

Gegen 10-proz. wäßr. Natronlauge und gegen konz. Schwefelsäure zeigte der Rückstand R dasselbe Verhalten wie die beiden anderen in dieser Mittel. beschriebenen Pernitrosoderivate (Prüfung des Gases in Gärröhrchenversuchen). Die alkal. Lösung gab beim Ansäuern mit Salzsäure eine farblose gallertige Fällung, die beim Stehen krystallinisch wurde: Nadeln, die bei 278—280° sich zersetzten. Mischprobe mit einwandfreier Nitroketohydroxamsäure ergab keine Erniedrigung. Die schwefelsaure Lösung wurde auf Eis gegossen und die hierdurch erzeugte gallertige Fällung aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert: Nadeln, die nach Zers.-Pkt. (278°) und Mischprobe aus der Nitroketohydroxamsäure $C_{24}H_{34}O_9N_2$ bestanden. Mit Diphenylamin-Schwefelsäure gab der Rückstand R neben lebhafter Gasentwicklung Dunkelblaufärbung. — Der Niederschlag N war im Gegensatz zu allen anderen, amorph oder nur undeutlich krystallinischen Pernitrosoderivaten aus der Gallensäuregruppe einwandfrei krystallinisch, enthielt aber eine noch größere Beimengung von der Nitroketohydroxamsäure $C_{24}H_{34}O_9N_2$ als der Rückstand R, er wog 0.12 g. Zers.-Pkt. vergl. oben.

$C_{24}H_{34}O_{10}N_4$.	Ber. N	10.41.
$C_{24}H_{34}O_9N_2$.	Ber. „	5.67.
	Gef. „	9.30.

Die Versuche mit 10-proz. wäßr. Natronlauge und mit konz. Schwefelsäure wurden in derselben Weise und mit dem gleichen Ergebnis wie oben vorgenommen. Mit Diphenylamin-Schwefelsäure lebhafte Gasentwicklung und Blaufärbung, die aber wesentlich schwächer war als bei R. — Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat vom Niederschlag N gab beim Stehenlassen noch geringe Mengen von farblosen Nadeln, die nach Zers.-Pkt. und Mischprobe aus der Nitroketohydroxamsäure $C_{24}H_{34}O_9N_2$ bestanden.

133. Kurt Lehmstedt und Heinrich Rolker: Halogen-2.2'-diimidazole und ihre Umsetzungen mit Aminen zu Farbstoffen*).

(Aus Halberstadt eingegangen am 10. Juli 1943.)

Während Chlor auf Imidazole in noch nicht näher bekannter Weise einwirkt, vermögen Brom¹⁾ und Jod²⁾ die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome des Imidazolkerns zu ersetzen. Die Halogene können aus den so erhaltenen Verbindungen durch Reduktion mit Natriumsulfit teilweise wieder verdrängt werden³⁾. Hierbei erweist sich das Brom in 4 und 5 als besonders fest gebunden; aus 2 ist es viel leichter zu entfernen. Umgekehrt verhält sich das Jod: Es besetzt zunächst die 2-Stelle und substituiert erst dann die Wasserstoffatome in 4 und 5. In einem gewissen Zusammenhang hiermit steht, daß das 2.2'-Diimidazol (I) bisher nicht jodiert werden konnte; bei den entsprechenden Versuchen bildeten sich nur Salze der Polyjodwasserstoffsäuren⁴⁾.

*) III. Mitteil. über das Glykosin $C_6H_6N_4$ von Debus (II. Mitteil.: A. **507**, 213 [1933]); H. Rolker, Dissertat. Braunschweig 1937.

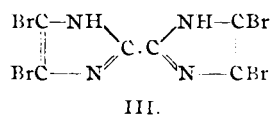
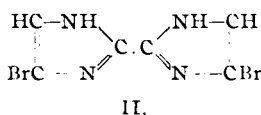
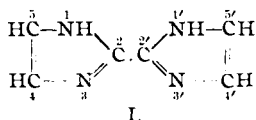
¹⁾ F. L. Pyman, Journ. chem. Soc. London **121**, 947 [1922], **123**, 494 [1923]; H. Pauly, Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 33 [1928].

²⁾ Sogar das 1.2.4.5-Tetrajodimidazol ist bekannt: H. Pauly, B. **43**, 2243 [1910].

³⁾ F. L. Pyman, Journ. chem. Soc. London **121**, 947 [1922]; H. Pauly, Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 33 [1928].

⁴⁾ K. Lehmstedt, A. **456**, 262 [1927].

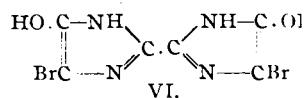
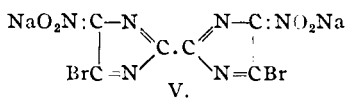
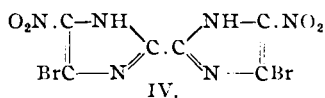
Die Chlorierung des Diimidazols verläuft nicht besonders glatt: Sie gibt — neben anderen Produkten — die 4.5.4'.5'-Tetrachlor-Verbindung. Wesentlich besser läßt sich die Bromierung durchführen. Sie gibt das 4.4'-Dibrom- und das 4.5.4'.5'-Tetrabrom-diimidazol (II und III).



Während das Imidazol bei vorwiegend basischen Eigenschaften amphoter Charakter hat⁵⁾, überwiegt bei seinen halogenierten Abkömmlingen die saure Natur. Die Imidazole mit freiem Imidwasserstoff bilden amorphe Silbersalze, die sich in Wasser und verd. Salpetersäure nicht lösen⁶⁾. Solche Silbersalze entstehen auch aus dem Tetrachlor-, dem Dibrom- und dem Tetrabrom-diimidazol, die Imidgruppen sind demnach bei der Halogenierung intakt geblieben. Mono- oder Tribromderivate des Diimidazols wurden nicht beobachtet. Demnach ist die Bildung symmetrischer Verbindungen stark begünstigt. Die Überführung des Tetrabrom-glykosins (III) in niedriger halogenierte Derivate mit Hilfe von Natriumsulfit — entsprechend den Versuchen Pymans¹⁾ an einfachen Bromimidazolen — bereitet wegen der alkalischen Reaktion des Sulfits Schwierigkeiten; es entstehen farbige Stoffe (s. u.). Dagegen ist die Bromierung des Dibrom-glykosins (II) zur Tetrabrom-Verbindung ohne weiteres möglich.

