

freiem Natriumsulfat im Vakuum eingeengt und mit Petroläther gefällt. Ausbeute 4 g. Das Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Benzol bzw. Chloroform mit Petroläther gereinigt. Das Methylprodukt stellt ein weißes, amorphes Pulver vom Schmp. 90° dar. Es kommt ihm dasselbe Reduktionsvermögen wie der Anhydro-glucose selbst zu.

4.523 mg Sbst.: 8.33 mg CO₂, 3.09 mg H₂O. — 3.910 mg Sbst.: 10.75 mg AgJ.
 C₆H₈O₅(OCH₃)₂. Ber. C 50.48, H 7.42, OCH₃ 32.63. Gef. C 50.23, H 7.65, OCH₃ 35.62.
 $[\alpha]_D^{20} = (+1.40^\circ \times 5) : (0.0766 \times 1.08) = +82.8^\circ$ (in Wasser).

316. Ilie Matei: Reduktions- und Autoxydationsprodukte von 7.7-Bis-[dialkylamino-phenyl]-acenaphthenonen: Verbindungen mit Radikal-Natur, Farbstoffe.

(Eingegangen am 10. August 1932.)

Bei Versuchen, das von Zsuffa¹⁾ dargestellte 7.7-Bis-[dimethyl-amino-4'-phenyl]-acenaphthenon mit Zinkstaub in Eisessig zu reduzieren, wurde ich vom Auftreten einer grünblauen Färbung überrascht, deren Intensität in dem Maße wuchs, wie die Reduktion sich verlangsamte. Bei völligem Aufhören der Reduktion färbte sich die Lösung in wenigen Minuten stark blau. Bei weiterem Zusatz von Zinkstaub und Erhitzen zwecks lebhafter Wasserstoff-Entwicklung trat wieder Entfärbung ein. Die Färbung erschien auch sofort wieder beim Dekantieren und Durchschütteln. Beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Ammoniak oder Alkalilauge fiel ein weißer Niederschlag aus, der in alkal. Lösung unverändert blieb, beim Absaugen von der Lösung jedoch vergrünte. Ich habe dann die Reduktion auch unter Durchleiten eines lebhaften Kohlensäure-Stromes ausgeführt, wobei die Flüssigkeit während der Reduktion und auch nach tagelangem Aufbewahren hellgelb blieb. Drang jedoch Luft in den Kolben ein, so wurde die Lösung in kurzer Zeit blau.

Ursache der Färbung ist mithin der Sauerstoff, wie auch durch Messungen der O-Absorption im Verlauf der Arbeit gezeigt werden wird; man hat es hier also mit einem interessanten Fall von Autoxydation zu tun, die zu farbigen und färbenden Produkten führt.

Durch Ausfällen der hellgelben Reduktionslösung mit einem Überschuß von 10-proz. Ammoniak, Extrahieren des Niederschlages mit Äther, Eindampfen der Lösung, Auflösen in Alkohol, Ausfällen mit Wasser, Absaugen und Trocknen im Vakuum erhält man ein amorphes, rötlichgelbes Produkt, das sein Aussehen behält, falls die Atmosphäre frei von Säuren und Feuchtigkeit ist²⁾.

Obwohl das Produkt bei der Analyse dieselben Zahlen ergibt wie der Ausgangskörper, sind seine Eigenschaften doch vollkommen andere: es löst sich z. B. sofort in Äther und Ligroin, ferner in kalter Essigsäure. Letztere Lösung ist zunächst hellgelb und wird dann durch Autoxydation blau.

Bei der Reduktion von 7.7-Bis-[diäthylamino-4'-phenyl]-acenaphthenon erhält man ein ganz ähnliches Produkt mit fast gleichen Eigen-

¹⁾ B. 43, 2915 [1910].

