2146 g Sbst.: 23 ccm N (28°, 767 mm).

C₂₀H₁₇N₃O₄. Ber. C 66.11, H 4.68, N 11.57.

Gef. » 65.74, » 4.88, » 11.9.

Die Oxydation des Dinitrodibenzylanilins liefert, welche Mengen von Chromsäure, welche Verdünnung und Temperatur man auch anwenden mag, entweder unverändertes Dinitrodibenzylanilin oder α -Dinitranilin vom Schmp. 177°. Durch das Auftreten des letzteren ist zwar die Stellung der Nitrogruppen im Dinitrodibenzylanilin festgelegt, der eigentliche Zweck des Versuches aber wurde somit nicht erreicht.

Zur siedenden Lösung von 5 g Dinitrodibenzylanilin in 50 ccm Eisessig wurde 1 g Chromsäure (Theorie 0.94 g), gelöst in 5 ccm Eisessig, gegeben; nach dem Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig verblieb ein Körper vom Schmp. 107°, welcher der Analyse gemäss unverändertes Dinitrodibenzylanilin war.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1611. ²⁾ Rec. trav. chim. 8, 248.

¹⁾ Das Dibenzylanilin verdanken wir der Firma Fr. Bayer & Co. in Elberfeld und sprechen derselben auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

0.2435 g Sbst.: 0.5923 g CO₂, 0.1076 g H₂O.

0.2297 g Sbst.: 24 ccm N (26°, 758 mm).

C₂₀H₁₇N₃O₄. Ber. C 66.11, H 4.68, N 11.57.

Gef. » 66.23, » 4.91 » 11.6.

In der Mutterlauge fand sich α -Dinitranilin vom Schmp. 177°.

Ausschliesslich letzteres wurde erhalten bei Verwendung von 3 g Dinitrodibenzylanilin und 5 g Chromsäure; umkristallisiert wurde aus Essigester: Prismen vom Schmp. 177°.

C₆H₅N₃O₄. Ber. C 39.34, H 2.73, N 22.96.

Gef. » 39.04, » 3.01, » 23.20.

Ein weiterer Versuch wurde bei 30—40° angestellt; es resultierte nur α -Dinitrodibenzylanilin.

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher die Benzylgruppen sich abspalten liessen, war es vielleicht möglich, von den Aldehydinen zu den nicht benzylirten Körpern zu gelangen und wenigstens die Beziehungen derselben zu einander klar zu legen. Die Einwirkung von Chromsäure in siedendem Eisessig führte aber theils nur zu Schmieren, theils zu Chromaten, von denen indessen einzig das des Benzenylnitrophenylenamidins kristallisiert erhalten werden konnte.

0.2202 g Sbst.: 0.049 g Cr₂O₃.

2 C₁₃H₉N₃O₂, H₂Cr₂O₇. Ber. Cr 15.06. Gef. Cr 15.26.

Umgekehrt führte auch die Einwirkung von Benzylchlorid auf das Kaliumsalz des Benzenylnitrophenylenamidins nicht zu einer fassbaren Substanz. Für die hier zu beantwortende Frage nach der Substantivität der Farbstoffe möchte die Stellung der Azogruppe im Benzimidazolringe ohne Belang sein, sofern nur die *p*-Stellung zu derselben besetzt ist, was indessen jedenfalls zutrifft.

Färbeversuch e.

Die Wahl des α -Naphtols als zweite Komponente neben dem *m*-Phenyldiamin an Stelle des für Azofarbstoffe geeigneteren β -Naphtols war begründet durch die Erwartung, dass die grössere Verschiedenheit der Färbung der beiden Farbstoffreihen den Einfluss der Stellung der Azogruppe auf die Nuancierung stärker hervortreten lassen werde. Für die Versuchsanordnung beim Färben war maassgebend, dass es sich nicht um die Ausgiebigkeit der Farbstoffe, sondern um den Vergleich ihrer Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser handelte; eine Ausnutzung der Flotte wurde also auch nicht annähernd erstrebt.

Da die Farbstoffe fast ausschliesslich in Wasser unlöslich sind, also in saurer bezw. alkalischer Lösung gefärbt werden musste, stellten wir durch besondere Versuche fest, dass ein Gehalt an Säure oder Alkali die Intensität der Färbung nicht beeinflusst, wenigstens war eine derartige Wirkung nicht zu spüren, als der Gehalt der Flotte an lösendem Agens auf das 3—4-Fache der zu den Vergleichsver-

suchen dienenden Menge gesteigert war. Gefärbt wurde in 1 proc. Lösung, da in 2 proc. die Färbung nicht stärker, in 0.4 proc. wesentlich schwächer ausfiel. Für die einzelnen Versuche wurde je 0.05 g Farbstoff mit 20 Tropfen Salzsäure von 25 pCt. oder 16 Tropfen Lauge von 25 pCt. (es wurde stets derselbe Tropfapparat verwendet) angerieben, mit 5 ccm Wasser in ein weites Probirglas übergespült, die Lösung zum Sieden erhitzt und auf Reinheit geprüfte Verbandwatte, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllte, 1 Minute mit der Lösung gekocht; dann wurde mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr gefärbt wurde, eine Probe zurückgelegt, die Hauptmenge 1 Minute mit Wasser gewaschen und nach Abtrennen einer neuen Probe der Rest wieder 1 Minute mit 1 proc. Seifen-Lösung gekocht und mit Wasser gespült. Beurtheilt wurde der Grad der Verwandtschaft zur Pflanzenfaser nach der Stärke der Färbung und deren Abnahme beim wiederholten Kochen mit Seifen-Lösung. Die zu zweit verwendete Seifen-Lösung färbte sich, wenn überhaupt, nur äusserst schwach.

Das Ergebniss der Versuche ist in folgende drei Sätze zusammenzufassen:

1. Die Verwandtschaft der Farbstoffe zur Pflanzenfaser steigt mit der Zahl der Azogruppen derart, dass auf die mit Benzaldehydin-trisazo- α -naphtol gefärbten Flocken Seifen-Lösung nicht mehr einwirkte.

2. Die im Benzimidazolring haftende Azo-Gruppe erweist sich — wie in der Einleitung vermutungsweise ausgesprochen wurde — wirksamer, als die in der α -Phenyl- und *N*-Benzyl-Gruppe haftende. Dieses lehrt besonders ein Vergleich der isomeren Derivate des α -Phenylbenzimidazols.

3. Farbstoffe mit im Benzimidazolring haftender Azo-Gruppe geben mehr in's Braune bezw. Bläulichbraune gehende Nüancirungen, solche mit Azogruppen in den beiden anderen Phenylkernen mehr gelb- oder roth-braune Färbungen.

Dass im scheinbaren Gegensatze zur Beobachtung Muttelet's das Amidobenzaldehydin substantive Azofarbstoffe gab, mag sich dadurch erklären lassen, dass eine aliphatische, am Stickstoff haftende Gruppe nicht in gleicher Weise die Vereinigung mit der Pflanzenfaser erschwert wie Phenyl.

Berlin. Technologisches Laboratorium der techn. Hochschule.