Die Verbindungen II und III werden durch Diazomethan an den NH-Gruppen methyliert. (Über das Verhalten dieser Stoffe im Gegensatz zu den unmethylierten Diimidazolen s. u.)

Das Dibrom-diimidazol wird durch Salpetersäure in die gelbe Dinitro-Verbindung IV übergeführt, die sich in Lauge unter Farbvertiefung (Übergang in die Isoform V⁷⁾) löst. IV entsteht auch — aber weniger glatt — beim Nitrieren des Tetrabrom-diimidazols (III). Mit Hydrosulfit ist es zu einer olivfarbenen Lösung verküppbar, die auf Baumwolle dunkelgrün aufzieht.



Das Diimidazol zeigt eine auffällige Neigung zur Bildung von Farbstoffen. So gibt es bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd einen violett-schwarzen substantiven Baumwollfarbstoff⁸⁾. Beim Verschmelzen mit Schwefel liefert es Stoffe, die sich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe lösen. Seine 1.1'.5.5'-Tetranitro-Verbindung schließlicb bildet mit Hydrosulfit blauschwarz ziehende Farbküpen. Seine Tetrachlor- und Tetrabrom-Abkömmlinge gehen mit Ammoniak in grüne Säurefarbstoffe über. — Da alle

⁵⁾ E. Bamberger u. J. Lorenzen, A. **273**, 280 [1893]; K. Lehmstedt, A. **456**, 254 [1927].

⁶⁾ G. Wyß, B. **10**, 1375 [1877]; s. hierzu K. Lehmstedt, A. **456**, 262 [1927].

⁷⁾ A. Windaus, B. **42**, 761 [1909].

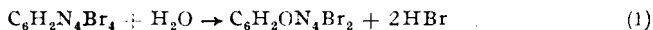
⁸⁾ Br. Radziszewski, B. **17**, 1289 [1884]; K. Lehmstedt, A. **456**, 255, 263 [1927]; s. a. A. **507**, 218 [1933].

diese Farberscheinungen bei einfachen Imidazolen nicht auftreten, muß die Verknüpfung zweier Imidazolkerne in 2 und 2' für das Entstehen der Farbstoffe grundlegend sein. Es erschien interessant, der Ursache der Farbstoffbildung nachzugehen und zu versuchen, in die Konstitution dieser Verbindungen Einblick zu gewinnen.

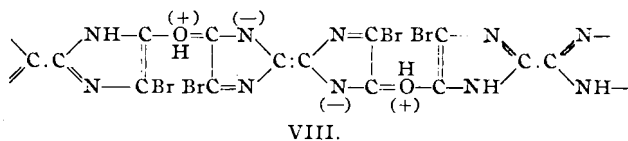
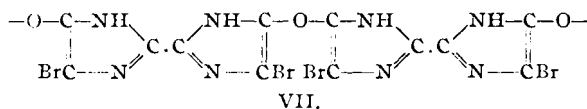
Da die Bearbeitung der mit Wasserstoffperoxyd und mit Schwefel erhaltenen Stoffe wegen ihrer leichten Veränderlichkeit große Versuchsschwierigkeiten bot, wurde vorerst die Untersuchung der Verbindungen in Angriff genommen, die durch Einwirkung von Basen auf tetrahalogenierte Diimidazole entstehen.

Während die höher halogenierten Imidazole sich Alkalien gegenüber wie Säuren verhalten, ist das Tetrabrom-diimidazol gegen Alkalien, Ammoniak und organische Basen sehr empfindlich. Beim Übergießen mit verd. Natronlauge färbt sich die fein verteilte Bromverbindung sofort grünblau, bleibt aber größtenteils ungelöst. Durch Erwärmen geht sie in einen in Alkali braungelb löslichen Stoff über, dessen Untersuchung noch aussteht.

Führt man diese Umsetzung mit konz. Ammoniaklösung durch, so erhält man eine tiefgrüne Lösung, aus der sich beim Verdunsten ein dunkelblauer Stoff abscheidet. Die Annahme, daß es sich hier um eine einheitliche Verbindung handele, ist durch die Analyse nicht bestätigt worden⁹⁾. Immerhin geht aus den gefundenen Werten hervor, daß in der Hauptsache folgende Umsetzung (I) stattgefunden haben muß:



Zwei Bromatome werden also abgespalten. Es ist anzunehmen, daß sie zuerst durch Aminogruppen ersetzt werden, die dann der Hydrolyse anheimfallen¹⁰⁾. Dieser Vorgang wird zweifellos zu der symmetrischen Dioxyverbindung VI $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2$ führen. Da aber die Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_2\text{ON}_4\text{Br}_2$ ergeben hat, muß zwischen 2 Hydroxylgruppen eine Wasserabspaltung erfolgen. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten: Erstens kann sie innerhalb eines Moleküls vor sich gehen. Das ist aber unwahrscheinlich, weil dann ein Siebenring mit recht erheblicher Ringspannung entstehen müßte. Zweitens aber können sich zwei Hydroxylgruppen verschiedener Moleküle zu einer ätherartigen Gruppierung VII vereinigen. Diese Formel



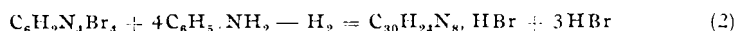
⁹⁾ Eine Reinigung der Substanz, welche beim Erhitzen verkohlt, ließ sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht durchführen (s. Versuchsteil).

¹⁰⁾ Im Zusammenhang hiermit sei auf die Versuche von F. L. Pyman (Journ. chem. Soc. London **115**, 217 [1919] u. **121**, 2616 [1922]) zur Herstellung des 4(5)-Aminoimidazols verwiesen. Es hat sich als eine sehr zersetzliche Substanz erwiesen, die nur in sehr schlechter Ausbeute zu gewinnen ist.