²⁾ Auch diese Operationen müssen in einem lebhaften Kohlensäure-Strom ausgeführt werden.

schaften. Die Reduktion verläuft schneller, wenn sie mit Zinkstaub in einem Gemisch von Essigsäure und Salzsäure ausgeführt wird. Nach kryoskopischen Messungen in Benzol besitzen die Reduktionsprodukte einfaches Mol.-Gew. Ihre Lösungen in Eisessig absorbieren im Verlauf von $3\frac{1}{2}$ —4 Stdn. sehr schnell 1 Atom Sauerstoff auf 2 Mol. des Produktes, wobei die anfangs rötliche Farbe der Lösung erst grün, dann tief blau wird. Danach geht die Sauerstoff-Aufnahme noch sehr langsam weiter und hört erst auf, nachdem in 11—17 Tagen noch 1 Atom O aufgenommen worden ist (s. Tabelle). Unterbricht man die Sauerstoff-Aufnahme nach 5—6 Stdn. und fällt die saure Lösung mit verd. Natronlauge, so erhält man einen grünblauen, in Äther und Ligroin mit hellroter Farbe leicht löslichen Körper, der sich in anderen Lösungsmitteln grünblau löst. Das aus Äther gewonnene reine Produkt stellt ein ziegelrotes Pulver dar, das bei der Analyse dieselben Zahlen ergibt wie das nicht oxydierte Produkt und nach kryoskopischen Messungen in Benzol einfaches Mol.-Gew. besitzt. Wird die essigsaure Lösung dieses Produktes 15 Tage an der Luft sich selbst überlassen, so erfolgt weitere Autoxydation, und man erhält ein tief grünblaues, in Äther und Ligroin vollkommen unlösliches Produkt.

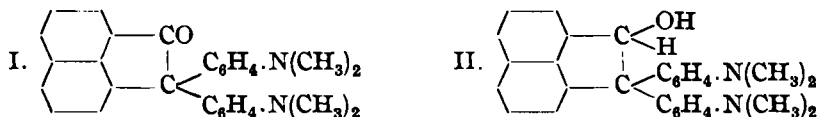
Tabelle.

Milligramme *) Sauerstoff, absorbiert von den Reduktionsprodukten der 7-7-Bis-[dialkyl-amino-4'-phenyl]-acenaphthenone.

Dimethylderivat						Diäthylderivat	
Zeit in Stdn.	mg O aus reinem Sauerstoff	Zeit in Stdn.	mg O aus Luft	Zeit in Stdn.	mg O aus Luft	Zeit in Stdn.	mg O aus Luft
$\frac{1}{2}$	2.24	$\frac{1}{4}$	2.46	$1\frac{1}{2}$	1.43	$\frac{1}{4}$	0.77
1	2.68	$\frac{1}{2}$	3.09	$3\frac{1}{2}$	2.31	$\frac{1}{2}$	1.02
$3\frac{1}{2}$	3.90	1	3.60	$6\frac{1}{2}$	2.81	1	1.29
1 O-Atom für 2 Mol. Sbst.		$1\frac{1}{2}$	4.11	1 O-Atom für 2 Mol. Sbst.		$1\frac{1}{2}$	1.41
		2	4.62			2	1.54
		$2\frac{1}{2}$	5.08			6	1.78
		3	5.43				
		$3\frac{1}{2}$	5.88				
13	4.81	1 O-Atom für 2 Mol. Sbst.		24	3.01	1 O-Atom für 2 Mol. Sbst.	
37	4.96			62	3.42		
61	5.78			110	3.60		
85	6.32			158	3.80		
109	6.67	17		206	4.02		
133	6.72			254	4.25		
157	7.12			302	4.43		
181	7.43			350	4.51		
205	8.01	6.13					
253	8.19						
Sbst.:	0.2153		0.3079		0.1477		0.1046
1 O-Atom für 2 Mol. Sbst. in mg ber.	4.22		6.03		2.89		1.80

