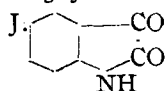


**347. W. Borsche, Hildegard Weußmann und A. Fritzsche:**  
**Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen, VI. 1): Über**  
**5-Jod-isatin und 5,5'-Dijod-indigo.**

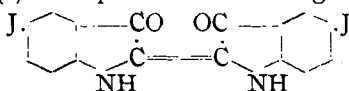
[Aus d. Allgem. chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. September 1924.)

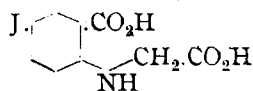
Chlorierte und bromierte Isatine sind ebenso wie die entsprechenden Indigofarbstoffe schon seit langem bekannt und vielfach untersucht. Jod-Derivate des Isatins scheinen dagegen bisher noch nicht dargestellt zu sein. Wir haben nun gefunden, daß sich Isatin in Eisessig gelöst durch Chlorjod ähnlich leicht wie Acetanilid<sup>2)</sup> in ein Monojod-Substitutionsprodukt verwandeln läßt, das auch aus *p*-Jod-anilin nach dem Verfahren von Sandmeyer gewonnen werden kann und danach, wie zu erwarten, als 5-Jod-isatin (I) anzusprechen ist. Es zeigt in seinen Reaktionen, soweit



I.



II.



III.

sie sich in Lösungen abspielen, weitgehende Ähnlichkeit mit dem Stammkörper, läßt sich z. B. mit Aceton, Acetophenon und Malonsäure zu den entsprechenden  $\alpha$ -substituierten 6-Jod-cinchoninsäuren kondensieren und kann über 5-Jod-isatinchlorid hinweg entweder unmittelbar durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig<sup>3)</sup> oder durch Vermittlung des 5-Jod-isatin- $\alpha$ -anilids<sup>4)</sup> in 5,5'-Dijod-indigo (II) verwandelt werden. Analysenrein haben wir ihn allerdings nur nach dem zweiten Verfahren bekommen. Die auf dem anderen Wege gewonnenen Präparate davon enthielten immer 1.5–2% Jod weniger als berechnet. Augenscheinlich war bei der Reduktion des Jod-isatinchlorids das Halogen im Benzolkern nicht ganz unberührt geblieben. Auch bei der Kalischmelze der 5-Jod-2-glycino-benzoesäure (III) wird es nach unseren Erfahrungen immer z. T. herausgenommen. Wir haben deshalb bei der Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials nach einer Reihe von Mißerfolgen schließlich darauf verzichtet, diesen an sich besonders naheliegenden Weg zum 5,5'-Dijod-indigo in allen Einzelheiten auszuarbeiten.

**Beschreibung der Versuche.**

I. 5-Jod-isatin,  $C_8H_4O_2NJ$  (I).

a) Aus Isatin und Chlorjod: In einem Kölbchen, das nach Art der bekannten Gaswaschflaschen durch einen eingeschliffenen Stopfen mit Zu- und Ableitungsrohr verschlossen ist, werden 13 g pulverisierten Jods durch einen Strom von trockenem Chlor in Chlorjod verwandelt. Wenn die berechnete Gewichtszunahme erreicht ist, ersetzt man die Chlorbombe durch einen  $CO_2$ -Kipp-Apparat, erwärmt das Kölbchen auf dem Wasserbade und treibt das Chlorjod durch einen lebhaften  $CO_2$ -Strom in eine Lösung von 13 g Isatin in 300 ccm Eisessig. Sie wird danach 12 Stdn. sich selbst überlassen und schließlich eingengt<sup>5)</sup>, bis das rohe Jod-isatin auszukristallisieren beginnt.

1) V. Mitteilung: B. 57, 1149 [1924].

2) Michael u. Norton, B. 11, 107 [1878]. 3) Baeyer, B. 12, 456 [1879].

4) siehe Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 6, 584.

5) Der abdestillierte chlorjod-haltige Eisessig wird unmittelbar für einen neuen Ansatz verwandt.

