

Das Tribrom-dichlor-butan haben Willstätter und Bruce schon nachgewiesen und für das Tetrabrom-monochlor-butan haben diese Forscher zwar die richtigen Werte gefunden, es jedoch irrtümlich als Tetrabrom-dichlor-butan angesprochen.

$C_4H_4Cl_2Br_4$. Ber. C 10.84, H 0.91.

$C_4H_5ClBr_4$. » » 11.75, » 1.20.

Willstätter und Bruce finden für ihre Fraktion.V die Werte 11.94 C, 1.03 H, welche einwandfrei den neuen Körper als das Tetrabrom-monochlor-butan charakterisieren.

Diese Deutung des Vorganges erklärt auch, warum in beiden Fällen die Bromierung stehen bleibt, denn sowohl das Tribrom-dichlor-butan, als das Tetrabrom-monochlor-butan besitzen keine halogenfreien Kohlenstoffe mehr.

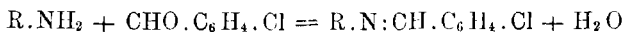
Bei der Ausführung der Versuche in der Isopentan-Reihe habe ich die ausgezeichnete Unterstützung des Hrn. Dr. Albert Frank-Kamenetzky genossen, wofür ich meinen herzlichsten Dank ausspreche.

2. Fritz Mayer und August Bansa¹⁾: Über die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf schwach basische Amine, insbesondere solche der Naphthalin-Reihe. (Zugleich ein Beitrag zur Konstitution von Naphthalin- Derivaten.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1920.)

Schon in der letzten Abhandlung, welche F. Mayer²⁾ in Gemeinschaft mit Irene Levis veröffentlichte, war als nächstes Ziel der Untersuchung die Deutung der Umsetzungen in Aussicht gestellt, welche bei der Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf Amine der Naphthalin-Reihe vor sich gehen. In der von F. Mayer³⁾ in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Kalischer ausgeführten Arbeit, wie auch in der folgenden, mit Unterstützung von B. Stein⁴⁾ durchgeführten Untersuchung hatte sich nämlich feststellen lassen, daß bei schwach basischen Aminen die Azomethin-Bildung:



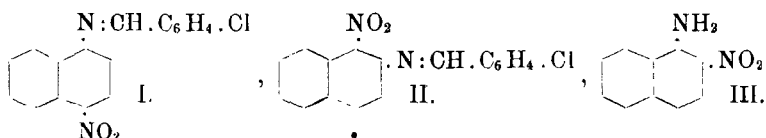
zugunsten der Imino-aldehyd-Bildung:



¹⁾ Auszug aus der Dissertation von August Bansa, Frankfurt a. M., 1920.

²⁾ B. 52, 1641 [1919]. ³⁾ B. 49, 1994 [1916]. ⁴⁾ B. 50, 1306 [1917].

zurückgedrängt werden kann. Als von F. Mayer und B. Stein dementsprechend 1-Amino-4-nitro-naphthalin und auch 1-Nitro-2-amino-naphthalin mit *o*-Chlorbenzaldehyd bei Gegenwart von Kupferpulver und Soda in siedender Nitro-benzol-Lösung behandelt wurde, konnten jedoch nur die Azomethine I. bzw. II. erhalten werden.

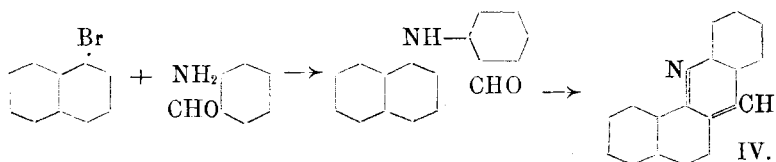


Der Reaktionsverlauf mit dem 1-Nitro-2-amino-naphthalin stand scheinbar im Widerspruch mit den in der Benzolreihe aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten, da dort das *o*-Nitro-anilin einen Imino-aldehyd und *p*-Nitro-anilin ein Azomethin lieferte.