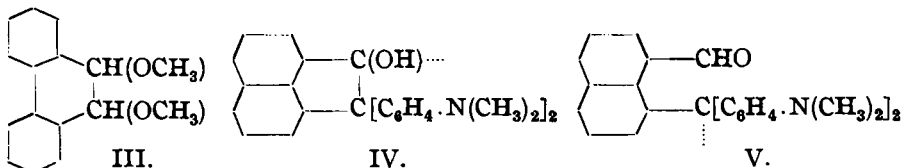
*) Die Sauerstoff-Menge wurde in ccm abgelesen und durch Korrektion des Dampfdruckes der Eisessig-Lösung betr. Temperatur und Barometerstand in mg umgerechnet.

Bezüglich der Struktur dieser Produkte läßt sich folgende Annahme machen: Bei der Reduktion wird die Ketogruppe des Ausgangsmaterials I in die *sek.* Alkoholgruppe des Produktes II umgewandelt, da nach Elbs und

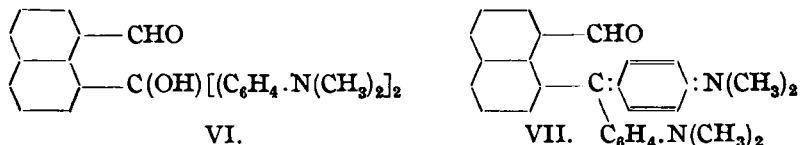


Schmitz³⁾ bzw. Kliegl⁴⁾ durch Zinkstaub-Essigsäure bzw. Salzsäure eine Ketogruppe, an der aromatische Radikale haften, unter Bildung von Pinakonen als Zwischenprodukte bis zur Alkoholgruppe reduziert zu werden pflegt. Tatsächlich unterscheidet sich, wie die Analysen erkennen lassen, die Zusammensetzung der Verbindung II von der der Verbindung I nur durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoff-Atomen. Bildung von pinakon-ähnlichen Produkten dürfte hier ausgeschlossen sein, da die kryoskopischen Messungen einfaches Mol.-Gew. ergaben.

In ihrer leichten Oxydierbarkeit ähneln die Reduktionsprodukte der von S. Goldschmidt⁵⁾ dargestellten Verbindung III, die durch Luft-Sauerstoff ebenfalls sehr leicht oxydiert wird; es käme ihnen demnach die Struktur II zu, so daß sie als 7.7-Bis-[dialkylamino-4'-phenyl]-8-oxy-acenaphthene zu bezeichnen wären. In der ersten Autoxydations-Phase (s. schnelle O-Aufnahme in der Tabelle) könnte Produkt II das H-Atom der Alkoholgruppe in Stellung 8 verlieren und in einen Körper der Struktur IV übergehen, was auch



mit der Analyse, mit der einfachen Molekulargröße und mit dem Verlauf der ersten Autoxydationsphase, nämlich Absorption von 1 O-Atom auf 2 Mol. des Produktes II, übereinstimmen würde. Dadurch, daß das C-Atom 7 (in Verbin-



dung IV) drei aromatische Radikale trägt, die große Affinitäts-Beträge beanspruchen, wird die Umwandlung von IV in V möglich. Die ersten Oxydationsprodukte wären dann Triaryl-methyl-Derivate, nämlich Bis-[dialkylamino-4'-phenyl]-[8-formyl-1-naphthyl]-methyle.

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 51, 591.

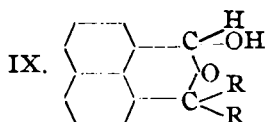
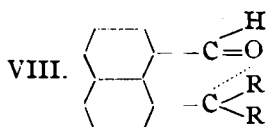
⁴⁾ Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden f. organ.-chem. Laborat. V. Aufl. [1923].

⁵⁾ B. 55, 3194 [1922].