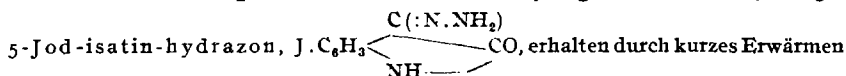
Ausbeute daran nach völligem Erkalten etwa 15 g, dunkelrotes Krystallmehl, Schmp. nach dem Auswaschen mit Alkohol oberhalb 260°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Krystallisiert aus ersterem in leuchtend roten Täfelchen, aus letzterem in prächtigen, dunkelroten Prismen und schmilzt danach bei 264–265°.

0.2000 g Sbst.: 0.1708 g AgJ. —  $C_8H_8O_2N_2J$ . Ber. J 46.38. Gef. J 46.14.

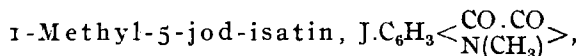
b) Aus *p*-Jod-anilin nach Sandmeyer: 4.2 g *p*-Jod-anilin werden  $\frac{3}{4}$  Stdn. mit 90 ccm Hydroxylamin-Lösung + 70 ccm Wasser + 3.3 g Chloralhydrat gekocht. Dabei fällt bereits ein Teil des Isonitrosoacet-*p*-jodanilids,  $J.C_6H_4.NH.CO.CH:NOH$ , als gelbbraunes Pulver aus, der Rest beim Erkalten. Es wird erst durch Umfällen aus verd. Natronlauge, dann durch Krystallisation aus verd. Methylalkohol oder noch besser heißem Wasser gereinigt und so in sehr schönen, gelblichweißen Blättchen vom Schmp. 180–182° erhalten.

0.1264 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 761 mm). —  $C_8H_7O_2N_2J$ . Ber. N 9.79. Gef. N 9.56.

Beim Eintragen in die 8-fache Menge konz. Schwefelsäure löst sich Isonitrosoacet-*p*-jodanilid schnell mit tiefvioletter Farbe. Man erwärmt  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem Wasserbad (dabei entweicht infolge Verdrängung von J durch  $.SO_3H$  etwas Jod) und fällt danach das Jod-isatin durch das 3-fache Volumen Eiswasser. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol für sich und mit dem Präparat aus Isatin und Chlorjod gemischt bei 264–265°.

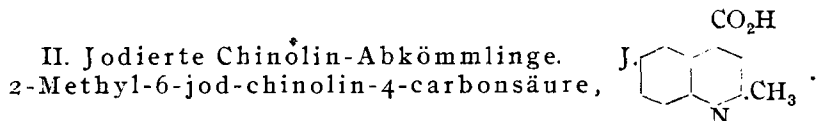


einer alkohol. Lösung von Jod-isatin mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat, krystallisiert aus viel heißem Alkohol in dunkelgelben Nadeln, die sich von etwa 170° an verfärben und sich um 240° vollkommen zersetzen. Dabei entweichen Jod-Dämpfe. Jod-oxindol ließ sich, auch als eine etwas größere Menge des Hydrazons unter vermindertem Druck bis über seinen Schmelzpunkt erhitzt wurde, weder aus dem spärlichen Destillat noch aus dem kohle-artigen Rückstand im Kolben isolieren.



kann entweder durch Methylieren von 5-Jod-isatin mit Dimethylsulfat und Natronlauge oder aus 1-Methyl-isatin durch Substitution mittels Chlorjods unter denselben Bedingungen wie die nicht methylierte Verbindung erhalten werden. Es löst sich ziemlich schwer in heißem Alkohol und setzt sich daraus in langen, dunkelroten Nadeln vom Schmp. 175° ab.

0.1716 g Sbst.: 0.1397 g AgJ. —  $C_8H_8O_2NJ$ . Ber. J 44.19. Gef. J 43.91.



2.7 g Jod-isatin in 18 ccm 25-proz. Kalilauge + 18 ccm Alkohol werden einen Tag lang mit 4 ccm Aceton gekocht. Dann wird zur Entfernung von Alkohol und nicht verbrauchtem Aceton eingeeengt, mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit Salzsäure neutralisiert, nach einigen Stunden von ausgeschiedenen Verunreinigungen abfiltriert und aus dem zum Sieden erhitzten Filtrat die Cinchoninsäure durch Essigsäure gefällt. Ausbeute an Rohprodukt 2.7 g.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, gelbliche Nadelchen vom Schmp. 290°.

