

Schmelzpunkt besitzt, sich aber bei 280° zersetzt. Die Lösungsfarbe des Farbstoffes ist rot in Wasser und Eisessig, rotviolett in Alkohol. Wolle wird im sauren Bade tiefbräunlichrot angefärbt.

0.1261 g Sbst.: 14.35 ccm N (28°, 753 mm).

$C_{16}H_{10}O_7N_4S_2$. Ber. N 12.90. Gef. N 12.78.

2-[2'-Methoxy-benzolazo]-1.8-naphthsultam-4-sulfonsäure.

Dieser Farbstoff wurde dargestellt, um einen Vergleich mit dem »Azo-eosin« des Handels, dem Kupplungsprodukt von diazotiertem *o*-Anisidin und 1-Naphthol-4-sulfonsäure, durchführen zu können.

Es wurde folgendermaßen verfahren: Eine aus 1.2 g *o*-Anisidin unter Zugabe von Eis dargestellte, mit Kaliumacetat abgestumpfte Diazolösung wurde allmählich in eine Lösung von 3.8 g Dikaliumsalz der 1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure unter Rühren einfließen gelassen. Es trat zunächst nur eine violette Färbung auf. Da die Kupplung sich äußerst langsam vollzog, konnten erst nach 2 Tagen 2 g Farbstoff in fester Form gewonnen werden. Das Produkt stellt ein in Wasser und Alkohol mit rotvioletter Farbe lösliches Kaliumsalz dar. Die zugehörige freie Farbsäure bildet dunkelviolette Blättchen ohne deutlichen Schmelzpunkt. Ihre Ausfärbung auf Wolle ergibt ein tiefes Bordeaux gegenüber dem leuchtend klaren, gelbstichigen Rot des Azo-eosins. Hier tritt also ein starker Unterschied zwischen den analogen 1.8-Naphthsultam- und α -Naphthol-Derivaten in die Erscheinung.

0.1024 g Sbst.: 8.80 ccm N (26°, 758 mm).

$C_{17}H_{13}O_6N_3S_2$. Ber. N 10.02. Gef. N 9.78.

Dresden, den 15. April 1922.

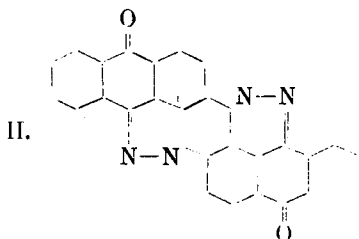
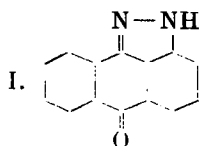
243. Fritz Mayer und Rudolf Heil¹⁾: Über die Konstitution des Pyrazol-anthron-Gelbs.

(Eingegangen am 27. April 1922.)

Im D. R. P. Nr. 255641 vom 20. März 1913 der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M.²⁾ ist die Darstellung eines gelben Küpenfarbstoffes der Anthracen-Reihe beschrieben, welchen man erhält, wenn Pyrazol-anthron (I.) einer gelinden Kalischmelze unterworfen wird. Dem Farbstoff ist in der Patentschrift die Konstitution (II.) eines Indanthren-Abkömmlings zuerteilt worden.

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissertat. von Rudolf Heil, Frankfurt a. M. 1922.

²⁾ C. 1913, I 480.



Schon die in verschiedenen Zusatzpatenten¹⁾ beschriebene Darstellung eines Kaliumsalzes und alkylierter Abkömmlinge des Farbstoffes lassen das ursprünglich angenommene — übrigens heute nicht mehr aufrecht erhaltene²⁾ — Konstitutionsbild des Farbstoffes nicht als wahrscheinlich erscheinen. Nach freundlicher Übereinkunft mit der Patentinhaberin haben wir daher versucht, einen Beitrag zur Konstitutionsfrage dieses interessanten Farbstoffes zu liefern, und wir sind Hrn. Direktor Dr. Winther vom Werk Oehler in Offenbach a. M. für die freundliche Überlassung von Präparaten und den HHrn. Dr. Reyher und dem Erfinder des Farbstoffes Dr. Holl für manchen wertvollen Fingerzeig zu Dank verpflichtet.

