

keine Abscheidung erfolgt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Bis-diazoniumchlorid beim Stehen in schönen Nadeln aus.

0.2020 g Sbst.: 28.4 ccm N (18.5°, 773.5 mm).

$C_{14}H_6O_2N_2Cl_2$  (333). Ber. N 16.86. Gef. N 16.80.

Nach den in Obigem bei der Darstellung der Anthrachinon-1-diazoniumsalze angegebenen Methoden werden auch die Anthrachinon-2-diazoniumsalze leicht erhalten. Sie sind unbeständiger und werden beim Kochen der wäßrigen Lösungen leichter zu Oxy-anthrachinonen versezt als die entsprechenden 1-Verbindungen. Das Anthrachinon-2-diazoniumchlorid ist von Kaufler<sup>1)</sup> nach der Hantzsch-Jochemschen Methode bereits früher dargestellt worden.

Die beiden Verbindungsreihen, die Anthrachinon-1- und -2-diazoniumsalze, unterscheiden sich charakteristisch durch ihr Verhalten bei der Sandmeyerschen Reaktion. Die 1-Derivate geben in der Regel ohne Schwierigkeiten und in guter Ausbeute alle typischen Umsetzungen nach Sandmeyer, während bei den 2-Isomeren diese Reaktion nur schwierig und mit sehr geringer Ausbeute durchführbar ist.

Hrn. Max Thiele spreche ich für seine eifrige Mithilfe meinen besten Dank aus.

---

**288. O. Kym und S. Jurkowsk: Zur Kenntnis einiger  $\alpha$ -Styryl-benzimidazole und deren Azofarbstoff-Derivate.**

(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

In einer Reihe von Untersuchungen hat der eine von uns<sup>2)</sup> den Einfluß der verschiedenen Stellung der Aminogruppen in den Azofarbstoff-Derivaten der  $\alpha$ -Phenylamino-benzoxazole, -benzthiazole und -benzimidazole auf die Intensität der Farbe und auf die Affinität dieser Farbstoffe zur Baumwollfaser zu ermitteln versucht.

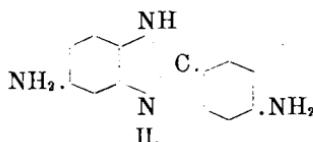
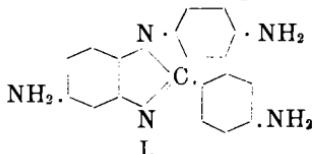
Dabei hatte sich ergeben, daß eine im  $\alpha$ -Phenylkern in der *para*-Stellung befindliche Aminogruppe den entsprechenden Azofarbstoff-Derivaten eine etwas — allerdings nicht erheblich — stärkere Farbkraft verleiht, als wenn sich diese Gruppe im eigentlichen Benzimidazolkern in *para*-Stellung befindet. Es zeigte sich dies übereinstimmend bei den Derivaten des  $\alpha$ -Phenyl-benzoxazols, -benzthiazols und -benzimidazols.

---

<sup>1)</sup> B. 37, 62 [1904].

<sup>2)</sup> O. Kym, B. 32, 1427, 2178 [1899]; 33, 2847, 3532 [1900].

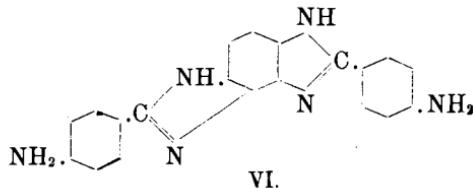
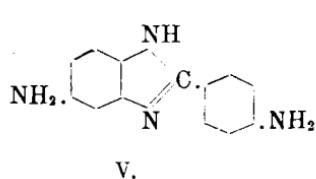
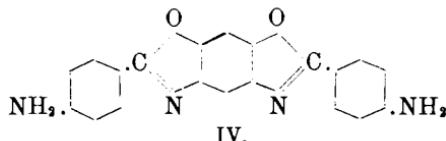
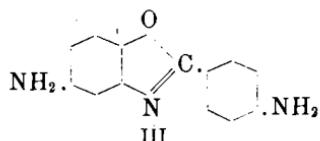
Versuche, durch Einführung einer dritten, *para*-ständigen Aminogruppe in die Iminogruppe der  $\alpha$ -Phenyl-benzimidazole eine weitere Vertiefung der Farbe herbeizuführen, führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß hierdurch die Farbkraft nicht nur nicht verstärkt, vielmehr ganz bedeutend abgeschwächt wird<sup>1)</sup>. In der Tat haben die Azofarbstoff-Derivate der nebenstehenden Triaminobase (I.) nur ungefähr die Farbstärke der Monoamino-benzimidazole, die weit weniger farbkräftig sind als die Diamino-Derivate<sup>2)</sup>. So liefert die Diaminobase (II.) weit blaustichigere Farbstoffe als die Triaminobase (I).



Durch die Substitution der Iminogruppe geht die Tiefe der Farbe wieder verloren, und die substituierte Iminogruppe verhält sich somit in Bezug auf die Farbwirkung ganz analog dem Sauerstoff und Schwefel in den Benzoxazolen und Benzthiazolen — dagegen nicht analog der Iminogruppe in den Benzimidazolen. Hieraus geht hervor, daß in diesen Azofarbstoffen die Gegenwart der unsubstituierten Iminogruppe unerlässlich ist zur Erzielung tiefer Farbtöne.

Versuche, durch Verdoppelung des Oxazol- oder Imidazol-Ringes eine Farbvertiefung in den entsprechenden Färbstoff-Derivaten zu erzielen, hatten nicht den gewünschten Erfolg; vielmehr zeigte sich auch hier eine ganz deutliche Abschwächung in der Intensität der entsprechenden Azofärbstoff-Derivate<sup>3).</sup>

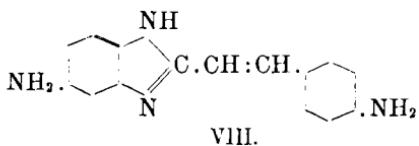
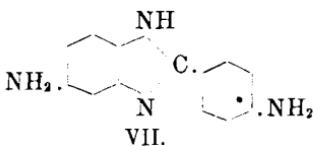
So ist das Mono-oxazol (III.) in seinen Derivaten farbkräftiger als das Di-oxazol (IV.), und das Mono-imidazol (V.) liefert farbkräftigere Derivate als das Di-imidazol (VI.).



