

Diese wenigen Andeutungen werden genügen, um die Ansichten von Alex. Naumann zu charakterisiren.

Der Kreis meiner Untersuchung der Siedepunkte der aliphatischen Verbindungen ist viel beschränkter und erstreckt sich nur auf die am Kohlenstoffskelett isomeren Körper. Auch ist meine Untersuchungsmethode vollkommen verschieden von der oben geschilderten. Indem ich gewisse Kettenglieder in den Formeln der Isomeren fixire, bekomme ich die Möglichkeit, die Verschiedenheiten in der Structur durch die Zahl der Seitenketten und deren Entfernung von den fixirten Endgliedern der Kette zu formuliren. Die Siedepunktverschiedenheiten folgen treu den Structurverschiedenheiten und können durch höchst einfache, aber präzise Regeln wiedergegeben werden. Es ist mir vollkommen unklar, wie ich mit dieser Methode, in welcher die Stellung des Sauerstoffatoms als unveränderlich keine Rolle spielt, »im Wesentlichen« dasselbe sagen konnte, was Alex. Naumann im Jahre 1874 hervorgehoben hat. Gewiss, meine Siedepunktregeln sind empirische Regeln, aber darum haben sie, meiner Ansicht nach, einen Vorzug gegenüber denen, die Alex. Naumann aus einer nicht stichhaltigen Hypothese gezogen hat.

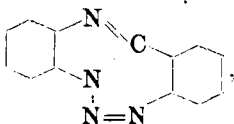
60. St. von Niementowski: Ueber Azimidoverbindungen der Benzimidazole.

(V. Mittheilung zur Kenntniss der Anhydroverbindungen¹⁾.)

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 7. Februar 1898.]

(Eingegangen am 17. Februar.)

In meiner letzten Mittheilung über Anhydroverbindungen habe ich erwähnt, dass durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die *o*-Amidobenzimidazole neue Verbindungen entstehen, welche an wahre Diazoverbindungen, gleichzeitig aber an sogenannte Azimide erinnern. Diese Verbindungen bilden eine homologe Reihe von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-18}N_4$, deren erstes Glied die Constitutionsformel besitzt:

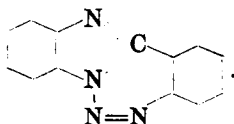


und sollen in der Folge der Einfachheit halber als Azimide der Benzimidazole bezeichnet werden.

¹⁾ Diese Berichte 19, 715; 20, 1874; 25, 860; 30, 3062.

Die neuen Azimide sind feste, krystallinische, gelb gefärbte Substanzen von schwach basischem Charakter. Sie sind löslich in organischen Solventien und in starken Säuren, unlöslich in Alkalien, welche sie auch in der Siedehitze nicht angreifen. Sie erleiden Zersetzung erst beim Erhitzen mehrere Grade über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Mineralsäuren; besonders leicht erfolgt die Abspaltung des Diazostickstoffs —N=N— beim andauernden Kochen der verdünnten schwefelsauren Lösungen, wodurch sich meine Azimide den wahren Diazoverbindungen an die Seite stellen. Aehnlich den Diazoamidverbindungen liefern sie durch Verschmelzen mit Phenolen die entsprechenden Azofarbstoffe. Die Leichtigkeit, mit welcher in dieser Reaction die Aufspaltung des Azimidoringes erfolgt, unterscheidet meine Verbindungen charakteristisch von den wahren Azimiden, die nach vorliegenden Angaben durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet sind, und wie ich durch vorläufige Versuche am Azimidobenzol festgestellt habe auch mit geschmolzenem β -Naphthol nicht reagiren. Im Gegensatz dazu habe ich am Benzazimid¹⁾ und Toluylazimid²⁾ die Bildung rother Schmelzen mit β -Naphthol beobachtet. In dieser Beziehung erinnern die letzteren Verbindungen und die Azimide der *o*-Amidobenzimidazole an die von Busch beschriebenen β -Phendihydrotriazine³⁾. Im Allgemeinen bemerkt man hier einen Gegensatz im Verhalten der sechsgliedrigen, die Azimidogruppe enthaltenden Ringe, gegenüber den fünfgliedrigen; diese erweisen sich in jeder Hinsicht viel widerstandsfähiger, was zum Theil durch die eigenthümlichen Spannungsverhältnisse der chemischen Valenzen im Sinne der von Bayer'schen Betrachtungen für reine Kohlenstoffringe bedingt sein dürfte.

