

Mitteilung aus dem Institut für techn. Chemie der Kaiserl.-Japanischen
Universität in Kyoto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XXI. Mitteilung:

Zur Substantivität einiger Abkömmlinge des
 α - und β -Amino-anthrachinons

Von Karl Lauer¹⁾ und Liu-Shu Yen

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Mai 1938)

Es ist bekannt, daß sich die Leukoverbindungen der Acylamino-anthrachinone unterschiedlich gegenüber Baumwoll-Cellulose verhalten²⁾. Dies ist nach den bisherigen Kenntnissen über das Zustandekommen von Färbungen der Küpenfarbstoffe einerseits, mit substantiven Farbstoffen andererseits sehr merkwürdig.

K. Brass konnte mit G. Torinus zeigen³⁾, daß aus den alkalischen Lösungen der Leuko-Küpenfarbstoffe diese in Form ihrer freien Küpensäuren von der Cellulose aufgenommen werden und daß es sich bei dieser Aufnahme um eine Lösung handelt.

Beruhet demnach das Zustandekommen der Färbungen von Küpenfarbstoffen auf einer Auflösung der phenolischen Leukosäuren in der Cellulose, dann ist es nicht ohne weiteres zu verstehen, daß zwei chemisch so weitgehend ähnliche Verbindungen wie das Benzoyl-1-amino-anthrachinon einen leicht färbenden, früher technisch als Algogelb WG verwendeten Farbstoff darstellt, während das Benzoyl-2-amino-anthrachinon überhaupt keine Affinität zur Cellulose besitzt.

¹⁾ Jetzt in Heidelberg.

²⁾ J. Houben, Das Anthracen u. die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 445.

³⁾ Kolloid-Z. 45, 256 (1928).

Wir haben es daher unternommen, durch Versuche einen tieferen Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen. Wesentlich war, ob es sich bei diesen Erscheinungen um einen grundsätzlichen Unterschied der verschiedenen Acylamino-anthrachinone handelt oder lediglich um quantitative Unterschiede, die sich aus konstitutiven Änderungen ohne weiteres ergeben.

In der Tab. 1 haben wir Versuche zusammengestellt, bei denen eine nach der Methode der American Chem. Society¹⁾ hergestellte Baumwoll-Cellulose verwendet wurde. Die Farbstoffe wurden in großem Überschuß von 100% des Cellulosegewichtes 1 Stunde lang einwirken gelassen, um vollständige Sättigung der Faser mit Farbstoff zu erzielen. Man erhält für die aufgenommene Menge Farbstoff reproduzierbare Werte, falls man für alle Versuche von einer Cellulose ausgeht. Verwendet man eine andere Cellulose oder eine nach anderer Methode gereinigte, dann verändern sich die Werte zahlenmäßig mehr oder weniger, nicht aber verändert sich der grundsätzliche Gang der Zahlenwerte.

Tabelle 1

Von Baumwoll-Cellulose aus der alkalischen Hydrosulfitküpe maximal aufgenommene Menge Farbstoff in % vom Cellulosegewicht

| Substituent in der NH ₂ -Gruppe | Diss.-Konst. K. 10 ⁵ | Amino-anthrachinon | |
|--|------------------------------------|--------------------|------|
| | | α- | β- |
| NH ₂ | — | 0,00 | 0,00 |
| CH ₃ .CO | 1,85 | 6,70 | 0,00 |
| CH ₂ Cl.CO | 155,0 | 4,06 | 1,40 |
| CCl ₃ .CO | sehr groß | 2,06 | 1,62 |
| CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CO | 1,49 | 0,56 | 0,34 |
| C ₆ H ₅ .CO | 6,00 | 1,26 | 0,03 |
| o-NH ₂ .C ₆ H ₅ .CO . | 0,67 | 6,12 | 0,24 |
| p-NH ₂ .C ₆ H ₅ .CO . | 1,15 | 3,00 | 2,48 |
| m-NH ₂ .C ₆ H ₅ .CO . | 1,67 | 1,58 | 2,96 |
| C ₆ H ₄ .(o-COOH).CO | 121,0 | 0,28 | 0,00 |

Bemerkenswert an den gefundenen Werten sind die folgenden Tatsachen. In der Reihe der Acetyl-, Monochlor- und Trichlor-acetyl-amine nimmt beim α-Amin die aufgenommene Menge Farbstoff ab, beim β-Amin zu. Die Wirkung des Säurerestes verhält sich in den beiden Aminen also verkehrt.

