

207. O. Kym und M. Ringer: Zur Kenntnis einiger Amino-Azimidobasen, sowie deren Azofarbstoff-Derivate.

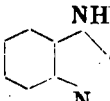
(Eingegangen am 13. September 1915.)

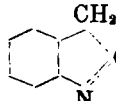
In einer Reihe von Arbeiten über Derivate von Benzoxazolen, Benzthiazolen und Benzimidazolen¹⁾ ist gezeigt worden, daß allen Azofarbstoffderivaten dieser Körperklassen substantive Eigenschaften zukommen, d. h. daß sie Baumwolle ohne Anwendung von Beizen direkt anzufärben vermögen. Diese Eigenschaft verdanken sie dem

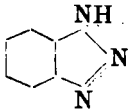
charakteristischen Fünfring $\begin{array}{c} \text{CH.S} \\ \diagup \\ \text{CH.N} \end{array} \text{CH}$ (statt S auch O oder NH), wie Lellmann und Hailer zuerst nachgewiesen haben²⁾.

Bei der großen Anzahl anderer substantiver Azofarbstoffe, die sich von ganz verschiedenen Basen ableiten — es sei nur an die Derivate vom Benzidin, Diaminostilben, Diaminofluoren, Diaminodiphenyläther usw. erinnert —, ist es indessen nicht angängig, die gemeinsame Eigenschaft all dieser Azofarbstoffderivate, Baumwolle direkt anzufärben, auf eine chemische Grundformel zurückführen zu wollen. Die letzte Ursache, weshalb diese Azofarbstoffe Baumwolle direkt zu färben vermögen, dürfte vielmehr in deren kolloidalem Zustande zu suchen sein, in dem sie von der Faser aufgenommen und festgehalten werden. Bei den Benzthiazolen, Benzoxazolen und Benzimidazolen ist es der charakteristische Fünfring, der den derivierenden Azofarbstoffen kolloidale Eigenschaften verleiht und damit zugleich die Fähigkeit, Baumwolle direkt zu färben.

Es lag nun nahe, ein verwandtes Ringsystem in seinen Azofarbstoffderivaten auf sein Verhalten gegenüber der Baumwollfaser zu

prüfen. Solche dem Benzimidazol  nahe verwandte Ring-

systeme wären zunächst das Indol  oder das Azimido-

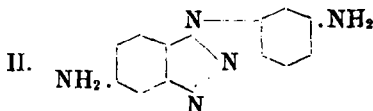
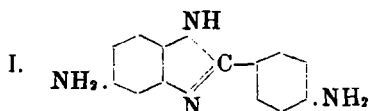
benzol . Einige Vorversuche zeigten uns, daß das Ar-

¹⁾ Schuster und Pinnow, B. 29, 1053 [1896]. Gallineck, B. 30, 1909 [1897]. Markfeldt, B. 31, 1174 [1898]. O. Kym, B. 33, 3847 [1900]; 44, 2919 [1911].

²⁾ B. 26, 2759 [1893]; 28, 1127 [1895].

beiten mit den gut krystallisierenden Azimidoderivaten wesentlich rascher zum Ziele führt, als mit den leicht oxydierbaren Amino-phenyl-Indolkörpern. Aus diesem Grunde haben wir uns den Azimidobasen zugewandt. Unsere Vermutung, daß deren Azofarbstoffderivate Affinität zur Baumwollfaser besitzen würden, hat sich bestätigt.

Vergleicht man die Azimidofarbstoffe mit den entsprechenden Imidazolfarbstoffen, so zeigt es sich — wie hier vorausgreifend gesagt sei —, daß sie in ihrer Verwandtschaft zur Baumwollfaser gegen die letzteren zurückstehen. Die Derivate der Monoamino-Azimidobasen färben Baumwolle nur in lichten Tönen an und ziehen die Flotte keineswegs aus. Auch sind die Nuancen der Azimidobenzol-Derivate weit mehr nach Rot gerückt als die der Benzimidazol-Derivate. Letzteres zeigt sich ganz besonders bei den Tetrazofarbstoffen, was übrigens in diesem Falle vorausszusehen war. Während nämlich bei den Diamino-Benzimidazolbasen die Imidogruppe bei der Einführung der zweiten Aminogruppe intakt erhalten werden kann, muß diese Gruppe zur Gewinnung von Diamino-Azimidoderivaten substituiert werden, z. B.: Diamino-phenylbenzimidazol (I.) (Imidogruppe intakt) und Diamino-phenylazimidobenzol (II.) (Imidogruppe substituiert). Die

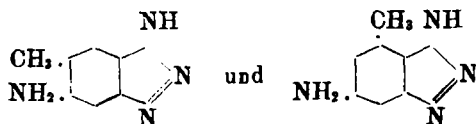


Substitution der Imidogruppe durch eine weitere diazotierbare Gruppe führt aber erfahrungsgemäß bei den Farbstoffderivaten der Benzimidazole zu einer bedeutenden Abschwächung der Farbkraft, dabei wird gleichzeitig der Farbton ganz auffällig von Blau nach Rot verschoben¹⁾. So färbte z. B. der Farbstoff aus Diamino-phenylbenzimidazol und Aminonaphtholdisulfosäure (H) Baumwolle rein blau; wird der Wasserstoff der Imidogruppe jedoch durch die weiter diazotierbare Aminophenyl-

gruppe ersetzt, z. B. $\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2$ (*p*) $\text{C.C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2$ (*p*), so färbt er nur

noch rötlich-violett und weniger farbkraftig.