Azimid des (β)-*o*-Amidophenylbenzimidazols,



Die Darstellung dieser und der im Folgenden beschriebenen drei anderen Azimidverbindungen gelingt mit quantitativer Ausbeute durch Einwirkung der Alkalinitrite auf durch Salzsäure angesäuerte weingeistige Lösungen der *o*-Amidobenzimidazole oder durch Erwärmen der neutralen weingeistigen Lösungen der Imidazole mit Amylnitrit.

¹⁾ Weddige, Journ. für prakt. Chem. [2], 35, 262. Finger, Journ. für prakt. Chemie [2], 37, 432.

²⁾ Niementowski, diese Berichte 21, 1538.

³⁾ Synthetische Versuche über Stickstoffkohlenstoffringe. Erlangen 1893 bei Junge & Sohn.

Folgendes Verfahren hat sich nach einigen Vorversuchen als zweckmässig erwiesen: 10 g (β)-*o*-Amidophenylbenzimidazol wurden in 500 cem heissem Alkohol (96 pCt.) gelöst und mit 100 cem concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.2) versetzt; in diese stark dunkelgrün fluorescirende Lösung wurde in dem Momente, als die Abscheidung des salzsauren Imidazols in Folge der allmählichen Abkühlung der Lösung beginnen soll, eine andere, aus 4 g Natriumnitrit und 25 g Wasser bereitete Lösung in kurzen Zwischenräumen unter heftigem Umrühren eingegossen. Schon die ersten Tropfen der Nitritlösung bringen die Fluorescenz zum Verschwinden, der weitere Zusatz bedingt das Auskrystallisiren feiner, graugelber, glänzender Nadeln, deren Menge gegen Ende die Reaktionsmasse fast zum Erstarren bringt. Da dieses Reactionsproduct in salzsäurehaltigem Alkohol vollkommen unlöslich ist, wurde es noch heiss von der Mutterlauge an der Saugpumpe befreit und mit Wasser ausgewaschen. Die graugelbe Farbe der Nadeln geht dabei in dem Maasse, als die Salzsäure entfernt wird, in grüngelb über, was zweifellos auf einer Dissociation des primär gebildeten Chlorhydrats in das freie Azimid beruht. Als die Waschwässer neutral reagirten, wurde der Niederschlag aus Alkohol umkrystallirt.

Das Azimid des (β)-*o*-Amidophenylbenzimidazols krystallisirt in langen, hellgelben, glänzenden Nadeln, die bei 207–208° schmelzen. Es ist in Chloroform, Benzol und Aceton leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und Aether; löslich in Eisessig und concentrirten Mineralsäuren und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert in Flocken ausgefällt; unlöslich in verdünnten Säuren, Wasser, Alkalien und Ammoniak.

$C_{13}H_8N_4$.	Ber.	Gesamt-N 25.45,	Diazo-N 12.73.
	Gef.	» 25.45,	» 12.44.

Chlorhydrat, $C_{13}H_8N_4 \cdot HCl$, krystallisirt aus der weingeistigen Lösung des Azimids auf Zusatz concentrirter Salzsäure in feinen Stäbchen, die unter Aufschäumen und Bräunung bei 200° schmelzen.

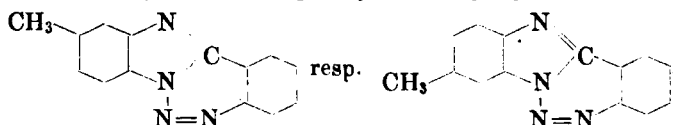
$C_{13}H_8N_4 \cdot HCl$.	Ber.	Cl 13.80.	Gef. Cl 14.04.
----------------------------	------	-----------	----------------

Goldsalz, $C_{13}H_8N_4 \cdot HAuCl_4 + 2 aq$. Entsteht als gelber, aus baumartigen Aggregaten bestehender Niederschlag durch Vermischen der concentrirten salzsauren Lösungen beider Componenten. Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich zwischen 100–150° tief gelb, bei 150° wird es plötzlich hell citronengelb, bei 170° dunkelbraun, und schmilzt unter Aufschäumen bei 220°. Verliert bei 105° 2 Molekeln Krystallwasser.