Die Reindarstellung des Farbstoffes, welcher in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, bot ganz außerordentliche Schwierigkeiten. Nach mühevollen und langwierigen Versuchen konnte ein fast aschefreies Produkt erhalten werden, als die später zu beschreibende Dibenzoylverbindung des Farbstoffes mit Schwefelsäure im Bombenrohr verseift wurde. Die Analysen des so bereiteten Farbstoffes ergaben Werte, welche auf die Formel $C_{28}H_{12}O_2N_4$ oder $C_{28}H_{14}O_2N_4$ stimmen. Daraus ergibt sich, daß zwei Moleküle Pyrazol-anthron $C_{14}H_8ON_2$ unter Verlust von 4 bzw. 2 Atomen Wasserstoff zusammengetreten sind. Es zeigt sich ferner, wie schon oben bemerkt, daß der Farbstoff ein Kaliumsalz bildet und je nach Art und Dauer der Einwirkung eine oder zwei Benzyl- oder substituierte (Clor-, Nitro-)Benzylgruppen aufnimmt und damit in ausgezeichnet krystallisierte, allerdings sehr schwer lösliche Abkömmlinge von roter Farbe übergeht, deren Analysenzahlen mit den beiden obigen Formeln wiederum gut vereinbar sind. Endlich liefert der Farbstoff beim Kochen mit Benzoylchlorid das schon erwähnte Dibenzoylderivat von gelber Farbe, bei dem wir die Analysenzahlen noch durch die Bestimmung der Anzahl der Benzoylreste in der Verseifung ergänzen

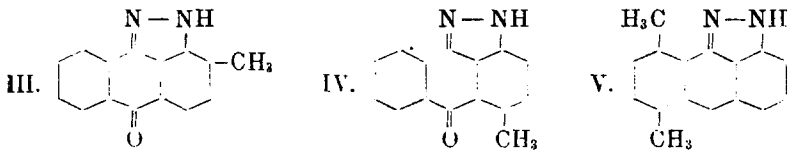
¹⁾ D. R. P. 301554 (C. 1918, I 150); 302259 (C. 1918, I 320); 302260 (C. 1918, I 321).

²⁾ Nach freundlicher Privatmitteilung.

konnten. Es besteht daher kein Zweifel, daß die beiden vertretbaren Wasserstoffatome des Pyrazol-anthrone erhalten geblieben sind.

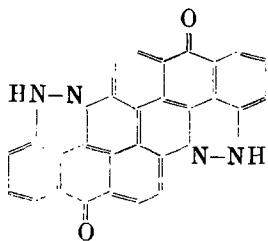
Der Farbstoff ist, abgesehen von seiner durch die leichte Bildung eines Kaliumsalzes bedingten Alkali-unechtheit, von einer fabelhaften Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, er bildet leicht eine blaue Küpe und lieferte bei der Zinkstaub-Destillation als einzig faßbares Produkt Anthracen. Freie Aminogruppen enthält er nicht.

Dagegen gelingt es leicht, durch ein zweckentsprechendes Abtasten des Anthrachinon-Kernes einige Aufklärung über den Bildungsvorgang zu erhalten. In 8-Stellung befindliches Chlor wird nach einer Mitteilung von Hrn. Dr. Holl im Werk Oehler der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, die wir bestätigen konnten, bei der Kalischmelze entfernt, wobei sich Pyrazol-anthron-Gelb bildet. Aus 2-Methyl-pyrazolanthron (III.) wie aus 4-Methyl-pyrazolanthron (IV.) konnten methylierte Farbstoffe erhalten werden, dagegen kein Farbstoff aus 5.8-Dimethyl-pyrazolanthron (V.). Es ergibt sich hieraus, daß die Stellungen 2 und 4 die Farbstoff-

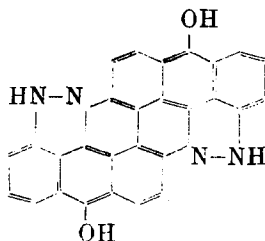


bildung nicht hindern, daß aber bei der Besetzung von Stellung 8 kein Farbstoff sich bildet oder, wie im Falle des Chlors, die Gruppe zuerst entfernt werden muß.