<sup>1)</sup> B. 37, 1070 [1904]. <sup>2)</sup> Muttelet, C. 1898, II, 580.

<sup>3)</sup> Kym und Kowarsky, B. 44, 2919 [1911].

In der vorliegenden Untersuchung ist es nun gelungen, durch Einführung der  $\alpha$ -Styrylgruppe in die Benzimidazole an Stelle der  $\alpha$ -Phenylgruppe in den entsprechenden Azofarbstoff-Derivaten bedeutend vertiefte Farbtöne zu erzielen; gleichzeitig zeigen diese Farbstoffe verstärkte Affinität zur Baumwollfaser. So ist z. B. der Farbstoff aus diazotierter  $\alpha$ -Phenyl-benzimidazolbase (gekuppelt mit Aminonaphthol-disulfosäure H) ein stumpfes Blauviolett, derjenige der entsprechenden  $\alpha$ -Styrylbase dagegen ist leuchtend dunkelviolett:



liefert stumpfes Blauviolett      liefert viel tieferes, feuriges Blauviolett.

Dieser farbvertiefende Einfluß zeigt sich nicht nur bei den Azofarbstoff-Derivaten, sondern schon bei den entsprechenden Aminobasen. Während Diamino-benzimidazol in reinstem Zustande weiß ist<sup>1)</sup>, ist die entsprechende Styrylbase (VIII.) leuchtend gelb gefärbt (die Monoamino-styrylbase ist ebenfalls gelb).

Die ätherischen oder alkoholischen Lösungen dieser Amino-styryl-benzimidazolbasen zeigen alle intensiv lichtgrüne Fluorescenz, während die Amino-phenylbenzimidazole prächtig blauviolett fluorescieren<sup>2)</sup>. Indessen wird diese lichtgrüne Fluorescenz nur hervorgerufen durch die intensiv gelbe Grundfarbe der Lösung der Styrylbasen, denn bei sehr starker Verdünnung, bei der die gelbe Grundfarbe der Lösung nicht mehr zur Geltung kommt, geht die anfänglich lichtgrüne Fluorescenz in die violettblaue Fluorescenz über, die alle  $\alpha$ -Phenyl-amino-benzimidazole, -benzoxazole und -benzthiazole zeigen<sup>3)</sup>.

Da die Azofarbstoff-Derivate der  $\alpha$ -Styryl-benzimidazole so starke Affinität zur Baumwollfaser zeigten, sind wir noch einen Schritt weiter gegangen und haben auch untersucht, ob nicht die betreffenden Aminobasen — und noch weiter zurückgreifend auch die entsprechenden Nitrokörper — schon eine Affinität zur Baumwollfaser besitzen. Es hat sich nun gezeigt, daß eine solche Affinität schon hier deutlich vorhanden ist. Bei den Mononitro- und Monoamino-Derivaten ist diese Affinität allerdings nur ziemlich schwach ausgeprägt. Sie färben Baumwolle in einprozentiger Lösung blaßgelb resp. citronengelb; dagegen ist sie stark bei den Dinitro- und Diamino-Derivaten. Diese färben Baumwolle in einprozentiger, ganz schwach

<sup>1)</sup> Gewöhnlich wird das Diamino-benzimidazol bei langsamem Auskry-stallisieren in leicht bräunlich gefärbten Nadeln erhalten.

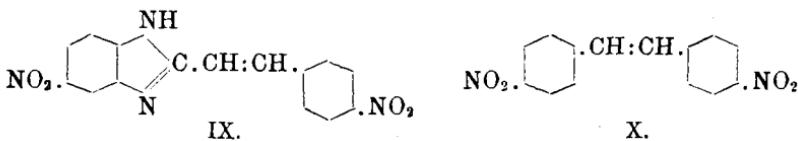
<sup>2)</sup> B. 32, 2180 [1899].

<sup>3)</sup> B. 37, 1072 [1904].

alkalischer Lösung intensiv chromgelb resp. nahezu orangegelb. Avi- viert man die mit der Mononitroverbindung gefärbte Baumwolle mit verdünnter Soda, so färbt sie sich tiefgelb, die mit der Dinitroverbin- dung gefärbte Baumwolle färbt sich orange. Es bilden sich dabei zweifellos auf der Faser die schwer löslichen und tiefgefärbten Na- triumsalze dieser Verbindungen, die im experimentellen Teil näher beschrieben sind. Durch Spülen mit viel Wasser wird die hellere, ursprüngliche Farbe wieder hergestellt.

Die Ausfärbungen der Mono- und Diamino-styrylbase lassen sich auch auf der Faser diazotieren und beliebig mit Naphtholen oder Naphtholsulfosäuren verkuppeln. (Doch sind die so erzielten Fär- bungen bei weitem nicht so stark, wie wenn direkt mit den ent- sprechenden Azofarbstoffen gefärbt wird.)

Es zeigt sich hier somit des deutlichsten, sowohl bei den Nitro- wie bei den Aminoverbindungen, der Einfluß des die Affinität zur Baumwollfaser bedingenden charakteristischen Imidazolringes, der noch bedeutend verstärkt wird durch die vorhandene Äthylen- bindung. Während reine Nitrofarbstoffe sonst keine Verwandtschaft zur Baumwollfaser zeigen, wird diese durch die  $\alpha$ -Styryl-nitro-benz- imidazole ohne Anwendung von Beizen direkt gefärbt — besonders, wenn zwei Nitrogruppen vorhanden sind. Vergleichen wir den Bau unserer Base mit dem Grundkörper der schon lange bekannten subst- antiven 'Stilbenfarbstoffe <sup>1)</sup>', dem *p,p'*-Dinitro-stilben, so fällt die Ähnlichkeit der beiden Körper (IX. und X.) sofort in die Augen.



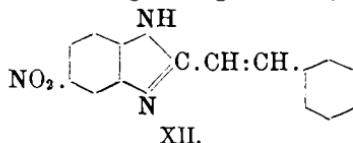
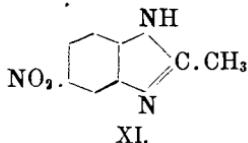
In unserem neuen Nitrokörper findet sich die Stilbengruppe ge- wissermaßen verschmolzen mit dem Benzimidazolkern. Da nun allen Azofarbstoff-Derivaten der Benzimidazole substantiv Eigen- schaften zukommen <sup>2)</sup>, andererseits auch die Azofarbstoff-Derivate des *p,p'*-Di- amino-stilbens, wie auch schon das sulfurierte Azoxy-stilben, das Sonnengelb <sup>3)</sup>, substantiv sind, so ist die starke Affinität unserer Farbstoffe zur Baumwollfaser leicht erklärlich. Sie entspricht der Verschmelzung der beiden verschiedenen substantiven Grundkörper zu einem einzigen, neuen Molekül.