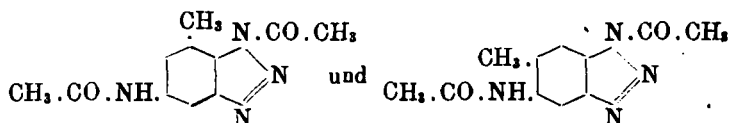
Ganz ähnlich verhalten sich die Azimidoderivate. Die Farbstoffe, aus den isomeren Azimidobasen:



¹⁾ O. Kym, B. 37, 1070 [1904].

diazotiert und mit Aminonaphtholdisulfosäure(H)gekuppelt, färben Baumwolle 1-prozentig hellviolett, resp. bläulichig-rosa. Die Diamino-azimidobase(Formel II) liefert mit Aminonaphtholdisulfosäure(H) ein hiervon nur wenig verschiedenes — allerdings etwas feurigeres — helles Rot-Violett (gegenüber von Blau beim Diamino-phenyl-benzimidazol, Formel I). Es zeigt sich somit auch hier — wenn auch nur indirekt —, daß zur Erzielung tiefer blauer Farbentöne in diesen Azofarbstoffen die Gegenwart der Imidogruppe erforderlich ist. Wird diese Gruppe substituiert, so wird der Farbton von Blau nach Rot gerückt, d. h. die natürliche Vertiefung der Farbe, die die Einführung einer zweiten Azogruppe sonst stets im Gefolge hat, wird wieder aufgehoben durch die Substitution des Wasserstoffs der Imidogruppe. Die Nuance des Farbstoffs ändert sich daher trotz Einführung einer zweiten Azogruppe nur unwesentlich.

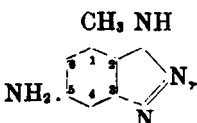
Im Anschluß an die Untersuchungen über Farbe und Affinität der Azofarbstoffderivate der Azimidobenzole zur Baumwollfaser haben wir zur weiteren Charakterisierung unserer neuen Azimidobasen noch eine Reihe von ihren Derivaten dargestellt und untersucht. Hierbei hat sich bei den in der Imidogruppe acetylierten Azimidobenzolen eine weitere interessante Analogie mit den entsprechenden Acetylderivaten der Benzimidazol-Basen ergeben. Diese letzteren, die bis vor kurzem nicht für existenzfähig gehalten wurden, sind erst neuerdings von Bistrzycki ¹⁾ unter Anwendung von besonderen Vorsichtsmaßregeln erhalten worden. Der Grund, weshalb sie bis dahin nie erhalten werden konnten, ist darin zu suchen, daß sich die Acetylgruppe in diesen Körpern ungemein leicht wieder abspaltet, so schon beim Kochen mit Wasser oder bei mehrfachem Umkrystallisieren. Ganz analog verhalten sich nun die in der Imidogruppe acetylierten Azimidobenzole, die nach der Methode von Schotten-Baumann leicht erhältlich sind. So spalten z. B. die Azimidoderivate der Formeln:



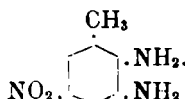
schon beim Kochen mit Wasser oder beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol die am Imidostickstoff sitzende Acetylgruppe ab und regenerieren glatt die Ausgangsmaterialien.

¹⁾ B. 45, 3483 [1912].

Experimentelles.

Um zum 5-Amino-1-methyl-2.3-azimidobenzol, 

zu gelangen, an dessen Azofarbstoff-Derivaten wir die Affinität zur Baumwollfaser zunächst prüfen wollten, versuchten wir zuerst, das zur Darstellung dieser Base notwendige Dinitro-*o*-toluidin durch Nitrierung von *o*-Acettoluid zu gewinnen. Diese Versuche ergaben indessen so schlechte Ausbeuten ¹⁾, daß wir es vorzogen, das Dinitro-*o*-toluidin nach den früheren Angaben des einen von uns ²⁾ durch Erhitzen von Dinitro-*o*-kresol mit Harnstoff darzustellen. Wir erhielten es so in einer Ausbeute von etwa 40% vom angewandten Dinitrokresol.

5-Nitro-2.3-toluylendiamin, 

10 g Dinitro-*o*-toluidin werden mit 33 ccm Alkohol auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dann werden 18 g krystallisiertes Natriumsulfid, gelöst in 30 ccm Wasser, unter gutem Umschütteln zugegeben. Die Mischung erhitzt sich stark und alles geht mit tieferer Farbe in Lösung. Man verdünnt mit dem fünffachen Volumen kalten Wassers; es scheidet sich so ein roter, krystallinischer Niederschlag ab, der zur Reinigung in kalter verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und mit Ammoniak wieder gefällt wird. Schließlich wird aus verdünntem Alkohol krystallisiert.