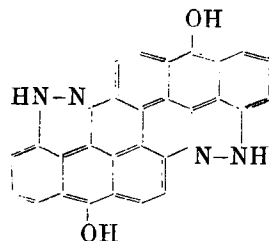
Konstitutionsformeln von Dianthrachinonyl- oder Perylen-Charakter scheiden — erstere mit Rücksicht auf die Farbe der Küpe und die Beständigkeit des Farbstoffes, letztere schon mit Rücksicht auf die Analysenzahlen — aus. Es liegt daher nahe, den gegenwärtigen Anschauungen im wissenschaftlichen Laboratorium der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron folgend, dem Farbstoff eine Flavanthren-Konstitution zuzubilligen, womit auch die außerordentliche Beständigkeit im Einklang steht. Unter Ausschluß von Formeln, in welchen dreiwertiger Kohlenstoff oder fünfwertiger Stickstoff mit fünfter, nicht ionogener Stickstoff-Valenz erscheint, bleibt dann als einzige Möglichkeit für ein flavanthren-artiges Produkt die Formel VI. der Zusammensetzung $C_{28}H_{12}O_2N_4$, in der allerdings die Verteilung der Bindungen etwas außergewöhnlich vorgenommen werden muß. Für die Konstitution des Küpenproduktes ergeben sich dann die Formeln VII. oder VIII., bei denen jedoch ein Wechsel der Bindungen eingetreten sein müßte:



VI.



VII.



VIII.

Beschreibung der Versuche.

Pyrazol-anthron-Gelb.

Die Darstellung des Pyrazol-anthrone läßt sich nach einer der beiden von Möhlau¹⁾ angegebenen Methoden aus 1-Chlor-anthra-chinon oder 1-Amino-anthra-chinon ausführen. Der Farbstoff ent- steht, wie in der Vorschrift des D. R. P. 255641 beschrieben, wenn man Pyrazol-anthron mit Kali und Alkohol auf 150° erhitzt und dem Alkohol Gelegenheit gibt, abzudestillieren. Die Farbe des Gemisches geht dabei allmählich von rot über grün nach blau. Der Farbstoff ist praktisch unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln, dagegen in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe löslich. Seine Küpe ist blau; er färbt Baumwolle blau an, und die Farbe geht beim Ver- hängen an der Luft in goldgelb über.

Zur Reindarstellung wurde zuerst versucht, mit 1 kg Anilin und dann mit 500 g Chinolin genügende Mengen zu lösen und so umzukristallisieren, was nicht von Erfolg gekrönt war. Weiterhin wurde der Farbstoff verküpt, die Küpe von Ungelöstem abfiltriert und vorsichtig durch Einblasen von Luft oxydiert. Auch hier wurde kein aschefreies Produkt erhalten. Zum Ziele gelangte man, als 2 g analysenreines kristallisiertes *N,N'*-Dibenzoyl- pyrazolanthrongelb (siehe später) mit 20 ccm konz. Schwefelsäure und 2 ccm Wasser in der Bombe 5 Stdn. auf 110° erhitzt wurden. Das Verseifungs- produkt wurde in eiskaltes Wasser gegossen, der gelbe, pulverige Farbstoff abfiltriert, mehrfach mit Eisessig, sodann mit Alkohol ausgekocht und bei 220° getrocknet. Der Aschengehalt bei dieser Art der Verseifung war nur noch gering, während die Verseifung mit Alkali ein Produkt mit 2.3 % Asche lieferte.

