

Mit aktiviertem Magnesium in Ätherlösung tritt keine Reaktion ein; in Essigester konnte in einigen Fällen das Imidchlorid zur Reaktion gebracht werden, aber der erwartete Diphenylacetaldehyd war als Reaktionsprodukt nicht nachzuweisen.

Triphenylacetanilid-imidchlorid,  $(C_6H_5)_2C.C \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$ .

Es wurde wie das Vorige dargestellt, durch Erhitzen von 25 g Triphenylacetanilid<sup>1)</sup> mit 16 g Phosphorpentachlorid. Aus Ligroin krystallisiert es in farblosen, derben Krystallen vom Schmp. 132°. Das Imidchlorid verwandelt sich beim Stehen in das Anilid zurück und ist darin auffallend weniger beständig als das zugehörige Säurechlorid.

0.1391 g Sbst.: 0.4176 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1700 g Sbst.: 5.7 ccm N( 20°, 759 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>NCl. Ber. C 81.30, H 5.42, N 3.67.

Gef. » 81.87, » 5.47, » 3.81.

## 216. R. Pummerer und K. Brass: Über Küpenfarbstoffe aus $\alpha$ -Naphthochinon.

(Eingegangen am 27. Mai 1911.)

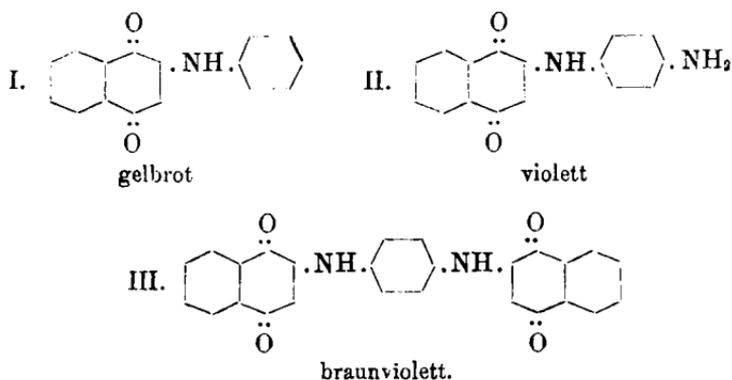
Die sogenannten substantiven Azofarbstoffe haben in hervorragendem Maße die Eigenschaft, aus ihren Lösungen durch ungebeizte Baumwolle adsorbiert zu werden. Ausgehend von der Hypothese daß die Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen durch ein ähnliches Verhalten der pflanzlichen Faser gegenüber charakterisiert seien, haben wir versucht, jene einfachen Komponenten, welche in der Azoreihe notorisch zu substantiven Farbstoffen führen, zum Aufbau von Küpenfarbstoffen heranzuziehen. Hierzu war es nötig, die in Frage kommenden Diamine (*p*-Phenylendiamin, Benzidin usw.) mit einem verküpfbaren Rest zu verknüpfen.

Von einer Kombination mit Anthrachinon haben wir deshalb abgesehen, weil bereits sehr einfache Derivate des Amido-anthrachinons (z. B. Benzoyl- $\alpha$ -amidoanthrachinon<sup>2)</sup>) Küpenfarbstoff-Charakter zeigen, so daß hier ein spezifischer Einfluß der Diamine nicht so prägnant zur Geltung kommen kann. Auch ist das Mono- und Dianthra-

<sup>1)</sup> Schmidlin und Hodgson, B. 41, 446 [1908].

<sup>2)</sup> D. R.-P. 213473.

chinonyl-*p*-phenylendiamin bereits von Laubé beschrieben worden<sup>1)</sup>. Uns lag aber daran, die aufgeworfene Frage an möglichst einfachen Verbindungen zu studieren. Deshalb haben wir anfänglich Derivate des Chinons ins Auge gefaßt. Tatsächlich kann man aus Chinon und Benzidin einen braunen, waschechten Küpenfarbstoff erhalten, dessen Molekulargröße jedoch nicht die einfache zu sein scheint. Für die chemische Untersuchung brauchbarer erwies sich das  $\alpha$ -Naphthochinon, aus dem durch Erwärmen mit Anilin in alkoholischer Lösung unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes glatt Anilido- $\alpha$ -naphthochinon (I) entsteht<sup>2)</sup>. Bei Anwendung von *p*-Phenylendiamin erhielten wir ein *p*-Amidoderivat des Anilido- $\alpha$ -naphthochinons (II) und außerdem das *N,N'*-Bis- $\alpha$ -naphthochinonyl-*p*-phenylendiamin (III):