Man erhält so orangeröte, feine, verfilzte Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 185° liegt. Durch Einengen der Mutterlaugen und Verarbeiten des Rückstandes läßt sich noch etwas Nitro-*o*-toluylendiamin gewinnen; die Ausbeute beträgt etwa 50% vom angewandten Dinitrotoluidin.

0.1207 g Sbst.: 0.2206 g CO₂, 0.0597 g H₂O.

C₇H₉N₃O₂. Ber. C 50.27, H 5.43.

Gef. » 49.84, » 5.54.

Das Nitrodiamin ist wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. In heißem Alkohol und Eisessig löst es sich sehr leicht. In verdünnter Salzsäure ist es leicht löslich.

5-Nitro-diacetyl-2.3-toluylendiamin.

1 g Nitro-toluylendiamin wird mit Essigsäureanhydrid überschichtet und auf dem Wasserbade erhitzt. Es löst sich rasch alles mit gelblicher Farbe,

¹⁾ M. Ringer, Dissert., Zürich 1915.

²⁾ O. Kym, J. pr. [2] 75, 325.

und gleich darauf scheiden sich ebenso gefärbte Krystalle — zum Unterschied vom orangefarbenen Ausgangsmaterial — ab. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird verdunstet und die zurückbleibenden Krystalle aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

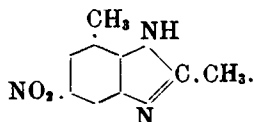
So erhält man feine, büschlige, blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 234°.

0.0988 g Sbst.: 0.1891 g CO₂, 0.0479 g H₂O.
 C₁₁H₁₃N₃O₄. Ber. C 52.56, H 5.22.
 Gef. » 52.19, » 5.41.

Das Diacetylderivat ist in heißem Wasser schwer löslich. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol. In kalter verdünnter Salzsäure ist es unlöslich, beim Erwärmen löst es sich darin; Ammoniak fällt daraus indessen dann nicht mehr das ursprüngliche Diacetylderivat, vielmehr den entsprechenden Anhydrokörper.

Während aus dem Nitro-toluylendiamin beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid das eben besprochene Diacetylderivat entsteht, erhält man beim Kochen mit Eisessig — in Übereinstimmung mit der Regel von Bistrzycki¹⁾ — direkt das Anhydroderivat.

5-Nitro-1-methyl- α -methylbenzimidazol,



1 g Nitro-*o*-toluylendiamin wird mit Eisessig übergossen und etwa vier Stunden rückfließend gekocht. Die anfangs rotgelbe Lösung färbt sich nach einiger Zeit braun; sobald eine Probe beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt, somit kein unverändertes Nitro-toluylendiamin mehr vorhanden ist wird mit kaltem Wasser stark verdünnt und von einigen beigemischtem dunklen Verunreinigungen abfiltriert. Das klare Filtrat wird mit Ammoniak eben alkalisch gemacht; dabei scheiden sich sogleich gelblichweiße, glänzende Nadelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in reinem Zustande bei 186° schmelzen.

0.1069 g Sbst.: 0.2202 g CO₂, 0.0488 g H₂O.
 C₉H₉N₃O₂. Ber. C 56.52, H 4.75.
 Gef. » 56.19, » 5.11.

Der Anhydrokörper ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. In verdünnter Salzsäure ist er leicht löslich, Ammoniak fällt ihn daraus krystallinisch aus. Der Anhydrokörper hat daneben auch schwach saure Eigenschaften, so löst er sich leicht in kalter verdünnter Natronlauge mit rein gelber Farbe.

¹⁾ B. 23, 1045 [1890]; 25, 1991 [1892].

5-Nitro-1-methyl-benzimidazol,



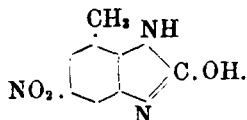
wird in ganz analoger Weise bei längerem Kochen von Nitro-toluylen-diamin mit Ameisensäure erhalten. Aus heißem Wasser weiße Nadeln vom Schmp. 199—200°.

0.1216 g Subst.: 0.2429 g CO₂, 0.0444 g H₂O.

C₈H₇N₃O₂. Ber. C 54.21, H 3.98.

Gef. » 54.48, » 4.08.

Das neue Imidazol ist wenig löslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, in Alkohol löst es sich schon in der Kälte. Sehr leicht löslich in verdünnter Salzsäure; in verdünnter Natronlauge leicht löslich mit gelber Farbe.

5-Nitro-1-methyl- α -oxy-benzimidazol,

1 g Nitro-*o*-toluylendiamin wird mit 2.5 g Harnstoff innig gemischt und im Ölbad etwa eine Stunde auf 160—170° erhitzt, bis unter starker Ammoniak-Entwicklung eine feste Krystallmasse entsteht. Diese wird dann in verdünnter warmer Natronlauge gelöst. Sie löst sich darin mit intensiv rotgelber Farbe. (Von einigen bräunlichen Verunreinigungen wird abfiltriert.) Im Filtrat fällt verdünnte Salzsäure einen blaßgelben krystallinischen Niederschlag aus, der aus viel heißem Wasser in Form von haarfeinen, glänzenden Nadeln erhalten wird, die bei 329—330° schmelzen.