$C_{13}H_8N_4 \cdot HAuCl_4 + 2 aq$.	Ber.	Au 33.04.	H_2O 6.05.
	Gef.	» 33.06,	» 5.98.

$C_{13}H_8N_4 \cdot HAuCl_4$.	Ber.	Au 37.18.	Gef. Au 34.90.
--------------------------------	------	-----------	----------------

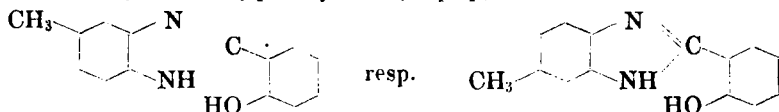
Azimid des (β)-*o*-Amidophenyl-*m*(resp. -*p*)-tolimidazols.



Wurde genau nach derselben Vorschrift dargestellt, wie das einfachste Azimid. Es krystallisirt in gelben Nadeln, die fast bei derselben Temperatur schmelzen wie das Ausgangsmaterial, aus dem es bereitet wurde, 187—188°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denjenigen des einfachsten Azimids völlig analog.

$C_{14}H_{10}N_4$. Ber. Gesamt-N 23.93, Diazo-N 11.96.
Gef. » 23.45, » 10.93.

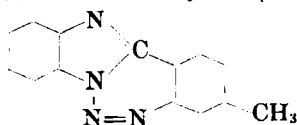
(β)-*o*-Oxyphenyl-*m*(resp. *p*)-tolimidazol.



Die Zersetzung des Azimids durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt normal unter Abspaltung der Diazogruppe und Bildung eines Hydroxylderivates. Dieses wurde der alkalisirten Reactionsmasse durch Ausäthern entzogen; dabei bleibt in der wässrigen Lösung suspendirt ein flockiges, bei 285° noch nicht schmelzendes Nebenproduct zurück. Der Aetherrückstand krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 241° schmelzen unter vorhergehendem Erweichen; der Körper ist in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

$C_{14}H_{12}N_2O$. Ber. N 12.50. Gef. 12.67.

Azimid des (β)-*o*-Amido-*p*-tolylbenzimidazols,



Es wurde in etwas concentrirter Lösung, als sonst gearbeitet: auf 8 g Imidazol 320.ccm Weingeist. Gelbe, im directen Sonnenlichte sich dunkler färbende Nadeln vom Schmp. 185°. In Benzol, Aceton, Weingeist u. dergl. ist es in der Siedehitze leicht löslich, fast unlöslich in Aether; praktisch unlöslich in Wasser und Laugen, löslich in concentrirten Mineralsäuren und Eisessig. Trotz der Anwesenheit der Methylgruppe widersteht es in alkalischer Suspension auch nach mehrtägigem Kochen der Einwirkung des Kaliumpermanganats.

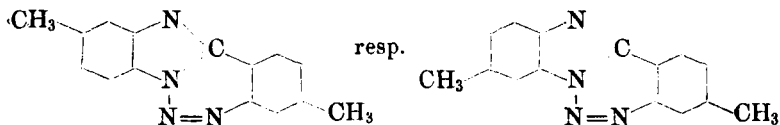
$C_{14}H_{10}N_4$. Ber. C 71.80, H 4.27, N 23.93.
Gef. » 71.95, » 4.19, » 23.93.

Platinsalz, $(C_{14}H_{10}N_4)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt aus stark salzsaurer Lösung beider Componenten in braunen, ziemlich dicken, gezahnten Blättchen, welche bei 275° erweichen und sich etwas aufblähen, aber auch bei 290° noch nicht schmelzen. Es war wasserfrei:

$(C_{14}H_{10}N_4)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.16. Gef. 21.96.