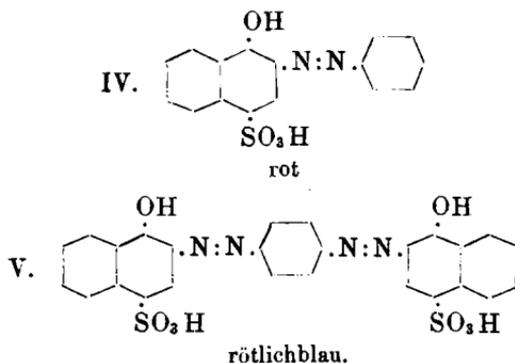


Alle drei Verbindungen lassen sich mit Alkali und Hydrosulfit verküpen. Bei Luftzutritt werden die Farbstoffe zurückgebildet, was nach dem bekannten Verhalten der Amido-hydrochinone zu erwarten war. Aus der Küpe von I wird Baumwolle nicht waschecht angefärbt, ebensowenig aus der von II; der Zutritt der Amidogruppe erhöht also die Affinität zur Baumwollfaser nicht. Erst wenn zwei Naphthochinon-Reste mit dem *p*-Phenylendiamin verbunden sind (III), resultiert ein für Baumwolle verwendbarer Küpenfarbstoff von guter Waschechtheit.

<sup>1)</sup> B. 40, 3562 [1907]. D. R.-P. 215294 und 175069. Ed. Laubé und C. König, B. 41, 3874 [1908]. Ganz kürzlich sind auch Patentanmeldungen erschienen, welche die Darstellung von Diphenyl-Derivaten der Amido-anthracinone zum Gegenstand haben.

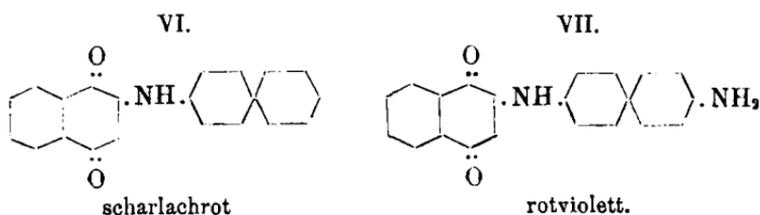
<sup>2)</sup> Beilstein III, 374.

Das Verhalten der Verbindungen I und III zur Baumwolle erinnert in auffallender Weise an dasjenige der ähnlich gebauten Azofarbstoffe IV und V:



Tropäolin 0000 (IV) zeigt keine Substantivität, der Disazofarbstoff aus Nevile-Winther-Säure und *p*-Phenylendiamin (V) dagegen wohl<sup>1)</sup>.

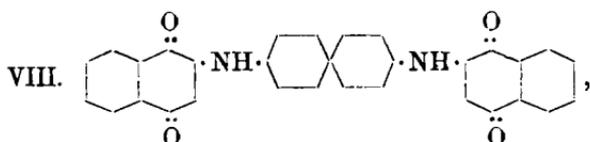
Nachdem derart schon beim *p*-Phenylendiamin unsere Ausgangsannahme eine Bestätigung gefunden hatte, war dies in noch höherem Grade bei den für die substantiven Azofarbstoffe so wichtigen Benzidin-Basen zu erwarten. Hier ergab sich nun das überraschende Resultat, daß bereits aus 1 Mol. Naphthochinon und 1 Mol. Benzidin ein ziemlich waschechter Küpenfarbstoff entsteht (VII). Die Amidogruppe ist jedoch auch hier ohne wesentliche Bedeutung, denn der Farbstoff aus  $\alpha$ -Naphthochinon und *p*-Amido-diphenyl (VI) verhält sich ebenso:



Beim Vergleich dieser beiden Farbstoffe mit Anilido- $\alpha$ -naphthochinon (I) und seiner Amidoverbindung (II) zeigt sich, daß nur der Hinzutritt eines weiteren Phenylrestes für das Zustandekommen eines brauchbaren Küpenfarbstoffes notwendig und ausschlaggebend ist. Die Waschechtheit des Benzidino- $\alpha$ -naphthochinons erfährt durch Acylierung der Amidogruppe eine beträchtliche Steigerung.