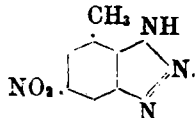
0.1315 g Subst.: 0.2391 g CO₂, 0.0468 g H₂O.

C₈H₇N₃O₃. Ber. C 49.72, H 3.65.

Gef. • 49.59, » 3.98.

Das Oxy-benzimidazol ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heißem löst es sich sehr schwer. In kalter verdünnter Natronlauge löst es sich mit intensiv rotgelber, Nitrophenol-ähnlicher Farbe; überschüssige konzentrierte Lauge scheidet daraus ein schön krystallisiertes, ziegelrotes Natriumsalz aus. Verdünnte Salzsäure fällt den Körper in weißen, voluminösen Flocken wieder aus.

5-Nitro-1-methyl-2.3-azimidobenzol,



1 g Nitro-*o*-toluylendiamin wird in verdünnter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt.

Sofort bildet sich ein weißlicher, krystallinischer Niederschlag, der, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, in Gestalt gelber Nadelchen erhalten wird, die in reinem Zustande den Schmp. 252—253° zeigen. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.1405 g Sbst.: 0.2437 g CO₂, 0.0457 g H₂O.

C₇H₆N₄O₂. Ber. C 47.17, H 3.40.

Gef. » 47.46, » 3.64.

Der Nitro-azimidokörper ist in heißem Wasser fast unlöslich. Leicht löst er sich in heißem Alkohol, Aceton oder Eisessig mit gelblicher Farbe. In konzentrierter Salzsäure löst sich der Körper leicht; ebenso in verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe; verdünnte Salzsäure fällt ihn aus der alkalischen Lösung in blaßgelben Flocken.

5-Amino-1-methyl-2.3-azimidobenzol.

1 g Nitro-Azimidokörper wird mit 3.5 g Zinnchlorür, 7.5 cem konzentrierter Salzsäure unter Zugabe von etwas Zinn in üblicher Weise reduziert. Unter Erwärmung geht der Körper sogleich in Lösung. Beim Einstellen in Eis fällt nach einiger Zeit ein weißes, krystallinisches Zinndoppelsalz aus, das nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff beim Einengen der Lösung als weißes, salzsaures Salz erhalten wird. Es wird in ganz wenig kaltem Wasser gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht, von einigen Unreinigkeiten abfiltriert und das klare Filtrat nach starkem Einengen in Eis gestellt. Dabei scheiden sich nach längerem Stehen glänzende, bräunliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus. Diese verlieren bei 80—85° Krystallwasser und werden dann wieder fest. Der Schmelzpunkt liegt bei 161—162°

0.1294 g Sbst.: 0.2674 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

C₇H₈N₄. Ber. C 56.72, H 5.44.

Gef. » 56.36, » 5.62.

Die reine Aminobase ist wenig löslich in kaltem, sehr leicht löslich in warmem Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol. Obgleich starke Base, löst sie sich doch infolge der Imidogruppe spielend in kalter verdünnter Lauge.

5-Acetyl-amino-1-methyl-2.3-azimidobenzol.

Aus 1 g salzsaurem Amino-azimidotoluol, 2 g geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler. Weiße Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus ganz verdünntem Alkohol als prächtige, glänzende Nadeln vom Schmp. 283° erhalten werden.

0.1401 g Sbst.: 0.2925 g CO₂, 0.0673 g H₂O.

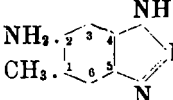
C₉H₁₀N₄O. Ber. C 56.81, H 5.30.

Gef. » 56.94, » 5.37.

In heißem Wasser ist das Acetylderivat schwer löslich, sehr leicht löst es sich in Alkohol. Unlöslich in verdünnter Salzsäure, dagegen leicht löslich in verdünnter Natronlauge.

Wird das neue Acetyl-azimidoderivat nach der Methode von Schotten-Baumann mit eiskalter Natronlauge und Essigsäureanhydrid behandelt, so bildet sich sogleich das auch noch in der Imidogruppe acetylierte Diacetylderivat. (Aus Aceton gespritzt, silberweiße Nadelchen vom festen Schmp. 239—240°.) Kocht man dieses Diacetylderivat etwa eine Stunde mit Wasser, so spaltet sich deutlich Essigsäure ab — Lackmus rötet sich — und beim Erkalten krystallisiert wieder das ursprüngliche Monoacetylderivat vom Schmp. 283° aus.

