

kennen musste, liess sich ohne weiteres folgern, dass, selbst wenn das von Morley bearbeitete Verfahren brauchbar wäre, dessen Genauigkeit doch auf weniger tiefe Substanzmengen herabreichen musste, als bei meiner Methode, wo dasselbe Volumen an Titerflüssigkeit nur zwei Drittel der Goldmenge anzeigt wie bei jener.

In einer weiteren Arbeit wird die Titration des Platins als Platinjodür behandelt werden, welche gleich der Titration des Goldes als Jodür zuerst von Peterson¹⁾ bearbeitet wurde und ebenfalls durch Anwendung unzulässig niedriger Substanzmengen anscheinend Genauigkeitsgrade erreicht, die thatsächlich gar nicht existiren.

Freiburg i. B. Chem. Universitäts-Laboratorium (Phil. Abth.).

671. Johannes Thiele: Ueber Isomerie bei den Salzen des Amidoazobenzols.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 12. November 1903.)

Das salzsaure Amidoazobenzol krystallisirt bekanntlich in dunkel gefärbten Nadeln. Andere Salze des Amidoazobenzols sind weit heller gefärbt, so das Oxalat, welches gelb ist²⁾, und vor allem das Sulfat³⁾. Löst man Amidoazobenzol in concentrirter Schwefelsäure, so fällt beim Verdünnen mit Wasser das Sulfat als helles, in der Flüssigkeit fast weiss erscheinendes Pulver aus. In hell gelbbraunen Nadeln erhält man es, indem man die rothe Lösung von Amidoazobenzol im 18-fachem Gewicht concentrirter Schwefelsäure Wasser anziehen lässt und die ausgeschiedenen Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure, schwefelsäurehaltigem Alkohol und zuletzt mit Aether wäscht.

Die auffällig helle Farbe des Sulfates liess auch die Existenz eines hellen Hydrochlorids möglich erscheinen.

Hellrothes Hydrochlorid des Amidoazobenzols.

2.5 g Amidoazobenzol, in 150 ccm Aether gelöst, werden unter Umschwenken mit soviel ätherischer Salzsäure (nicht ganz 50 ccm eines Gemisches von 1.5 ccm rauchender Salzsäure, 10 ccm absolutem

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 63.

²⁾ Martius und Griess, Z. f. Ch. 1866, 132.

³⁾ l. c., Nähere Angaben über die Farbe des Sulfates sind an dieser Stelle nicht gemacht.

Alkohol und 40 ccm Aether) versetzt, dass sich ein geringer Ueberschuss der Base noch durch gelbliche Farbe bemerklich macht. Man vermeidet dabei möglichst, dass Säure local im Ueberschuss bleibt, und lässt dieselbe nicht am inneren Rande des Gefässes herunterlaufen. Der sofort entstehende Niederschlag wird mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.4633 g Sbst.: 0.2890 g AgCl.

$C_{12}H_{11}N_3.HCl$. Ber. HCl 15.63. Gef. HCl 15.87.

Das neue Hydrochlorid ist ein hell fleischrothes Pulver, welches trocken und frei von überschüssiger Säure recht beständig ist.

Feucht geht es dagegen, besonders bei Gegenwart überschüssiger Säure, sehr leicht in das bekannte, dunkle Salz über. Hat die Bildung desselben einmal an einem Punkte begonnen, so setzt sie sich bald durch die ganze Salzmasse fort. Aus diesem Grunde muss bei der Darstellung vermieden werden, dass auch nur local einige Zeit Säure im Ueberschuss ist.

Das hellrothe Salz entsteht auch, wenn man eine wässrige Lösung von salzsaurem Amidoazobenzol — die natürlich zur Zurückdrängung der Hydrolyse etwas überschüssige Salzsäure enthält — mit Kochsalzlösung fällt; es scheint überhaupt stets das erste Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Amidoazobenzol zu sein.