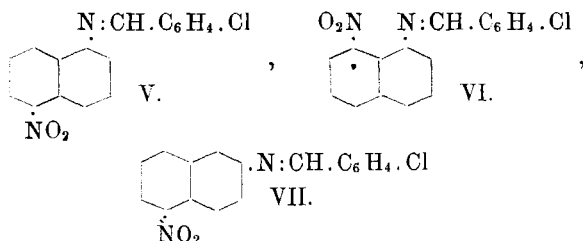
Eine eingehende Prüfung der nitrierten Naphthylamine hat nun eine Klärung geschaffen, wobei die Versuche genau wie in den früheren Arbeiten so angestellt wurden, daß von jedem Amin ein Versuch zur Azomethin-Bildung durch Erhitzen beider Komponenten (Amin + *o*-Chlor-benzaldehyd) auf dem Wasserbad und ein weiterer in siedender Nitro-benzol- oder Naphthalin-Lösung bei Gegenwart von Kupferpulver und Soda für die Imino-aldehyd-Bildung angestellt wurde.

2-Nitro-1-amino-naphthalin (III.) bildet kein Azomethin, dagegen sehr wahrscheinlich den Imino-aldehyd in geringer Menge. Letzterer scheint sich unter Austritt der Nitrogruppe mit konz. Schwefelsäure zum entsprechenden Naphthacridin kondensieren zu lassen. Zwar konnte keine der beiden Verbindungen isoliert werden, aber eine grüne Fluoreszenz, welche beim Behandeln des Reaktionsproduktes aus dem Nitro-amino-naphthalin und Chlor-benzaldehyd mit konz. Schwefelsäure beobachtet wurde, läßt unsere Annahme gerechtfertigt erscheinen. Es ist auch zu berücksichtigen, daß die Isolierung des Imino-aldehydes aus *o*-Nitro-anilin ebenfalls nicht gelungen ist, sondern nur die des Acridins.

Um zu zeigen, daß überhaupt im Wege einer solchen Umsetzung Acridin-Abkömmlinge entstehen, haben wir uns mit Vorteil der Umkehrung der Reaktion bedient, indem die Einwirkung von *o*-Aminobenzaldehyd auf *o*-Brom-naphthalin studiert wurde, welche zu Naphthacridin (IV.) führte:



Dieser Befund steht durchaus im Einklang mit den Versuchen in der Benzolreihe, wo aus Jod-benzol und *o*-Amino-benzaldehyd Acridin erhalten werden konnte.



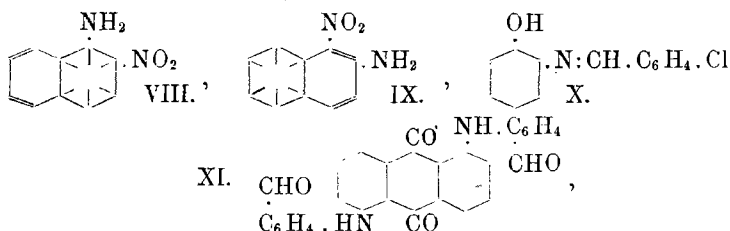
5-Nitro-1-amino-naphthalin und 8-Nitro-1-amino-naphthalin lieferten nur die Azomethine V. und VI., 2,4-Dinitro-1-amino-naphthalin ergab weder Azomethin noch Aldehyd. Einen ähnlichen negativen Befund haben F. Mayer und Irene Levis bereits in der Reihe chlor-substituierter Amine festgestellt, wo weder 2,4,6-Trichlor-anilin noch 2,6-Dichlor-4-nitro-anilin und 6-Chlor-2,4-dinitro-anilin in Reaktion zu bringen waren. Auch beim 2,6-Dinitro-anilin konnten wir jetzt mit Bestimmtheit keinen Iminoaldehyd erhalten.

5-Nitro-2-amino-naphthalin liefert dagegen wieder glatt ein Azomethin (VII.).