Um noch die Azofarbstoffderivate einer weiteren Azimidobase auf ihr Verhalten gegenüber der Baumwollfaser prüfen zu können, haben wir auch das 1-Methyl-2-amino-4.5-azimidobenzol der

Formel  dargestellt. Um zu dieser Base zu gelangen,

sind wir vom leicht zugänglichen Ladenburgschen *p*-Nitro-*m*-diacetyl-toluylendiamin¹⁾ ausgegangen, das durch Reduktion der Nitrogruppe das 5-Amino-diacetyl-*m*-toluylendiamin liefert. Maron²⁾ hat diesen Körper bereits erhalten, doch gibt er über dessen Darstellung nur kurze Angaben; da wir nach diesen stets viel Anhydrokörper beige-mischt erhielten, sind wir in folgender Weise verfahren:

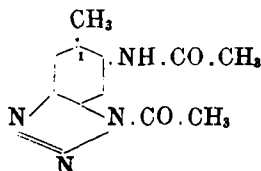
2 g Nitro-diacetyl-toluylendiamin werden in kleinen Portionen in ein auf dem Wasserbad erwärmtes Gemisch von 4 g Eisenfeile und 100 ccm 5-proz. Essigsäure eingetragen. Es wird nicht länger als eine halbe Stunde erhitzt, da sich sonst leicht das entsprechende Anhydroderivat (Imidazol) in größerer Menge bildet. Man verdünnt nun mit 60 ccm heißem Wasser und saugt heiß ab. Im Filtrat wird das Eisen mit fester Soda gefällt und heiß davon abfiltriert. Beim Einengen des klaren Filtrats scheiden sich reichlich bräunliche Krystalle aus, die aus heißem Wasser umkrystallisiert werden.

Man erhält so den von Maron beschriebenen Körper vom Schmp. 252—253°. Bei der Reduktion bildet sich immer etwas von dem entsprechenden Anhydrokörper. Je kürzere Zeit man erhitzt und je verdünnter die Essigsäure ist, desto mehr tritt die Imidazolbildung zurück.

¹⁾ B. 8, 1211 [1875].

²⁾ B. 44, 3004 [1911].

1-Methyl-2-acetylamino-4.5-acetyl-
azimidobenzol,



1 g Amino-diacetyl-toluylendiamin wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Eis gekühlt und mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Sogleich fallen voluminöse, schneeähnliche, weiße Flocken in reichlicher Menge aus, die am besten durch Ausspritzen aus warmem Aceton gereinigt werden. Man erhält so ganz feine, weiße Nadeln vom Schmp. 220°.

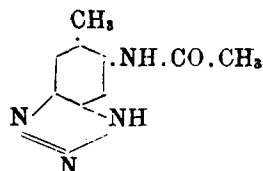
0.1174 g Subst.: 0.2462 g CO₂, 0.0571 g H₂O.

C₁₁H₁₂N₄O₃. Ber. C 56.86, H 5.21, N 24.15.

Gef. » 57.19, » 5.44, » 24.31.

Die Analyse zeigt, daß der Körper noch beide Acetylgruppen enthält. Er ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in heißem. Bei andauerndem Kochen damit verändert er sich, d. h. die am Azimidstickstoff sitzende Acetylgruppe wird abgespalten. In warmem Aceton ist er leicht löslich; durch kaltes Wasser wird er unverändert als Diacetylderivat wieder abgeschieden. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge und in konzentrierter Salzsäure. Bei fünf Minuten langem Kochen mit verdünnter Salzsäure löst sich der Körper, und dabei spalten sich beide Acetylgruppen ab. (Fügt man dann Nitrit zur Lösung und kuppelt mit β -Naphthol, so entsteht sogleich ein roter Azofarbstoff.)

1-Methyl-2-acetylamino-4.5-azimido-
benzol,



Löst man 1 g Diacetyl-azimidoderivat in etwa 50 ccm Wasser und hält die Lösung während einer Stunde in starkem Kochen, so entwickelt sie saure Dämpfe und nimmt auch selbst saure Reaktion an. Beim Erkalten krystallisieren dann glänzende, weiße Nadeln aus, die den Schmp. 235° (vorher 220°) zeigen und von ganz anderem Aussehen sind als das Diacetylderivat.

Auch bei zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder durch Lösen in verdünntem Pyridin und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade wird eine Acetylgruppe verseift, und man erhält so das Monoacetylderivat.

0.1507 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

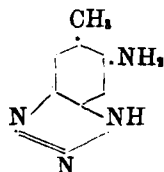
C₉H₁₀N₄O. Ber. C 56.81, H 5.30, N 29.48.

Gef. » 57.05, » 5.09, » 29.52.

Die am Stickstoff des Azimidoringes sitzende Acetylgruppe ist also ganz ungewöhnlich leicht verseifbar, genau so wie bei der bereits früher beschriebenen isomeren Azimidobase. (Daß wirklich die am Azimido-Stickstoff sitzende Acetylgruppe abgespalten wird, geht daraus hervor, daß das so erhaltene Monoacetylderivat nach Zugabe von Nitrit mit alkalischer β -Naphthollösung keinerlei Farbstoff bildet.) Ebenso leicht, wie man die Acetylgruppe am Azimidoring abspalten kann, läßt sich dieser wieder acetylieren. Behandelt man das Monoacetylderivat nach Schotten-Baumann unter Eiskühlung mit Essigsäureanhydrid, so scheidet sich sofort der Diacetylkörper in schneeartigen, weißen Krystallen ab, die den Schmp. 220° zeigen und sich mit dem bereits vorher beschriebenen Diacetylderivat als völlig identisch erweisen.

Das Mono-acetylderivat ist in heißem Wasser leicht löslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Infolge der Imidogruppe löst es sich sowohl in verdünnten Alkalien wie auch in konzentrierter Salzsäure.