Die Analysen wurden nach der von R. Scholl²⁾ angegebenen, aber noch etwas abgeänderten Weise vorgenommen. Es wurde zuerst ein aufge- rolltes Platinblech, dann ein Platinschiffchen und dicht anschließend daran ein Dennstedtscher Platinstern ins Rohr gebracht und in 1 cm Abstand erst mit der Füllung mit Kupferoxyd begonnen. Die Art der Verbrennung — lebhaftester Sauerstoff-Strom und sehr lange Dauer — liefert sehr hohe

¹⁾ B. 45, 2233 [1912].

²⁾ B. 43, 342 [1910].

Wasserstoffwerte. Blinde Versuche ergaben eine Zunahme des Chlorcalcium-Rohres, die, auf die Analysen umgerechnet, eine Zunahme von 0.7 % andeuteten, so daß die Werte für um zwei Wasserstoffatome höhere Formeln besser stimmen, ohne daß die Berechtigung dieser Formeln daraus hergeleitet werden darf. Wir haben sie deshalb nur beim Farbstoff selbst einmal zugefügt.

0.1446 g Sbst.: 0.4031 g CO₂, 0.0451 g H₂O, 0.003 g Asche. — 0.1288 g Sbst.: 0.3598 g CO₂, 0.0396 g H₂O, 0.004 g Asche. — 0.1304 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 750 mm).

C ₂₈ H ₁₄ O ₂ N ₄ (438.38).	Ber. C 76.69,	H 3.22,	N 12.79.
C ₂₈ H ₁₂ O ₂ N ₄ (436.28).	» » 77.04,	» 2.77,	» 12.85.
	Gef. » 76.21, 76.45,	» 3.50, 3.45,	» 12.92.

Die Zinkstaub-Destillation des Farbstoffes (5 g Farbstoff und 40 g Zinkstaub im Wasserstoff-Strom in der Retorte) ergab beim kräftigen Glühen ein Sublimat (50 mg), welches einmal aus Alkohol umkrystallisiert wurde und dann dreimal sublimiert werden mußte. Die so erhaltenen Blättchen zeigten den Schmp. 210° und gaben mit reinstem Anthracen vom Schmp. 214° keine Depression, stimmen auch in der Krystallform überein.

Die Oxydation mit Eisessig und Chromsäure griff bei 40-stündiger Einwirkung nicht an; ebensowenig gelang es, in der alkalischen Küpe oder mit Salpetersäure bei Gegenwart von Natriumbichromat zu oxydieren. Bei letzterer Operation scheint jedoch ein Nitroprodukt zu entstehen, das nicht näher untersucht wurde.

N-Monobenzyl-pyrazolanthrongelb.

11 g Pyrazolanthrongelb wurden mit 20 ccm Kalilauge (1:1) erwärmt und 1—2 ccm Alkohol zugegeben. Es bildete sich ein violettschwarzes Kaliumsalz. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt, scharf abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und schnell mit Äther getrocknet, da das feuchte Kaliumsalz sich an der Luft schnell zersetzt. Ausbeute 12 g. 2.5 g Kaliumsalz wurden mit 5 g Benzylchlorid im Ölbad auf 120° unter öfterem Umrühren 2 Stdn. erhitzt. Das braunrote Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Alkohol verdünnt, der Niederschlag abfiltriert und mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Ausbeute 2.6 g (77.5 %). Lösungsfarbe in Schwefelsäure rotgelb, löslich in siedendem Anilin, Nitro-benzol oder Tetralin. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol wurden feine, rote Nadeln erhalten, welche unter dem Mikroskop¹⁾ bei 150-facher Vergrößerung einheitlich erscheinen.