<sup>1)</sup> Schultze, II, 268.

<sup>2)</sup> Lellmann und Hailer, B. 26, 2759 [1893]; Schuster und Pinnow, B. 29, 1055 [1896]; Gallinek, B. 30, 1909 [1897]; O. Kym, B. 44, 2919 [1911]; 45, 3239 [1912].

<sup>3)</sup> Schultze, II, 64.

Schließlich haben wir noch einige Kondensationen der reaktionsfähigen Methylgruppe in unserem  $\alpha$ -Methyl-*m*-nitro-benzimidazol (XI.) mit verschiedenen substituierten Aldehyden und einigen anderen reaktionsfähigen Verbindungen vorgenommen, um den



Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Farbe der Kondensationsprodukte — in der Hauptsache substituierte  $\alpha$ -Styrylderivate — zu ermitteln. Es hat sich hier gezeigt, daß in allen diesen Kondensationsprodukten die ursprünglich gelbe Farbe unseres Grundkörpers, des  $\alpha$ -Styryl-*m*-nitro-benzimidazols (XII.), vertieft wird, und zwar durch die Nitrogruppe zu intensiv gelb, durch die Hydroxylgruppe zu orangerot, durch zwei *ortho*-ständige Hydroxylgruppen zu braungelb und durch die Hydroxyl-Oxymethylgruppe (1:2) zu orange. Die Farbvertiefung, die durch die einzelnen Substituenten hervorgerufen wird, ist zwar stets eine deutliche, doch bewegt sie sich nur in den Grenzen von gelb bis orangerot. Alle diese Kondensationsprodukte lösen sich in Alkali unter Salzbildung mit tief gelb- bis braunroter Farbe.

Außer mit Derivaten des Benzaldehyds haben wir unsere reaktionsfähige Methylgruppe noch mit einigen die Ketongruppe enthaltenden Körpern kondensiert, in der Hoffnung, auf diese Weise eventuell intensiver gefärbte Kondensationsprodukte zu erhalten. So haben wir mit Isatin ein rotes, normal zusammengesetztes Kondensationsprodukt erhalten. Mit Phenanthrenchinon dagegen erhielten wir ein auffallenderweise grün gefärbtes Produkt, dessen Analysenzahlen zwar unter sich stimmten, jedoch keineswegs einem normal zusammengesetzten Kondensationsprodukt entsprachen. Wir hatten hier allerdings auch nur einen Körper von höchstens roter Farbe zu erhalten gehofft. Offenbar ist die Reaktion hier in anderer, komplizierter Weise verlaufen. Wir stellen daher eine Formel für das grüne Reaktionsprodukt nicht auf.

#### Experimentelles.

*p*-Nitro-*N,N'*-dicinnamoyl-*o*-phenylenediamin,  
 $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH.CO.CH:CH.C}_6\text{H}_5)_2$ .

2 g *p*-Nitro-*o*-phenylenediamin<sup>1)</sup> werden in Pyridin gelöst, mit einer Lösung von 4 g Cinnamoylchlorid in wenig Benzol ver-

<sup>1)</sup> Heim, B. 21, 2304 [1888]; Gottlieb, A. 85, 27.

setzt und die Mischung eine Stunde im Ölbad auf 120° erhitzt. Es bildet sich eine dunkelgelbe Lösung, die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als gelber Sirup zurückbleibt, der dann beim Verreiben mit Wasser krystallinisch erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig unter Zugabe von Wasser erhält man silberweiße, voluminöse Nadelchen vom Schmp. 250—251°.

0.1036 g Sbst.: 0.2644 g CO<sub>2</sub>, 0.0432 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.73, H 4.60.

Gef. » 69.60, » 4.63.

Das Dicinnamoylderivat ist schwer löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig. Mit kalter Natronlauge verändert sich der Körper nicht, bei längerem Kochen damit geht er mit gelber Farbe in Lösung, offenbar unter Bildung des Anhydroderivates.

*α-Styryl-m-nitro-benzimidazol* (Formel XII).

Zur Bildung des Anhydroringes unter gleichzeitiger Abspaltung von Zimtsäure wird das Dicinnamoylderivat am einfachsten mit alkoholischer Natronlauge behandelt.

1 g Nitro-dicinnamoyl-*o*-phenylen-diamin wird mit etwa 20 ccm Alkohol und 5 ccm zehnprozentiger Natronlauge drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz geht mit tiefgelber Farbe in Lösung; sobald bei starkem Verdünnen mit kaltem Wasser sich nichts mehr abscheidet, ist die Substanz in das Anhydroderivat übergegangen, das als gelbes Natriumsalz gelöst bleibt. Es wird dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich sogleich ein weißer Niederschlag abscheidet, das salzsaure Salz der Nitro-anhydربase. Man löst in Pyridin und gibt heißes Wasser zu bis zur beginnenden Trübung; beim Erkalten scheiden sich dann goldgelbe, glänzende Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des neuen Körpers ist nicht scharf: er liegt zwischen 90° und 95° und hängt zum Teil ab von der Art des Erhitzens. Wie viele Anhydربases, enthält der Körper Krystallflüssigkeit und schmilzt in dieser<sup>1)</sup>). Daher der auffällig niedrige Schmelzpunkt.

0.1206 g Sbst. (bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet): 0.2990 g CO<sub>2</sub>, 0.0479 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.82, H 4.15.

Gef. » 67.61, » 4.41.

Der Anhydrokörper ist unlöslich in kaltem Wasser; in heißem schmilzt er zu einem gelben Öl. In Alkohol ist er leicht löslich.

<sup>1)</sup> Nietzki, B. 20, 328 [1887]; Gallinek, B. 39, 1911 [1987].