Vergleicht man die Basizität der beiden für die Versuche wichtigsten Verbindungen, des 1-Nitro-2-amino-naphthalins und des 2-Nitro-1-amino-naphthalins, so ist das salzsaure Salz des ersteren weit aus beständiger als das des letzteren, auch die elektrolytische Leitfähigkeit, welche bei α - und β -Naphthylamin zu gering ist, um überhaupt Unterschiede festzustellen, läßt hier eine Verschiedenheit erkennen. Die Verbindung 2-Nitro-1-amino-naphthalin zeigt eine Leitfähigkeit von der Größenordnung 2×10^{-5} , die der anderen Base ist zu gering, um meßbar zu sein.

Versucht man eine Deutung für die auffallende Tatsache zu finden, daß 1-Nitro-2-amino-naphthalin ein Azomethin und keinen Iminoaldehyd liefert, dagegen 2-Nitro-1-amino-naphthalin kein Azomethin bildet, aber eher der anderen Reaktion zuneigt, so kann die

von Harries¹⁾ und Willstätter²⁾ empfohlene Naphthalin-Formel zur Erklärung herangezogen werden. 2-Nitro-1-amino-naphthalin (VIII.) erscheint als ein aromatisches Amin mit einem weiteren olefinischen Kern, bei dem die geringe Basizität durch Störung infolge der im aromatischen Rest stehenden *ortho*-ständigen Nitrogruppe verständlich wird. 1-Nitro-2-amino-naphthalin (IX.) ist ein Amin, bei welchem



die Aminogruppe im olefinischen Teil des Moleküls steht. Folglich ist die Basizität stärker, die Nitrogruppe kann ihren störenden Einfluß nicht so sehr geltend machen.

Weitere Versuche galten der Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf Amino-phenole, von denen *o*-Amino-phenol nur ein Azomethin (X.) liefert. Demnach ist die Beeinflussung durch die saure Oxygruppe zu schwach. Auch haben wir dann zum ersten Male eine Umsetzung von Diaminen mit *o*-Chlor-benzaldehyd am Beispiel des 1.5-Diamino-anthrachinons versucht; es entsteht der *o, o'*-[1.5-Anthrachinonyl-diimino]-dibenzaldehyd (XI). Endlich sei aus einer großen Anzahl anderer Versuche noch erwähnt, daß *m*-Chlor-benzaldehyd mit 2.4-Dinitro-anilin den entsprechenden Imino-aldehyd zu liefern scheint, die Analysenwerte stimmen noch nicht gut, hier sind weitere Untersuchungen nötig. *p*-Chlor-benzaldehyd scheint mit 2.4-Dinitro-anilin überhaupt nicht zu reagieren.

Eine ganz neue Erweiterung der Grundidee dieser Arbeiten wird eröffnet durch die Beobachtung, daß auch *o*-chlor-substituierte Acetophenone mit schwach basischen Aminen reagieren.

Versuchsteil.

Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt:

1. Zum Zwecke der Azomethin-Bildung wurden die Komponenten, manchmal mit etwas absol. Alkohol benetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt (Wasserbad-Versuch).

¹⁾ A. **343**, 311 [1905].

²⁾ Willstätter und Waser, B. **44**, 3431 [1911]; **45**, 1471 [1912].

2. Die anomale Kondensation, die zur Bildung von Aminoaldehyd und Acridin führt, erfolgte stets derart, daß das betreffende Amin mit einem Überschuß von frisch destilliertem *o*-Chlorbenzaldehyd mit Nitro-benzol oder Naphthalin unter Zugabe der berechneten Menge wasserfreier Soda und von etwas Kupferpulver nach Maßgabe der beobachteten Wasserbildung mehr oder weniger lange im Ölbad unter Rühren auf 220° erwärmt wurde (*Nitro-benzol-Versuch* und *Naphthalin-Versuch*).

Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf 2-Nitro-1-amino-naphthalin.