0.3202 g Sbst.: 12.1 ccm N (21°, 750 mm). —  $C_{11}H_8O_2NJ$ . Ber. N 4.33. Gef. N 4.32.

6-Jod-chinaldin,  $C_{10}H_8NJ$ : 1 g der Cinchoninsäure wird in einer kleinen Retorte unter Durchsaugen eines schwachen Luftstromes bis zum Aufhören der  $CO_2$ -Entwicklung auf 300° erhitzt, dann bei 20 mm überdestilliert. In der Vorlage kondensiert sich 6-Jod-chinaldin als gelbes, schnell erstarrendes Öl, das sich aus verd. Alkohol in Nadeln vom Schmp. 107—108° absetzt.

0.1341 g Sbst.: 0.2190 g  $CO_2$ , 0.0347 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_8NJ$ . Ber. C 44.66, H 2.98. Gef. C 44.55, H 2.90.

Sein Pikrat krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen und schmilzt bei 194—195°.

2-Phenyl-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (6-Jod-atophan)  
 $J \cdot C_9H_4N \cdot (C_6H_5) \cdot (CO_2H)$ .

Aus 2.7 g 5-Jod-isatin und 2.5 g Acetophenon unter denselben Bedingungen wie vorher. Aus Alkohol, in dem sie sich recht schwer löst, gelbliche Nadelchen vom Schmp. 249—250°.

0.2046 g Sbst.: 6.3 ccm N (22°, 752 mm). —  $C_{16}H_{10}O_2NJ$ . Ber. N 3.73. Gef. N 3.47.

Die Säure ist schon vor längerer Zeit von anderer Seite<sup>6)</sup> aus *p*-Jodanilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure aufgebaut worden. Erhitzt man sie bis zu ruhigem Fluß der Schmelze auf 260—270° und destilliert dann über, so erhält man in guter Ausbeute 2-Phenyl-6-jod-chinolin,  $C_{15}H_{10}NJ$ , leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, aus dem es sich in derben, gelblichen Prismen abscheidet. Es schmilzt bei 143—144°.

0.2228 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 752 mm). —  $C_{15}H_{10}NJ$ . Ber. N 4.23. Gef. N 4.50.

2-Oxy-6-jod-chinolin-4-carbonsäure,  $J \cdot C_9H_4N \cdot (OH) \cdot (CO_2H)$ .

2.7 g 5-Jod-isatin werden unter den gleichen Bedingungen wie Isatin<sup>7)</sup> mit 1.6 g Malonsäure kondensiert und weiter verarbeitet. Goldgelbe Blättchen, Schmp. über 320°, Ausbeute beinahe quantitativ.

0.2640 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 754 mm). —  $C_{10}H_6O_3NJ$ . Ber. N 3.81. Gef. N 3.90.

Versuche, die Säure nach dem Verfahren von Tielepape<sup>8)</sup> zu 6-Jod-cinchoninsäure,  $J \cdot C_9H_5N \cdot CO_2H$ , zu reduzieren, haben uns vorläufig nur bis zur 2-Chlor-6-jod-cinchoninsäure,  $J \cdot C_9H_4NCl \cdot CO_2H$ , geführt. Sie entsteht in etwa gleicher Menge mit 2-Oxy-6-jod-cinchoninsäurechlorid,  $J \cdot C_9H_4N \cdot (OH) \cdot (COCl)$ , wenn man 4 g  $PCl_5$  in 6 g  $POCl_3$  löst, in die Mischung bei 70° unter Umschütteln 4.5 g der Oxy-säure in kleinen Anteilen einträgt und schließlich 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei bekommt man eine klare, rotbraune Schmelze, die beim Erkalten in langen Nadeln erstarrt. Beim Verrühren mit 80 g Eis fällt eine weiße Krystallmasse aus. Verd. Sodalösung nimmt nur einen Teil davon auf. Er wird mit Salzsäure wieder gefällt und bildet nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol feine, bei 215—216° schmelzende Nadelchen von der Zusammensetzung der Chlor-jod-cinchoninsäure:

<sup>6)</sup> D. R. P. 288 303 der Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin, C. 1915, II 1268.

<sup>7)</sup> Borsche u. Jacobs, B. 47, 358 [1914].    <sup>8)</sup> B. 55, 134 [1922].