¹⁾ Correy u. Gray, J. Ind. Engin. Chem. 16, 1136 (1924).

Ganz gleiche Beobachtungen sind bei den durch die drei Amino-benzoesäuren acylierten Aminen zu machen. Auch dort findet in der Reihe o-, p- und meta-amino-benzoesaures α -Amin Abnahme, beim β -Amin Zunahme der aufgenommenen Farbstoffmenge statt.

Parallel mit dieser Erscheinung laufen die Veränderungen der elektrolytischen Dissoziationskonstanten der Säuren. Der sich in den Dissoziationskonstanten zahlenmäßig aussprechende besondere Charakter der Säuren ist aber an sich keineswegs für die Veränderung der Aufnahmefähigkeit durch Cellulose verantwortlich. Dies zeigt die Untersuchung der Butyryl-amine, bei denen sich weder in der α -Reihe noch in der β -Reihe die aus der Dissoziationskonstante der Buttersäure ergebende Reihenfolge bei der Aufnahme der Farbstoffe in bezug auf die Aufnahme der Acetyl- und Chloracetyl-amine ergibt.

Während sich sonst durchgehend bei den α -Aminen eine größere Aufnahmefähigkeit zeigt als bei den β -Aminen, macht sich bei den beiden m-Amino-benzoyl-aminen die umgekehrte Erscheinung bemerkbar, die Aufnahmefähigkeit des β -Abkömmlings ist wesentlich größer als die des α -Abkömmlings.

Die m-Aminobenzoyl-amine verhalten sich also so wie die Anthrachinonyl-harnstoffe, bei denen ebenfalls die β -Derivate sich u. a. in färberischer Hinsicht vor den α -Derivaten auszeichnen¹⁾.

Aus den Ergebnissen der bisherigen Versuche läßt sich nicht erkennen, warum z. B. die α -Acetyl- bzw. Benzoyl-amine verhältnismäßig gut von der Baumwolle aufgenommen werden, während die entsprechenden β -Amine praktisch nicht aufgenommen werden. An sich sollten die Unterschiede in den Löslichkeiten der beiden jeweils zusammengehörenden Amine nicht so groß sein, daß das eine Amin verhältnismäßig gut in Cellulose löslich ist, das dazugehörige Isomere hingegen unlöslich.

Diese Überlegungen ließen uns vermuten, daß es sich bei der Aufnahme der Küpenfarbstoffe gar nicht um eine Auflösung der Küpensäuren in der Cellulose handelt, sondern um eine Aufnahme, die der der substantiven Farbstoffe entspricht.

¹⁾ Vgl. Anm. 2 auf S. 49.

Für diese aber wird allgemein angenommen, daß Adsorption mit nachfolgender Bindung den Färbvorgang darstellt¹⁾.

Wir haben daher zuerst einmal die Aufnahme von 1-Benzoylamino-anthrachinon (Algolgelb WG), von 1-Acetylamino-anthrachinon und von 2-(m-Aminobenzoyl)-amino-anthrachinon quantitativ in der von K. Brass und G. Torinus²⁾ beschriebenen Weise verfolgt. Die für die Aufnahme ermittelten Werte geben bei kleinen Konzentrationen einen konstanten Teilungskoeffizienten, scheinen also für eine Lösung zu sprechen, bei höheren Konzentrationen findet man einen Abfall der Teilungskoeffizienten. Die Ergebnisse stimmen also mit denen von K. Brass überein. Dieser erklärt den Abfall bei höherer Konzentration mit dem Entstehen von Farbstoffassoziaten bzw. mit einer Zerstörung von Farbstoff beim Reoxydieren. Wir haben uns durch Versuche davon überzeugt, daß die von uns verwendeten Farbstoffe sich durch Ausblasen mit Luft ebenso wie beim Behandeln mit Wasserstoff-Superoxyd oder Bichromat quantitativ wiedergewinnen lassen, wobei die Anwesenheit größerer oder kleinerer Mengen von Alkali und Hydrosulfit keine Rolle spielen, wenn man die Temperatur unterhalb 60° hält. Ein Farbstoffverlust ist demnach nicht die Ursache der kleiner werdenden Teilungskoeffizienten. Die Ausbildung von Assoziaten erfolgt in den konz. Lösungen sicherlich, ist nach unseren heutigen Kenntnissen vom Zustand gelöster Moleküle sogar selbstverständlich. Ob aber dieser Umstand für die geringere Löslichkeit in der Cellulose verantwortlich ist, läßt sich nicht entscheiden.

