

faser kann bei unserer mangelhaften Kenntniss dieser Eiweissstoffe nicht zur Zufriedenheit erklärt werden. In einer früheren Mittheilung¹⁾ schrieb ich die in der Faser stattfindende Lackbildung der Wirkung der Lanuginsäure zu. Ob sich während des Färbeprocesses dieses lösliche Abbau-Product in genügender Menge bilden kann, um die Maximal-Mengen der untersuchten Farbstoffe zu binden, ist zweifelhaft, jedoch ist es nicht ausgeschlossen, dass dabei andere reactionsfähige Abbauprodukte entstehen sollten, die zwischen dem löslichen Proteïd und der Wollsubstanz liegen, welche die Färbung bedingen.

Der Umstand, dass die beim Färben verwendete Wassermenge zwischen ziemlich weiten Grenzen auf die bei den quantitativen Ausfärbungen erhaltenen Zahlen nicht von Belang ist, steht in directem Widerspruch zu einer reinen Lösungstheorie. Auch scheint die Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser keinen Einfluss auf die von der Faser aufgenommene Farbstoffmenge auszuüben.

Für die Ausarbeitung der meisten in dieser Abhandlung erwähnten Bestimmungen spreche ich hiermit Frl. Eva Hibbert meinen Dank aus.

Manchester, August 1904, Municipal School of Technology.

539. Franz Kunczell: Ueber einige Nitro-halogen- und Nitro-amino-Benzophenone.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1904.)

Durch eine Publication von F. Consouno²⁾ sehe ich mich veranlasst, kurz über einige Benzophenonderivate, die ich mit Hrn. cand. chem. L. Szulc hergestellt habe, zu berichten.

Erhitzt man 3 g 3,3'-Dibrombenzophenon (Schmp. 141^o) mit ungefähr 20 ccm rauchender Salpetersäure, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, und giesst alsdann die abgekühlte Lösung in viel Wasser, so erhält man das 3,3'-Dibrom-dinitrobenzophenon, NO₂. C₆H₃Br.CO.C₆H₃Br.NO₂, als gelbe, zähe Masse. Zur Reinigung zerreibt man das Rohproduct mit heissem Alkohol und krystallisirt aus Benzol um. Nach zweimaligem Krystallisiren schied sich das reine Dinitroderivat in blassgelben, derben Krystallen aus, die bei 209^o schmelzen. Ausbeute ungefähr 60 pCt. der Theorie.

0.2549 g Sbst: 0.3379 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.2550 g Sbst.: 14.2 ccm N (16^o, 762 mm).

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Gaz. chim. ital. **34** [I] 374—387.

$C_{13}H_6Br_2N_2O_5$. Ber. C 36.2, H 1.4, N 6.5.
Gef. » 36.1, » 1.8, » 6.48.

3-Brom-3'-amino-dinitrobenzophenon,
 $NO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$.

1 g 3,3'-Dibrom-dinitrobenzophenon wurde mit 4 ccm 25-procentigem, wässrigem Ammoniak und 4 ccm Alkohol im Bombenrohr 12 Stunden auf 130° erhitzt. Hierauf wurde die gelbe Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Aus Alkohol schied sich die Bromaminoverbindung in gelben, glänzenden Blättchen aus. Schmp. 250° . Ausbeute fast quantitativ. Die Base löst sich schwer in starker Salzsäure.

0.2455 g Sbst.: 25.4 ccm N (21° , 768 mm).

$C_{13}H_6BrO_5N_3$. Ber. N 11.5, Br 21.8.
Gef. » 11.9, » 22.4.

3,3'-Dipiperidino-dinitrobenzophenon,
 $(C_5H_{10}N)(NO_2)C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)(NC_5H_{10})$.

Leichter als Ammoniak wirkt Piperidin unter Ersatz der beiden Bromatome auf das 3,3'-Dibromdinitrobenzophenon ein. Durch 12-stündiges Erhitzen von 1 g Keton mit 2 g Piperidin und 5 ccm Alkohol im Bombenrohr auf 125° erhält man fast quantitative Umsetzung. Die Substanz löst sich schwer in Alkohol und Eisessig, leicht aber in Chloroform. Schmp. 190° . Aus Alkohol krystallisiert sie in kleinen, gelben Nadelchen, aus Eisessig dagegen in gelben Blättchen.