1-Methyl-2-amino-4,5-aziminobenzol,



1 g Acetyl-Azimidokörper wird mit einem Gemisch von 15 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol und 5 ccm konzentrierter Salzsäure in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt. Es löst sich bald alles, und beim Eindampfen bleibt das salzsaure Salz als rötliche Krystallmasse zurück, die in heißem Wasser gelöst und mit Ammoniak alkalisch gemacht wird. Von einigen braunen Verunreinigungen wird abfiltriert.

Beim Erkalten scheiden sich feine Krystalle ab, die durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser als farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 173° erhalten werden.

Bei ganz langsamem Erkalten der wäßrigen Lösung scheidet sich der Körper in Gestalt derber, glänzender, rotbrauner Prismen aus, die Krystallwasser enthalten und darin bei 80–83° schmelzen.

0.1358 g Sbst.: 0.2822 g CO₂, 0.0694 g H₂O. ✓

C₇H₈N₄. Ber. C 56.72, H 5.45.

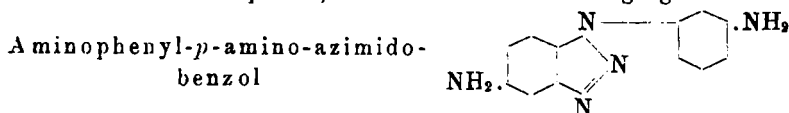
Gef. » 56.68, » 5.72.

Die neue Base ist wenig löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heißem Wasser. Obgleich starke Base, löst sie sich infolge der

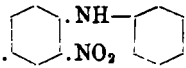
Imidogruppe spielend in verdünnter Natronlauge. Mit konzentrierter Salzsäure liefert sie ein schwer lösliches, salzsaures Salz, das sich auf Zugabe von Wasser sofort löst.

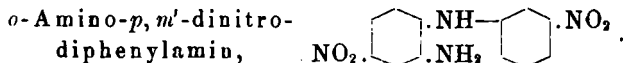
Bei den Aminobenzimidazolen verstärkt eine zweite in den α -Phenylkern eingeführte Amino- resp. Azogruppe die Farbkraft der entsprechenden Farbstoffderivate ganz ungemein, wie auch deren Affinität zur Baumwollfaser dadurch bekanntlich ganz bedeutend verstärkt wird¹⁾.

Um nun den Einfluß einer zweiten Azogruppe auch bei unseren Azimidoderivaten zu prüfen, stellten wir das leicht zugängliche *N-m*-



dar.

Als Ausgangsmaterial diente uns das bekannte Trinitro-diphenylamin, , von Austen²⁾, das am einfachsten durch Erhitzen von 4 Tln. Dinitro-chlor-benzol mit 3 Tln. *m*-Nitranilin auf 180—190° im Ölbad erhalten wird. Die entstehende dunkelgrünliche, harte Schmelze wird zunächst erst zur Entfernung unveränderter Ausgangsmaterialien mit kochendem Alkohol ausgezogen, der schwerlösliche Rückstand dann aus Aceton oder Pyridin umkrystallisiert. Man erhält so grünlich-gelbe Krystalle vom Schmp. 190° in guter Ausbeute.



5 g Trinitro-diphenylamin werden mit 30 ccm Aceton und 30 ccm Alkohol überschichtet und auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird eine Lösung von 10 g krystallisiertem Natriumsulfid in 20 ccm Wasser heiß zugegeben und gut umgeschüttelt. Man erhitzt die Lösung noch 10 Minuten auf dem Wasserbade und verdünnt nach dem Erkalten mit dem vierfachen Volumen Wasser. Hierbei scheidet sich ein brauner, voluminöser Niederschlag aus, der solange mit Aceton unter Zugabe einiger Tropfen Ammoniak kochend ausgezogen wird, bis das Filtrat mit Wasser keine Ausscheidung mehr gibt. Um beigemischtes, unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen, wird der mit Wasser ausgefällte Niederschlag in verdünnter Salzsäure (1 : 4) kochend gelöst und nochmals mit Ammoniak als hellrote Flocken gefällt. Man läßt noch einige Stunden in der Kälte stehen, bis der Niederschlag sich vollends abgesetzt hat, und krystallisiert dann zur vollständigen Reinigung aus verdünntem Alkohol.

¹⁾ O. Kym, B. 33, 2847 [1900]; 37, 1070 [1904].

²⁾ B. 7, 1250 [1874]; 9, 1179 [1876].

Man erhält so rote Krystallnadelchen vom Schmp. 207—208°. Die Ausbeute beträgt höchstens 60 % vom angewandten Trinitro-diphenylamin.

0.1130 g Sbst.: 0.2198 g CO₂, 0.0388 g H₂O.

C₁₂H₁₀N₄O₄. Ber. C 52.53, H 3.68.

Gef. » 52.83, » 3.84.

In reinem Zustande ist der neue Körper in heißem Wasser nur sehr schwer löslich. Leicht löst er sich in heißem Aceton, Eisessig und Pyridin, schwerer in heißem Alkohol. In stark verdünnter Salzsäure löst er sich leicht. Beim Kochen mit Natronlauge geht er unter Entwicklung von Ammoniak mit roter Farbe in Lösung.

o-Acetylamino-*p*,*m'*-dinitro-diphenylamin.