Möglich wurde eine Klärung, als sich unsere Vermutung bestätigte, daß die konstanten Teilungskoeffizienten nicht ein Beweis für eine Lösung sind, sondern dadurch Konstanz zustande kommt, daß infolge der geringen Aufnahmefähigkeit der Cellulose für diese Farbstoffe nur ein kleiner Teil einer flach verlaufenden Adsorptionskurve erfaßt wird, der dann graphisch Linearität, rechnerisch einen konstanten Teilungskoeffizienten vortäuscht. Jedenfalls ergibt die für die Adsorption übliche graphische Darstellung der $\log .x/\log .c-x$ -Werte

¹⁾ K. H. Meyer, Melliands Textilber. 9, 573 (1928); vgl. auch J. prakt. Chem. [2] 143, 50 (1935); 144, 69 (1936).

²⁾ Vgl. Anm. 3 auf S. 49.

sowohl bei den Messungen von Brass und Torinus wie bei unseren eigenen eine Gerade (Abb. 1).

Damit war die Frage nach der Natur des Färbvorganges bei Küpenfarbstoffen neu aufgerollt. Aus den rechnerischen bzw. graphischen Ergebnissen läßt sich nun aus dem angeführten Grunde der geringen Aufnahmefähigkeit nicht mit Sicherheit schließen, ob es sich um Lösung oder Adsorption handelt. Die Einwendungen gegen die Bestimmung der Teilungskoeffizienten sind mit der gleichen Berechtigung auch gegen die Linearität der log. Kurven zu erheben.

Immerhin sprach die gleiche Wahrscheinlichkeit für Adsorption wie für Lösung. Im übrigen ist in einer Zusammen-

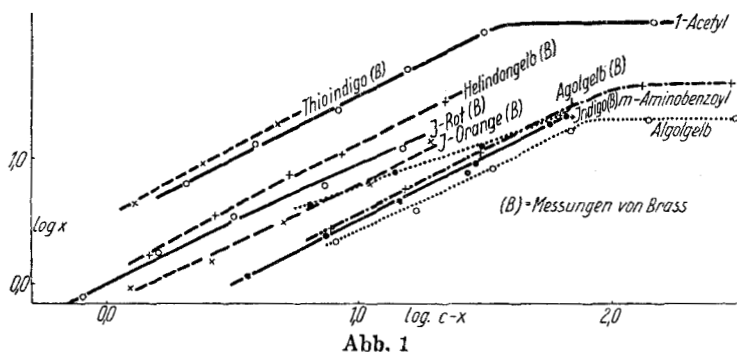


Abb. 1
Aufnahme der Farbstoffe in 0,01 Millimol (x) durch 5 g Cellulose.
 $e-x$ die Endkonzentration in 0,01 Millimol. Vol. 100 ccm

fassung von K. Brass diese Frage etwas unklar behandelt, da einmal von Lösung gesprochen wird, gleichzeitig aber die Anschauungen von K. H. Meyer über Wirkungen von Restvalenzen und Adsorption angenommen werden. Ein Vermischen der beiden wesensverschiedenen Vorstellungen von Lösung und Substantivität scheint aber nicht angezeigt¹⁾.

Im Falle der Lösung lägen die Verhältnisse so wie z. B. bei den meisten Acetatseidenfarbstoffen. Im Falle der Adsorption aber würde die Beziehung zu den substantiven Azofarbstoffen offensichtlich. Für die Aufnahme der Leuko-Küpenfarbstoffe ist demnach ihre Substantivität maßgebend, d. h.

¹⁾ Mschr. Text.-Ind. 46, Heft 2 (1931).

erstens die Fähigkeit, von Cellulose adsorbiert zu werden und dann die Fähigkeit, durch starke Nebenvalenzen Bindungen einzugehen.