2 Mol. der Verbindung V nehmen hiernach 1 Atom Sauerstoff und 1 Mol. Wasser auf unter Bildung von 2 Mol. des Carbinols VI. In saurer Lösung dürften diese Produkte chinoide Form (VII) annehmen, und in der Tat sind sie kräftige Farbstoffe. Aus sehr verd. sauren Lösungen (Salzsäure, Essigsäure, Oxalsäure) zieht der Farbstoff in kurzer Zeit auf Seide und Wolle. Man erhält je nach Konzentration und Zeitdauer der Adsorption auf Seide grüne bis blaue und auf Wolle verschiedene grüne Farbtöne. Baumwolle färbt sich nur in Gegenwart von Beizen grün. Die Farbe ist haltbar gegen Licht, Säuren und verd. Alkalien. Die Produkte V färben ebenso wie die Verbindungen VI, doch dauert es viel länger, bis man aus Lösungen gleicher Konzentration dieselben Farbtöne erhält. Auf der Faser lassen sich jedoch die Produkte V viel schneller als in Lösung zu VI bzw. VII oxydieren. Vielleicht übt die Faser hierbei eine katalytische Wirkung aus.

Bei dem geschilderten Autoxydationsprozeß hat man es also mit zwei deutlich von einander getrennten Reaktionen zu tun: Die erste verläuft vom Anfang bis zu 4 Stdn. mit großer Geschwindigkeit, die zweite vom Entstehen des ersten Oxydationsproduktes bis zu etwa 350 Stdn. Da die zweite Reaktion im Verhältnis zur ersten eine sehr geringe Geschwindigkeit besitzt, so ist der Fehler nicht groß, wenn man diese getrennt betrachtet, wie es in der Tabelle geschehen ist. Die Sauerstoff-Aufnahme erfolgt deutlich auch im Dunkeln, sie wird von Temperatur und Druck beeinflusst.

Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, die Hydroxylgruppe der Produkte II mit Hilfe von Reagenzien wie Acetylchlorid, Essigsäure-anhydrid oder Phenyl-isocyanat, oder die Aldehydgruppe in den Produkten V und VI mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenyl-hydrazin nachzuweisen. Bei V liegt dies vielleicht an einer partiellen Absättigung des Sauerstoffatoms durch die freie Valenz am benachbarten Kohlenstoffatom gemäß Formel VIII. Bei



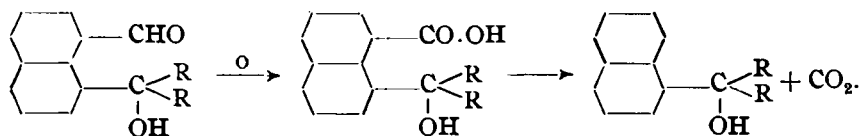
den Verbindungen VI wäre eine intramolekulare Isomerisierung mit Ring-Erweiterung im Sinne von Formel IX möglich. Die Nichtbildung der in Rede stehenden Derivate könnte aber auch auf sterische Hinderung zurückgeführt werden, denn es ist bereits bekannt, daß sich in dem Ausgangsprodukt I von Zsuffa⁶⁾ und in den von mir⁷⁾ durch Kondensation von Acenaphthenchinon mit Phenolen erhaltenen Produkten die Carbonylgruppe nicht nachweisen läßt.

Oxydation mit Kaliumpermanganat und Bleiperoxyd entfärbt die Produkte, ohne einheitliche Verbindungen zu ergeben. Die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd führt zu einem weißen, amorphen Produkt, das sowohl in Säuren wie in Alkalien löslich ist, eine Carboxylgruppe enthält, aber bei der Analyse keine stimmenden Werte ergab. Beim Erhitzen über 160° wird Kohlensäure abgespalten, und als Rückstand bleibt eine grüne Masse, die sich in Säuren mit grüner Farbe löst.

⁶⁾ B. 43, 2915 [1910].

⁷⁾ B. 62, 2095 [1929].