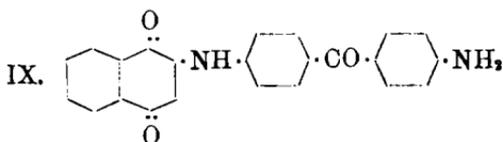
<sup>1)</sup> D. R.-P. 42011 [1887].

Während, wie oben erwähnt, *p*-Phenyldiamin auch mit 2 Mol.  $\alpha$ -Naphthochinon reagieren kann, stießen wir beim Versuch zur analogen Darstellung eines *N,N'*-Bis- $\alpha$ -naphthochinonyl-benzidins (VIII),

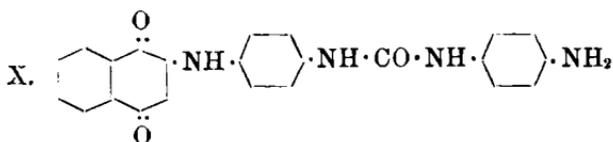


dessen Aufbau an den Kongofarbstoff erinnern würde, auf Schwierigkeiten. Erhitzt man nämlich Benzidino- $\alpha$ -naphthochinon (VII) mit  $\alpha$ -Naphthochinon längere Zeit in hochsiedenden Lösungsmitteln, so treten andersartige, noch nicht aufgeklärte Reaktionen ein, die auch durch im Überschuß angewandtes  $\alpha$ -Naphthochinon nicht hintangehalten werden.

Auch substituierte Benzidine (*o*-Dichlor-benzidin, *o*-Tolidin, *m*-Tolidin)<sup>1)</sup> wurden mit  $\alpha$ -Naphthochinon in Reaktion gebracht. In der Azoreihe fallen bekanntlich die *m*-Derivate durch ihre geringe Substantivität auf. Die isomeren Tolidino- $\alpha$ -naphthochinone zeigen aber keinen merklichen Unterschied: Ihre Waschechtheiten sind untereinander gleich, jedoch etwas geringer, als die des Benzidino- $\alpha$ -naphthochinons. Auch in anderen Fällen haben wir beobachtet, daß in der Azoreihe nicht verwendete Diamine, wie Diamido-diphenylmethan und Diamido-benzophenon (IX) mit  $\alpha$ -Naphthochinon ziemlich waschechte Küpenfarbstoffe liefern. Bessere Resultate geben freilich auch hier jene weiteren Komponenten, welche sich schon beim Aufbau substantiver Azofarbstoffe bewährt haben, z. B. Diamido-diphenyl-harnstoff (X), Diamido-diphenyläther, Primulinbase u. a. m.



orange



rotviolett.

<sup>1)</sup> Tetrachlor-benzidin hat sich mit  $\alpha$ -Naphthochinon bisher nicht kondensieren lassen.

Technische Bedeutung kommt den hier beschriebenen Farbstoffen nicht zu, teils wegen ihrer wenig lebhaften Nuancen, teils wegen ungenügender Chlor- und Lichtechtheit. Diese Mängel haben sich auch durch Acylierung der freien Amidogruppen, sowie durch Einführung von Halogen in den Benzidinkern nicht beheben lassen, dagegen wird durch solche konstitutionelle Veränderungen eine Klärung der Nuance, sowie eine namhafte Erhöhung der Waschechtheit herbeigeführt. Da diese letztere bei Küpenfarbstoffen oft sehr von der Färbemethode abhängig ist, wurden die Ausfärbungen sowohl in alkalischer Küpe (mit und ohne Salzzusatz), als auch in annähernd neutraler Küpe hergestellt.

Nicht jeder farbige verküpbare Körper ist ein Küpenfarbstoff. Derartige negative Beispiele sind die oben beschriebenen Anilido-naphthochinone, das Phenanthrenchinon, das Anthrachinon-*p*-dimethylamidoanil; auch Benzolsulfonamido-anthrachinon<sup>1)</sup> gehört hierher. Die Fähigkeit eines Körpers, nach der Küpenmethode auf Baumwolle waschechte Färbungen zu liefern, wird wohl schon vielfach auf eine Affinität der Leukoverbindung zur Baumwollfaser zurückgeführt, welche wir eingangs mit der Affinität der substantiven Azofarben verglichen haben. Diese Parallele, die auch bei einigen praktischen Methoden der Küpenfärberei durch den Salzzusatz zum Ausdruck kommt (Algofarben, Schwefelfarben), gewinnt durch unsere Untersuchungen eine gewisse Berechtigung.