Substantivität bedeutet ja nichts anderes, als daß ein Farbstoff ohne Hilfsmittel von Cellulose aufgenommen wird. Für die besondere Natur substantiver Farbstoffe wurde von E. Schirm¹⁾ eine Theorie entwickelt, nach der für die Substantivität erstens eine genügend große, ununterbrochen aufeinander folgende Anzahl von konjugierten Doppelbindungen maßgebend ist und zweitens an den Enden dieses Systems Gruppen, die gesteigerte Restvalenzen entwickeln. Ansonsten gelten die von K. H. Meyer entwickelten Vorstellungen. Demnach wäre anzunehmen, daß die Konjugation maßgebend am Zustandekommen substantiver Färbvorgänge beteiligt ist.

Wenn das 1-Benzoylamino-anthrachinon von Cellulose adsorbiert wird, das 2-Benzoylamino-anthrachinon aber praktisch überhaupt nicht, dann würde dies bedeuten, daß sich die beiden Isomeren durch eine verschieden große Anzahl in Konjugation stehender Doppelbindungen voneinander unterscheiden, wobei die Konjugation des 1-Abkömmlings die längere sein müßte. Die üblichen chemischen Konstitutionsformeln zeigen einen solchen Unterschied nicht (I). Die einzige Möglichkeit bestünde darin, daß im 1-Abkömmling die Säureamidgruppe eine Enolform entwickeln kann, während dies beim 2-Abkömmling nicht möglich sein sollte.

Versuche, diese Enolisierung mittels Diazomethan nachzuweisen, mißlingen²⁾. Dagegen gelang ein indirekter Nachweis, daß die Enolisierbarkeit der Säureamidgruppierung die Ursache der Substantivität sein muß. Bekanntlich ist die SO_2 -Gruppe zur Enolisierung nicht imstande, da sie keine doppelt gebundenen Sauerstoffatome enthält³⁾. Dementsprechend besitzen die beiden p-Toluol-sulfamino-anthrachinone überhaupt keine Substantivität. Ihre Lösungen zeigen unter den verschiedensten Bedingungen keinerlei Veränderung der Konzentration, die mit

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 144, 69 (1936).

²⁾ F. Arndt, Liebigs Ann. Chem. 499, 228 (1932); 510, 62 (1934); 521, 95 (1935).

³⁾ F. Arndt, Liebigs Ann. Chem. 499, 228 (1932).

ihnen behandelte Cellulose aller Art bleibt vollkommen farblos (Tab. 2). Zu ähnlichen Ergebnissen waren auch H. Krzikalla und B. Eistert¹⁾ bei der Untersuchung der Substantivität von 2,3-Oxynaphthoesäure-aryliden gekommen.

Tabelle 2

Von Baumwoll-Cellulose aus der alkalischen Hydrosulfitküpe maximal aufgenommene Menge Farbstoff in % vom Cellulosegewicht

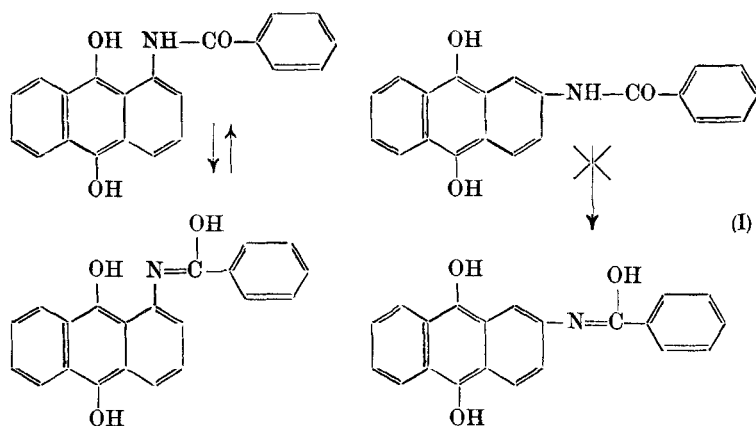
| Substituent in der NH ₂ -Gruppe | Diss.-Konst. K. 10 ⁵ | Amino-anthrachinon | |
|---|------------------------------------|--------------------|------|
| | | α- | β- |
| C ₆ H ₁₁ ·CO | 1,34 | 2,68 | 0,50 |
| C ₆ H ₅ ·CH=CH·CO | 3,50 | 0,12 | 0,10 |
| 2,3-Oxynaphthoyl- | — | 6,44 | 1,00 |
| p-Toluolsulf- | groß | 0,00 | 0,00 |
| Benzalamino-a'on | — | 0,54 | 0,50 |