0.1196 g Sbst.: 13.1 ccm N (21° , 762 mm).

$C_{23}H_{26}N_4O_5$. Ber. N 12.7. Gef. N 12.5.

4,3'-Dibrom-benzophenon, $(Br)^4C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4(Br)^3$.

Dieses Dibromderivat entsteht durch Erhitzen von *p*-Brombenzophenon mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 160° . Aus Alkohol scheidet es sich schwach rosa gefärbt aus und schmilzt bei 130° . Behandelt man es nach oben angegebener Weise mit rauchender Salpetersäure, so erhält man das

4,3'-Dibrom-dinitrobenzophenon.

Gelbliche Krystalle aus Benzol und Eisessig; Schmp. 181° . Ausbeute gut.

0.2009 g Sbst.: 0.1773 g AgBr.

$C_{13}H_6Br_2N_2O_5$. Ber. Br 37.2. Gef. Br 37.5.

Das in 4-Stellung befindliche Bromatom ist leichter beweglich als das in 3' stehende. Erhitzt man nämlich 1 g des Dibromderivats mit 4 ccm starkem, wässrigem Ammoniak und wenig Alkohol 12 Stunden auf 130° , so wird nur das in 4' stehende Halogenatom durch Amid

ersetzt. Das 4'-Amino-3'-brom-dinitrobenzophenon schmilzt bei 240° und krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadelchen; das Product löst sich schwer in Alkohol und Eisessig und ist unlöslich in Chloroform.

0.1620 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 764 mm). — 0.2376 g Sbst.: 0.1228 g AgBr.

$C_{13}H_8BrO_3N_3$. Ber. N 11.5, Br 21.8.

Gef. » 11.6, » 21.9.

Um zu beweisen, dass nur das in 4 stehende Bromatom reagirt hatte, habe ich Ammoniak in derselben Weise auf 4-Chlor-3'-brom-dinitrobenzophenon (Schmp. 165°) einwirken lassen. Hierbei erhielt ich dieselbe Verbindung.

4-Piperidino-3'-brom-dinitrobenzophenon,
 $(C_5H_{10}N)^+(NO_2)C_6H_3.CO.C_6H_3(NO_2)(Br)^-$,

entsteht sowohl aus dem 4,3'-Dibrom-, als auch aus dem 4-Chlor-3'-brom-Dinitrobenzophenon.

Uebergiesst man die beiden Ketone mit Piperidin, so tritt unter Erwärmen sofort Reaction ein. Um eine vollkommene Umsetzung zu erzielen, erhitzt man 1 g Nitrohalogenbenzophenon mit 2 g Piperidin und 4 ccm Alkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade (auch am Rückflusskühler vollzieht sich die Reaction), wäscht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol um. Gelbrothe, in Alkohol und Chloroform lösliche Nadeln, die bei 76° unter Zersetzung schmelzen.

0.1860 g Sbst.: 16.5 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{18}H_{16}N_3BrO_5$. Ber. N 9.6. Gef. N 9.8.

Dieselben Reactionen habe ich mit Phenyl-*p*-tolylketon, sowie mit *o*- und *p*-Benzoylbenzoesäure ausführen lassen. Ebenso habe ich *o*-Amidobenzoesäure mit Erfolg auf die angeführten Dinitrohalogenverbindungen einwirken lassen.

Rostock, den 13. August 1904.

540. R. Stollé und W. Möring: Ueber die Condensation von Aldehyden mit *p*-Diketohexamethylen.

(Eingegangen am 15. August 1904.)

Benzaldehyd condensirt sich mit *p*-Diketohexamethylen in ätherischer Lösung unter dem Einfluss von Salzsäuregas. Aus dem nach Verdunsten des Aethers verbleibenden, von Chlorwasserstoff und Wasser befreiten Rückstand wurde durch Destillation im Vacuum