

derum in reducirenden Zucker zuruckverwandelt werden können. Die Natur dieser Substanzen, sowie der Vorgänge, denen sie ihre Entstehung verdanken, hat noch nicht aufgeklärt werden können.

Chemical and Water-Laboratory.

Lister Institute of Preventive Medicine, 30. Januar 1904.

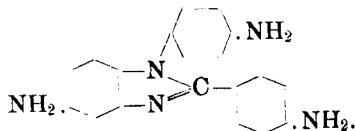
161. O. Kym: Zur Kenntniss einiger Benzimidazole und deren Farbstoffderivate.

(Eingegangen am 4. März 1904.)

Vor längerer Zeit habe ich in diesen Berichten Einiges zur Kenntniss der Amido-Benzazole und deren substantiven Azofarbstoffderivaten veröffentlicht¹⁾. Es hatte sich damals ergeben, dass namentlich solche Amidobenzimidazole, die zwei Amidogruppen in den verschiedenen Benzolkernen enthalten, Azofarbstoffe liefern, die grosse Verwandtschaft zur Baumwoll-Faser besitzen und diese in tiefen Farbtönen anzufärben vermögen. Diese Farbstoffe enthielten sämmtlich noch die freie Imidogruppe des Benzimidazolkerns. Es war nun von Interesse, zu erfahren, in welcher Weise die Eigenschaften der entsprechenden Azofarbstoffe durch den Eintritt einer weiteren diazotirbaren Gruppe in die Imidogruppe des Benzimidazolkerns modificirt würden — resp. zu erfahren, ob damit eine weitere Steigerung der Affinität zur Baumwoll-Faser und eine weitere Vertiefung der Farbnuance sich kundgeben würde.

Experimenteller Theil.

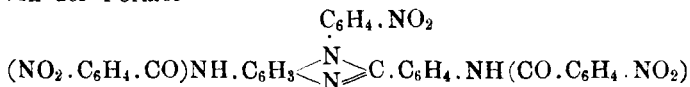
Das einfachste Benzimidazolderivat von der gewünschten Zusammensetzung hat nebenstehende Formel:



Um zu dieser Triamidobenzimidazolbase zu gelangen, schien es am einfachsten, von dem durch Nietzki²⁾ bekannt gewordenen *o,p,p'*-Triamidodiphenylamin auszugehen, dieses durch Erhitzen mit

¹⁾ Diese Berichte 33, 2847 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 23, 1852 [1890].

p-Nitrobenzoylchlorid in die entsprechende nitrobenzoylirte Imidazolbase von der Formel

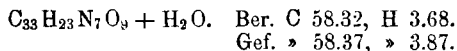


überzuführen, dann durch energische Reduction die Nitrobenzoylgruppen abzuspalten und so zur gewünschten Triamidobenzimidazolbase zu gelangen. Es gelang mir jedoch nicht, das Triamidodiphenylamin in trockenem Zustande zu erhalten. Bei wiederholten Versuchen, es aus seinem salzsauren Salz abzuscheiden, erhielt ich es zwar bisweilen als grauweiße, glänzende Blättchen, die sich jedoch bei jedem Versuch, sie abzufiltriren, sogleich völlig zersetzten. Dagegen gelang es, das entsprechende

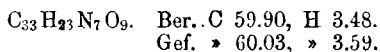
o,p,p'-Trinitrotribenzoyl-triamidodiphenylamin

nach der Methode von Schotten-Baumann zu gewinnen.

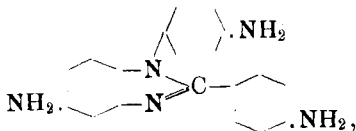
5 g salzsaures Triamidodiphenylamin werden in wenig Wasser gelöst, mit 5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid, gelöst in kaltem Benzol, überschichtet und unter Zugabe von 10-procentiger Natronlauge und etwas Eis so lange geschüttelt, bis die Reaction dauernd alkalisch bleibt. Es bildet sich eine dunkelbraune Masse, die ausgewaschen und auf Thon getrocknet wird (8.5 g). Zur weiteren Reinigung wird die Substanz zunächst mit kochendem Alkohol ausgezogen, worin sie so gut wie unlöslich ist. Durch andauerndes Kochen mit Eisessig wird sie in Lösung gebracht; auf Zugabe von Wasser zur heissen Lösung scheidet sie sich in Form gelblich-grüner, glänzender Blättchen aus, die beim Erhitzen unter Krystallwasserverlust bei 180—190° schmelzen, wieder völlig fest werden und zum zweiten Mal bei 303—304° schmelzen.