Ist demnach dadurch bewiesen, daß für die Küpenfarbstoffe dieselben Regelmäßigkeiten im Molekülbau gelten, wie für die substantiven Azofarbstoffe, so läßt sich darüber hinaus aus unseren Versuchen zeigen, daß neben der Enolisierbarkeit der Säureamidgruppe eine weitere Verlängerung der Konjugation nicht notwendig ist, um Substantivität auftreten zu lassen, da bereits die Acetyl- bzw. Chloracetyl-amine deutlich substantiv sind.

Die Ausbildung einer weiteren Hydroxylgruppe, nämlich der enolischen, würde die Annahme stützen, daß die Aufnahme der Küpensäuren eine Lösung ist, da bei einfachen Phenolen die Löslichkeit in Cellulose mit der Zunahme der Hydroxylgruppen ansteigt²⁾. Um nun zu zeigen, daß nicht die enolische Hydroxylgruppe für die Substantivität maßgebend ist, haben wir die Aufnahme des 1- und 2-Benzal-amino-anthrachinons untersucht und festgestellt, daß beide von der Cellulose adsorbiert werden. Es genügt daher, zum Hervorbringen der Substantivität bei Anthrachinonabkömmlingen das Hinzutreten einer einzigen Doppelbindung in Konjugation zum Anthrachinonkern.

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 143, 50 (1935).

²⁾ K. Brass und E. Steinhilber, Z. angew. Chem. 40, 1218 (1923).



Aus den bisherigen Messungen ergibt sich: 1. Die Aufnahme der Leuko-Küpfenfarbstoffe ist eine Adsorption. 2. Die Aufnahme zeigt die auch bei den substantiven Azofarbstoffen aufgefundenen Regelmäßigkeiten.

Bereits R. Pummerer und K. Brass¹⁾ haben die Substantivität der Leuko-Küpfenfarbstoffe ausgesprochen. Durch die spätere Feststellung der Lösung der Küpfensäuren ist diese Frage etwas verwirrt worden. Zu klären wären nun noch die Fragen: 1. Wie erklären sich die quantitativen Veränderungen der Substantivität mit wechselnden Substituenten in der Aminogruppe? 2. Erfolgt die Adsorption der Leukoverbindungen als freie Küpfensäuren oder als Leukosalze, wie bei den substantiven Azofarbstoffen?

Die Substantivität ist nach dem Gesagten bedingt durch die Keto-Enol-Tautomerie in der Acetylaminogruppe. Die Lage des Enolgleichgewichtes spielt höchstens für die Dauer der Gleichgewichtseinstellung beim Färben eine Rolle, nicht aber für die Substantivität überhaupt. Die Veränderung der aufgenommenen Farbstoffmengen mit dem Wechsel des Acylrestes ist dann eine rein mengenmäßige, nicht aber eine grundsätzliche. Sicherlich spielt hierbei der Acylrest die Rolle eines Substituenten, der durch seine Restvalenzen an der endgültigen Bindung beteiligt ist.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1651 (1911).

Diese Restvalenzen können nun eine positive oder auch negative Wirkung auf die Substantivität zeigen, je nach ihrer räumlichen Lage und ihrem polaren Charakter. Weitere Aussagen lassen sich hier vorläufig nicht machen.

Die Feststellung, ob die freien KÜPENSÄUREN oder ihre Alkalisalze adsorbiert werden, ist schwer befriedigend zu machen. Cellulose selbst nimmt Alkali auf. Diese Aufnahme ist höchstwahrscheinlich eine Adsorption¹⁾, wenn auch manchmal Lösung angenommen wird²⁾. Da Farbstoff und Alkali unabhängig voneinander aufgenommen werden und daher das Bild verschleiert wird, haben wir uns bemüht, eine KÜPENLÖSUNG herzustellen, in der nur so viel Alkali anwesend war, daß die KÜPENSÄUREN vollkommen in Form ihrer Alkalisalze anwesend waren. In diesem Falle ist festzustellen, daß nicht der freie Farbstoff sondern das Alkalisalz aufgenommen wird³⁾. Dies entsprach unseren Erwartungen, da auch die substantiven Azofarbstoffe in Form ihrer Salze aufgenommen werden.