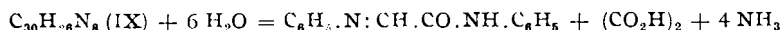
läßt aber keinen Grund für die intensiv blaue Farbe der Verbindung erkennen. Daher möchten wir ihr die tautomere Formulierung VIII eines inneren Oxoniumsalzes zuschreiben, die mit ihren teils benzoiden und teils chinoiden Ringen einen hinreichenden Grund für den Farbstoffcharakter gibt. Mit dieser Auffassung steht im Einklang, daß die Verbindung sich wie ein Säurefarbstoff verhält und auf Wolle mit grüner Farbe aufzieht; sie enthält ja saure Iminogruppen. Demgemäß bildet sie auch ein schwer lösliches Silbersalz $(C_6HON_4Br_2Ag)_x$. Derselbe grüne Farbstoff bildet sich anscheinend auch, wenn man das Ammoniak durch Methyl- oder Äthylamin ersetzt. Später gelang es dann, zu einem einheitlichen Farbstoff des Typus VIII zu gelangen, als die Bromverbindung III durch das Tetrachlor-diimidazol ersetzt wurde.

In Übereinstimmung mit der obigen Formulierung des Farbstoffs liefert das am Stickstoff methylierte Tetrabromglykosin mit Ammoniak kein farbiges Reaktionsprodukt.

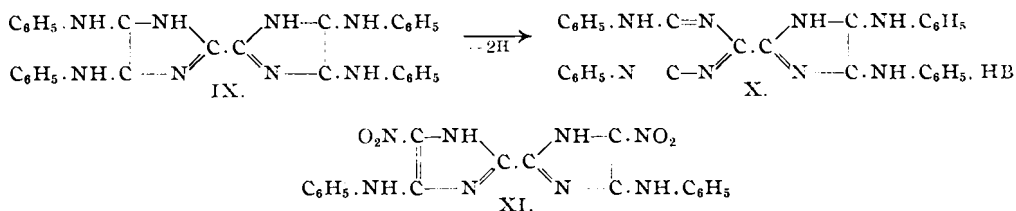
Mit Anilin setzt sich das Tetrabrom-diimidazol beim Erhitzen nach der Gleichung 2 zu einem bromwasserstoffsäuren Salz $C_{30}H_{24}N_8$, HBr mit metallisch grünem Oberflächenglanz um:



Die Ausbeute beträgt nur etwa 16% des angewandten Tetrabrom-diimidazols. Man darf wohl annehmen, daß zunächst die 4 Bromatome von III durch Anilinreste ersetzt werden, so daß das Tetraanilino-diimidazol (IX) entsteht. Dies wird dann durch das überschüssige heiße Anilin z. Tl. aufgespalten. Hierbei tritt vermutlich nach der Gleichung



ein Glyoxylsäurederivat als Zwischenprodukt auf, das als Acceptor für die Dehydrierung der einen Molekülhälfte von IX wirkt. So wird der grüne Farbstoff X, das merichinoide Hydrobromid des Tetraanilino-diimidazols, gebildet. Das entstandene Ammoniak wurde als Ammoniumbromid und die Oxalsäure als Oxanilid aufgefunden.



Gestützt wird diese Annahme der Farbstoffbildung durch eine andere Darstellungsweise von X: Man erhält die Verbindung nämlich mit 75% d. Th. Ausbeute durch Erhitzen des Dinitro-dibrom-diimidazols (IV) mit Anilin. Die Umsetzung erfolgt stufenweise, indem sich zunächst die Bromatome gegen Anilinreste austauschen (XI). Der so gewonnene Stoff gibt ein gut krystallisiertes rotes Kaliumsalz, das sich — wie bei der Verbindung V — von der *aci*-Nitro-imidazol-Form ableiten dürfte. XI geht beim Erhitzen mit Anilin in ein graubraunes, nicht krystallisierendes Produkt über. Zur Bildung des grünen Farbstoffes kommt es nur, wenn man dem Anilin von vornherein bromwasserstoffsäures Anilin beimischt. Dann werden in offenbar

recht glatter Weise die beiden Nitrogruppen in XI gegen Anilinoeste ausgetauscht — eine Reaktion, die in anderen Fällen auch häufig eintritt¹¹⁾. Daß die Ausbeute an Farbstoff bei dieser Arbeitsweise so gut ist, beruht wohl einerseits darauf, daß sich die Dinitro-dibrom-Verbindung IV in Anilin viel besser löst als das Tetrabrom-diimidazol, und andererseits darauf, daß die bei der zweiten Stufe der Reaktion auftretende Salpetrige Säure die Dehydrierung des Tetraanilino-diimidazols (IX) zur grünen Verbindung X bewirkt. Die Identität der aus III und aus IV hergestellten grünen Farbstoffe wurde durch Analysen und durch Überführung in ein und dasselbe Oxydationsprodukt XII $C_{15}H_{12}ON_4$ (s. u.) bewiesen. Der aus IV hergestellte grüne Farbstoff zeichnet sich durch große Reinheit aus: Während die aus Tetrabrom-glykosin gewonnene Verbindung im Chromatogramm (Pyridinlösung, Aluminiumoxyd) oben einen schmalen blauen Ring neben einer breiteren karmintrotten Zone zeigt, weist die aus IV bereitete Substanz lediglich die rote Schicht auf¹²⁾.

Die grüne Anilinverbindung löst sich in Pyridin mit tieferer Farbe; beim Verdünnen fallen rote Flocken aus, welche wohl die freie Base von X darstellen.

Die an den Imidgruppen methylierten Verbindungen III und XI geben mit Anilin keine grünen Stoffe. Dagegen setzt sich das Tetrabrom-diimidazol ebenso wie mit Anilin auch mit *p*-Chlor-anilin zu einer grünen Verbindung um, die aber noch ein Molekül *p*-Chlor-anilin eingelagert enthält: $C_{30}H_{20}N_8Cl_4$, $HBr, ClC_6H_4.NH_2$. Das *p*-Toluidin bildet ebenfalls ein grünes Farbsalz. Im Gegensatz hierzu tritt unter den gleichen Bedingungen mit *o*- und *m*-Chlor-anilin keine Reaktion ein.