2-Nitro-1-amino-naphthalin wurde nach Lellmanns¹⁾ Vorschrift aus α -Acetnaphthalid hergestellt. Die Trennung des Nitrierungsgemisches wurde jedoch nach Meisenheimer durchgeführt²⁾, die Verseifung des Acetylproduktes geschah wieder nach Lellmann, jedoch erforderte dieselbe mehrere Stunden.

Wasserbad-Versuch mit 1.4 g *o*-Chlor-benzaldehyd ($\frac{1}{100}$ Mol.) und 1.9 g 2-Nitro-1-amino-naphthalin ($\frac{1}{100}$ Mol.). Das Produkt besaß, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 142°. Mit dem Ausgangsmaterial gemischt, zeigte es keine Schmelzpunktsdepression.

Naphthalin-Versuch mit 2.8 g *o*-Chlor-benzaldehyd ($\frac{1}{50}$ Mol.) und 3.8 g Amin ($\frac{1}{50}$ Mol.), 1.06 g Soda ($\frac{1}{10}$ Mol.), 0.25 g Kupferpulver, 30 g Naphthalin. Erhitzungsdauer: 45 Min. Die Schmelze wurde mit Benzol aufgenommen, durch Filtrieren von Kupfer usf. befreit und Benzol und Naphthalin mit Wasserdampf abgeblasen. Es hinterblieben ein gelber Schlamm und ein schwarzer Körper. Ersterer wurde als Ausgangsmaterial identifiziert und durch Herauslösen mit siedendem Wasser von dem schwarzen Körper getrennt. Da dieser sich nicht krystallisieren ließ, wurde mit konz. Schwefelsäure ein Ringschluß versucht. Dabei trat grüne Fluorescenz auf. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen mit der Schwefelsäure auf dem Wasserbad wurde mit Wasser ein olivgrüner Niederschlag gefällt, der mit Ammoniak versetzt und abfiltriert, eine verschmierte, grünschwärze Masse darstellte. Es wurde versucht, daraus mit Salzsäure und Zusatz von Tierkohle ein krystallinisches salzsaures Salz zu erhalten, doch dies mißlang.

Das Chlorhydrat von 2-Nitro-1-amino-naphthalin wurde ebenso wie das von 1-Nitro-2-amino-naphthalin hergestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine gesättigte ätherische Lösung der Basen. Das Chlorhydrat des α -Amins zersetzt sich sofort an der Luft, das des β -Amins erst bei kurzer Berührung mit Wasser.

Die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit der Basen wurde an bei Zimmertemperatur gesättigten wäßrigen Lösungen der Amine in der üblichen Weise vorgenommen.

¹⁾ B. 19, 797 [1886]; 20, 892 [1887]. ²⁾ B. 39, 2541 [1906].

5-Nitro-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-naphthalin (V.).

Wasserbad-Versuch mit 2.8 g *o*-Chlor-benzaldehyd ($\frac{1}{50}$ Mol.) und 3.8 g 5-Nitro-1-naphthylamin (Präparat der Farbwerke Höchst). Farbumschlag von rot nach gelb. Das Produkt wurde aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 180°.

0.1392 g Sbst.: 0.3364 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 12.6 ccm N (23°, 758 mm). — 0.1324 g Sbst.: 0.6289 g AgCl.

C₁₇H₁₁N₂O₂Cl (310.6). Ber. C 65.68, H 3.57, N 9.02, Cl 11.43.

Gef. » 65.91, » 3.83, » 9.13, » 11.75.

Ein Naphthalin-Versuch ergab denselben Körper.

8-Nitro-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-naphthalin (VI.).

Das hierzu nötige 8-Nitro-1-amino-naphthalin wurde nach der Vorschrift von Streatfield¹⁾ dargestellt.

Wasserbad-Versuch mit 1 g *o*-Chlor-benzaldehyd und 1.4 g 8-Nitro-1-amino-naphthalin. Farbumschlag von rot nach gelb. Das Produkt wurde aus Benzol unter Zusatz von etwas *o*-Chlor-benzaldehyd umgelöst und krystallisiert in dunkelgelben rhombischen Prismen. Schmp. 122°.