Grüngelbe Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton gereinigt werden. Bei längerem Stehen der klaren Lösung scheiden sich glänzende, goldgelbe, lange Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 205° liegt.

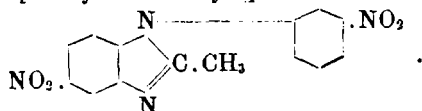
0.1159 g Sbst.: 0.2269 g CO₂, 0.0415 g H₂O.

C₁₄H₁₂N₄O₅. Ber. C 53.14, H 3.83.

Gef. » 53.39, » 4.01.

Bistrzycki¹⁾ hat seinerzeit nachgewiesen, daß die Diacetyl-Derivate der *o*-Diamine beim Behandeln mit Mineralsäuren glatt in die entsprechenden Anhydro-Derivate (Imidazole) übergehen. Zu einem solchen Anhydroderivat gelangt man, wenn man unser Amino-dinitro-diphenylamin mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Man erhält so einen von dem eben beschriebenen Acetylderivat völlig verschiedenen Körper. Voraussichtlich entsteht auch hier zunächst ein Diacetylderivat, das jedoch durch die Gegenwart der starken Mineralsäure sogleich in das Anhydroderivat übergeführt wird.

N-*m*-Nitrophenyl- α -methyl-*p*-nitro-benzimidazol,



1 g Amino-dinitro-diphenylamin wird mit heißem Essigsäureanhydrid übergossen und dann 1—2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Sofort löst sich alles in heftiger Reaktion und mit dunkler Farbe. Man verdünnt nun mit Wasser, kocht auf und filtriert heiß von Unreinigkeiten ab. Beim Erkalten scheiden sich bräunliche Krystalle aus, die zur Reinigung in verdünnter, kochender Salzsäure gelöst und dann mit Ammoniak gefällt wer-

¹⁾ B. 25, 1991 [1892].

den. Man erhält so den Anhydrokörper als grauweiße, krystallinische Flocken, also ganz verschieden vom Acetylderivat. (Die essigsäure Mutterlauge der erst ausgeschiedenen Krystalle liefert beim Versetzen mit Ammoniak noch viel derselben, etwas weniger reinen Substanz.) Schließlich wird aus reinem Alkohol krystallisiert.

So erhält man silberweiße glänzende Nadeln vom Schmp. 226—227°.

0.1002 g Sbst.: 0.2079 g CO₂, 0.0330 g H₂O.

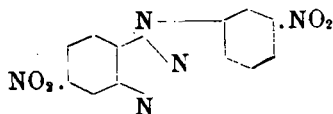
C₁₄N₁₀O₄N₄. Ber. C 56.35, H 3.38.

Gef. » 56.59, » 3.68.

Der Anhydrokörper ist unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, dagegen leicht in heißem Eisessig. In kalter verdünnter Salzsäure ist er leicht löslich. Da der Wasserstoff der Imidogruppe hier substituiert ist, zeigt die Base daneben keinerlei saure Eigenschaften mehr; sie ist in kalter und heißer Lauge unlöslich.

Der Anhydrokörper kann auch erhalten werden durch kurzes Erhitzen des Acetylderivates auf seinen Schmelzpunkt, wobei es glatt Wasser abspaltet. Ebenso geht das Acetylderivat bei kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure in Lösung, und beim Übersättigen mit Ammoniak fällt dann direkt der Anhydrokörper aus.

N-m-Nitrophenyl-p-nitro-
azimidobenzol,



1 g *o*-Amino-dinitro-diphenylamin wird in verdünnter Salzsäure gelöst und in der Kälte mit etwas mehr als der berechneten Menge wäßriger Natriumnitrit-Lösung versetzt, worauf sich fast sogleich ein hellbräunlicher Niederschlag abscheidet, der aus Pyridin unter Zugabe von Wasser krystallisiert wird. Aus der klaren Lösung scheiden sich glänzende, gelbbraune Nadeln ab, die noch mit etwas kaltem Alkohol nachgewaschen werden. Schmp. 181°. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Azimidoderivat ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Eisessig, leicht in heißem Pyridin. Es löst sich weder in Salzsäure, noch in Natronlauge.

0.1087 g Sbst.: 0.2001 g CO₂, 0.0267 g H₂O.

C₁₂H₇N₅O₄. Ber. C 50.51, H 2.48.

Gef. » 50.21, » 2.75.

N-m-Aminophenyl-p-amino-azimidobenzol.

Versucht man den Dinitro-Azimidokörper ohne weitere Vorsichtsmaßregeln in üblicher Weise durch Kochen mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren, so wird der Azimidoring zum Teil aufgespalten, ohne

Zweifel unter Bildung von Triamino-diphenylamin. Dagegen gelingt es, das Diamino-Azimidoderivat durch vorsichtige Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in befriedigender Ausbeute zu erhalten. (Auch mit Eisen und 50-prozentiger Essigsäure läßt sich der Dinitrokörper reduzieren.)