Möglicherweise ist diese Verbindung mit dem, dem Malachitgrün entsprechenden, von Zsuffa⁸⁾ angenommenen Produkt identisch, das sich aus VI durch gelinde Oxydation und Kohlensäure-Abspaltung folgendermaßen bilden könnte:



Ich hoffe, bald über weitere Versuche, die zwecks Klärung dieser Fragen im Gange sind, berichten zu können. Direkte Oxydation der Verbindungen I führt zu ganz anderen Produkten, die Gegenstand einer weiteren Mitteilung sein werden.

Beschreibung der Versuche.

7.7-Bis-[dimethylamino-4'-phenyl]-acenaphthenol-(8) (II).

In die Lösung von 10 g 7.7-Bis-[dimethylamino-4'-phenyl]-acenaphthenon-(8) in 100 ccm 25-proz. Salzsäure + 50 ccm 20-proz. Essigsäure wird $\frac{1}{2}$ Stde. Kohlensäure eingeleitet. Dann werden bei etwas lebhafterem CO_2 -Strom 10 g Zinkstaub auf einmal hinzugefügt. Nach dem Nachlassen der lebhaften Wasserstoff-Entwicklung in der Kälte wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. die anfangs entstandene schwammige Masse sich auflöst. Hiernach läßt man erst bei Zimmer-Temperatur, dann in Eiswasser erkalten und neutralisiert mit 10-proz. Ammoniak. Der bei Ammoniak-Überschuß frei von Zinkhydroxyd erhaltene weiße Niederschlag wird mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und unter Kohlensäure abdestilliert. Es bleibt eine gelbrötliche Masse von glasigem Aussehen zurück, die mit Alkohol bis zur Lösung erhitzt wird. Die alkohol. Lösung wird unter Kohlensäure filtriert und mit Wasser⁹⁾ gefällt. Der ebenfalls unter Kohlensäure abgesaugte Niederschlag wird im Vakuum getrocknet¹⁰⁾. Ausbeute 7 g.

Das so erhaltene Acenaphthenol II stellt ein rötlichgelbes Pulver dar und schmilzt bei 130° nach vorherigem Erweichen; es ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, aber sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, Aceton und Essigsäure. Es krystallisiert aus keinem dieser Lösungsmittel. Leicht löslich ist es auch in verd. Säuren, aus denen es durch Ammoniak und Alkalien wieder ausgefällt wird. Wenn Lösen und Ausfällen schnell geschehen, ist die Fällung weiß, anderenfalls erhält man je nach der Zeitdauer grüne bis blaue Fällungen. Das Produkt wird in saurer Lösung vom Luft-Sauerstoff leicht oxydiert, in alkal. Lösung dagegen ist es

⁸⁾ B. 48, 2917 [1910].

⁹⁾ Äther, Alkohol und Wasser wurden vor der Anwendung mit Kohlensäure gesättigt.

¹⁰⁾ Eine Beschreibung der Apparatur und der Arbeitsweise unter Kohlensäure wird wegen Raumangels nicht gegeben.

stabil. In festem Zustand ist es haltbar, falls die Luft frei von Feuchtigkeit und Säuren ist.

0.1573 g Sbst.: 0.4732 g CO₂, 0.0931 g H₂O. — 0.1691 g Sbst.: 0.5091 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 0.2173 g Sbst.: 0.6532 g CO₂, 0.1348 g H₂O. — 0.1109 g Sbst.: 7.15 ccm N (24°, 751.2 mm). — 0.1821 g Sbst.: 10.75 ccm N (23°, 738 mm).

C₂₈H₂₈ON₂ (408). Ber. C 82.35, H 6.86, N 6.86.
Gef. „ 82.04, 82.10, 81.98, „ 6.62, 6.97, 6.94, „ 7.32, 6.61.

7.7-Bis-[diäthylamino-4'-phenyl]-acenaphthenon-(8) (analog I).