Da durch die Untersuchungen von K. Brass u. J. Gayler in schöner und einwandfreier Form nachgewiesen wurde, daß die eigentliche Bindung zwischen Cellulose und freier KÜPENSÄURE erfolgt⁴⁾, ergibt sich für das Zustandekommen der Färbungen von KÜPENFARBSTOFFEN der folgende Weg: 1. Adsorption der Leukosalze von Cellulose nach den Gesetzen der Substantivität. 2. Zerlegung der Leukosalze in freie KÜPENSÄUREN, die mit der Cellulose die eigentliche feste, „substantive“ Bindung eingehen, wobei über die Natur dieser Bindung sich nichts aussagen läßt. 3. Die nachfolgende Oxydation befestigt die zwischen Cellulose und KÜPENSÄURE bestehende Bindung, wohl hauptsächlich, indem sie den Farbstoff in wasserunlösliche Form überführt.

Durch unsere Versuche ist nun die bereits von Pummerer und Brass ausgesprochene Vermutung, daß es sich bei den KÜPENFARBSTOFFEN um einen substantiven Färbvorgang handelt, erwiesen worden, indem die Feststellung gelang, daß die Auf-

¹⁾ Zusammenfassung: K. Hess, Chemie d. Cellulose, Leipzig 1928, S. 730.

²⁾ K. Brass u. G. Torinus, a. a. O., S. 257.

³⁾ Vgl. auch A. I. Porai-Koschitz, C. 1936, II, 3470.

⁴⁾ Z. angew. Chem. 38, 853 (1925).

Tabelle 3

1-Acetylamino-anthrachinon, 5 g Cellulose, 100 ccm Küpe. 21,5°.
Konz. in 0,01 Millimol/100 ccm. $Q(x, 20)/(c-x)$.

| c | x | $c-x$ | Q |
|--------|--------|--------|------|
| 8,50 | 6,45 | 2,05 | 63,0 |
| 17,00 | 13,10 | 3,90 | 67,2 |
| 34,00 | 25,85 | 8,15 | 61,8 |
| 68,00 | 52,55 | 15,45 | 68,3 |
| 136,00 | 105,00 | 31,00 | 67,8 |
| 272,00 | 126,50 | 145,50 | 17,4 |

Tabelle 4

1-Benzoylamino-anthrachinon, 5 g Cellulose, 100 ccm, 20,5°.

| c | x | $c-x$ | Q |
|-------|-------|--------|------|
| 10,5 | 2,34 | 8,16 | 5,74 |
| 21,0 | 4,17 | 16,83 | 4,96 |
| 42,0 | 8,76 | 33,24 | 5,28 |
| 84,0 | 17,30 | 66,70 | 5,19 |
| 160,0 | 20,75 | 139,25 | 2,99 |
| 320,0 | 21,25 | 298,75 | 1,42 |

Tabelle 5

(m-Aminobenzoyl)-2-amino-anthrachinon, 100 ccm, 5 g Cellulose. 20,5°.

| c | x | $c-x$ | Q |
|-------|-------|-------|------|
| 10,6 | 2,80 | 7,80 | 7,18 |
| 21,2 | 5,85 | 15,35 | 7,63 |
| 42,4 | 12,00 | 30,40 | 7,90 |
| 84,8 | 22,50 | 62,30 | 7,23 |
| 169,6 | 39,6 | 130,0 | 4,67 |
| 339,2 | 43,9 | 295,3 | 2,98 |

Tabelle 6

Verhältnis der aufgenommenen Mengen Na- und Leuko-farbstoff aus
einer Lösung des Natriumsalzes des Benzoyl-1-amino-anthrachinons.
Konz. in 0,01 Millimol. Temp. 21°.