1 g Dinitro-Azimidokörper wird mit 2.5 g Zinnchlorür gemischt und mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure und etwas Zinn vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Bald löst sich alles zu klarer Flüssigkeit. Man verdünnt nun mit Wasser, filtriert von einigen Unreinigkeiten ab und übersättigt das Filtrat unter Kühlung mit Natronlauge. Die Base fällt dann als grauer, sandiger, noch Zinn enthaltender Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Lösen in verdünnter, kalter Salzsäure und Fällen mit Natronlauge gereinigt wird. Die sich abscheidenden bräunlichen Krystalle werden auf Ton gut getrocknet, in heißem Aceton gelöst und die Lösung mit demselben Volumen heißen Wassers versetzt. Das Aceton wird dann auf dem Wasserbade langsam abgedunstet, wobei sich bräunliche, harte Krystallnadeln vom Schmp. 214—215° abscheiden.

In heißem Aceton und Eisessig ist der Diamino-Azimidokörper leicht löslich, schwer löslich in heißem Alkohol. Als starke Base löst er sich leicht in verdünnter Säure, Ammoniak fällt ihn wieder aus.

0.1109 g Sbst.: 0.2598 g CO₂, 0.0523 g H₂O.

C₁₂H₁₁N₅. Ber. C 63.96, H 4.93.

Gef. » 63.88, » 5.28.

Diacetylderivat der Diamino-Azimidobase.

Beim Übersichten der Base mit Essigsäureanhydrid löst sie sich alsbald unter Erwärmung auf und gleich darauf scheidet sich das Acetylderivat rötlichweiß und krystallinisch ab. Es wird in wenig heißem Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt; dabei entsteht eine ausgesprochen gallertartige, flockige Ausscheidung, die sich beim Aufkochen löst, beim Erkalten jedoch wieder die gallertartigen Flocken ausscheidet. Beim Trocknen auf Ton bleiben glasglänzende, schöne Schuppen zurück, die bei 248—249° schmelzen.

Das Acetylderivat ist in heißem Wasser unlöslich, in Alkohol leicht, in heißem Eisessig sehr leicht löslich.

0.1225 g Sbst.: 0.2786 g CO₂, 0.0546 g H₂O.

C₁₆H₁₅N₅O₂. Ber. C 62.10, H 4.89.

Gef. » 62.03, » 4.99.

Azofarbstoff-Derivate.

Bezüglich der Einzelheiten über die Darstellung und Ausfärbung der Azimido-Azofarbstoffe sei auf die Dissertation¹⁾ verwiesen. Hier mögen nur die Resultate kurz erwähnt werden.

¹⁾ M. Ringer Zürich 1915.

Alle Ausfärbungen wurden 1-prozentig zur Baumwolle ausgeführt und dabei ganz übereinstimmend nach früheren Angaben verfahren¹⁾.

Der Farbstoff aus 5-Amino-1-methyl-2.3-azimidobenzol und β -Naphthol färbt Baumwolle leuchtend rot, etwas gelbstichig. Die Flotte wird — wie auch in den nachstehend erwähnten Fällen — nur unvollständig durch die Baumwolle ausgezogen.

Die Kombination mit Aminonaphtholdisulfosäure (H) färbt Baumwolle bläulich-rosa.

Der Farbstoff aus dem isomeren 1-Methyl-2-amino-4.5-azimidobenzol und β -Naphthol färbt hellrot, blaustichig. Die Kombination mit Aminonaphtholdisulfosäure (H) färbt hellviolett, ganz wenig blaustichiger als der Farbstoff der isomeren Base.

Die Farbstoffe der Diamino-Azimidobase $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ sind nur wenig verschieden von denen der Monoamino-Azinidobasen.

Der Farbstoff mit β -Naphthol ist so schwer löslich, daß er zum Färben nicht verwendet werden kann. Die Diaminobase wurde daher mit α -Naphtholmonosulfosäure (NW) gekuppelt. Die so erhaltene Kombination färbt Baumwolle blaustichig-rosa, etwas feuriger als die Monoazoderivate. Der Farbstoff mit Aminonaphtholdisulfosäure (H) färbt violett, etwas dunkler und intensiver als die entsprechenden Kombinationen der Monoaminoderivate.

Zürich, Universitätslaboratorium.

208. A. Skita: Über die Reduktion von aromatischen Alkoholen, Aldehyden und Ketonen.²⁾

(Katalytische Hydrierungen ungesättigter Stoffe. X.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 24. Juli 1915.)

Eine Widerlegung der negativen Versuche W. Ipatiew³⁾, das Methyläthylacrolein nach Paal-Skita zu reduzieren, war, wie in der vorhergehenden Abhandlung ausgeführt wurde, erforderlich, weil dieses Verfahren als Grundlage einer später beschriebenen Reduktions-

¹⁾ O. Kym, B. 44, 2930 [1911].

²⁾ Die Herstellung dieser Arbeit wurde von der wissenschaftlichen Gesellschaft in Freiburg i. Br. durch einen mir zur Verfügung gestellten Betrag wesentlich gefördert.

A. Skita, z. Z. Einj.-Freiw.

³⁾ B. 45, 3218 [1912].