18 g (1 Mol.) Acenaphthenchinon und 30 g (2 Mol.) *N*-Diäthylanilin in 100 g Eisessig wurden 1½—2 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war. Man läßt erkalten und setzt Alkohol hinzu. Im Verlauf von 2 Stdn. scheidet sich das Acenaphthenon fast quantitativ in glänzenden, nadelförmigen Krystallen aus. Wenn es sich noch nicht vollkommen in verd. Salzsäure löst, nimmt man es nochmals in Essigsäure auf und bringt es durch Alkohol zum Auskrystallisieren. Ausbeute 41 g. Schmp. 189°. Leicht löslich in Säuren, Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin.

0.2146 g Sbst.: 0.6524 g CO₂, 0.1431 g H₂O. — 0.1803 g Sbst.: 9.6 ccm N (21°, 751.7 mm).

C₃₂H₃₄ON₂ (462). Ber. C 83.11, H 7.35, N 6.06. Gef. C 82.91, H 7.46, N 6.11.

7.7-Bis-[diäthylamino-4'-phenyl]-acenaphthenol-(8) (analog II).

10 g Bis-[diäthylamino-phenyl]-acenaphthenon, gelöst in einem Gemisch von 50 ccm Essigsäure, 40 ccm Salzsäure (*d* = 1.19) und 60 ccm Wasser, werden auf einmal mit 12 g Zinkstaub behandelt. Die Reduktion und Weiterverarbeitung verläuft ebenso wie bei der Dimethylverbindung. Nach dem Eindampfen der äther. Lösung wird der Rückstand noch 2-mal mit Äther aufgenommen und eingedampft, damit man ein reines Produkt erhält. Das dem Dimethylderivat ähnliche Acenaphthenol ist rosa gefärbt, amorph und schmilzt bei 125—127° nach vorherigem Erweichen. Ausbeute 6.5 g.

0.1452 g Sbst.: 0.4395 g CO₂, 0.1041 g H₂O. — 0.1839 g Sbst.: 0.5593 g CO₂, 0.1299 g H₂O. — 0.2051 g Sbst.: 11.2 ccm N (23°, 742.7 mm). — 0.3264 g Sbst. in 19.33 g Benzol: Δ = 0.185°.

C₃₂H₃₈ON₂. Ber. C 82.76, H 7.76, N 6.03, Mol.-Gew. 464.
Gef. „ 82.55, 82.94, „ 8.02, 7.90, „ 6.15, „ 456.

7.7-Bis-[dimethylamino-4'-phenyl]-[8-formyl-1-naphthyl]-methyl (V).

Eine Lösung von 3 g Bis-[dimethylamino-phenyl]-acenaphthenol in 30 ccm Essigsäure wurde in einem Becherglase 5 Stdn. an der Luft durchgerührt. Die anfangs rötliche Lösung färbt sich rasch tief blau; man verdünnt sie mit Wasser und fällt mit verd. Natronlauge aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen extrahiert man den grünblauen Niederschlag mit Äther, trocknet die Lösung mit geschmolzenem Natriumsulfat und filtriert in eine Glasschale, die sich in einem von Kohlensäure durchströmten Exsiccator befindet. Beim Evakuieren hinterbleibt in der Schale das neue Produkt als ziegelrotes Pulver, das über 105° unt. Zers. schmilzt. Ausbeute 1.4 g. Das

getrocknete Produkt ist in trockner, säure-freier Luft haltbar. Es ist leicht löslich in konz. Essigsäure, verd. Mineralsäuren, Chloroform, Aceton, Äther, Benzol, Ligroin, aber ziemlich schwer löslich in Alkohol. Die Lösungen in Äther und Ligroin sind hellrot, alle anderen grün bis blau gefärbt und hinterlassen beim Eindampfen grünblaue Produkte. Saure Lösungen färben Seide und Wolle wasch- und licht-echt grün bis blau. Baumwolle wird nur in Gegenwart von Beizen angefärbt.