0.1406 g Stbst.: 0.1854 g CO<sub>2</sub>, 0.0200 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NClJ. Ber. C 36.01, H 1.50. Gef. C 35.97, H 1.59.

Der soda-unlösliche Rückstand ist schwerer löslich in Alkohol und scheidet sich daraus in langen, gelblichweißen Nadeln vom Schmp. 265–266° ab. Sein Halogen-Gehalt entspricht ebenfalls der Formel C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NClJ:

0.1773 g Stbst.: 0.2022 g Halogensilber (0.0787 g AgCl, 0.1235 g AgJ).  
 C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NClJ. Ber. Cl 10.65, J 38.02. Gef. Cl 10.98, J 37.63.

Er kann nach Herkunft und Verhalten kaum etwas anderes sein als das Chlorid der Oxy-jod-cinchoninsäure.

### III. 5,5'-Dijod-indigo, C<sub>16</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub> (II).

#### 5-Jod-isatinchlorid, J.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>< $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{matrix}$ >C.Cl.

5.4 g reinen Jod-isatins werden mit 8 ccm Benzol und 4.2 g PCl<sub>5</sub> auf dem Wasserbad erwärmt. Sie lösen sich dabei zunächst unter Chlorwasserstoff-Entwicklung mit dunkelbrauner Farbe. Bald darauf erstarrt die Mischung zu einem Brei brauner Nadeln, die nach dem Erkalten abgesaugt und mit wenig kaltem Benzol und Petroläther ausgewaschen werden. Ausbeute 5.6 g, Schmp. 226–228°; im Exsiccator lassen sie sich längere Zeit ohne merkliche Veränderung aufbewahren.

#### 5-Jod-isatin-2-anilid, J.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>< $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{matrix}$ >C:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

2.9 g Jod-isatinchlorid werden mit der 10-fachen Menge Benzol und 1.9 g Anilin einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann filtriert man heiß vom Anilin-Chlorhydrat ab. Aus dem Filtrat setzt sich das Anilid beim Abkühlen in violettstichig schwarzen Nadeln ab. Sie werden, wenn nötig, durch Ausziehen mit etwas warmem Alkohol von einem gelbroten, ebenfalls gut krystallisierenden Nebenprodukt befreit, lösen sich leicht in warmem Benzol, schwer in siedendem Alkohol und schmelzen rein bei 223–224°.

0.0667 g Stbst.: 4.55 ccm N (20°, 763 mm). — 0.1020 g Stbst.: 0.0698 g AgJ.  
 C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>J. Ber. N 8.05, J 36.48. Gef. N 7.98, J 36.90.

5,5'-Dijod-indigo: Man versetzt 0.7 g des Anilids in 20 ccm Benzol unter kräftigem Umschwenken mit 30 ccm einer 10% H<sub>2</sub>S enthaltenden Schwefelammonium-Lösung in mehreren Anteilen und läßt dann stehen, bis aller Dijod-indigo ausgefallen ist. Er wird mit Alkohol ausgekocht, danach auf dem Filter gründlich mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und ist trocken ein dunkelblaues Pulver vom Aussehen des gewöhnlichen Indigos, das erst bei hoher Temperatur unter Ausstoßung von Jod-Dämpfen verkohlt.  
 4.25 mg Stbst.: 0.204 ccm N (21°, 750 mm). — C<sub>16</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. N 5.45. Gef. N 5.49.

5,5'-Dijod-indigo löst sich erheblich schwieriger als die Dibromverbindung in lauwarmer alkalischer Hydrosulfit-Lösung, läßt sich aber sonst in gleicher Weise wie diese verküpen und färben. Auch die Nuancen der mit beiden Farbstoffen erzeugten Ausfärbungen auf Seide und Baumwolle unterscheiden sich für das unbewaffnete Auge nicht wesentlich voneinander. Das Jod wird beim Verküpen nicht herausgenommen. Wir haben uns ausdrücklich davon überzeugt, daß der Jod-Gehalt des aus der Küpe regenerierten Farbstoffes mit dem ursprünglichen übereinstimmte.