Die Umwandlung in das violette Salz erfolgt sehr leicht auch durch Druck. Giesst man z. B. eine Suspension des hellen Salzes auf Thon, so kann man durch Reiben mit dem Glasstab violette Schriftzüge hervorrufen. Bei leichter Berührung treten dieselben erst nach einiger Zeit auf.

Man muss deswegen beim Absaugen vermeiden, das labile, hellrothe Salz mit dem Spatel zusammenzudrücken.

Auch durch Erhitzen wird das hellrothe Salz violett.

Die Beziehungen beider Salze sollen noch näher erforscht werden, ebenso soll geprüft werden, ob noch andere Salze die gleiche Isomerie zeigen — das Sulfat existirt auch in einer dunkelvioletten Form — und ob den verschiedenen gefärbten Salzen isomere Formen des Amidoazobenzols entsprechen.

Bei dem Acetyl-amidoazobenzol fand Hr. Döhl ebenfalls zwei verschiedene Chlorhydrate auf, dem hellen scheint eine neue Form des Acetylamidoazobenzols zuzugehören. Ich beabsichtige, in Gemeinschaft mit ihm noch andere Amidoazoverbindungen auf Isomerie der Salze und Basen zu untersuchen.

Das Jodid des Trimethylammoniumazobenzols wird nach Berju¹⁾ in hellrothen Blättchen erhalten; dieselben gleichen in der Farbe ganz

¹⁾ Diese Berichte 17, 1402 [1884].

dem labilen Hydrochlorid des Amidoazobenzols. Vorländer¹⁾ erhielt das Ammoniumjodid aus Alkohol in orangefarbenen Blättchen. Fällt man das ebenfalls orangefarbene, entsprechende Chlorid mit Jodkalium, so scheidet sich wieder rosenrothes Ammoniumjodid ab. Es muss zunächst dahingestellt bleiben, wovon die Unterschiede in der Färbung in diesem Fall herrühren.

672. O. Fischer und W. Hess: Ueber Benzimidazole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 19. November 1903.)

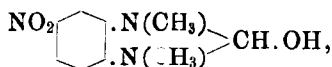
Gelegentlich der früheren Studien über die Benzimidazole²⁾ wurde wiederholt auf die eigenthümlichen Spannungsverhältnisse, die im Fünfring dieser Körperklasse obwalten, aufmerksam gemacht. So wurde z. B. erwähnt, dass die Aufspaltung dieses Ringes bei den *N*-dialkylirten Benzimidazololen in Dialkyl-*o*-diamine und Säuren sehr beeinflusst wird durch Einführung von Alkylradicalen in den Benzolkern und auch in den Fünfring; *N*-Dimethyltolimidazolol war durch wässrige Alkalien leicht aufspaltbar, *N*-Dimethyl- μ -methylbenzimidazolol, sowie die entsprechenden Carbinole aus Xylyl-*N*-dimethylimidazol dagegen nicht.

Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, ob nicht auch spaltungserleichternde Substituenten existiren.

In erster Linie war hierbei an die Einführung von Halogen in den Benzolkern, oder von acidificirenden Gruppen (NO₂ etc.) zu denken. Die angestellten Untersuchungen ergaben nun, dass die Monohalogensubstitutionsproducte der *N*-dialkylirten Benzimidazolole von Alkalien nicht wesentlich leichter gespalten werden als die nicht halogenirten, dass aber die Einführung von Nitrogruppen bedeutend reactionserleichternd wirkt.

Wir haben uns dabei bisher nur mit den Mononitrobenzimidazolen beschäftigt, welche leicht zugänglich sind.

Im Metanitro-*N*-dimethylbenzimidazolol,



ist der Imidazolring so unbeständig, dass er durch Alkalien bereits in der Kälte gespalten wird; während ferner bei den nicht nitrirten

¹⁾ Diese Berichte 36, 1487 [1903].

²⁾ Diese Berichte 34, 4203 [1901]; 35, 1258 [1902].