Dies hat uns des weiteren veranlaßt, das Verhalten der Leukoverbindungen selbst auf der Faser zu untersuchen. Dabei hat sich herausgestellt, daß diese Leukoverbindungen wohl eine ausgesprochene Affinität zur pflanzlichen Faser besitzen, allein nicht in dem Maße, wie die Echtheit der mit den gebräuchlichen Küpenfarbstoffen erzeugten Färbungen erwarten läßt. Unterwirft man nämlich die »Leukofärbungen« gewisser Küpenfarbstoffe unter Luftausschluß (Kohlensäure-Atmosphäre) einer kräftigen Wäsche (5 g Seife im l, Temperatur 70—80°), so zeigt sich ihre verschieden große Affinität zur Faser darin, daß z. B. das blaue Leukoflavanthren sich durch eine außerordentliche Echtheit auszeichnet, daß aber andererseits die Leukokörper von Indigo und Thioindigo in beträchtlichem Maße durch die Wäsche von der Faser abgezogen werden; Tetrabromindigweiß nimmt eine Mittelstellung ein. Wir müssen also annehmen,

<sup>1)</sup> F. Ullmann, B. 43, 536 [1910]. Vergl. auch die komplizierten, nicht substantiven Anthrachinon-Derivate, die im letzten Heft dieser Berichte von R. Scholl beschrieben wurden.

daß für das Zustandekommen waschechter Küpenfärbungen zwei Momente maßgebend sind: Die Affinität der betreffenden Leukoverbindung zur Faser und das Festhaften des in der Faser durch Oxydation entwickelten Farbstoffs. Diese Auffassung findet eine weitere Bekräftigung in dem Verhalten der wasserlöslichen Indanthren-sulfosäure. Aus ihrer Küpe wird Baumwolle waschecht blau gefärbt; sie selbst aber färbt Baumwolle nur schwach und unecht<sup>1)</sup>. Es muß also auch dieser Leukoverbindung jene Affinität zur pflanzlichen Faser eigentümlich sein, welche dem Farbstoff selbst (der Indanthren-sulfosäure) fehlt.

### Experimentelles.

#### [*p*-Amido-anilido]-2-naphthochinon-1.4 (II).

Nach Baltzer<sup>2)</sup> erhält man durch Erwärmen von  $\alpha$ -Naphthochinon mit *p*-Nitranilin in alkoholischer Lösung das [*p*-Nitro-anilido]- $\alpha$ -naphthochinon. Letzteres versuchte schon Baltzer mittels Schwefelammonium zum Anilinderivat zu reduzieren, gelangte jedoch, wie aus seinen Angaben hervorgeht, zu keinem reinen Produkt. Wir haben die Reduktion mit alkalischem Hydrosulfit durchgeführt: 5 g Nitrokörper werden mit 750 ccm 4-proz. Natronlauge verrieben und unter gelindem Erwärmen 20 g Hydrosulfit allmählich eingetragen. Wenn alles zu einer gelben Küpe gelöst ist, bläst man in der Wärme Luft ein, saugt das in violetten Flocken ausgeschiedene Amidoderivat ab, wäscht nach und trocknet auf Ton. Aus Xylol krystallisiert der Körper in schwarzvioletten Prismen, die um 214° (unschärf) schmelzen.

0.2097 g Sbst.: 0.5609 g CO<sub>2</sub>, 0.0908 g H<sub>2</sub>O. — 0.1186 g Sbst.: 11.5 ccm N (21°, 718 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.72, H 4.54, N 10.60.

Gef. » 72.95, » 4.84, » 10.64.

Sehr leicht löslich in Alkohol (violettrot) und Chloroform (rot), schwerer in Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit safraninroter Farbe; diese Lösung scheidet beim Eingießen in Wasser das gelbrot gefärbte Sulfat der Base ab.

<sup>1)</sup> Küpenfärbung: 0.05 g Indanthren-sulfosäure, 150 ccm Wasser, 25 ccm einprozentige Sodalösung, 0.3 g Hydrosulfit in 10 ccm Wasser. — 0.5 g Baumwollstoff. Färbedauer 20 Minuten bei 65°. Daß hierbei die Sulfo-Gruppe nicht etwa durch Reduktion eliminiert wurde, bewies folgender Überfärbversuch: Beim Kochen des so gefärbten Stoffs in 0.5-prozentiger Kaliumbisulfatlösung wurde beigegebene Wolle angefärbt.