Das Trinitrotribenzoyl-triamidodiphenylamin ist in allen üblichen Solventien sehr schwer löslich. Nur in kochendem Nitrobenzol löst es sich erheblich. Wird es hierin etwa 10 Minuten gekocht, so scheidet es sich beim Erkalten in Form feiner, gelblicher Nadelchen aus, die nunmehr beim Erhitzen keinen Krystallwassergehalt mehr erkennen lassen, vielmehr direct bei 303—304° schmelzen.



Das *p*-Amido- α -phenyl-*N*-*p*-amidophenyl-*m*-amidobenzimidazol,



wird leicht erhalten durch energische Reduction der oben beschriebenen

Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure. Bei Anwendung von 5 g Nitro-
körper kocht man $1\frac{1}{2}$ Stunden mit Zinn und concentrirter Salzsäure
unter Rückfluss, um gleichzeitig die beiden in *p*- und *p'*-Stellung befind-
lichen Nitrobenzoylgruppen abzuspalten. Die Reductionslösung färbt
sich hierbei intensiv gelb. Dass der erwartete Ringschluss eingetreten
ist, lässt sich leicht daran erkennen, dass eine herausgenommene Probe,
mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, diesem
blauviolette Fluorescenz ertheilt — ein sicheres Kennzeichen aller
Amidobenzimidazole. Die vom Zinn befreite Lösung wird in kalte,
verdünnte Natronlauge gegossen; sogleich scheidet sich die Base als
flockiger, voluminöser Niederschlag aus. Durch wiederholte Krystal-
lisation aus verdünntem Alkohol wird sie in Gestalt feiner, grauweißer
Nadeln vom Schmp. 223–224° erhalten. Es haftet der Triamidobase
hartnäckig Krystallflüssigkeit an, weshalb sie zur Analyse zweck-
mässig vorsichtig geschmolzen wird.

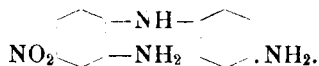
$C_{19}H_{17}N_5$. Ber. C 72.38, H 5.39.

Gef. » 72.40, » 5.44.

Die Triamidoanhydrobase ist so gut wie unlöslich in kaltem, sehr
wenig löslich in heissem Wasser. In kochendem Alkohol ist sie ziem-
lich leicht löslich. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen zeigen
blauviolette Fluorescenz, doch ist diese nicht so intensiv wie bei den
entsprechenden Imidazolbasen mit freier Imidogruppe. Von diesen
unterscheidet sie sich ferner durch ihre Unlöslichkeit in Natronlauge.

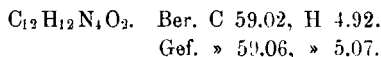
Da bei dieser Art der Darstellung die Ausbeute an Imidazolbase
viel zu wünschen übrig liess, wurde dieselbe Base noch auf anderem
Wege dargestellt. Es wurde zunächst das schon erwähnte *o,p*-Dinitro-
p'-amidodiphenylamin durch partielle Reduction übergeführt in das

o-Amido-*p*-nitro-*p'*-amido-diphenylamin,



Da dieses Diphenylaminderivat noch nicht bekannt zu sein
scheint, so mag seine Darstellung hier kurz beschrieben werden.
2.5 g Dinitroamidodiphenylamin werden mit 7 ccm Alkohol zum
Kochen erhitzt, vom Wasserbade genommen und unter Umschütteln mit
einer Lösung von 4 g krystallisiertem Natriumsulfid in 4 ccm Wasser
versetzt. Die Mischung kocht auf und färbt sich tiefroth. Beim Er-
kalten scheiden sich reichlich dunkel gefärbte Krystalle ab. Diese
werden mit kaltem Wasser ausgewaschen, in warmer, verdünnter Salz-
säure gelöst und in eiskalte, verdünnte Natronlauge filtrirt. Dabei
scheidet sich das Nitro-diamidodiphenylamin als dunkelrother, krystal-
linischer Niederschlag aus. Dieser wird in kochendem Alkohol ge-
löst, filtrirt und das heisse Filtrat mit 3–4 Theilen kochendem Wasser

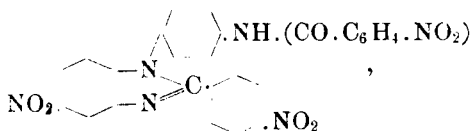
versetzt. Beim Erkalten scheiden sich schwarzrothe, metallisch glänzende, centimeterlange Nadeln ab, die nach wiederholter Krystallisation den festen Schmp. 188—189° zeigen.



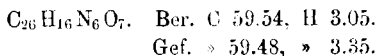
Das Nitrodiamidodiphenylamin ist ziemlich löslich in kaltem Alkohol und leicht in heissem, mit tiefrother Farbe. In Benzol und Toluol löst es sich auch beim Kochen nur wenig, reichlicher in heissem Xylol, aus dem es passend reinkrystallisirt wird. In den letzteren drei Mitteln löst es sich in der Hitze mit ganz hellgelber Farbe; beim Erkalten scheiden sich dann aus der hellen Lösung wieder die schwarzrothen Krystalle ab.