Am besten krystallisiert erhält man ihn, wie oben angegeben, aus verdünntem Pyridin. Mit verdünnter Salzsäure bildet er ein in Wasser sehr schwer lösliches salzaures Salz. Kalte verdünnte Natronlauge löst das Nitro-imidazol unter Salzbildung mit intensiv gelber Farbe. Gibt man zur alkoholischen Lösung starke Natronlauge im Überschuß, so scheidet sich ein ziegelrotes, in Nadeln krystallisierendes Natriumsalz ab, das bei Luftabschluß haltbar ist. (Statt mit Alkali und Alkohol läßt sich das Cinnamoylderivat auch mit 80-proz. Schwefelsäure, vermischt mit demselben Volumen Eisessig, durch einstündiges Erhitzen im Wasserbade in den Anhydrokörper überführen. Beim Erkalten krystallisiert dann das schwefelsaure Salz in weißen Krystallen aus.)

*α*-Styryl-*m*-amino-benzimidazol.

2 g Nitro-anhydrobase werden mit 5 g Zinn und 15 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und zur besseren Lösung nach und nach noch 60 ccm Alkohol zugegeben. Bei längerem Kochen geht der Anhydrokörper allmählich in Lösung. (Sobald eine Probe auf Zusatz von kaltem Wasser kein salzaures Salz mehr abscheidet, so ist die Reaktion beendet.) Auf Zugabe desselben Volumens konzentrierter Salzsäure und Abkühlen mit Eis scheidet sich dann ein gelbes, krystallinisches Zinndoppelsalz ab, das in üblicher Weise mit Schwefelwasserstoff entzinnzt wird. Das Filtrat vom Schwefelzinn ist intensiv gelb gefärbt; es wird unter Eiskühlung mit Ammoniak übersättigt, wobei sich die Base als eigelber, flockiger Niederschlag abscheidet. Dieser wird in kochendem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst, die kochende Lösung mit Ammoniak eben alkalisch gemacht und heiß filtriert. Die Aminobase scheidet sich dann nach kurzer Zeit in Gestalt gelber, sandiger Krystalle ab. In reinstem Zustande ist die Base nur schwer erhältlich; am besten erhält man sie bei längerem Stehen aus ganz verdünntem Alkohol (1:8) als hellgelbe, glänzende, büschelige Nadeln, die bei etwa 90° Krystallwasser verlieren, wieder fest werden und schließlich unscharf bei 195—200° schmelzen.

0.0637 g Sbst. (bei 150° getrocknet): 0.1785 g CO<sub>2</sub>, 0.0326 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 76.69, H 5.53.

Gef. » 76.42, » 5.68.

Die neue Base ist sehr schwer löslich in heißem Wasser; spielend leicht löst sie sich in Alkohol. Die Lösung zeigt intensiv lichtgrüne Fluoreszenz — ein sicheres Kennzeichen aller Amino-benzimidazole<sup>1)</sup>. In verdünnter Salzsäure löst sich die Base leicht. Infolge der Imino-

<sup>1)</sup> O. Kym, B. 37, 1072 [1904].

gruppe zeigt sie auch schwach saure Eigenschaften; so löst sie sich glatt in verdünnter Natronlauge.

Statt das *p*-Nitro-*N,N'*-dicinnamoyl-*o*-phenylen-diamin erst in das zugehörige Anhydro-derivat überzuführen und dieses dann zur Amino-base zu reduzieren, kann man das Dicinnamoyl-Derivat auch direkt, unter gleichzeitiger Abspaltung von Zimtsäure, in die gewünschte Amino-anhydro-base überführen. Das Verfahren ist dasselbe, wie bei der oben beschriebenen Reduktion des Nitro-anhydro-körpers mit Zinn und Salzsäure; doch bietet es keine besonderen Vorteile.

*α*-Styryl-*m*-[acetyl-amino]-benzimidazol.

1 g *α*-Styryl-*m*-amino-benzimidazol wurde in wenig Essigsäure-anhydrid gelöst und die Lösung 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt und unter Kühlung mit Ammoniak eben alkalisch gemacht. Dabei scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der aus verdünntem kochenden Alkohol krystallisiert wird. Feine, voluminöse, weiße Kräställchen, deren Schmelzpunkt bei 283° liegt.

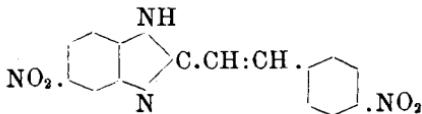
0.0879 g Sbst.: 0.2369 g CO<sub>2</sub>, 0.0445 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 73.60, H 5.41.

Gef. » 73.50, » 5.62.

Das Acetyl-derivat ist leicht löslich in heißem Eisessig oder Alkohol. Die Lösung fluoresciert lichtblau-violett, im Gegensatz zum Amino-derivat, das lichtgrüne Fluorescenz zeigt. (Weil dessen Grundfarbe gelb ist.) In verdünnter Salzsäure ist das Acetyl-derivat unlöslich, dagegen löst es sich in fein verteiltem Zustande in kalter verdünnter Natronlauge.

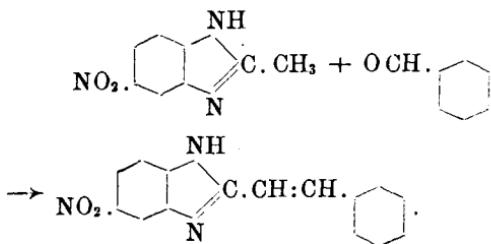
*α*-[*p*'-Nitro-styryl]-*m*-nitro-benzimidazol,



Der Versuch, diesen Körper in analoger Weise darzustellen, wie das zuvor beschriebene Mononitro-cinnamoyl-Derivat, stieß auf Schwierigkeiten. Da die Reinigung des rohen *p*-Nitro-zimtsäure-chlorids umständlich ist, verwandten wir direkt das rohe, durch Verschmelzen von *p*-Nitro-zimtsäure mit Phosphorpentachlorid erhaltene Chlorid. Mischt man dieses mit der berechneten Menge *p*-Nitro-*o*-phenylen-diamin und erhitzt im Ölbad auf etwa 130—160°, so erhält man eine dunkel gefärbte, blasig aufgetriebene Schmelze, aus der sich durch Ausziehen mit kochendem Alkohol und Fällen

mit Wasser das Dinitro-styryl-Derivat gewinnen läßt. Ausbeute und namentlich Reinheit der so gewonnenen Substanz ließen indessen sehr zu wünschen übrig. Da wir zur Fortsetzung unserer Arbeit größerer Mengen des Dinitro-[styryl-benzimidazols] bedurften, sahen wir uns genötigt, nach einer ausgiebigeren Darstellungsweise dieses Körpers Umschau zu halten.