Um die Konstitution des Farbsalzes X aufzuklären, wurde versucht, es zu anderen Verbindungen abzubauen. Bei der Zinkstaubdestillation würde nur Anilin erhalten. Die Oxydation mit Chromsäure-Pyridin-Lösung führte zu einer gelben Verbindung $C_{15}H_{12}ON_4$, die sich zu 75% d. Th. bildete. Sie zeigte zugleich schwach saures wie schwach basisches Verhalten. Beim Erwärmen mit Alkalien zersetzte sie sich unter Bildung von Anilin. Hierbei war — ebenso wie bei anderen alkalischen Spaltungen des Imidazolringes — der Geruch nach Isonitrit zu bemerken¹³⁾. Beim Erwärmen mit Säuren wurde die Verbindung ebenfalls zerstört. Als Spaltstücke wurden festgestellt: Anilin, Oxalsäure und Ammoniak. Bei der Benzoylierung mit Benzoylchlorid und Natronlauge wurde das Oxydationsprodukt zu Benzanilid, Oxalsäure und Ammoniak abgebaut. Eine Farbreaktion mit Bichromat und Schwefelsäure, die auf das Vorliegen eines Anilids hingewiesen hätte¹⁴⁾, trat nicht ein. Eine Ketogruppe ließ sich mit den üblichen Reagenzien nicht nachweisen. Die Verbindung $C_{15}H_{12}ON_4$ lieferte beim Erhitzen unter Abspaltung von Dicyan C_2N_2 ein farbloses Sublimat $C_{13}H_{12}ON_2$ vom Schmp. 236.5—237.5°, das sich als *symm.* Diphenylharnstoff erwies. Dessen Bildungsmöglichkeit fällt besonders in die Augen, wenn man für $C_{15}H_{12}ON_4$ die Formel XII zugrunde legt.

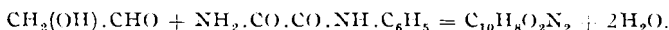
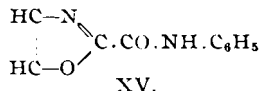
¹¹⁾ A. Laubenheimer, B. 15, 597 [1882]; Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 142052.

¹²⁾ Die chromatographische Untersuchung wurde dankenswerterweise von Hrn. Dr. F. Gosch ausgeführt.

¹³⁾ A. Pinner u. R. Schwarz, B. 35, 2447 [1902].

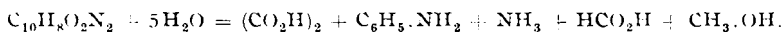
¹⁴⁾ J. Tafel, B. 25, 412 [1892]; H. Meyer, Monatsh. Chem. 28, 1225 [1907].

als das Anilid der Oxazol-carbonsäure-(2) (XV) zu formulieren. Man kann sich diese aus Monophenyl-oxamid und Glykolaldehyd entstanden denken:



Während das Amid durch Spaltung des Ausgangsmaterials XII gebildet worden sein kann, ist das Auftreten von Glykolaldehyd nur durch komplizierte und nicht ohne weiteres verständliche Disproportionierungen bei der Spaltung des Imidazolkerns in XII möglich. Es kann sich bei XV keinesfalls um ein unmittelbar aus XII gebildetes Acetolysenprodukt handeln.

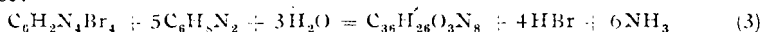
Die Annahme einer Oxazolstruktur für die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ steht mit ihrer leichten Veränderlichkeit gut in Einklang: Wenn man ihre alkoholische Suspension mit Natriummethylat versetzt, so löst sich zunächst alles, aber nach einiger Zeit scheiden sich farblose Nadeln von Natriumoxalat ab. Die Oxalsäure kann nur durch Aufspaltung des Oxazolringes entstanden sein. Die Spaltung erfolgt nach der Gleichung:



Die Spaltstücke wurden sämtlich bis auf den Methylalkohol nachgewiesen.

In dieser Untersuchung ist gezeigt worden, daß die Farbstoffnatur der nach den Gleichungen 1 und 2 entstandenen Diimidazol-Abkömmlinge letzten Endes auf dem Vorliegen verschiedener Oxydationsstufen in den beiden Imidazolkernen beruht (VIII und X).

Nun wurde noch eine weitere Farbstoffbildung, und zwar bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Tetrabrom-diimidazol nach Gleichung 3 beobachtet:



Da die Analyse die Wahl zwischen den Formeln $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_8$ und $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_8$ läßt, könnte auch hier ein merichinoides System vorliegen. Über die Konstitution der neuen grünen Verbindung kann noch nichts gesagt werden.

Beschreibung der Versuche.

Chlorierung: In eine Lösung von 1.34 g Diimidazol (1 Centimol) und 5.5 g kryst. Natriumacetat in 60 ccm Eisessig wurden 4.4 Centimole Chlor eingeleitet; schwache Erwärmung. Der gelbe Niederschlag wurde erst mit 10 ccm *n*-HCl, dann mit 100 ccm Wasser ausgekocht und heiß filtriert (0.79 g Rückstand, im Filtrat noch unverändertes Ausgangsmaterial). Zur Befreiung von niedriger chlorierten Beimengungen wurde der Rückstand in konz. Schwefelsäure gelöst (violettrote Fluoreszenz) und das 4.5.4'.5'-Tetrachlor-diimidazol mit Wasser ausgefällt. Farblose Nadelchen aus Alkohol, die beim Erhitzen verkohlen.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{Cl}_4$ (271.9). Ber. C 26.48, H 0.74, N 20.61, Cl 52.17.

Gef. „ 26.60, „ 1.02, „ 20.82, „ 52.06.

Löst sich in Ammoniak mit langsam sich vertiefender grüner Farbe. Wird beim Übergießen mit Natronlauge nach Blaufärbung braunrot, löst sich schließlich gelb.