Direkte Färbung: Alles wie oben, anstatt Hydrosulfit aber Natriumsulfit, um etwa die gleiche Salzmenge in Lösung zu haben. Durch mehr Salz würde das kolloidal gelöste indanthren-sulfosaure Natrium ausgefällt werden.

<sup>2)</sup> B. 14, 1904 [1881].

*N, N'*-Bis-[ $\alpha$ -naphthochinon-1.4-yl-2]-*p*-phenylen-  
diamin<sup>1)</sup> (III).

Zwei Moleküle  $\alpha$ -Naphthochinon (3.1 g) und ein Molekül *p*-Phenylendiamin (1.1 g) werden in Eisessiglösung 1 $\frac{1}{2}$  Stunden gekocht. Nach dem Erkalten ist der Körper vollständig abgeschieden. Man saugt ab, wäscht sorgfältig mit heißem Alkohol und Äther und trocknet das braunviolette körnige Krystallpulver bei 120°. Die Verbindung schmilzt undeutlich um 250°.

I. 0.1080 g Sbst.: 0.2942 g CO<sub>2</sub>, 0.0412 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1147 g Sbst.: 0.3133 g CO<sub>2</sub>, 0.0389 g H<sub>2</sub>O. — 0.1366 g Sbst.: 8.8 ccm N (23°, 719 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 74.23, H 3.80, N 6.66.  
Gef. » I. 74.29, II. 74.49, » I. 4.27, II. 3.79, » 7.03.

In alkoholischer Lösung gelingt die Kondensation niemals vollständig; man erhält stets ein Gemisch von [*p*-Amido-anilido]- $\alpha$ -naphthochinon und Bis- $\alpha$ -naphthochinonyl-*p*-phenylendiamin.

In Petroläther löst sich der Körper nicht, in Alkohol und Äther schwer, leichter in Eisessig und Benzol. Aus der hellgelben Küpe erhält man auf Baumwolle eine braunviolette waschechte Färbung, die beim Betupfen mit starker Salzsäure nach violett umschlägt<sup>2)</sup>. Auch konzentrierte Schwefelsäure löst violett. Kocht man den Körper in Nylollösung kurze Zeit mit Bleisuperoxyd unter Zusatz einer Spur Eisessig, so tritt anscheinend eine Oxydation zum *N, N'*-Bis- $\alpha$ -naphthochinonyl-*p*-phenylendiimin ein, denn die ursprünglich rote Lösung wird gelbrot. Auf Zusatz eines Reduktionsmittels (z. B. Hydrochinon) tritt wieder die rote Farbe auf.

[Biphenylyl-4'-amido]-2-naphthochinon-1.4 (VI.)

Die konzentrierten, alkoholischen Lösungen molekularer Mengen von  $\alpha$ -Naphthochinon und Amidodiphenyl werden zusammengewaschen und aufgekocht. Sofort vertieft sich die Farbe der Lösung, und wenn man nach halbstündigem Kochen erkalten läßt, scheidet sich das Kondensationsprodukt in roten Nadeln ab, die bei 215° schmelzen. Es kann nach sorgfältigem Waschen und Trocknen ohne weiteres Umkrystallisieren zur Analyse verwendet werden.

0.1316 g Sbst.: 5 ccm N (17.5°, 710 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 4.30. Gef. N 4.17.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe. In Benzol, Alkohol und Eisessig ist der Körper ziemlich leicht löslich. Mit Alkali und Hydrosulfit erhält man eine orange gefärbte Küpe, aus welcher nach dem

<sup>1)</sup> Bei dieser und den folgenden Kondensationen gelangten gereinigte Ausgangsmaterialien zur Verwendung.

<sup>2)</sup> Auch Anilido- $\alpha$ -naphthochinon bildet tiefer gefärbte Salze; seine gelbrote Färbung wird mit konzentrierter Salzsäure hochrot.

Abstumpfen des freien Alkalis mit Bicarbonat Baumwolle scharlachrot und ziemlich waschecht angefärbt wird.