Dass in dem eben beschriebenen Diphenylaminderivat thatsächlich die *o*-ständige Nitrogruppe reducirt wurde, geht daraus hervor, dass sich beim Erhitzen dieses Diphenylamins mit *p*-Nitrobenzoylchlorid direct das entsprechende Anhydroderivat bildet.

Das *p*-Nitro- α -phenyl-*N*-*p*-nitrobenzoylamidophenyl-*m*-nitrobenzimidazol,



wird glatt erhalten, wenn das trockne Diphenylaminderivat (8 g) mit einem Ueberschuss von *p*-Nitrobenzoylchlorid (12 g) innig gemischt und im Oelbade zwei Stunden auf 180—200° erhitzt wird. Die Entwicklung von Chlorwasserstoff hört schon vorher auf. Ohne zu schmelzen, backt das Gemisch zu einer harten, braungelben Masse zusammen. Diese wird gepulvert und durch andauerndes Kochen mit Eisessig in Lösung gebracht. Durch Zugabe von heissem Wasser zur Eisessiglösung wird das Anhydroderivat in Gestalt kleiner, schwerer, gelblicher Krystalle abgeschieden, die nach wiederholter Krystallisation den Schmelzpunkt 299—300° zeigen.



Der Anhydrokörper ist in allen üblichen Solventien sehr schwer löslich. Am leichtesten löst er sich noch bei andauerndem Kochen in Eisessig oder Aceton.

Bei der völligen Reduction liefert er in leidlicher Ausbeute die bereits früher auf anderem Wege erhaltene und oben beschriebene Triamidobenzimidazolbase. Zweckmässig reducirt man zunächst mit Zinnchlorür und Salzsäure, bis sich ein grauweisses Zinndoppelsalz abge-

schieden hat. Dieses wird dann etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. mit concentrirter Salzsäure und etwas Zinn gekocht, wobei sich die Lösung stark gelb färbt und die Nitrobenzoylgruppe abgespalten wird.

Um ein Urtheil über den Einfluss der neu in die Imidogruppe des Benzimidazolkerns eingeführten dritten diazotirbaren Gruppe auf die entsprechenden Azofarbstoffe und deren Affinität zur Baumwoll-Faser zu ermöglichen, wurde die Triamidobenzimidazolbase diazotirt und mit denselben Componenten gekuppelt wie s. Z. die isomeren Monoamido- und die Diamidobenzimidazol-Base. (l. c.) Zu besserem Vergleich wurden noch einige weitere Naphtolsulfosäuren als Componenten herangezogen. Die Ausfärbungen wurden stets in derselben Weise und nebeneinander ausgeführt. Es zeigte sich nun, dass die dritte in die Imidogruppe eingeführte diazotirbare Gruppe eine weitere Vertiefung des Farbtons nicht herbeiführt, vielmehr im Gegentheil in allen Fällen die Farbnuance wieder stark nach Roth gerückt wird. Ebenso wenig ist eine Zunahme der Affinität zur Baumwoll-Faser zu bemerken. Keinesfalls lässt sich der Einfluss dieser Gruppe auf die Tiefe der Färbung und die Affinität zur Baumwoll-Faser vergleichen mit dem Einfluss, den der Eintritt einer weiteren Amidogruppe in den α -Phenylkern eines Monoamidobenzimidazols auf dessen Azofarbstoffderivate hervorbringt. (Dieser führt, wie früher dargethan wurde, zu einer ungemein starken Vertiefung des Farbtons.)

Die von der Triamidobenzimidazolbase derivirenden Azofarbstoffe zeigen vielmehr keine wesentlich grössere Affinität zur Baumwoll-Faser und vermögen sie nicht in wesentlich tieferen Farbtönen anzufärben als die entsprechenden Farbstoffe der Monoamidobenzimidazole. Hieraus ist zu schliessen, dass zum Hervorbringen der tiefen Farbtöne von starker Affinität zur Baumwoll-Faser in den Azofarbstoffderivaten der Benzimidazole die Gegenwart der freien Imidogruppe unerlässlich ist.

Genf, Universitätslaboratorium.

[162. Fr. Fichter: }Zur Richtigstellung.

(Eingegangen am 24. Februar 1904.)

In dem am 28. November 1903 vor der Deutschen chem. Gesellschaft gehaltenen Vortrag des Hrn. W. Will: »Der Fortschritt der Sprengtechnik seit der Entwicklung der organischen Chemie« findet sich die Bemerkung¹⁾:

¹⁾ Diese Berichte 37, 291 [1904].