Nun haben Bamberger und Berlé<sup>1)</sup> seinerzeit gezeigt, daß sich im  $\alpha$ -Methyl-benzimidazol die  $\text{CH}_3$ -Gruppe in ähnlicher Weise zu kondensieren vermag, wie die Methylgruppe im Chinaldin. Wir versuchten daher zunächst, das leicht zugängliche  $\alpha$ -Methyl-*m*-nitro-benzimidazol von Heim<sup>2)</sup> nach der Methode von Bamberger und Berlé mit Benzaldehyd zu kondensieren, um so direkt zu den gesuchten  $\alpha$ -Styryl-benzimidazolen zu gelangen:



Die Kondensation erfolgte denn auch leicht, und der so erhaltene Körper erwies sich als völlig identisch mit dem aus *p*-Nitro-*N,N'*-dicyanomethyl-*o*-phenylenediamin durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge bereits früher erhaltenen  $\alpha$ -Styryl-*m*-nitro-benzimidazol. Noch leichter als mit Benzaldehyd erfolgt die Kondensation mit *p*-Nitrobenzaldehyd zum entsprechenden *p,p'*-Dinitroderivat, das sich identisch erwies mit dem nach der bereits oben beschriebenen Methode dargestellten Dinitro-anhydrokörper.

Die Beschaffung größerer Mengen von  $\alpha$ -Styryl-benzimidazolen macht auf diesem Wege keine Schwierigkeiten.

Zur Darstellung von  $\alpha$ -Methyl-*m*-nitro-benzimidazol (Formel XI) haben wir das früher angewandte Verfahren<sup>3)</sup> noch etwas vereinfachen können: 2 g *p*-Nitro-*o*-phenylenediamin wurden mit Essigsäure-anhydrid überschichtet und auf freier Flamme leicht erwärmt. Fast sofort tritt Reaktion ein; es löst sich erst alles, und gleich darauf erstarrt die Lösung zu einem weißen Krystallbrei, dem Diacetyl-derivat<sup>4)</sup>. Es wird nun abgekühlt, mit etwa dem dreifachen Volumen 20 proz. Schwefelsäure gut gemischt und am Rückflußkühler

<sup>1)</sup> A. 273, 342. <sup>2)</sup> B. 21, 2304 [1889].

<sup>3)</sup> O. Kym, B. 45, 3245 [1912].

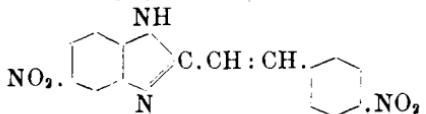
<sup>4)</sup> Bistrzycki, B. 23, 1045 [1890]; 25, 1991 [1892].

1/4 Stunde gekocht. Bald löst sich alles in der verdünnten Schwefelsäure. Sobald eine Probe sich mit Wasser beliebig verdünnen lässt, also kein Diacetyl derivat mehr vorhanden ist, wird mit Eiswasser verdünnt und mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei sich das Anhydroderivat in gelblichen Krystallen abscheidet. Aus heißem Wasser gelblich-weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 218—220°.

*α*-Styryl-*m*-nitro-benzimidazol

lässt sich leicht durch Kondensation von *α*-Methyl-*m*-nitro-benzimidazol mit Benzaldehyd gewinnen. 2 g trocknes Methylderivat wurden mit 2 g frisch destilliertem Benzaldehyd im Ölbad erwärmt. Bei etwa 170° schmilzt das Gemisch zu einem dunklen Sirup, der noch etwa 2 Stunden auf 200—210° erhitzt wird. Die Schmelze wird dann mit Alkohol unter Zugabe von wenig konzentrierter Salzsäure heiß gelöst, von einigen Verunreinigungen abfiltriert und das salzaure Salz mit viel kaltem Wasser als gelblich-weiße Flocken ausgefällt. Diese werden in Pyridin gelöst und die Lösung mit kaltem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten scheiden sich prächtige, goldglänzende Nadeln aus, die nach dem Trocknen auf Ton in ihrem Krystallwasser bei 90—95° schmelzen, übereinstimmend mit dem früher auf andere Weise erhaltenen Nitro-anhydroderivat, mit dem sie völlig identisch sind.

*α*-[*p*'-Nitro-styryl]-*m*-nitro-benzimidazol,



2 g *α*-Methyl-*m*-nitro-benzimidazol wurden mit 2 g *p*-Nitro-benzaldehyd gut gemischt und im Ölbad erhitzt. Bei etwa 170—180° schmilzt alles zu einer braunen Schmelze unter deutlicher Entwicklung von Wasserdampf. Es wird dann noch 1/2 Stunde auf 210° erhitzt, wobei die Schmelze zu einem gelben Krystallkuchen erstarrt. Durch mehrmaliges Krystallisieren aus kochendem Pyridin erhält man das Dinitro-anhydroderivat als intensiv gelbe, glänzende Krystallnadelchen. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1078 g Sbst : 0.2301 g CO<sub>2</sub>, 0.0321 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 58.06, H 3.02.

Gef. » 58.21, » 3.30.

Die neue Dinitro-anhydrobase ist in heißem Alkohol fast unlöslich, schwer löslich in heißem Eisessig, dagegen ziemlich leicht löslich

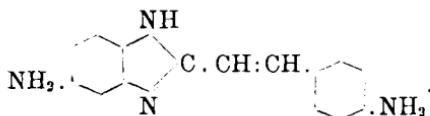
in heißem Pyridin. Beim Übergießen mit verdünnter Natronlauge bildet sich ein schwer lösliches Natriumsalz. Leicht löslich ist die Dinitro-anhydrobase dagegen in alkoholischer Natronlauge; Zusatz von überschüssiger konzentrierter Lauge fällt daraus das Natriumsalz als roten Niederschlag aus, der sich beim Aufkochen löst und beim Erkalten als schön glänzende, zinnoberrote Nadeln krystallisiert. (Das Natriumsalz der Mononitro-Base ist dagegen heller, ziegelrot gefärbt.) Beim Kochen mit Wasser wird das Salz sogleich zersetzt unter Abscheidung der gelben Dinitro-anhydrobase. Daneben zeigt der Körper noch schwach basische Eigenschaften, so löst er sich in warmer bzw. konzentrierter Schwefelsäure und scheidet beim Verdünnen ein schwer lösliches, krystallinisches Sulfat aus. Ebenso löst sich die Dinitro-anhydrobase leicht in alkoholischer Salzsäure. Beim Eingießen in wenig Wasser scheidet sich das salzaure Salz als blaßgelber Niederschlag aus. (Mit viel Wasser dissoziiert das Salz wieder zur gelben Base.)