¹⁾ Hrn. Prof. Dr. Nacken vom Mineralogischen Institut der Universität Frankfurt a. M. sind wir für die liebenswürdige Unterstützung bei der Untersuchung der Krystallformen zu herzlichem Danke verpflichtet.

0.2038 g Sbst. (bei 220° getr.): 0.5917 g CO₂, 0.0709 g H₂O. — 0.2028 g Sbst.: 0.5896 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.1063 g Sbst.: 0.3100 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.1109 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 759 mm).

C₃₅H₁₈O₂N₄ (526.36).

Ber. C 79.83, H 3.45, N 10.65.

Gef. » 76.21, 79.31, 79.56, » 3.89, 3.88, 3.90, » 10.56.

Das *N-p*-Chlorbenzyl-pyrazolanthrongelb wurde ebenso mit *p*-Chlorbenzylchlorid dargestellt. Ausbeute 86.5%. Viermaliges Umkrystallisieren aus Nitro-benzol liefert leuchtend rote große Nadeln neben radial angeordneten kleinen Nadeln, welche sich im polarisierten Licht gleichartig verhielten. Die Küpe ist blau, die Lösung in Schwefelsäure rotgelb, der Farbstoff färbt Baumwolle rot an.

0.1195 g Sbst.: 0.3271 g CO₂, 0.0369 g H₂O. — 0.1535 g Sbst.: 14.0 ccm N (27°, 755 mm). — 0.1204 g Sbst.: 0.0299 g AgCl.

C₃₃H₁₇O₂N₄Cl (560.82). Ber. C 74.92, H 3.23, N 9.99, Cl 6.32.

Gef. » 75.33, » 3.48, » 9.95, » 6.14.

Das *N-o*-Nitrobenzyl-pyrazolanthrongelb ließ sich mit *o*-Nitrobenzylchlorid beim Erhitzen auf 150° gewinnen. Ausbeute 77%. Es krystallisiert aus Nitro-benzol in feinen Nadeln, welche beim völligen Erkalten der Mutterlauge mit dieser eine Gallerte bilden, so daß es vorteilhafter ist, nicht völlig erkalten zu lassen. Die Farbe ist gelbrot, ebenso die der Lösung in Schwefelsäure. Die Küpe ist blau, der Farbstoff färbt Baumwolle rot an. In der Küpe reduzieren sich die Nitrogruppen.

0.1516 g Sbst.: 0.4084 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 0.4036 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 13.3 ccm N (21°, 760 mm).

C₃₅H₁₇O₄N₅ (571.37). Ber. C 73.54, H 3.00, N 12.26.

Gef. » 73.49, 73.35, » 3.71, 3.76, » 12.26, 12.50.

N,N'-Dibenzoyl-pyrazolanthrongelb.

10 g Pyrazolanthrongelb wurden mit 50 g Benzoylchlorid 4 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es trat Lösung ein. Nach dem Erkalten wurde mit 300 ccm Äther versetzt, abfiltriert und der Rückstand getrocknet. Ausbeute 12 g. Viermaliges Umkrystallisieren aus Tetralin unter erstmaligem Zusatz von Tierkohle lieferte hellgelbe, durchsichtige Rhomben. Die Krystalle sind größer als die der Benzylverbindungen, auch ist ihre Löslichkeit ungleich größer. Duroh Verseifen mit konz. Schwefelsäure kann reiner Farbstoff erhalten werden (siehe oben).

0.2034 g Sbst.: 0.5850 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.2042 g Sbst.: 0.5862 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1254 g Sbst.: 9.6 ccm (21°, 758 mm).

C₄₂H₂₀O₄N₄ (644.41). Ber. C 78.25, H 3.35, N 8.70.

Gef. » 78.46, 78.32, » 3.61, 3.65, » 8.86.

Bestimmung der Anzahl der eingetretenen Benzoylreste.