Die Chlorierung des Diimidazols in verd. salzsaurer Lösung scheint unter Aufspaltung der Imidazolkern zu verlaufen¹⁶⁾.

¹⁶⁾ Fußn. *); s. Dissertation.

Bromierung: 13.4 g Diimidazol (1 Dezimol) wurden in 150 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach Zusatz von 55 g kryst. Natriumacetat wurden 128 ccm Brom-Eisessig-Lösung (4 Dezimole Brom) so schnell unter Rühren eingetropf, daß die Anfangstemperatur durch die Reaktionswärme innegehalten wurde. Nach 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die noch Brom enthaltende Lösung vom abgeschiedenen Tetrabrom-diimidazol abgesaugt. Dieses kochte man zur Entfernung von etwas Dibromverbindung 2-mal mit je $\frac{1}{4}$ l verd. Salzsäure gut aus. Ausb. an fliederfarbenem Rohprodukt 33.5 g (74.5% d. Th.).

2 g in 40 ccm Dioxan gelöst und mit warmem Wasser bis zur Trübung versetzt: 1.8 g farblose Prismen.

$C_6H_2N_4Br_4$ (449.7). Ber. C 16.01, H 0.45, N 12.47, Br 71.99.

Gef. C 16.21, 16.22, H 0.38, 0.69, N 12.37, 12.41 (Mikro-Dumas), Br 70.74.

Das 4.5.4'.5'-Tetrabrom-diimidazol verkohlt beim Erhitzen. In Alkohol löst es sich leichter als in Eisessig. Seine Lösung in Dioxan ist in der Kälte farblos, in der Hitze dagegen grünbraun. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos mit violetter Fluorescenz. Aus heißem Pyridin kommen beim Abkühlen braunrote Krystalle seines Pyridinsalzes heraus, die bei Wasserbadtemp. das Pyridin abspalten. Das salzsaure Salz der Tetrabromverbindung krystallisiert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkohol. Lösung in farblosen Prismen aus. Durch Wasser wird es leicht hydrolysiert.

Aus der alkohol. Lösung des Tetrabrom-diimidazols fällt durch alkohol. Silbernitratlösung das weiße voluminöse Silbersalz aus.

$C_6N_4Br_4Ag_2$ (663.8). Ber. Ag 32.5. Gef. Ag 32.9.

4(5).4'(5')-Dibrom-diimidazol: Das Eisessig-Filtrat vom Tetrabrom-diimidazol wurde eingedampft. Den Rückstand löste man in verd. Salzsäure, behandelte mit Kohle und fällte das Filtrat mit der eben nötigen Menge Ammoniak. Weiße Nadeln (etwa 3 g), aus Alkohol. Schmp. 265—266° (Zers.).

$C_6H_4N_4Br_2$ (291.9). Ber. N 19.18. Gef. N 19.29 (Mikro-D.).

Salzsaures Salz: Aus Eisessig oder verd. Salzsäure Schmp. 257—258° (Zers.).

$C_6H_4N_4Br_2, HCl$ (328.5). Ber. C 21.90, H 1.52, N 17.04, HCl 11.11.

Gef. C 22.14, 22.22, H 1.64, 1.49, N 16.88, 16.85 (Mikro-D.), HCl 11.22.

Die Löslichkeit des Dibrom-diimidazols sowohl in verd. Säuren als auch in verd. Alkalien schon bei gewöhnl. Temperatur läßt den amphoteren Charakter der Verbindung noch stärker hervortreten als beim Diimidazol selbst.

Silbersalz: Erhalten aus der schwefelsauren Lösung durch Silbernitrat als weißer voluminöser Niederschlag.

1.1'-Dimethyl-4.4'(5.5')-dibrom-diimidazol: Eine Suspension von 300 g Dibrom-diimidazol in 10 ccm Aceton wurde mit äther. Diazomethanlösung versetzt, bis die Lösung blaßgelb war. Nach dem Verdunsten in Vak. blieben 300 mg weißer Rückstand. Aus Eisessig farblose Prismen. Diese enthielten Krystall-Eisessig, den sie bei 100° abgaben. Schmp. 188.5 bis 189.5°.

$C_8H_8N_4Br_2$ (319.9). Ber. N 17.50. Gef. N 17.60 (Mikro-D.).

Löst sich in Alkalien und in Mineralsäuren.

1.1'-Dimethyl-4.5.4'.5'-tetrabrom-diimidazol: Zu der Lösung von 450 mg Tetrabrom-diimidazol in 15 ccm Dioxan wurde bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung äther. Diazomethanlösung zugetropft. Nach Abdunsten des Äthers im Vak. ließen sich fast 0.5 g Substanz durch Wasser ausfällen. Aus Eisessig (Kohlezusatz) farblose prismatische Nadeln vom Zersp. 257—258°. Zur Analyse wurde nochmals umkrystallisiert und in der Pistole (Xylol) getrocknet.

$C_8H_6N_4Br_4$ (477.8). Ber. N 11.73, Gef. N 11.67 (Mikro-D.).

Wird von Alkalien nicht verändert und löst sich auch in der Siedehitze kaum.

4.4'(5.5')-Dibrom-5.5'(4.4')-dinitro-diimidazol: In eine Lösung von 300 mg Dibrom-diimidazol ($\frac{1}{1000}$ Mol) in 5 ccm Eisessig wurden auf dem Wasserbade 2.2 Mole (0.091 ccm) Salpetersäure (d 1.52) in 2 ccm Eisessig ziemlich schnell eingetropft. Alsbald schied sich die Nitroverbindung aus. $\frac{1}{2}$ Stde. Nacherhitzung: 320 mg. Aus Eisessig gelbe prismatische Nadeln, die beim Erhitzen verkohlten.

$C_6H_2O_4N_6Br_2$ (381.9). Ber. C 18.86, H 0.52, N 21.99, Br 41.83.

Gef. C 18.76, H 0.34, N 22.10, 21.99 (Mikro-D.), Br 42.26.

In Alkalien löslich mit gelber Farbe. Bildet ein dunkelgelbes Pyridinsalz, das in Eisessig und in Wasser beständig ist. Mit Diazomethan entsteht eine 1.1'-Dimethyl-Verbindung, die sich in Alkalien nicht löst.