### Benzidino-2-naphthochinon-1.4 (VII).

16 g  $\alpha$ -Naphthochinon (1 Mol.) werden in 150 ccm Alkohol und 18.4 g Benzidin (1 Mol.) in 200 ccm Alkohol heiß gelöst und die noch warmen Lösungen gemischt, worauf die Abscheidung des Kondensationsproduktes sofort beginnt.

Man kocht noch 10 Minuten und läßt erkalten. Ausbeute 22.5 g = 66 % der Theorie. Zwecks Darstellung eines Analysenpräparates verfahren wir wie oben, filtrierten aber nach kurzem Aufkochen aus der noch heißen Flüssigkeit den ersten Anteil der Krystallisation ab. Die braunen Nadeln wäscht man mit heißem Alkohol und trocknet bei 80° (Schmp. 259°).

0.1574 g Sbst.: 0.4461 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O. — 0.1175 g Sbst.: 8.9 ccm N (19°, 718 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.64, H 4.70, N 8.23.

Gef. » 77.31, » 4.91, » 8.36.

In heißem Nitrobenzol löst sich der Körper sehr leicht mit carminroter Farbe; beim Erkalten wird die Lösung blutrot und läßt ihn reichlich auskrystallisieren. Eisessig löst sehr leicht, Benzol und Xylol mäßig, Alkohol schwer, Petroläther gar nicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst rotviolett: die Salze der Base sind scharlachrot, die Küpe ist hellgelb gefärbt.

Acetylderivat. Versetzt man die heiße Eisessiglösung des Benzidino- $\alpha$ -naphthochinons mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid, so scheidet sich das Acetylderivat in schwer löslichen, violetten Kryställchen vom Schmp. 329° (Zers.) ab.

0.1239 g Sbst.: 0.3417 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O. — 0.1362 g Sbst.: 9.1 ccm N (16°, 718 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.39, H 4.71, N 7.32.

Gef. » 75.22, » 4.80, » 7.45.

Konzentrierte Schwefelsäure löst dunkelviolett. Baumwolle wird in blau-rottem Ton waschecht gefärbt.

### *o*-Tolidino-2-naphthochinon-1.4.

Die Kondensation von *o*-Tolidin mit  $\alpha$ -Naphthochinon wurde in Eisessiglösung vorgenommen; das Rohprodukt bildet ein dunkelviolettes Pulver, aus dessen Küpe Baumwolle ziemlich echt rotbraun gefärbt wird. Zur Analyse wurde der Körper in analoger Weise wie das Benzidino- $\alpha$ -naphthochinon in sein Acetylderivat übergeführt. Dieses krystallisiert aus Toluol in rubinroten, spindelförmigen Prismen vom Schmp. 233°.

0.1148 g Sbst.: 0.3212 g CO<sub>2</sub>, 0.0559 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.10, H 5.36.

Gef. » 76.31, » 5.45.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe. In Alkohol selbst beim Kochen schwer löslich, leicht löslich dagegen in kaltem Chloroform und heißem Toluol. Auf Baumwolle liefert es ziemlich waschechte rosa Töne.

[*o*-Dichlor-benzidino]-2-naphthochinon-1.4.

Der Körper läßt sich in guter Ausbeute und in reinem Zustand gewinnen, wenn man *o*-Dichlorbenzidin und  $\alpha$ -Naphthochinon in Eisessiglösung kondensiert. Schmp. 237° (nach vorh. Sintern).

0.1150 g Sbst.: 7.4 ccm N (17.5°, 710 mm). — 0.2484 g Sbst.: 0.1707 g AgCl.

$C_{22}H_{14}O_2N_2Cl_2$ . Ber. N 6.84, Cl 17.36.

Gef. » 7.05, » 16.99.

Äther und Alkohol lösen sehr schwer (gelbrot), Eisessig mäßig (blaurot), Xylol und Chloroform in der Wärme ziemlich leicht (gelbrot). Die Schwefelsäurelösung ist kirschrot.

Acetylderivat. Es bildet kupfrig glänzende Krystalschuppen, unter dem Mikroskop große, durchsichtige, hellbraune Tafeln. Schmp. 264°.

0.1570 g Sbst.: 0.0983 g AgCl.

$C_{24}H_{16}O_3N_2Cl_2$ . Ber. Cl 15.74. Gef. Cl 15.48.