0.1602 g Sbst.: 0.4837 g CO₂, 0.0993 g H₂O. — 0.2095 g Sbst.: 0.6321 g CO₂, 0.1287 g H₂O. — 0.1357 g Sbst.: 8.65 ccm N (24°, 741.9 mm). — 0.2852 g Sbst. in 20.51 g Benzol: $\Delta = 0.175^{\circ}$.

C₂₈H₂₇ON₂. Ber. C 82.55, H 6.63, N 6.88, Mol.-Gew. 407.
Gef. „ 82.34, 82.27, „ 6.93, 6.87, „ 7.15, „ 397.5.

Bis - [diäthylamino - 4' - phenyl] - [8 - formyl - 1 - naphthyl] - methyl
(analog V).

Wurde in derselben Weise wie das Methylderivat durch 8-stdg. Rühren einer essigsäuren Lösung von 3 g Bis-[diäthylamino-phenyl]-acenaphthenol an der Luft hergestellt. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbliebene Rückstand wurde mit Ligroin aufgenommen, im Vakuum eingedampft und getrocknet. Ausbeute 1.6 g. Das amorphe Produkt schmilzt über 100° unt. Zers. In seinen Eigenschaften ist es dem Dimethylderivat ähnlich, nur die weitere Oxydation verläuft langsamer.

0.1975 g Sbst.: 0.5971 g CO₂, 0.1408 g H₂O. — 0.2498 g Sbst.: 0.7583 g CO₂, 0.1738 g H₂O. — 0.1958 g Sbst.: 10.2 ccm N (23°, 750.6 mm). — 0.6153 g Sbst. in 19.24 g Benzol: $\Delta = 0.340^{\circ}$.

C₃₂H₃₃ON₂. Ber. C 82.93, H 7.56, N 6.05, Mol.-Gew. 463.
Gef. „ 82.45, 82.79, „ 7.97, 7.78, „ 5.93, „ 470.3.

Bis - [dimethylamino - 4' - phenyl] - [8 - formyl - 1 - naphthyl] -
carbinol (VI).

Zu dieser Verbindung kann man entweder vom Reduktionsprodukt II oder vom Oxydationsprodukt V gelangen. 3 g Bis-[dimethylamino-phenyl]-acenaphthenol, gelöst in 50 ccm Eisessig, werden 5 Tage an der Luft von Zeit zu Zeit umgerührt. Darauf gibt man Wasser bis zur schwachen Trübung zu und rührt noch weitere 10 Tage. Nach dem Ausfällen mit verd. Natronlauge, Absaugen, Auswaschen und Trocknen erhält man einen blauen, amorphen Körper, der sehr leicht löslich in verd. Säuren, Chloroform und Aceton, aber unlöslich in Äther und Ligroin ist. Man reinigt das Produkt durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Äther; es muß sich dann in Alkohol und Benzol schon in der Kälte lösen. Ausbeute 1.2 g. Schmp. über 180° unt. Zers. Färbt Seide und Wolle aus sehr verd. sauren Lösungen (Essig-, Salz- und Oxalsäure) wasch- und licht-echt. Man erhält je nach der Konzentration des Farbstoffs grüne bis blaue Farbtöne. Die Farbe wird von der Faser in der Kälte schon in etwa 5—10 Min. aufgenommen. Baumwolle wird aus einem Gerbsäure-Bade grün angefärbt.

0.1557 g Sbst.: 0.4542 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 0.4376 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1238 g Sbst.: 7.25 ccm N (19°, 751.4 mm). — 0.1231 g Sbst.: 7.05 ccm N (22°, 729.2 mm). — 0.3668 g Sbst. in 18.50 g Benzol: $\Delta = 0.23^{\circ}$.