0.3092 g analysenreines Derivat wurden mit 2 g Kali und 10 g Methylalkohol in der Bombe 24 Stdn. bei 150° erhitzt; der Rohrinhalt wurde mit Wasser versetzt und abfiltriert. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser und verd. Salzsäure gewaschen. Die Filtrate wurden stark eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde nach sorgfältigem Trocknen abgedampft, der Rückstand (Benzoessäure) gewogen.

0.3092 g Sbst.: 0.2015 g Farbstoff und 0.1102 g Benzoessäure.

Monobenzoyl-pyrazolanthrongelb.	Ber. Farbst.	80.74,	Benzoessäure	22.54.	
Dibenzoyl-pyrazolanthrongelb.	»	»	67.50.	»	37.77.
	Gef.	»	65.17,	»	35.64.

2-Methyl-pyrazolanthron.

9 g reines 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon wurden mit 5 g Hydrazin-Hydrat in 90 ccm Pyridin unter Zusatz von 1—2 Körnchen Jod 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser gefällt, der braungelbe Niederschlag abgenutscht und getrocknet. Rohausbeute 5 g. Aus Nitro-benzol gelbrote, kurze Nadeln vom Schmp. 298—300°. Die Verbindung ist in viel Alkohol mit gelber Farbe und Fluorescenz löslich.

0.1261 g Sbst.: 0.3565 g CO₂, 0.0455 g H₂O. — 0.1287 g Sbst.: 14.25 ccm N (28°, 758 mm).

C₁₅H₁₀ON₂ (234.18). Ber. C 76.90, H 4.30, N 11.96.
Gef. « 77.13, » 4.04, » 12.06.

2.2'-Dimethyl-pyrazolanthrongelb.

7 g 2-Methyl-pyrazolanthron wurden mit 70 g fein pulvertem Kali und 50 ccm Alkohol gemischt und, wie beim Pyrazolanthron-Gelb beschrieben, verschmolzen. Auch hier zeigte das Auftreten rein blauer Farbe den Endpunkt der Umsetzung an. Es wurde ein rotbraunes Pulver erhalten, das Baumwolle mit gelbem Farbton anfärbt. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten der Reindarstellung wurden zwei Derivate hergestellt und analysiert.

N,N'-Dibenzyl-2.2'-dimethyl-pyrazolanthrongelb.

2 g Dimethyl-pyrazolanthrongelb wurden in Form des Kaliumsalzes, wie beim Pyrazolanthron-Gelb beschrieben, mit Benzylchlorid behandelt. Da die Verbindung sich unter dem Mikroskop als nicht einheitlich erwies (derbe, hellrote Nadeln neben dunkelroten, dünneren), so wurde die Benzylierung noch zweimal mit dem ins Kaliumsalz übergeführten Produkt bei 130° in der Bombe wiederholt. Es verblieben 1.3 g eines dunkelroten Pulvers, das, aus Nitro-benzol umkrystallisiert, einheitliche, dunkelrote, sehr feine Nadelchen dar-

stellte. Die Küpe ist blau, die Lösungsfarbe in Schwefelsäure rotviolett.

4.194 mg Sbst.: 12.57 mg CO₂, 1.69 mg H₂O, 0.003 mg Asche (= 0.72 %).
— 0.1082 g Sbst.: 8.1 ccm (22°, 761 mm).

C₄₄H₂₈O₂N₄ (644.50). Ber. C 81.96, H 4.38, N 8.70.

Gef. » 82.35, » 4.54, » 8.67.

N,N'-Dibenzoyl-2.2'-dimethyl-pyrazolanthrongelb.

Ansatz: 1 g Dimethyl-pyrazolanthrongelb, 10 g Benzoylchlorid, 1 Stde. zum Sieden erhitzt, Aufarbeitung wie oben. Dreimalige Umkrystallisation aus Tetralin lieferte ein gelbes, feinkrystallinisches Endprodukt. Lösungsfarbe in Schwefelsäure rot; die Küpe ist blau.