Vergleicht man dieses Resultat mit den Analysen des Goldsalzes, $C_{13}H_8N_4 \cdot HAuCl_4 + 2aq$, und Chlorhydrates, $C_{13}H_8N_4 \cdot HCl$, des einfachsten Azimids, so bemerkt man, dass die Azimide immer als einsäurige Basen fungiren. Interessant erscheint die Frage, ob diese Salze noch den unveränderten sechsgliedrigen Azimidoring enthalten oder schon als Derivate wahrer Diazoverbindungen aufzufassen sind? Nach meinen Beobachtungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Salze in sauren Lösungen in wechselnden Temperaturgraden und über ihre Kupplungsfähigkeit mit β -Naphtol, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass in festem Zustande Azimidoderivate vorliegen, in Lösungen aber schon Diazosalze auftreten, in einer mit der Temperatur zunehmenden Quantität.

Azimid des (β) -o-Amido-p-tolyl-m- (resp. p)-tolimidazols.



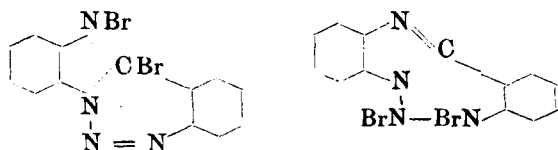
Auf übliche Weise dargestellt, krystallisirt die Verbindung in hellgelben Nadeln vom Schmp. 197° . Sie löst sich sehr leicht in siedendem Essigsäureanhydrid und krystallisirt daraus unverändert; sie ist löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in kaltem Benzol und in siedendem Aceton.

$C_{15}H_{12}N_4$. Ber. C 72.58, H 4.83, N 22.58.

Gef. » 72.24, » 4.85, » 22.94.

Bromirung der Azimide.

In meiner dritten Mittheilung über Anhydroverbindungen habe ich nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Brom diese Körper in erster Linie in Dibromadditionsproducte übergehen. Aehnliches Verhalten zeigen auch die Azimide, indem sie, in Eisessiglösung bromirt, orange gefärbte, unbeständige Bromadditionsproducte ergeben. Die Addition von Brom könnte im Sinne der beiden folgenden Formeln:



an zwei verschiedenen Orten der Molekel des ursprünglichen Azimids stattfinden. Gestützt auf das Verhalten der bromhaltigen Verbindungen gegen Ammoniak, durch welches ursprüngliche Azimide regeneriert werden, glaube ich die erste Formel vorziehen zu dürfen; wären nämlich die Bromatome an die Diazogruppe gebunden, so müsste wahrscheinlich durch Ammoniak ein Imid entstehen, ähnlich wie beim Diazobenzolperbromid. Neben der Bromaddition vollzieht sich bei dem einfachsten Azimid in ganz untergeordnetem Maasse auch eine Substitution der Wasserstoffatome der Benzolkerne durch Bromatome. Die substituierende Wirkung tritt bei den homologen Azimiden mehr hervor, wahrscheinlich weil hier die Methylgruppen in erster Linie, an der Substitutions-Reaction theilnehmen. Genaue Ortsbestimmungen waren auf Grund bisheriger Versuche unmöglich.

Bromirung des Azimids des (β)-*o*-Amidophenylbenzimidazols.

6 g Azimid, in 100 g Eisessig gelöst, wurden allmählich bei Zimmer-temperatur im zerstreuten Tageslichte mit 8.8 g Brom in 30 g Eisessig versetzt, was einem Verhältniss von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Azimid entspricht. Die im Anfang sehr energische, mit Abscheidung eines sehr voluminösen orangegelben Niederschlages verbundene Bromabsorption, verlangsamte sich gegen Ende der Operation; unabsorbirte bedeutende Brommengen verbleiben in der Lösung. Nach dreistündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und auf porösem Porcellan unter einer Glasglocke neben concentrirter Schwefelsäure und Stückchen festen Natriumhydrats scharf getrocknet. Gleich am anderen Tage wurde eine kleine Portion dieses Niederschlages durch überschüssige concentrirte Ammoniaklösung zersetzt. In einer sehr heftigen Reaction wurde dadurch das ursprüngliche, bei 206° schmelzende Azimid zurückgebildet.