Grüner Farbstoff $(C_6H_2ON_4Br_2)_x$: 0.45 g Tetrabrom-diimidazol wurden, in 10 ccm Alkohol suspendiert, mit konz. Ammoniakwasser bis zur Lösung versetzt. Nach dem Filtrieren wurde das Ammoniak aus der Lösung vertrieben und das ausgefallene Produkt nach Zusatz von 20 ccm Wasser warm abgesaugt und in der Pistole (Wasser) getrocknet. Ausb. 0.25 g.

$(C_6H_2ON_4Br_2)_x$ (305.9)_x. Ber. C 23.54, H 0.67, N 18.32, Br 52.25.

Gef. C 23.93, 23.66, H 1.11, 1.09, N 17.55, 17.30 (Mikro-D.), Br 51.83.

Das schwarzblaue Produkt zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Versuche, die Verbindung krystallisiert zu erhalten, scheiterten an ihrer Schwerlöslichkeit in allen zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln. Gegen verd. Säuren ziemlich beständig; löst sich in organischen Basen dunkelgrün und blau in Spuren in Alkohol. Seine blaue Lösung in konz. Schwefelsäure gibt bei Wasserzusatz eine gelbbraune Fällung.

Die analysierte Substanz wurde in der eben nötigen Menge konz. Ammoniakwasser gelöst und wie oben beschrieben weiterbehandelt.

Analyse (im Mittel): Gef. C 25.92, H 1.36, N 19.54, Br 49.13.

Grüner Farbstoff $(C_6H_2ON_4Cl_2)_x$: 0.544 g Tetrachlor-diimidazol wurden in 10 ccm Alkohol aufgeschwemmt, mit 15-n. NH_3 bis zur Lösung gerührt und dann wie die Tetrabromverbindung aufgearbeitet. Ausb. 0.35 g schwarzgrünes Produkt. Eigenschaften entsprechend denen des bromhaltigen Farbstoffs.

$(C_6H_2ON_4Cl_2)_x$ (217.0)_x. Ber. C 33.17, H 0.93, N 25.82, Cl 32.68.

Gef. „ 33.05, „ 1.11, „ 25.75, „ 32.56.

Durch nochmalige Behandlung der Verbindung mit Ammoniak wie beim Bromfarbstoff änderte sich die Zusammensetzung nicht wesentlich.

Analyse: Gef. C 32.96, H 1.01.

Einwirkung von Anilin auf das Tetrabrom-diimidazol: 45 g Tetrabrom-diimidazol ($\frac{1}{10}$ Mol) wurden im Metallbade mit 200 ccm Anilin unter gutem Rühren 30—40 Min. auf 135° erhitzt. Die zuerst auftretende rote Farbe verdunkelte sich sehr bald, und es schieden sich dunkelgrüne Krystalle ab. Mit Aceton und Wasser gewaschen: Ausb. 7—7.5 g.

Aus dem ersten Filtrat (Anilin) schied sich nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 140° und mehrstdg. Stehenlassen in silbernen Blättchen krystallisierendes Oxanilid ab (4.5 g), das nach dem Umlösen aus Eisessig bei 247—248° (Zers.) schmolz. Nach dem Abtreiben des Anilins durch Wasserdampf hinterblieb ein halogenfreier braunschwarzer Teer.

Die grünen Krystalle konnten nicht umkrystallisiert werden. Sie wurden zur Analyse in der 300-fachen Menge Pyridin aufgeköcht. Das Filtrat wurde eingeeengt. Die ausgeschiedenen Krystalle glichen dem Ausgangsmaterial. Ein anderer Teil der rohen Substanz wurde mit Aceton gut gewaschen und mit Dioxan ausgeköcht. Beide Proben gaben gut übereinstimmende Analysen.

Schmp. 345—346° (bei 300° eingetaucht und um 6°/Min. erhitzt).

Mittelwerte aus je 3 Bestimmungen:

$C_{30}H_{24}N_8$, HBr (577.2). Ber. C 62.36, H 4.37, N 19.41, Br 13.85.
Gef. „ 61.30, „ 4.38, „ 18.31, „ 13.82.

Nach der chromatographischen Untersuchung war das Präparat nicht ganz einheitlich. Die Gewinnung des reinen Farbsalzes gelang über das Dianilino-dinitro-diimidazol.

4,4'(5,5')-Dianilino-5,5'(4,4')-dinitro-2,2'-diimidazol (XI): 0.38 g Dibrom-dinitro-diimidazol (IV) wurden in 3.8 ccm Anilin 20 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der anfangs orangefarbenen, später dunkelrotbraunen Lösung schieden sich rotbraune, grünlich schillernde Blättchen ab. Das erhaltene Anilinsalz von XI wurde mit verd. Salzsäure angerührt und mit Wasser gewaschen. 0.32 g bräunlichgelbe Substanz. Zur Entfernung eines Nebenproduktes wurde sie mit *n*-Kalilauge in das rote Kaliumsalz (Prismen) übergeführt und aus diesem mit verd. Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt. Darauf löste man die Verbindung bei Wasserbadtemp. in Phenol und mischte die gleiche Menge Alkohol zu: Gelbe Nadeln, die beim Erhitzen verkohlten. Zur Analyse wurden sie in der Pistole (Äther) im Hochvak. getrocknet.

$C_{18}H_{14}O_4N_8$ (406.2). Ber. C 53.19, H 3.47, N 27.59.

Gef. „ 53.15, „ 3.73, „ 27.49 (Mikro-D., mit Chlorat verbrannt).

In niedrig siedenden Lösungsmitteln ist die Verbindung wenig löslich, in höher siedenden verändert sie sich unter Bildung olivgrüner Flüssigkeiten. Selbst in fester Form verträgt sie das Erhitzen über 100° nicht.