IV. 5-Jod-2-glycino-benzoesäure,  $C_9H_8O_4NJ$  (III).5-Jod-anthranilsäure,  $J.C_6H_3(.NH_2).CO_2H$ .

5-Jod-anthranilsäure ist von Grothe<sup>9)</sup> auf ziemlich umständliche Weise gewonnen. Wir haben sie uns sehr bequem verschaffen können, indem wir 13.4 g Anthranilsäure in 300 ccm Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit 16 g Chlorjod reagieren ließen. Die Krystallisation der Säure beginnt schon, während letzteres noch eingeleitet wird. Sie wird nach beendeter Abscheidung abgesaugt, mit  $SO_2$ -haltigem Wasser ausgewaschen und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen, die sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und kochendem Eisessig lösen und bei  $212-214^0$  unter Entwicklung von Jod-Dämpfen und Verkohlungen schmelzen.

0.1634 g Sbst.: 0.1906 g  $CO_2$ , 0.0364 g  $H_2O$ .

$C_7H_6O_2NJ$ . Ber. C 31.98, H 2.18, Gef. C 31.82, H 2.49.

2-Acetamino-5-jod-benzoesäure,  $J.C_6H_3(.NH.CO.CH_3).CO_2H$ .

2.6 g Jod-anthranilsäure werden mit 1.1 g Acetanhydrid 1 Stde. auf  $130^0$  erhitzt, zerkleinert, mit kaltem Wasser ausgezogen und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp.  $241-242^0$ .

0.1410 g Sbst.: 0.1840 g  $CO_2$ , 0.0304 g  $H_2O$ .

$C_9H_8O_3NJ$ . Ber. C 35.45, H 2.62, Gef. C 35.60, H 2.44.

Bei einem Versuch, den Stoff durch Jodieren von Acet-anthranilsäure zu gewinnen, bekamen wir statt seiner ein Gemisch von Ausgangsmaterial und 3.5-Dijod-anthranilsäure,  $J_2C_6H_2(.NH_2).CO_2H$ . Dabei hatten wir 18 g Acet-anthranilsäure in 300 ccm Eisessig 18 Stdn. der Einwirkung von 16.2 g Chlorjod überlassen. Das Reaktionsprodukt, das erst nach starkem Einengen der Lösung auskrystallisierte, wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, um unangegriffene Acet-anthranilsäure zu entfernen, aus verd. Natriumcarbonat-Lösung umgefällt und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp.  $232-233^0$ , die sich anders wie 5-Jod-anthranilsäure nicht mehr in verd. Mineralsäuren lösen.

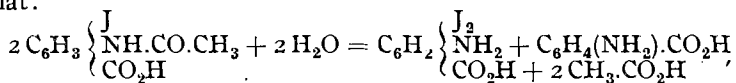
0.1502 g Sbst.: 0.1216 g  $CO_2$ , 0.0229 g  $H_2O$ . — 0.1882 g Sbst.: 0.2279 g AgJ.

$C_7H_5O_2NJ_2$ . Ber. C 21.63, H 1.29, J 65.24, Gef. C 22.09, H 1.70, J 65.33.

Die Ausbeute an Dijod-anthranilsäure betrug unter diesen Umständen, wie vorauszusehen, nur etwa 40% d. Th. Um sie zu verbessern, wandten wir bei einem zweiten Ansatz auf die gleiche Menge Chlorid nur 9 g Acet-anthranilsäure an, erreichten aber dadurch nicht viel mehr, als daß sich neben Dijod-anthranilsäure verhältnismäßig reichlich 2.4.6-Triiod-anilin,  $J_3C_6H_2.NH_2$ <sup>10)</sup>, bildete. Es blieb beim Auflösen der Rohsäure in verd. Natriumcarbonat-Lösung zurück, setzte sich aus Alkohol oder Eisessig in langen, dünnen, gelben Prismen ab und schmolz bei  $185^0$ .

0.1170 g Sbst.: 0.1751 g AgJ. —  $C_6H_4NJ_3$ . Ber. J 80.86, Gef. J 80.90.

Wir vermuten deshalb, daß sich Dijod-anthranilsäure erst nachträglich beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches nach folgender Gleichung gebildet hat:



und wollen dem gelegentlich noch weiter nachgehen<sup>11)</sup>.