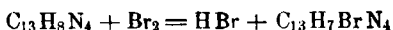
$C_{13}H_8N_4$. Ber. N 25.45. Gef. N 25.57.

Das staubtrockene Bromadditionsproduct wurde in Zwischenräumen einer Woche analysirt:

$C_{13}H_8Br_2N_4$. Ber. Br. 42.03. Gef. Br 38.46, 37.50.

Dabei stellte sich heraus, dass die Substanz Brom allmählich verliert, was auch an fortdauerndem Bromgeruche zu erkennen war. Das frisch bereitete Dibromazimid ist krystallinisch, orange gefärbt und schmilzt bei 112° zu einer rothen, Gase entwickelnden Flüssigkeit.

Neben diesem als Hauptproduct auftretenden Dibromadditionsproduct bildet sich noch durch substituierende Bromeinwirkung

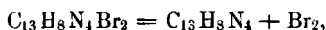


ein Monobromid des Azimids, welches aus den eisessigsäuren Mutterlaugen des ursprünglichen Reactionsproductes durch Wasser als gelber

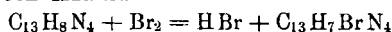
Niederschlag ausgefällt wird. Der Körper schmilzt in rohem Zustande bei 126—130°, nach Auswaschen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol bei ca. 140°.

$C_{13}H_7BrN_4$. Ber. Br. 26.85, N 18.73. Gef. Br 25.17, N 17.56.

Dieselbe Verbindung entsteht aus reinem, orangerothem Dibromadditionsproduct durch Einwirkung von Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt diese Umwandlung sehr langsam und ist auch nach 24 Stunden nicht vollständig; sie wird fast momentan von heissem, bezw. kochendem Wasser vollzogen. Dabei kann man genau beobachten, dass die Reaction aus zwei Phasen besteht: der Abspaltung des additionellen Broms



erkennbar durch plötzliches Auftreten des rothen flüssigen Broms, welches in geringer Menge aus der erhitzten wässrigen Lösung in Dampfform entweicht, und der eigentlichen Substitution der Wasserstoffatome im gelben Azimid



gekennzeichnet durch langsames Verschwinden der rothen Bromfärbung, welches mit dem Grade des Erhitzens fortschreitet und schliesslich ein rein gelbes Product ergibt. Das Monobromid des Azimids ist in der sauren Reaktionsmasse neben freier Bromwasserstoffsäure enthalten; es bildet keine Salze. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol wurde es in zwei Isomere zerlegt: das schwerer lösliche (I) krystallisirte in derben, baumartig verwachsenen, blassorangen Nadeln, welche bei 131—132° zur klaren, röthlich gefärbten Flüssigkeit schmolzen; die in Weingeist leichter lösliche, in geringerer Menge vorhandene Parthie krystallisirte in dunkelgelben feinen Nadelchen, die sich zu wolligen, stark elektrischen Massen zusammenballten; sie schmolzen bei ca. 146° zu einer röthlichen, etwas trüben Flüssigkeit (II).

$C_{13}H_7BrN_4$. Ber. N 18.73. Gef. N I. 20.00, II. 18.95.

Alle hier erwähnten monobromirten Azimide enthielten den unangegriffenen Azimidoring; sie gaben mit β -Naphthol verschmolzen, rothe Azofarbstoffe.

Bromirung des Azimids des (σ)o-Amido-p-tolyl-benzimidazols.

Unter ähnlichen Bedingungen wie beim einfachsten Azimid durchgeführte Bromirungsversuche ergaben hier ein Gemisch vom Dibromadditionsproduct mit grösseren Mengen unangegriffenen Azimids. An dieser Mischung konnte festgestellt werden, dass auch dieses Dibromderivat durch Ammoniak das ursprüngliche Azimid regenerirt; es erwies sich aber viel widerstandsfähiger gegen kochendes Wasser. In den essigsauren Mutterlaugen entstanden nach längerer Zeit Krystallisationen zweier verschiedener Substanzen, die ihrer geringen Menge halber

nicht näher untersucht werden konnten: orange, bei 175° unter Aufschäumen schmelzende Nadeln und derbe, harte, rothe Kryställchen, die, im Capillarrohr erhitzt, bei ca. 150° weiss werden, aber auch bei 290° nicht schmelzen.