4.227 mg Sbst.: 10.33 mg CO₂, 1.37 mg H₂O. — 4.174 mg Sbst.: 10.18 mg CO₂, 1.38 mg H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 12.6 ccm N (24.5°, 751 mm). — 5.343 mg Sbst.: 2.48 mg AgCl. — 5.564 mg Sbst.: 2.53 mg AgCl. — 5.300 mg Sbst.: 2.38 mg AgCl.

C₁₇H₁₁N₂O₂Cl (310.6).

Ber. C 65.68, H 3.57, N 9.02, Cl 11.43.

Gef. » 66.65, 66.52, » 3.36, 3.70, » 9.2, » 11.48, 11.25, 11.11.

Naphthalin-Versuch mit 2 g *o*-Chlor-benzaldehyd, 1.9 g 8-Nitro-1-amino-naphthalin, 0.53 g Soda, 0.5 g Kupferpulver und 30 g Naphthalin. Erhitzungsdauer: 90 Min. Nach Abblasen des Naphthalins war in der Schmelze 8-Nitro-1-amino-naphthalin durch Schmelzpunkt und Mischprobe zu identifizieren, das aus dem zunächst gebildeten Azomethin durch Zersetzung entstanden war. Behandlung der Schmelze mit konz. Schwefelsäure lieferte keine Verbindung, welche Fluorescenz zeigte, wohl aber hatte das Reaktionsprodukt den Geruch nach *o*-Chlor-benzaldehyd infolge Spaltung des Azomethins.

Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf 2,4-Dinitro-1-amino-naphthalin.

Wasserbad-Versuch mit 0.6 g *o*-Chlor-benzaldehyd und 0.35 g 2,4-Dinitro-1-amino-naphthalin²⁾. Das Produkt wurde als Ausgangsmaterial identifiziert.

¹⁾ Soc. 63, 1054 [1893]; vergl. auch A. 169, 90 [1887].

²⁾ Darstellung nach Kym, J. pr. [2] 75, 326 [1910].

Naphthalin-Versuch mit 1.4 g *o*-Chlor-benzaldehyd, 2.34 g Dinitro-naphthylamin, 0.53 g Soda, 0.5 g Kupferpulver und 20 g Naphthalin. Erhitzungsdauer: 1 Stde. Die Aufarbeitung der Schmelze in der bekannten Weise ergab nur die Gegenwart von Ausgangsmaterial.

5-Nitro-2-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-naphthalin (VII.).

Wasserbad-Versuch mit 0.75 g *o*-Chlor-benzaldehyd und 1 g 5-Nitro-2-amino-naphthalin¹⁾. Farbumschlag von rot nach gelb. Das Produkt krystallisiert nach Umlösen aus Benzol in haarförmigen Krystallen von grünlichgelber Farbe. Schmp. 164°.

0.1413 g Sbst.: 0.3388 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.1342 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 756 mm). — 4.302 mg Sbst.: 2.01 mg AgCl.

C₁₇H₁₁N₂O₂Cl (310.6). Ber. C 65.68, H 3.57, N 9.02, Cl 11.43.

Gef. » 65.30, » 3.45, » 9.30, » 11.56.

Ein Naphthalin-Versuch lieferte ebenfalls nur das Azomethin.

Einwirkung von *o*-Amino-benzaldehyd auf α-Brom-naphthalin.

Naphthalin-Versuch mit 3 g *o*-Amino-benzaldehyd, 7.5 g frisch destilliertem α-Brom-naphthalin, 1.5 g Soda, 0.25 g Kupferpulver und 30 g Naphthalin. Erhitzungsdauer 45 Min. Die entstandene Schmelze wurde mit Benzol aufgenommen und durch Filtration von Kupfer u. s. f. getrennt. Nach Abblasen von Benzol und Naphthalin hinterblieb eine Schmiere, aus der sich mit Benzol ein dunkelgefärbter Körper ausziehen ließ, welcher mit konz. Schwefelsäure grüne Fluorescenz zeigte. Zwecks Ringschließung wurde er mit 20 ccm konz. Schwefelsäure 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, etwas Wasser zugesetzt und über Glaswolle und Tierkohle von entstandener Schmiere abfiltriert. Bei weiterer Verdünnung mit Wasser fiel gelbliches amorphes Naphthacridin-Sulfat. Konz. Ammoniak setzte daraus die Naphthacridinbase in Freiheit. Diese wurde in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt: die dabei entstehende gelbe Fällung wurde als Naphthacridin-Pikrat²⁾ vom Schmp. 227° identifiziert.

Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf 2.6-Dinitro-anilin.

Wasserbad-Versuch mit 0.45 g *o*-Chlor-benzaldehyd und 0.5 g 2.6-Dinitro-anilin³⁾. In der Schmelze war nur Ausgangsmaterial nachzuweisen.

¹⁾ Darstellung nach Friedländer und Szymanski, B. 25, 2077 [1892].

²⁾ B. 37, 2925 [1904].

³⁾ Bezüglich der Darstellung von 2.6-Dinitro-anilin ist zu erwähnen, daß es bei der von Ullmann, A. 366, 104 [1909] angegebenen Darstellungs-

Naphthalin-Versuch mit 1.4 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd, 1.83 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) 2,6-Dinitro-anilin, 0.53 g ($\frac{1}{200}$ Mol.) Soda, 0.3 g Kupferpulver und 20 g Naphthalin. Erhitzungsdauer 90 Min. Beim Abblasen des Naphthalins ging fast die gesamte Menge des angewandten 2,6-Dinitro-anilins mit über. Der Destillationsrückstand wurde mit Benzol von Kupfer u. s. f. getrennt. Die benzolische Lösung enthielt eine minimale Menge eines braunen amorphen Körpers, der bei etwa 203° unscharf schmolz. Eine Analyse konnte in Anbetracht der geringen Menge nicht ausgeführt werden.

2-Oxy-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-1-benzol (X).

Wasserbad-Versuch mit 7 g *o*-Chlor-benzaldehyd und 5.4 g *o*-Aminophenol. Es entstand eine dunkelbraune Schmelze, die zu einer gelbbraunen Masse erstarrte. Diese krystallisiert, aus Benzol umgelöst, in feinen Nadeln. Die benzolische Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Schmp. 93°.

0.1136 g Sbst.: 0.2804 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 8.0 ccm N (22°, 760 mm). — 0.1834 g Sbst.: 0.1123 g AgCl.

C₁₃H₁₀NOCl. Ber. C 67.53, H 4.36, N 6.06, Cl 15.35.

Gef. » 67.32, » 4.39, » 6.08, » 15.15.

Ein Naphthalin-Versuch ergab denselben Körper.

m-[2,4-Dinitro-phenyl-amino]-benzaldehyd.

Wasserbad-Versuch mit 2.8 *m*-Chlor-benzaldehyd und 3.66 g 2,4-Dinitranilin. Dabei wurde nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Nitro-benzol-Versuch mit 16.8 g *m*-Chlor-benzaldehyd ($\frac{12}{100}$ Mol.), 7.3 g 2,4-Dinitro-anilin, 6.4 g Soda ($\frac{6}{100}$ Mol.), 0.5 g Kupferpulver und 70 g Nitrobenzol. Erhitzungsdauer 4 Stdn. Nach Abblasen des Nitrobenzols wurde der Rückstand mit Benzol ausgezogen. Dieser Auszug hinterließ nach dem Abdunsten des Benzols einen braungelben Körper, aus dem sich durch mehrmaliges Auskochen mit Xylol erhebliche Mengen Ausgangsmaterial herauslösen ließen. Es blieb schließlich ein dunkelgelber Körper zurück (0.3 g), der bei 140° schmolz und welcher der gebildete Aldehyd zu sein schien. Die Beilstein-Probe war negativ. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol ergab eine Stickstoff-Bestimmung:

0.1146 g Sbst.: 17.8 ccm N (20°, 763 mm), entsprechend einem Stickstoffgehalt von 17.75%, Aldehyd 14.63%, Ausgangsmaterial 23.11%.