<sup>9)</sup> J. pr. [2] 18, 327 [1879]. <sup>10)</sup> Michael u. Norton, a. a. O.

<sup>11)</sup> Über die entsprechende Umwandlung von 4-Acetamino-3-jod-benzoesäure siehe Wheeler u. Liddle, Am. 42, 441 [1909].

2-[Cyanmethyl-amino]-5-jod-benzoesäure,  
 $C_6H_3J(CO_2H)(NH.CH_2.CN)$ .

Aus 5.2 g 5-Jod-anthranilsäure, die in 60 ccm Wasser + 1.4 g Cyankalium gelöst, dann mit 1.7 g 40-proz. Formaldehyd-Lösung versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt werden. Danach fällt durch Essigsäure ein gelber Niederschlag aus, dessen Hauptmenge, ein lebhaft gelber, amorpher Stoff vom Schmp. 184—186°, dessen Natur wir noch nicht haben aufklären können<sup>12)</sup>, sich leicht in Alkohol löst. Der schwerlösliche Rückstand krystallisiert aus demselben Lösungsmittel in farblosen Platten vom Schmp. 217°, die sich als das gesuchte Nitril erweisen. Ausbeute daran nur 0.8 g.

0.1615 g Sbst.: 0.2122 g  $CO_2$ , 0.0371 g  $H_2O$ .

$C_9H_7O_2N_2J$ ; Ber. C 35.80, H 2.32. Gef. C 35.85, H 2.51.

5-Jod-2-glycino-benzoesäure,  $C_6H_3J(CO_2H)(NH.CH_2.CO_2H)$  (III).

1 g des Nitrils wird bis zum Verschwinden des Ammoniak-Geruches mit 5 ccm 3-n. Natronlauge erwärmt; dann wird verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Die Säure krystallisiert aus verd. Alkohol in weißen, zu Drusen vereinigten Nadeln und verflüssigt sich bei 207—208°.

0.1068 g Sbst.: 0.1318 g  $CO_2$ , 0.0212 g  $H_2O$ .

$C_9H_8O_4NJ$ . Ber. C 33.67, H 2.50. Gef. C 33.67, H 2.22.

Vorteilhafter wird sie dargestellt, indem man 6.5 g Phenyl-glycin-o-carbonsäure in 80 ccm Eisessig mit 5.4 g Chlorjod zusammenbringt. Der größte Teil krystallisiert allmählich aus, der Rest wird durch Eindampfen der Mutterlauge abgeschieden. Die Ausbeute an reinem Stoff beträgt 6—7 g.

**348. Edward de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Herbert Henry Grainger: Über Anthrachinon-carbonsäuren.**

[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 11. September 1924.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß das Vorhandensein eines Halogenatoms oder eines Schwefelsäurerestes in den Seitenringen des Anthracen-Kernes einen tiefgehenden Einfluß auf das Verhalten der *meso*-Kohlenstoffatome auszuüben vermag. Die Gegenwart dieser Gruppen, besonders wenn sie  $\alpha$ -Stellungen einnehmen, beeinflußt nicht nur das Verhalten der Anthrone bei der Reduktion, sondern macht auch, falls es sich um Substitutionsprodukte des Anthracens selbst handelt, solche Verbindungen, die sich von diesen durch Anlagerung an die „Brückenbindungen“ ableiten, beständiger.

Die Anthrachinon-1-carbonsäure verwandelt sich bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure leicht in ein Gemisch von 10-Anthron-1-carbonsäure (I) und dem Lacton der 9.10-Dihydro-9-anthranol-1-carbonsäure (II). Die Konstitution der ersteren Verbindung ist bereits von Graebe

<sup>12)</sup> Er ist verschieden von dem über 300° schmelzenden Produkt, zu dem sich Jod-anthranilsäure und Formaldehyd in soda-alkalischer Lösung vereinigen, aber vielleicht identisch oder wenigstens nahe verwandt mit einem Stoff von den gleichen äußeren Eigenschaften, den wir bei der Umsetzung von Jod-anthranilsäure mit Chlor-essigsäure und Natriumcarbonat erhielten.

<sup>1)</sup> Barnett u. Matthews, Soc. 123, 2549 [1923]; R. 43, 530 [1924].