0.1046 g Sbst.: 0.0472 g AgCl.

$C_{15}H_{11}N_4O_4Cl$ . Ber. Cl 10.23. Gef. Cl 10.34.

In Alkohol ist das salzaure Salz leicht löslich. Es ist bedeutend gelber gefärbt als das entsprechende Salz der Mononitro-anhydrobase.

$\alpha$ -[*p'*-Amino-styryl]-*m*-amino-benzimidazol,



5 g Dinitro-anhydrokörper werden mit 20 g Zinn, 50 ccm Alkohol und 50 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und am Rückflußkühler  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt. Nach einiger Zeit löst sich alles, und bald nachher scheidet sich noch in der Wärme ein tiefgelb gefärbtes Zinndoppelsalz ab, das in warmem Wasser gelöst und in üblicher Weise mit Schwefelwasserstoff entzint wird. Das gelbe Filtrat wird auf etwa die Hälfte eingeengt und dann mit Ammoniak unter Eiskühlung alkalisch gemacht. Dabei scheidet sich ein flockiger, bisweilen etwas harziger, gelber Niederschlag ab, der bald fest und krystallinisch wird. Man reinigt in der Weise, daß man die Diaminobase in heißem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure löst, die kochende Lösung durch Zugabe von etwas Ammoniak alkalisch macht und dann rasch abfiltriert. Es werden so sandige, gelbe, schwere Krystalle erhalten, die den Schmp. 237—238° zeigen. (Nach vorherigem Sintern.)

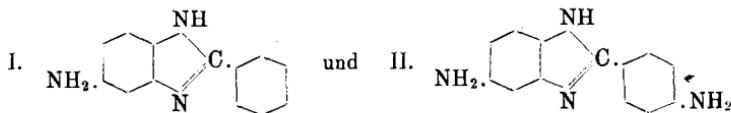
0.0736 g Sbst. (bei 180° getrocknet): 0.1953 g CO<sub>2</sub>, 0.0339 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 72.58, H 4.83.

Gef. » 72.36, » 5.11.

Die Diaminobase ist schwer löslich in kochendem Wasser. In heißem Alkohol ist sie leicht löslich; die Lösung zeigt prachtvolle lichtgrüne Fluorescenz, die bei starker Verdünnung mit Alkohol oder Äther in licht-blauviolett übergeht. In kaltem Eisessig löst sie sich mit intensiv dunkelgelber Farbe, doch scheidet sich die Base auf Zugabe von Wasser nicht mehr ab. (Offenbar bildet sie ein leicht lösliches essigsäures Salz.) Mit konzentrierter Salzsäure bildet die Diamino-Base ein weißes Salz, das sich bei Zugabe von Wasser mit intensiver, tiefgelber Farbe löst. Obgleich starke Base, löst sich der Körper infolge der Iminogruppe in Natronlauge; beim Einleiten von Kohlendioxyd fällt die Base wieder aus. Wie alle Amino-anhydrobasen wird der neue Körper sehr leicht acetyliert; beim Eindunsten mit einem Tropfen Essigsäureanhydrid bleibt eine amorphe, gelbliche Masse zurück, die beim Umkristallisieren aus Alkohol als schneeweißes Diacetyl-derivat erhalten wird. Die alkoholische Lösung zeigt lichtblaue Fluorescenz.

Aus den Mono- und Diamino-styryl-benzimidazolbasen<sup>1)</sup> wurden durch Diazotierung und Kuppelung mit  $\beta$ -Naphthol-disulfosäure (R) und Amino-naphthol-disulfosäure (H) die entsprechenden Farbstoffe rein dargestellt und auf Baumwolle ausgefärbt. Es wurde dabei ganz genau nach früheren Angaben verfahren<sup>2)</sup>, so daß sich eine ausführliche Beschreibung hier erübrigt. Zum Vergleich wurden die Ausfärbungen der entsprechenden Azofarbstoffe der  $\alpha$ -Phenyl-benzimidazolbasen,



herangezogen, über die seinerzeit berichtet worden ist.

Base I, mit  $\beta$ -Naphthol-disulfosäure kombiniert, färbt Baumwolle hell-rot-violett.

Base I, mit Amino-naphthol-disulfosäure (H) kombiniert, färbt Baumwolle lila-violett.

#### Styryl-Derivate.

Die Ausfärbungen der entsprechenden Monoamino-styrylbase sind mit  $\beta$ -Naphthol-disulfosäure bedeutend dunkler rot-violett,

die Ausfärbungen der entsprechenden Monoamino-styrylbase sind mit Amino-naphthol-disulfosäure (H) dunkler violett.

<sup>1)</sup> Siehe auch D. R.-P. 288190 (vom 5. April 1914).

<sup>2)</sup> B. 44, 2930 [1911].

Base II färbt Baumwolle in Kombination mit  $\beta$ -Naphthol-disulfosäure hell-violett, etwas rotstichig.

Base II färbt Baumwolle in Kombination mit Amino-naphthol-disulfosäure (H) blau, etwas stumpf.

#### Styryl-Derivate.

Die Ausfärbungen der entsprechenden Diamino-styrylbase sind mit  $\beta$ -Naphthol-disulfosäure violett, etwas dunkler.

Die Ausfärbungen der entsprechenden Diamino-styrylbase sind mit Amino-naphthol-disulfosäure (H) dunkel violett-blau, weit intensiver.

In allen Fällen zeigt sich — wie im allgemeinen Teil bereits dargestellt wurde — daß die Styryl-benzimidazol-Derivate Baumwolle viel tiefer und intensiver färben, als die entsprechenden Phenyl-Derivate, d. h. daß die farbvertiefende Wirkung der Äthylenbindung des deutlichsten zutage tritt.