Dehydro-4,5,4',5'-tetraanilino-2,2'-diimidazol-hydrobromid (X): 0.41 g Dianilino-dinitro-diimidazol wurden mit 0.3 g Anilinhydrobromid und 1.7 g Anilin 5 Min. gekocht. Die abgeschiedenen grünen Blättchen wurden mit Aceton und Wasser gewaschen und zur Analyse nach dem Auskochen mit Dioxan in der Pistole (Xylol) getrocknet. Ausb. 0.43 g (75% d. Th.).

$C_{30}H_{24}N_8$, HBr (577.2). Ber. C 62.36, H 4.37, N 19.41, Br 13.85.
Gef. „ 62.13, „ 4.52, „ 19.51 (Mikro-D.), „ 13.90.

Schmp. 347—348° (Zers.), bei 300° eingetaucht und um 6°/Min. erhitzt. Nur in organischen Basen und in Phenol etwas löslich. In Alkohol, Aceton

und Nitrobenzol löst sie sich spurenweise mit blauer Farbe. Aus der blutroten Lösung in konz. Schwefelsäure wird sie durch Wasser in blauen Flocken ausgefällt. Die rote Lösung in Pyridin wird auf Zusatz von Zinkstaub blauviolett; in Gegenwart von Essigsäureanhydrid entfärbt sie sich (violette Zwischenfarbe), wird aber durch Luftsauerstoff wieder violett.

Das grüne Salz X entsteht in weniger reiner Form auch unmittelbar durch Erhitzen von Anilin mit Dibrom-dinitro-diimidazol (IV).

Einwirkung von *p*-Chlor-anilin auf Tetrabrom-diimidazol: 0.45 g Tetrabrom-diimidazol wurden mit 10 g *p*-Chlor-anilin $\frac{1}{2}$ Stde. auf 130—140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die feste Schmelze mit Aceton ausgezogen und der Rückstand mit Aceton und Wasser gewaschen. Ausb. 0.16 g. Schmp. 346—348° (Zers., bei 300° eingetaucht und um 6°/Min. erhitzt).

$C_{30}H_{20}N_8Cl_4$, HBr, C_6H_6NCl (841.5). Ber. C 51.34, H 3.12, N 14.98, Cl 21.07, Br 9.50.
Gef. C 51.49, H 3.97, N 14.39 (Mikro-D.), Cl 21.20, Br 9.79.

Die dunkelgrünen Blättchen lösen sich in Alkohol und in Aceton etwas leichter als die Anilinverbindung X. Von konz. Schwefelsäure werden sie violettrot aufgenommen und fallen auf Wasserzusatz in Flocken von gleicher Farbe wieder aus.

Oxydierender Abbau der Verbindung X: In eine Lösung von 4.7 g X in 50 ccm Pyridin wurde unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 2 g Chromsäureanhydrid in 150 ccm Pyridin eingetropf. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Nachrühren wurde das ausgefallene Chromoxyd abgesaugt. Aus dem dunkelbraunen Filtrat schied sich auf allinähnlichen Wasserzusatz das gelbe Oxydationsprodukt XII ab. Es wurde nach 2-stdg. Stehenlassen abgesaugt und durch Waschen mit Äther von einer rotbraunen Verunreinigung befreit. Nach dem Umkrystallisieren aus Anisol wurden 3.2 g hellgelbe Nadeln vom Zersp. 273—275° erhalten. Ausb. 74% d. Theorie.

$C_{15}H_{12}ON_4$ (264.1). Ber. C 68.16, H 4.58, N 21.21.
Gef. „ 67.84, 68.11, „ 4.82, 4.63, „ 21.12, 21.22 (Mikro-D.).

Im Hochvak. sublimierbar. Löst sich nach dem Anteigen mit Alkohol in verd. Natronlauge und fällt auf Säurezusatz unverändert wieder aus. Die Verbindung löst sich in mit HCl gesättigtem Eisessig, und bald darauf fällt ihr salzsaures Salz in flachen Prismen vom Zersp. 255° aus (bei 240° eingetaucht, Temp.-Steigerung 12°/Min.). Das Salz wird durch Wasser sofort hydrolysiert. Erhitzen der sauren oder alkalischen Lösungen führt zu Zersetzung.

Synthese des Oxydationsproduktes XII: 27.7 g Oxalsäurebis-[phenylimidchlorid] ($\frac{1}{10}$ Mol) und 19.8 g Harnstoff (0.33 Mol) wurden in 400 ccm Alkohol 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der nach dem Verdampfen im Vak. hinterbliebene Rückstand wurde nach dem Ausziehen mit Natriumbicarbonatlösung mit Alkohol behandelt. Als Rückstand blieb Oxanilid. Aus dem alkohol. Filtrat wurde durch Einengen und Umkrystallisieren aus Alkohol neben unverändertem Ausgangsmaterial das Rohprodukt XII erhalten. Es wurde durch Umlösen aus Anisol bei geringer Ausbeute in hellgelben Nadeln vom Zersp. 273—275° gewonnen.

$C_{15}H_{12}ON_4$ (264.1). Ber. C 68.16, H 4.58, N 21.21.
Gef. „ 68.11, „ 4.58, „ 21.13 (Mikro-D.).

Thermische Zersetzung von XII: Das Oxydationsprodukt XII zerfiel beim Erhitzen über seinen Zersetzungspunkt in Dicyan und ein farbloses Sublimat, das sich durch Analyse, Misch-Schmp. und Reaktionen als *symm.* Diphenylharnstoff erwies. Prismatische Nadeln aus Methanol. Schmp. 236.5—237.5°.

Acetolytischer Abbau von XII zu XV: Durch 1 $\frac{3}{4}$ -stdg. Rückfluß-erhitzen einer Suspension von XII in Eisessig trat unter Lösung vollständiger Abbau des Oxydationsproduktes ein. Durch Verdampfen der Flüssigkeit und Umlösen des Trockenrückstandes aus Wasser ließen sich Acetanilid und Ammoniumoxalat isolieren. Durch stufenweises Einengen der Eisessiglösung wurden in geringer Menge krystallisierte Abbauprodukte vom Schmp. über 200° gewonnen, aus denen durch Umlösen aus Dioxan und Eisessig silbern glänzende Nadeln vom Zersp. 234—235° erhalten wurden. Zur Analyse wurden sie in der Pistole (Wasser) getrocknet.