Einen anderen Verlauf nahm die Bromirung, als auf 1.8 g Azimid in 30 g Eisessig ca. 16 g Brom in 20 g Eisessig zur Anwendung gebracht wurden. Das orangerothe, krystallinische, zwischen 120—130° unter Zersetzung schmelzende Product bestand aus einem Pentabromderivat.

$C_{14}H_7N_4Br_5$. Ber. N 8.87, Br 63.39.

Gef. 9.09, » 63.64.

Auf Grund der Analysen und des Verhaltens gegenüber Ammoniak ist diese Verbindung als ein Tribromid des Dibromazimids aufzufassen. Von drei substituierenden Bromatomen sind zwei in Benzolkernen festgebunden, das dritte ist wahrscheinlich in der Methylgruppe enthalten und wird aus dieser Stellung durch Ammoniak, zusammen mit den beiden additionellen Bromatomen, herausgedrängt. In sehr energischer Reaction ergibt nämlich das Pentabromderivat mit Ammoniak ein Dibromid des Azimids. Das gelbe, mit Alkohol ausgekochte¹⁾ Reactionsproduct krystallisirt aus Eisessig in strohgelben Blättchen vom Schmp. 257°.

$C_{14}H_8N_4Br_2$. Ber. N 14.28. Gef. N 14.39.

Das Dibromid des Azimids des (β)-*o*-Amido-*p*-tolylbenzimidazols ist eine schwache Base; es ist unlöslich in Ammoniak und Alkalilaugen, löslich in concentrirter Salzsäure und daraus durch Wasser unverändert fällbar. In Wasser, Alkohol und Aceton ist es praktisch unlöslich, löslich in siedendem Eisessig. Mit β -Naphтол erzeugt es eine rothe Schmelze.

Bromirung des Azimids des (β)-*o*-Amido-*p*-tolyl-*m*(resp. *p*)-tolimidazols.

Etwas abweichend von den beiden beschriebenen Fällen war das Verhalten des dimethylirten Azimids, Schmp. 193°, beim Bromiren. Beim Eintragen der Bromlösung entsteht in der essigsäuren Lösung des Azimids unter bedeutender Temperatur-Erhöhung am Boden des Kolbens in dunklen Tropfen eine Abscheidung, die erst später krystallinisch (olivefarbig) erstarrt. In der Flüssigkeit bildet sich unterdessen ein blutrother Niederschlag, der bei ca. 155° unter Zersetzung schmolz und fünf Bromatome enthielt.

$C_{15}H_{11}N_4Br_5$. Ber. Br 61.82. Gef. Br 60.45.

Aus dem olivefarbigen Antheil des Reactionsproductes konnte auf übliche Weise, durch Zersetzung mit Ammoniak, Ausziehen mit

¹⁾ Im alkoholischen Auszuge sind Substanzen enthalten, die von 150—210° unter Zersetzung schmelzen.

Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig, ein bei 254° schmelzendes Monobromid isolirt werden.

$C_{15}H_{11}BrN_4$. Ber. N 17.12. Gef. N 17.13.

Ausser diesem Körper sind in der rohen Reactionsmasse noch höher bromirte Verbindungen enthalten.

Azofarbstoffe der Azimide.

Durch Erhitzen der beschriebenen Azimide der Benzimidazole mit β -Naphthol, Resorcin u. dgl. entstehen rothe Schmelzen von Azofarbstoffen