Hier mögen noch die Ausfärbungen der Nitro- und Amino-styryl-benzimidazol-Basen selbst angeschlossen werden, um zu zeigen, daß sich die Affinität zur Baumwollfaser bereits hier geltend macht. Selbstverständlich können diese Ausfärbungen nicht mit denen der Azofarbstoff-Derivate verglichen werden.

#### Ausfärbung mit $\alpha$ -Styryl-*m*-nitro-benzimidazol.

0.1 g Styryl-nitro-benzimidazol wurde unter Zugabe von wenig Soda gelöst und mit 800 ccm kochendem Wasser verdünnt. In die heiße Lösung wurden 10 g Baumwollsatin eingebracht und 1 Stunde im kochenden Bad unter häufigem Umziehen gefärbt. Die Baumwolle färbt sich erst blaßgelb, später kanariengelb. Beim Spülen mit viel Wasser geht die Farbe wieder in blaßgelb über; bei Avivieren mit verdünnter Sodalösung erscheint die intensive, kanariengelbe Farbe — die dem Natriumsalz der Nitro-anhydrobase entspricht — von neuem.

#### Ausfärbung mit $\alpha$ -[ $p'$ -Nitro-styryl]-*m*-nitro-benzimidazol.

0.1 g Dinitro-styryl-anhydrobase wurde in etwas verdünnter kochender Natronlauge klar gelöst, die Lösung mit kochendem Wasser auf ca. 800 ccm verdünnt und im übrigen verfahren wie bereits oben beschrieben. Die Baumwolle färbte sich rasch leuchtend orangegelb. Beim Spülen mit viel Wasser wird der Farbton heller, nach dem Trocknen chromgelb. Beim Avivieren mit verdünnter Sodalösung wird das intensive Orange wieder hervorgerufen, das dem Natriumsalz der Dinitro-anhydrobase entspricht.

#### Ausfärbung mit $\alpha$ -Styryl-*m*-amino-benzimidazol.

0.1 g Aminobase wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung auf 800 ccm mit heißem Wasser verdünnt und dann mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht. Bringt man in diese Lösung Baumwollsatin ein, so färbt er sich erst blaßgelb, schließlich citronengelb. Nach dem Spülen und Trocknen erscheint die Baumwolle nurmehr blaß, strohgelb angefärbt.

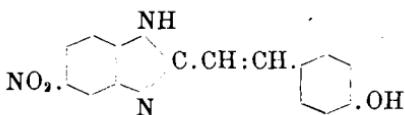
(Die so nur schwach angefärbte Baumwolle läßt sich auf der Faser diazotieren und kuppelt dann mit  $\beta$ -Naphthol unter Bildung eines roten Azofarbstoffes.

Ausfärbung mit  $\alpha$ -[*p'*-Amino-styryl]-*m*-amino-benzimidazol.

Die wie im vorhergehenden Versuch in Lösung gebrachte Diamino-styryl-benzimidazolbase färbt Baumwolle in 1-prozentiger Lösung intensiv, leuchtend goldgelb. Die Flotte ist hier nach dem Ausfärben fast farblos, wird also von der Baumwolle gut ausgezogen. Die Ausfärbungen der Diamino-Base lassen sich ebenfalls auf der Faser diazotieren und dann beliebig mit Naphtholen zu Azofarbstoffen kombinieren.

Anschließend mögen hier kurz einige Kondensationsversuche erwähnt werden, die wir mit unserer reaktionsfähigen  $\alpha$ -Methylgruppe und einigen substituierten Aldehyden und Ketonen ausgeführt haben, um den Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Farbe der Kondensationsprodukte kennen zu lernen.

$\alpha$ -[*p'*-Oxy-styryl]-*m*-nitro-benzimidazol,



2 g  $\alpha$ -Methyl-*m*-nitro-benzimidazol wurden mit der berechneten Menge (1.4 g) *p*-Oxy-benzaldehyd gemischt, mit Essigsäure-anhydrid überschichtet und in Lösung gebracht, dann 5 Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. (Die Lösung färbt sich allmählich tief braungelb, ein Zeichen, daß die Reaktion stattfindet.) Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird dann abgedunstet, und die zurückbleibenden gelblich-grünen Krystalle, die mit etwas amorpher Substanz vermischt sind, werden mit verdünnter kalter Natronlauge aufgenommen. Es geht alles mit tief rotgelber Farbe in Lösung; beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich ein gelber, sandiger Niederschlag ab, der aus heißem Alkohol unter Zugabe von Wasser krystallisiert wird. Man erhält so orangerote, krystallinische Flocken, deren Schmelzpunkt über 300° liegt.

0.0965 g Sbst.: 0.2256 g CO<sub>2</sub>, 0.0364 g H<sub>2</sub>O (bei 180° getrocknet).

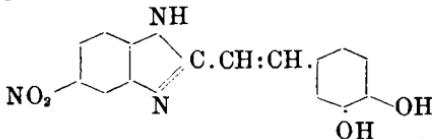
C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 64.05, H 3.91.

Gef. » 63.76, » 4.19.

Der neue Körper ist leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Verdünnte Natronlauge löst ihn mit intensiv rotgelber Farbe. Versetzt man diese mit Salzsäure, so scheidet sich das Kondensationsprodukt zunächst in gelben Flocken ab, die erst beim Auswaschen

mit Wasser die orangefarbene Farbe annehmen. Zweifellos liegt in den gelben Flocken das salzaure Salz der Oxy-nitrobase vor.

$\alpha$ -[ $m',p'$ -Dioxy-styryl]- $m$ -nitro-benzimidazol,



Kondensation und Verarbeitung mit Protocatechualdehyd wurde wie beim vorhergehenden Versuch ausgeführt. Der nach dem Abdunsten des Essigsäureanhydrids zurückbleibende braune Sirup löste sich in verdünnter Natronlauge mit intensiv rotgelber Farbe. Beim Versetzen mit Salzsäure fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus, der aus heißem Alkohol als braungelbe, krystallinische Flocken erhalten wurde. Schmp. 271°.

0.0916 g Sbst.: 0.2039 g CO<sub>2</sub>, 0.0332 g H<sub>2</sub>O (bei 150° getrocknet).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60.60, H 3.70.

Gef. » 60.70, » 4.00.

In heißem Wasser ist das Kondensationsprodukt schwer löslich, leicht löslich in heißem Alkohol oder Eisessig. Natronlauge löst mit rotgelber Farbe.