4.597 mg Sbst.: 12.91 mg CO₂, 1.67 mg H₂O, 0.078 mg Asche (= 1.7 %).

C₄₄H₂₄O₄N₄ (672.45). Ber. C 78.55, H 3.60.

Gef. » 77.94, » 4.14.

1-Hydrazino-4-methyl-anthrachinon.

20 g 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon wurden mit 50 ccm Pyridin und 4 g Hydrazin-Hydrat 30 Min. zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute 18 g, Rohschmp. 152°. Braunrote Nadeln aus Xylol vom Schmp. 185—186°. Bei zu langem Sieden geht die Verbindung zum Teil in das Pyrazolanthron über.

0.1157 g Sbst.: 0.3017 g CO₂, 0.0396 g H₂O. — 0.1318 g Sbst.: 18.1 ccm N (18°, 761 mm).

C₁₅H₁₂O₂N₂ (252.2). Ber. C 71.40, H 4.80, N 11.11.

Gef. » 71.14, » 4.45, » 10.78.

4-Methyl-pyrazolanthron.

15 g des vorstehenden Hydrazin-Derivats wurden in 60 g Anilin gelöst und mit 5 g Anilin-Chlorhydrat versetzt. Die rote Lösung wurde im Ölbad erhitzt, bei 130—150° trat Farbaufhellung nach gelb hin ein, nach ¹/₄-stündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen und in viel verd. Salzsäure eingegossen. Der gelbgrüne Niederschlag (13 g) vom Schmp. 230° wurde dreimal aus Tetralin umkrystallisiert. Feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 288—290°.

0.1216 g Sbst.: 0.3443 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.1067 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 761 mm).

C₁₅H₁₀ON₂ (234.18). Ber. C 76.90, H 4.30, N 11.96.

Gef. » 77.24, » 4.45, » 12.33.

4.4'-Dimethyl-pyrazolanthrongelb.

Der Farbstoff konnte bisher nur mit reinem, krystallisiertem 4-Methyl-pyrazolanthron erhalten werden. Ausbeute 90 %. Küpe blau; Baumwolle wird gelb angefärbt; die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist rotgelb.

Der Farbstoff wurde in Form des gut krystallisierenden Dibenzoylderivats analysiert. Dieses krystallisiert aus Tetralin in gelben durchscheinenden Prismen.

0.1295 g Sbst.: 0.3746 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 12.0 ccm N (23°, 761 mm).

C₄₄H₂₄O₄N₄ (672.45). Ber. C 78.55, H 3.60, N 8.34.

Gef. » 78.92, » 3.99, » 8.50.

[2.5'-Dimethyl-benzoyl]-6-chlor-2-benzoesäure.

30 g durch Ausfrieren nochmals gereinigtes käufliches *p*-Xylol wurden mit 24 g 3-Chlor-phthalsäure-anhydrid (aus 3-Chlor-phthalsäure vom Schmp. 133°) und 40 g Aluminiumchlorid 10 Std. unter Rühren (Quecksilber-Verschuß) auf dem Wasserbade erwärmt. Die dickflüssige, zähe Masse wurde nach dem Zersetzen mit Eis und verd. Salzsäure vom überschüssigen Xylol durch Wasserdampf-Destillation befreit und der verbleibende Rückstand mit Natriumcarbonat-Lösung ausgekocht. Aus dieser fiel die Säure auf Ansäuern hin als bald erstarrendes Öl. Farblose Prismen aus Eisessig. Schmp. 215°. Ausbeute 34 g = 81 %. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rot.

0.1152 g Sbst.: 0.2832 g CO₂, 0.0465 g H₂O. — 0.2796 g Sbst.: 0.1323 g AgCl.

C₁₆H₁₃O₃Cl (288.65). Ber. C 66.54, H 4.54, Cl 12.28.

Gef. » 67.07, » 4.52, » 11.71.