die durch Kuppelung der Phenole mit den Benzimidazolen vermittelt der Diazogruppe des ursprünglichen Amidoringes zu Stande kommen. Diese Farbstoffe entstehen auch durch Aufkochen alkoholischer Lösungen ihrer Componenten mit Mineralsäuren. z. B. mit Salzsäure oder Schwefelsäure; im Falle der Anwendung eines grösseren Ueberschusses der Säuren scheiden sich die Farbstoffe als entsprechende mineralsaure Salze aus. In Eisessiglösung kuppeln die Azimide mit β -Naphthol auch in der Siedehitze nur sehr langsam; Zusatz geringer Menge einer Mineralsäure beschleunigt die Reaction bedeutend, was durch die dissociirende Wirkung dieser Säuren auf den Azimidoring zu erklären ist. Diese Ansicht wird bestätigt durch folgende Beobachtungen: die Lösung des Azimids in conc. Salzsäure färbt sich nach Zusatz von festem β -Naphthol schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich roth; die Reaction der Farbstoffbildung wird bei $60-80^{\circ}$ fast momentan; dagegen tritt in neutralen oder alkalischen, weingeistigen Lösungen von β -Naphthol und Azimid auch nach mehrstündigem Kochen keine Farbstoffbildung ein. Die blutrothen Lösungen dieser Azofarbstoffe werden durch Zinnchlorür entfärbt. Ihre Darstellung in chemisch reinem Zustande wird erschwert durch die Hartnäckigkeit, mit der das überschüssige β -Naphthol der Substanz der Farbstoffe anhaftet.

β -Naphthol-(β)-o-azo-bromphenylbenzimidazol.

Vereinigte, von $120-150^{\circ}$ schmelzende Fractionen der Monobromide des Azimids des (β)-o-Amidophenylbenzimidazols ergaben einen von $160-170^{\circ}$ schmelzenden, in hochrothen Nadeln krystallisirten Azofarbstoff. Derselbe wurde in Form seines ziegelrothen, in Solventien bedeutend schwerer löslichen, aus Eisessig umkrystallisirten Chlorhydrates, $C_{23}H_{15}BrN_4O \cdot HCl$, zur Analyse gebracht.

$C_{23}H_{15}BrN_4O \cdot HCl$. Ber. N 11.68. Cl+Br 24.08. Gef. N 11.63, Cl+Br 25.00.

Das Salz schmolz unter Zersetzung bei ca. 252° . In conc. Schwefelsäure löste es sich mit dunkel kirschrother Farbe.

β -Naphthol-(β)-*o*-azo-*p*-tolylbenzimidazol.

Ein Derivat des bei 185° schmelzenden Azimids des (β)-*o*-Amido-*p*-tolylbenzimidazols. Wegen Schwierigkeiten in der Darstellung des reinen freien Farbstoffes, gelangte auch dieser Körper in Form des Chlorhydrates. $C_{24}H_{18}N_4O \cdot HCl$, zur Analyse. Ber. N 13.51. Gef. 13.65. Ziegelrothe krystallinische Masse, Schmp. 276° unter Zersetzung. Seine Lösung in conc. Schwefelsäure ist kirschroth.

 β -Naphthol-(β)-*o*-azo-*p*-tolyl-*m*(resp.-*p*)-tolimidazol.

Trotz verschiedener, bei diesem Farbstoffe angewandter Reinigungsmethoden gelang mir die Entfernung des beigemischten β -Naphthols nicht. Der Schmelzpunkt des Farbstoffes war undeutlich, gewöhnlich von 147—150°; die Stickstoffbestimmungen gaben bis zu 5 pCt. zu niedrige Resultate. In Eisessig ist er ziemlich leicht löslich und kann aus dieser Lösung auch durch bedeutenden Wasserüberschuss nicht ausgefällt werden, scheidet sich aber sofort in kirschrothen Flocken auf Zusatz weniger Tropfen Ammoniak oder irgend eines Salzes, z. B. von Natriumacetat, aus. Seine kirschrothe, schwefelsaure Lösung zeigt im Spectrum einen Absorptionsstreifen, mit Maximum der Auslöschung auf D; der Streifen ist gegen d scharf abgegrenzt, verwaschen gegen b.

Da ich das Verhalten dieser Azofarbstoffe gegenüber Baumwolle zu untersuchen gedenke und zu diesem Ende etwas mehr Material darstellen werde, so hoffe ich, dass bei dieser Gelegenheit auch ihre Reindarstellung gelingen wird.

Lemberg. Technische Hochschule. Laborat. für allgem. Chemie.

Berichtigungen.

Jahrg. 30, Heft 17, S. 2649, Z. 20 v. o. lies: »Seiffersdorf« statt »Seiffendorfs«.