| c | | x | | $c-x$ | |
|-------|--------------|------|------|-------|-------|
| Na- | Küpensäure K | Na- | K- | Na- | K- |
| 46,0 | 22,8 | 8,8 | 4,6 | 37,2 | 18,2 |
| 111,0 | 49,2 | 19,9 | 9,7 | 81,1 | 39,5 |
| 320,4 | 158,8 | 40,9 | 20,7 | 279,5 | 138,1 |

nahme der Farbstoffe als Adsorption der Alkalisalze erfolgt. Die Annahme von Brass, daß die freien Küpensäuren die eigentlich substantiven Formen sind, die durch Lösen von der Cellulose aufgenommen werden, ist dahin zu erweitern, daß die Substantivität durch zwei Teilvorgänge charakterisiert ist, von denen der erste die Adsorption der Leukosalze ist, während der zweite, die eigentliche Bindung, nach den Versuchen von Brass einwandfrei durch die freien Küpensäuren erfolgt. Daß es sich dabei um eine Lösung handelt, ist unwahrscheinlich und unbewiesen.

Die aufgenommene Menge Farbstoff wurde nach dem Ausblasen eines aliquoten Teiles der Küpe mit Luft bestimmt, im Filtrat und Waschwasser vom Farbstoff das Natrium durch Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfat bestimmt.

Cellulose: Für die Versuche wurde eine Standard-Cellulose amerikanischer Herkunft verwendet. Asche 0,28, Kupferzahl 0,17, α -Cellulose 99,8%.

Versuche: Die Versuche wurden in der von Brass beschriebenen Weise (a. a. O.) ausgeführt. Die verwendeten Acylamino-anthrachinone stellten wir nach bekannten Methoden selbst her.

- 1-Acetylamino-a'on: gelbe Nadeln, Schmp. 215°. Färbung gelb.
- 2-Acetylamino-a'on: gelbe Blättchen, Schmp. 258—259°.
- 1-Chloracetylamino-a'on: braune Blättchen, Schmp. 216°. Färbung rotbraun.
- 2-Chloracetylamino-a'on: braune Blättchen, Schmp. 228°. Färbung braungelb.
- 1-Trichloracetylamino-a'on: braune Nadeln, Schmp. 291°. Färbung braun.
- 2-Trichloracetylamino-a'on: braune Blättchen, Schmp. 229°. Färbung gelbbraun.
- 1-Butyrylamino-a'on: Schmp. 313°. Färbung schmutzig-grau.
- 2-Butyrylamino-a'on: braune Nadeln, Schmp. 195°. Färbung braun.
- 1-Benzoylamino-a'on: Schmp. 256°. Färbung gelb.
- 2-Benzoylamino-a'on: Schmp. 227°. Färbung gelb.
- 1-(p-Toluolsulfamino)-a'on: gelbes Pulver, Schmp. 228°.
- 2-(p-Toluolsulfamino)-a'on: Schmp. 304°.
- 1-Cinnamylamino-a'on: gelbe Nadeln, Schmp. 126°. Färbung gelb.
- 2-Cinnamylamino-a'on: braune Blättchen, Schmp. 188°. Färbung braun.
- 2,3-Oxynaphthoyl)-1-amino-a'on: braunes Pulver, Schmp. 241°. Färbung rotbraun.
- (2,3-Oxynaphthoyl)-2-amino-a'on: braunes Pulver, Schmp. 274°. Färbung baige.

- 1-Benzalamino-a'on: rotes Pulver, Schmp. 245°. Färbung rot.
2-Benzalamino-a'on: braune Nadeln, Schmp. 188°. Färbung braun.
(o-Aminobenzoyl)-1-amino-a'on: rote Blättchen, Schmp. 236°. Färbung rot.
(o-Aminobenzoyl)-2-amino-a'on: braunes Pulver, Schmp. 301°. Färbung
braun.
(m-Aminobenzoyl)-1-amino-a'on: dunkelrotes Pulver, Schmp. 239°. Fär-
bung bordeaux.
(m-Aminobenzoyl)-2-amino-a'on: Schmp. 297°. Färbung braun.
(p-Aminobenzoyl)-1-amino-a'on: rotes Pulver, Schmp. 249,5°. Färbung rot.
(p-Aminobenzoyl)-2-amino-a'on: braunes Pulver, Schmp. 299°. Färbung
orange.
1-Hexahydrobenzoylamino-a'on: rotes Pulver, Schmp. 250°. Färbung rot.
2-Hexahydrobenzoylamino-a'on: braune Nadeln, Schmp. 297°. Färbung
braun.

Ansch. d. Verf.: Dr. K. Lauer, Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 63