$C_{10}H_8O_2N_2$ (188.1). Ber. C 63.78, H 4.29, N 14.90.
Gef. „ 63.27, 63.59, „ 4.59, 4.46, „ 15.14, 14.99.

4.73 mg Subst. in 59.0 mg Campher: $\Delta = 18.5^\circ$ (Rast).

Ber. Mol.-Gew. 188.1. Gef. Mol.-Gew. 173.

Die Verbindung ist gegenüber Säuren ziemlich beständig; aus konz. Schwefelsäure ist sie durch Wasser unverändert fällbar. Durch Alkali geht sie unter Abgabe von Anilin und Ammoniak in wasserlösliche Stoffe über. Mit ammoniakal. Silberlösung gibt sie beim Erwärmen einen Silberspiegel, dessen Bildung wohl auf die Entstehung von Ameisensäure zurückzuführen ist.

Kondensation von XII mit *o*-Phenylendiamin: 200 mg XII wurden in 10 ccm Eisessig verrührt und mit 500 mg *o*-Phenylendiamin in Eisessig vermischt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurden die feinen gelben Nadelchen des Ausgangsmaterials schlagartig durch gelbweiße größere Nadeln ersetzt. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurden 260 mg hellgelbe Nadeln erhalten, die bei höherer Temperatur sublimieren. Zur Analyse wurden sie noch einmal aus Alkohol ungelöst und in der Pistole (Xylol) getrocknet.

$C_{36}H_{28}N_{10}$ (600.3). Ber. C 71.96, H 4.70, N 23.33.
Gef. „ 71.70, „ 4.58, „ 23.53 (Mikro-D.).

Die Lösungen in Eisessig und in konz. Schwefelsäure fluorescieren violett. Die Verbindung wird von warmer verd. Natronlauge aufgenommen; bei Säurezusatz tritt beim Neutralpunkt Ausfällung ein, die sich beim Ansäuern wieder löst.

Bromierung von XII: Eine Suspension von 200 mg Oxydationsprodukt XII in einer Lösung von 4 g Natriumacetat in 10 ccm Eisessig wurde mit 0.5 g Brom $\frac{1}{4}$ Stde. stehengelassen, danach 5 Min. im Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Wasser gefällt. Durch Umlösen des Niederschlages (230 mg) aus Alkohol wurden gelbe Nadeln vom Zersp. 267° erhalten.

$C_{15}H_{12}ON_4Br_2$ (424.0). Ber. N 13.21, Br 37.70. Gef. N 13.40, 13.31, Br 37.62.

Das Verhalten der Verbindung ähnelt dem des Ausgangsstoffes XII weitgehend. Bei der Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin wurde dasselbe Kondensationsprodukt $C_{36}H_{28}N_{10}$ erhalten wie mit dem Oxydationsprodukt selbst.

Farbstoff aus Tetrabrom-diimidazol und *o*-Phenylendiamin: 0.45 g Tetrabrom-diimidazol wurden mit 1.7 g *o*-Phenylendiamin verrieben und $\frac{1}{4}$ Stde. auf 180° erhitzt. Die Schmelze gab nach dem Ausziehen mit Aceton und Wasser 250 mg grünen Farbstoff, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 150 mg dunkelgrüne glänzende Krystalle lieferte. Diese verkohlten beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Beim Trocknen in der Pistole (Wasser) nahmen sie eine matt dunkelbraungrüne Färbung an. Sie waren halogenfrei.

$C_{36}H_{24}O_3N_8$ (616.3).	Ber. C 70.09,	H 3.92,	N 18.18.
$C_{36}H_{26}O_3N_8$ (618.3).	Ber. „ 69.87,	„ 4.24,	„ 18.12.
	Gef. „ 69.65, 69.75,	„ 4.26, 4.40,	„ 18.38, 18.27 (Mikro-D.).

Der basische Farbstoff ist schlecht verküpfbar. Durch Zinkstaub in verd. Essigsäure gibt er eine grünlichgelbe Lösung der Leukobase. Seide wird grün angefärbt.

Durch Kondensation des Tetrabrom-diimidazols mit *p*-Phenylendiamin wurde ein blauer wasserlöslicher basischer Farbstoff erhalten, der Seide gut, Baumwolle weniger gut anfärbte.

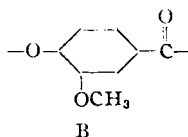
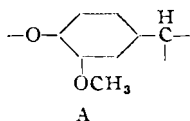
134. Anton v. Wacek und Karl Kratzl: Über die Oxydation verschieden substituierter aliphatischer Seitenketten in Modells-substanzen für die Ligninbausteine mit Natronlauge und Nitrobenzol, II. Mitteilung.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien, Organ. Abteil. u. Abteil. f. Chemie d. Holzes.]

(Eingegangen am 30. Juli 1943.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ haben wir über die Oxydation von aliphatischen Seitenketten mit Natronlauge und Nitrobenzol bei verschiedenen Stoffen berichtet, die das C_9 -Gerüst $\langle \text{Cyclohexyl} \rangle - \text{C} - \text{C} - \text{C}$ enthalten und als Modells-substanzen für die Ligninbausteine dienen können. Aus Lignin und seinen Derivaten wird bekanntlich auf diese Weise in verhältnismäßig großer Ausbeute Vanillin erhalten²⁾. Besonders hatten wir Seitenketten gewählt, die Sauerstoff in verschiedenartiger Form und Stellung bzw. auch Sulfogruppen enthalten. Bausteine mit ähnlichen Gruppierungen in der Seitenkette können nach den bisherigen Erfahrungen der Ligninchemie in den Ligninsulfonsäuren vorliegen.

Unter den 14 untersuchten Stoffen war nur einer mit einer dem Kern benachbarten Ketogruppe, nämlich die Propioveratron- α -sulfonsäure. Bei der



¹⁾ A. v. Wacek u. K. Kratzl, Cellulosechem. **20**, 108 [1942].

²⁾ W. Lautsch, E. Plankenhorn u. F. Klink, Angew. Chem. **53**, 450 [1940]