1-Chlor-5.8-dimethyl-anthrachinon

entsteht durch Lösen vorstehender Säure in der 9-fachen Menge 10-proz. Oleums und mehrstündigem Erwärmen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man dünne, gelbe Nadeln vom Schmp. 186° (aus Eisessig). Ausbeute 27 g = 96 %.

0.1426 g Sbst.: 0.3693 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 0.1012 g AgCl.

C₁₆H₁₁O₂Cl (270.63). Ber. C 70.97, H 4.10, Cl 13.10.

Gef. » 70.65, » 3.88, » 12.82.

5.8-Dimethyl-pyrazolanthron.

5 g der Chlorverbindung wurden mit 50 ccm Pyridin und 2 g Hydrazin-Hydrat 30 Minuten erhitzt; da jedoch bei der Auf-

arbeitung sich feststellen ließ, daß das Produkt schon beim Umkry-
stallisieren zum Teil in das Pyrazolanthron übergeht und die erwartete
Hydrazinoverbindung deshalb schwer rein darstellbar war, so wurde
das Rohprodukt sofort mit Anilin und Anilin-Chlorhydrat in das
Pyrazolanthron verwandelt. Aufarbeitung wie oben beschrieben.
Die Verbindung bildet goldgelbe Blättchen aus Nitro-benzol; Schmp.
291—292°. Ausbeute aus 4 g rohem Hydrazinodervivat 3.5 g = 93.7 %.

0.1203 g Sbst.: 0.3401 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1086 g Sbst.: 10.6 ccm
N (22°, 763 mm).

C₁₆H₁₂O N₂ (248.20). Ber. C 77.39, H 4.88, N 11.29.
Gef. » 77.13, » 5.02, » 11.34.

Die Verbindung gibt mit alkoholischem Kali ein Kaliumsalz.
Es gelang aber auf keine Weise, in der üblichen und beschriebenen Art
die Farbstoffbildung zu erzielen. Dagegen lieferte die Kalischmelze
des 8-Chlor-pyrazolanthrons¹⁾ einen chlorfreien Farbstoff, der
sich als identisch mit Pyrazol-anthron-Gelb erwies.

Frankfurt a. M., April 1922.

244. Fritz Mayer und Therese Schulte²⁾: Über die Hydrierung des 1.6-Dimethyl-naphthalins.

(Eingegangen am 28. April 1922.)

Das 1.6-Dimethyl-naphthalin, welches R. Weißgerber³⁾
im Steinkohlenteer aufgefunden hat, ist ein in der α - und β -Stellung
methyliertes Naphthalin. Es erschien deshalb von Interesse, sein
Verhalten bei der Hydrierung zu untersuchen. Wir verdanken den
Kohlenwasserstoff, welchen wir auch nach anderen Richtungen hin
studierten, der Freundlichkeit des Hrn. Dr. R. Weißgerber in Duis-
burg-Meiderich.

Das Dimethyl-naphthalin nimmt bei der Reduktion mit Natrium
und Amylalkohol 2 Atome Wasserstoff auf. Der Ort der verbliebenen
Doppelbindung des hydrierten Kernes muß in β, β' -Stellung liegen;
das Dihydroprodukt lagert nämlich bei der Bromierung 2 Atome
Brom an, welche bei der Destillation restlos als Bromwasserstoff ab-
gespalten werden, wobei sich 1.6-Dimethyl-naphthalin zurückbildet.
Bei der Lage der Doppelbindung an anderer Stelle hätte die Bildung
eines Brom-dihydro-dimethyl-naphthalins⁴⁾ beobachtet werden müssen.

¹⁾ B 45, 2245 [1912].

²⁾ Auszug aus der Dissertation von Th. Schulte, Frankfurt a. M. 1922.

³⁾ R. Weißgerber und O. Kruber, B. 52, 346 [1919].

⁴⁾ E. Bamberger, A. 288, 114 [1885]; F. Straus und A. Rohrbacher, B. 54, 43 [1921].