C₂₈H₂₈O₂N₂. Ber. C 79.24, H 6.60, N 6.60, Mol.-Gew. 424.
Gef. „ 79.56, 79.30, „ 6.16, 6.34, „ 6.75, 6.35, „ 429.8.

Bis-[diäthylamino-4'-phenyl]-[8-formyl-1-naphthyl]-carbinol
(analog VI).

Wurde ähnlich wie das Dimethylderivat aus 3 g Bis-[diäthylamino-phenyl]-acenaphthenol dargestellt. Die Oxydation an der Luft dauerte etwa 20 Tage. Das Rohprodukt wurde mit Ligroin digeriert, der Rückstand in Chloroform gelöst und mit Ligroin ausgefällt. Das reine Produkt ist blau, amorph und zersetzt sich beim Erhitzen über 160°. Ausbeute i. i. g. Die Eigenschaften sind dieselben wie die des Dimethylderivates, mit der Ausnahme, daß es in Äther ziemlich löslich ist und etwas heller färbt.

0.1004 g Sbst.: 0.2935 g CO₂, 0.0641 g H₂O. — 0.1733 g Sbst.: 9.35 ccm N (24°, 739.5 mm). — 0.4190 g Sbst. in 19.56 g Benzol: Δ = 0.225°.

C₃₁H₃₆O₂N₂. Ber. C 80.00, H 7.50, N 5.83, Mol.-Gew. 480.

Gef. „ 79.73, „ 7.14, „ 6.03, „ 476.

Diese Untersuchungen sind in dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy, Rumänien, ausgeführt worden. Ich spreche Hrn. Prof. Dr. Anastase Obregia auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für seine mir im Verlauf dieser Arbeit freundlichst gewährte Unterstützung.

Jassy, den 6. August 1932.

317. Peter P. T. Sah und Tsu Sheng Ma: 3-Nitro-phthalimid als Reagens zur Identifizierung organischer Halogenverbindungen.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie, National Tsinghua Universität, Peiping-West, China.]
(Eingegangen am 3. September 1932.)

Substituierte Phthalimide, die nach der bekannten „Gabrielschen Reaktion“ durch Erhitzen von Phthalimid-kalium mit organischen Halogenverbindungen hergestellt werden, sind bereits zur Identifizierung der letzteren angewandt worden¹⁾. In der Alkylreihe indessen zeigt die Methode zwei Nachteile; zunächst findet man in der aufsteigenden Reihe eine gewaltige Erniedrigung der Schmelzpunkte, ferner liegen die Schmelzpunkte einiger Glieder der Reihe, z. B. *n*-Propyl- und *n*-Butyl-, zu nahe beieinander. Da in neuerer Zeit eine Anzahl von Nitroverbindungen zur Identifizierung von Alkoholen, Säuren und Aminen benutzt worden ist, konnte mit Recht angenommen werden, daß die Einführung einer Nitrogruppe in das Phthalimid-Molekül befriedigendere Resultate ergeben würde. Bogert und Boroschek²⁾ haben durch Erhitzen des sauren Äthylamin-Salzes der 3-Nitrophthalsäure das *N*-Äthylderivat des 3-Nitro-phthalimids hergestellt; es gelang ihnen jedoch nicht, dieselbe Verbindung durch Erhitzen von Äthyljodid und 3-Nitro-phthalimid-kalium im Einschmelzrohr zu erhalten. Wir fanden dagegen, daß bei allmählichem Erhitzen von Äthylbromid mit 3-Nitro-phthalimid-kalium auf 200° unter gewöhnlichem Druck das *N*-Äthyl-3-nitro-phthalimid, identisch mit dem von Bogert und Boroschek beschriebenen, glatt gewonnen werden kann. Bei Anwendung

¹⁾ Kamm, „Qualitative Organic Analysis“, S. 164—165, John Wiley & Sons, Inc., New York [1923].

²⁾ Bogert u. Boroschek, Journ. Amer. chem. Soc. **23**, 748 [1901].