Benzoylderivat. Kocht man die Amidoverbindung längere Zeit in Nitrobenzollösung mit Benzoylchlorid, so scheidet sich der Benzoylkörper beim Erkalten in kupfrig glänzenden Krystalschuppen (unter dem Mikroskop kleine, durchsichtige, tafelförmige Prismen) ab. Schmp. 302°.

0.1710 g Sbst.: 0.0963 g AgCl.

$C_{29}H_{18}O_3N_2Cl_2$ . Ber. Cl 13.84. Gef. Cl 13.93.

Die Amidoverbindung färbt Baumwolle bräunlichrot, die Acylderivate gelblichrot; die Färbungen sind sehr waschecht.

*N-p*-Amidophenyl-*N'*-[*p*-(naphthochinon-1.4-yl-2-amido)-phenyl]-harnstoff ( $\alpha$ -Naphthochinon-Diamido-diphenyl-harnstoff) (X.)

Erwärmt man äquimolekulare Mengen der Komponenten  $\frac{1}{4}$  Stunde in Eisessiglösung, so scheidet sich das dunkelrote Kondensationsprodukt in analysenreinem Zustand aus.

0.1545 g Sbst.: 0.3912 g CO<sub>2</sub>, 0.0593 g H<sub>2</sub>O. — 0.1441 g Sbst.: 18.2 ccm N (20°, 713 mm).

$C_{23}H_{18}O_3N_4$ . Ber. C 69.34, H 4.52, N 14.07.

Gef. » 69.06, » 4.30, » 13.81.

Die Substanz beginnt bei 348° sich zu zersetzen. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. Von kalten Solvenzien löst Alkohol spurenweise mit rotvioletter Farbe; auch heiße Lösungsmittel nehmen den Körper nur schwer auf. Die rotviolette Färbung auf Baumwolle ist von sehr guter Waschechtheit.

*p*-Amido-*p*'-[naphthochinon-1.4-yl-2-amido]-benzophenon.

Das in Eisessig aus den Komponenten dargestellte Kondensationsprodukt wurde aus Alkohol in ziegelroten, feinkristallinischen, flachen Prismen erhalten.

0.1132 g Sbst.: 7.7 ccm N (22°, 728 mm).

$C_{23}H_{16}O_3N_2$ . Ber. N 7.60. Gef. N 7.54.

Baumwolle wird in orangem, waschechtem Ton aus der rotgelben Küpe angefärbt.

*p*-Amido-*p*'-[naphthochinon-1.4-yl-2-amido]-diphenylmethan.

Nach halbstündigem Erwärmen der Komponenten in Alkohol scheidet sich beim Erkalten ein rotes Krystallpulver ab, welches durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt wurde. Schmp. 182°.

0.1853 g Sbst.: 0.5300 g CO<sub>2</sub>, 0.0851 g H<sub>2</sub>O. — 0.1289 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{23}H_{18}O_2N_2$ . Ber. C 77.96, H 5.08, N 7.90.

Gef. » 78.01, » 5.14, » 7.68.

Chloroform und Eisessig lösen schon in der Kälte, Xylol erst beim Kochen sehr leicht. Die hellrote Baumwollfarbung ist nur mäßig waschecht.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik sprechen wir für die bereitwillige Überlassung verschiedener Ausgangsmaterialien unseren besten Dank aus.

Die Arbeit wurde im Chem.-techn. Laboratorium (Prof. Dr. G. Schultz) der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

**217. Oscar Bally und Roland Scholl:**

**Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf amidierete und auf stickstofffreie Verbindungen der Anthracen-Reihe:**

**Benzanthron und seine Reduktionsprodukte,**

**nebst Bemerkungen über Namenbildung und Ortsbezeichnung hochgegliederter Ringsysteme der Anthracen-Reihe.**

(Eingegangen am 16. Mai 1911.)

**1. Die neue Methode.**

Bekanntlich ist die Enträtselung der Konstitution des von Prud'homme aufgefundenen Alizarinblaus, die wir Graebe verdanken, für Skraup<sup>1)</sup> die Veranlassung gewesen, Glycerin und Schwefelsäure auf einfache aromatische Amine einwirken zu lassen, und hat damit den Anstoß gegeben zur Auffindung der nach Skraup be-

<sup>1)</sup> M. 2, 141 [1881]; H. Caro, Über die Entwicklung der Theerfarben-Industrie, B. 25, Ref. 955 [1892].