Es war also offenbar noch immer Ausgangsmaterial in dem bei 140° schmelzenden Körper vorhanden. Deshalb wurde ein zweiter größerer Ansatz von 62 g *m*-Chlor-benzaldehyd und 25 g 2,4-Dinitro-anilin in der gleichen Weise wie oben verarbeitet und der dabei entstehende gelbe Körper so oft

vorschrift aus 1-chlor-2,6-dinitro-benzol-4-sulfosaurem Kalium die Angabe der Konzentration der Verseifungssäure von »66 Tln. konz. H₂SO₄ und 3 Tln. H₂O« in »34« Tln. H₂O zu berichtigen ist.

aus Benzol umkrystallisiert (etwa 5-mal), bis er den konstanten Schmp. 129° zeigte.

4.243 mg Sbst.: 8.21 mg CO₂, 1.22 mg H₂O. — 4.207 mg Sbst.: 8.165 mg CO₂, 1.20 g H₂O. — 3.460 mg Sbst.: 0.471 ccm N (16.5°, 734 mm). — 3.860 mg Sbst.: 0.528 ccm N (16°, 733 mm).

C₁₃H₉N₃O₅. Ber. C 54.35, H 2.13, N 14.63.

Gef. » 52.77, 52.93, » 3.22, 3.19, » 15.5, 15.58.

Ber. auf 2.4-Dinitro-anilin » 39.44, » 2.73, » 23.11.

Der Körper enthielt also noch immer geringe Mengen von Ausgangsmaterial.

Einwirkung von *p*-Chlor-benzaldehyd auf 2.4-Dinitro-anilin.

Bei einem Wasserbad-Versuch wurde nur Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Naphthalin-Versuch mit 20 g *p*-Chlor-benzaldehyd, 18.3 g 2.4-Dinitro-anilin, 5.3 g Soda, 0.5 g Kupferpulver und 30 g Naphthalin. Erhitzungsdauer 3 Stdn. Nach dem Abblasen des Naphthalins und Filtration von Kupfer u. s. f. ergab ein Benzolauszug eine braune Schmiere, die nach einigen Tagen fest wurde. Dieses Produkt erwies sich, mehrfach aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, als Ausgangsmaterial.

o,o'-(1.5-Anthrachinonyl-diimino)-dibenzaldehyd (XI).

2.8 g *o*-Chlor-benzaldehyd ($\frac{2}{100}$ Mol.) und 2.3 g 1.5-Diamino-anthrachinon ($\frac{1}{100}$ Mol.) wurden mit etwas Toluol angefeuchtet, $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und filtriert. Der rote Rückstand war chlorfrei und wurde durch Sublimation und darauf folgendes Umkrystallisieren aus Nitro-benzol als Ausgangsmaterial identifiziert.

Nitro-benzol-Versuch mit 38 g *o*-Chlor benzaldehyd, 23.8 g 1.5-Diamino-anthrachinon, 10.6 g Soda, 0.5 g Kupferpulver und 150 g Nitro-benzol. Erhitzungsdauer 45 Min. Es wurde darauf heiß filtriert; aus dem Filtrat schied sich eine geringe Menge eines violetten Körpers ab, der auf Ton gebracht und mit Äther nachgewaschen wurde. Seine Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure war gelb und schlug beim Erwärmen in braun um. (Das Ausgangsmaterial löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung behält diese Farbe beim Erwärmen bei.) Der Körper war chlorfrei und wurde aus Nitro-benzol umkrystallisiert.

0.1165 g Sbst.: 0.3139 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1127 g Sbst.: 6.5 ccm N (17°, 754 mm).

C₂₈H₁₈N₂O₄. Ber. C 75.33, H 4.07, N 6.3.

Gef. » 73.48, » 4.1, » 6.7.

(Offenbar schwer verbrennlich.)