$\alpha$ -[ $m'$ -Oxy- $p'$ -methoxy-styryl]- $m$ -nitro-benzimidazol.

Wird in derselben Weise durch Kondensation mit Vanillin gewonnen. Aus verdünntem Alkohol orangefarbene, krystallinische Flocken, die nach vorherigem Sintern bei 278—279° schmelzen.

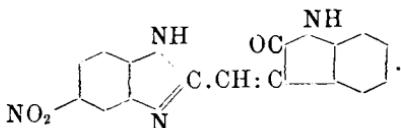
0.0958 g Sbst.: 0.2172 g CO<sub>2</sub>, 0.0373 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.73, H 4.18.

Gef. » 61.83, » 4.32.

Das Kondensationsprodukt ist ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Pyridin. Verdünnte Natronlauge löst es mit intensiv rotgelber Farbe. Auf Zugabe von Salzsäure schlägt die Farbe in hellgelb um und gleich darauf scheidet sich das salzaure Salz als citronengelbe, glänzende Nadelchen aus.

Kondensationsprodukt mit Isatin,



Molekulare Mengen der beiden Komponenten wurden mit Essigsäureanhydrid überschichtet und erhitzt. Zunächst löst sich alles mit

brauner Farbe; schon nach wenigen Minuten scheiden sich noch in der Siedehitze reichlich dunkelrote Krystalle ab. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, wird erkalten gelassen und abfiltriert. Durch Krystallisation aus Nitrobenzol erhält man kleine, glänzende, zinnoberrote Krystallchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt.

0.1084 g Sbst.: 0.2494 g CO<sub>2</sub>, 0.0351 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.74, H 3.26.

Gef. » 62.74, » 3.51.

Das Isatid ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, so auch in Eisessig. Ziemlich leicht löst es sich in heißem Pyridin. Das beste Krystallisationsmittel ist Nitrobenzol. In kalter Natronlauge ist das Isatid unlöslich, spurenweise löslich in heißer. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit gelbroter Farbe, Wasser scheidet den Körper daraus unverändert wieder ab.

#### Kondensation von $\alpha$ -Methyl-*m*-nitro-benzimidazol mit Phenanthrenchinon.

Die Kondensation wurde in derselben Weise wie beim vorhergehenden Versuch ausgeführt. Die Lösung der Komponenten in Essigsäureanhydrid nimmt beim Kochen hier rasch intensiv dunkelgrüne Farbe an, und bald scheiden sich noch in der Siedehitze dunkelgrüne Flocken ab. Nach einstündigem Erhitzen wird das Reaktionsprodukt in verdünnten Alkohol gegossen, wobei sich der neue Körper in Form grüner Flocken abscheidet. Zur Reinigung werden diese mit Eisessig gekocht, worin sie sich leicht und mit smaragdgrüner Farbe lösen. Gibt man zur kochenden Lösung wenig Wasser, so scheiden sich zunächst einige dunkle Verunreinigungen ab, von denen abfiltriert wird. Das dunkelgrüne Filtrat wird dann nochmals in der Hitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Man erhält so dunkelgrüne, krystallinische Flocken, die bei 220° zu sintern anfangen und bei 256—258° schmelzen.

0.1170 g Sbst.: 0.3004 g CO<sub>2</sub>, 0.0438 g H<sub>2</sub>O. — 0.1252 g Sbst.: 0.3222 g CO<sub>2</sub>, 0.0482 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 71.93, H 3.54.

(normales Kondensationsprodukt). Gef. » 70.02, 70.10, » 4.30, 4.27.

Obwohl beide Verbrennungen unter einander gut stimmen, zeigt sich doch eine Differenz von fast 2 % im Kohlenstoffgehalt gegenüber der berechneten Menge für das normale Kondensationsprodukt. Schon die grüne Farbe des neuen Körpers ließ vermuten, daß die Reaktion in diesem Falle nicht im normalen Sinn verlaufen war; durch die Analyse wurde diese Vermutung bestätigt.

Noch sei erwähnt, daß beim Erhitzen der beiden Komponenten für sich allein, ohne Essigsäureanhydrid, der grüne Körper nicht erhältlich ist.

Der neue Körper löst sich leicht in Alkohol, Aceton oder Eisessig mit smaragdgrüner Farbe. Auf Zugabe von verdünnter Salzsäure zu diesen Lösungen scheidet sich der Körper in grauvioletten Flocken aus, vermutlich ein salzaures Salz, das beim Auswaschen mit viel Wasser wieder die grüne, ursprüngliche Farbe annimmt. Erhitzt man die grüne, alkoholische Lösung des Körpers mit Zinkstaub, so bleibt die grüne Farbe bestehen — ein Zeichen, daß sie nicht etwa nur durch eine beigemengte Verunreinigung hervorgerufen wird.

#### Kondensation mit Phthalsäure-anhydrid.

Auch hiermit kondensiert sich das  $\alpha$ -Methyl-*m*-nitro-benzimidazol beim Erwärmen. Es wird so ein äußerst schwer lösliches, gelbliches Kondensationsprodukt erhalten, das sich nur durch konzentrierte Schwefelsäure mit rotgelber Farbe in Lösung bringen ließ. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Körper unverändert wieder ab als gelblichgrüne Flocken.

Zürich, Universitätslaboratorium.

---

#### 289. G. Schroeter: Über die Beziehungen zwischen den polymeren Ketenen und dem Cyclobutan-1,3-dion und seinen Derivaten.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Kgl. Tierärztl. Hochschule in Berlin.]  
(Eingegangen am 7. Oktober 1916.)

Die systematische Durcharbeitung und die Vertiefung der Kenntnis der Polymerie, d. i. der Fähigkeit der Moleküle, sich mit einander zu Polymolekülen zu verbinden, scheint mir für die Fortentwicklung der chemischen Forschung von ebenso großer Bedeutung zu sein, wie die Bestrebungen, die chemischen Atome in einfachere Bestandteile zu zerlegen. Diese beiden Forschungsrichtungen müssen sich ergänzen zur Vervollkommnung unserer Vorstellungen über den gesamten Stoffumsatz.

Arbeiten, welche in den letzten Jahren im hiesigen Institut ausgeführt sind, haben auf mehreren Gebieten zu Betrachtungen über Polymerie geführt. Dabei ist mir zweifelhaft geworden, ob es zweckmäßig ist, für komplexe chemische Verbindungen in dem Maße uni-