

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 kristallisiert 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 kristallisiert 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 kristallisiert 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.**

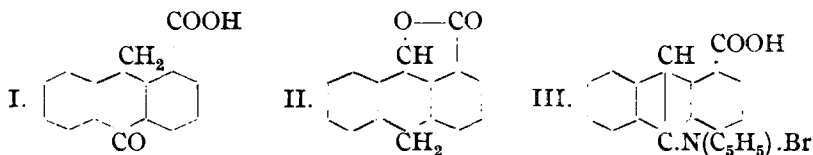
[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]  
 (Eingegangen am 11. September 1924.)

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].



und Juillard<sup>2)</sup> durch eine Synthese aufgeklärt worden, die hinsichtlich der Stellung des Carboxyls keinen Zweifel läßt und eine weitere Bestätigung in der Tatsache findet, daß sich bei der Enolisation keine Tendenz zur Lactonbildung kundgibt. In bezug auf dieses letztere Argument muß indessen daran erinnert werden, daß auch die Anthron- $\alpha$ -sulfonsäuren keine Tendenz zur Bildung von Sul-tonen erkennen lassen, obwohl im Falle der 1,5-Disulfonsäure sich ein Schwefelsäurerest und die Hydroxylgruppe in *peri*-Stellung zu einander befinden. Die oben für die zweite Verbindung angenommene Konstitutionsformel stützt sich auf die Tatsache, daß sie in wäßrigem Alkali unlöslich ist, von siedendem alkohol. Kali aber aufgenommen wird und beim darauffolgenden Ansäuern dann einen Niederschlag von Anthracen-1-carbonsäure liefert. Augenscheinlich ist mithin die sich hierbei unter Öffnung des Lactonringes zunächst bildende *ms*-Dihydro-9-anthranol-1-carbonsäure nicht beständig und geht sofort unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und Wiederherstellung der Brückenbindung in die Anthracen-1-carbonsäure über. Die Reduktion der Anthron-carbonsäure (I) mit Zinkstaub und Salzsäure ergibt kleine Mengen der gleichen Säure neben einer leicht löslichen Substanz, die noch nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte, sich aber wie ein Dihydro-anthracen-Derivat verhielt.

Die Anthrachinon-2-carbonsäure liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unter den gewöhnlichen Bedingungen als Hauptprodukt eine vollständig unlösliche, amorphe, schwarze Substanz, die sich nicht reinigen ließ. Gleichzeitig bildet sich in kleiner Menge ein gelbes, krystallinisches Produkt, welches ein Gemisch von 9- und 10-Anthron-2-carbonsäure zu sein scheint, da aus ihm die erstere Säure in Form des entsprechenden Anthranolacetates isoliert werden konnte. Wurde dieses Anthron mit Zink und Salzsäure reduziert, so war keine definierte Verbindung in reiner Form herauszuarbeiten. Das Hauptprodukt der Reaktion bildete ein unlöslicher Stoff von sehr hohem Schmelzpunkt — wahrscheinlich das Produkt einer Pinakon-Kondensation. Gleichzeitig entsteht in kleiner Menge eine leicht lösliche Substanz, die vermutlich ein Dihydro-anthracen-Derivat ist.

Limpricht<sup>3)</sup> hat die gleiche Anthron-carbonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak reduziert und dabei eine bei 276° schmelzende, stark fluoreszierende Verbindung beobachtet. Trotz dieser Fluorescenz beschreibt er diese Verbindung als Dihydro-anthracen-2-carbonsäure und führt auch mit dieser Formel in Einklang stehende Analysenzahlen an. Da es uns jedoch außerordentlich unwahrscheinlich erschien, daß sich unter diesen Bedingungen ein Dihydro-anthracen-Abkömmling bilden könnte, wiederholten wir seine Versuche und fanden dann auch, daß die fragliche Säure in Wirklichkeit Anthracen-2-carbonsäure ist.

Die Nitrierung der Anthracen-carbonsäuren vollzieht sich unter intermediärer Bildung von Salpetersäure-Additionsprodukten. So wurde eine farblose, krystallinische Verbindung erhalten, als wir die Anthracen-1-carbonsäure in Eisessig-Suspension mit Salpetersäure behandelten; diese

<sup>2)</sup> A. 242, 254 [1887].

<sup>3)</sup> A. 309, 121 [1899].

Verbindung entsprach in allen ihren Eigenschaften dem analogen Produkt, das aus dem Anthracen selbst erhältlich ist. Zweifellos liegt in der hier in Rede stehenden Verbindung das Acetat der Nitro-dihydro-anthranol-1-carbonsäure vor, wenn es auch infolge der Instabilität des Präparates nicht gelungen ist, befriedigende Analysenzahlen zu erhalten. Beim Behandeln mit Soda oder Pyridin gab die Substanz Essigsäure ab und verwandelte sich in 9- (oder 10-) Nitro-anthracen-1-carbonsäure. Die Anthracen-2-carbonsäure verhielt sich bei der Nitrierung ähnlich, das Additionsprodukt war jedoch nur in teigiger Form erhältlich. Beim Behandeln mit Pyridin bildete sich aus ihm ein Gemisch isomerer Nitro-anthracen-carbonsäuren, das sich nur schwer trennen ließ und bis jetzt noch nicht näher untersucht worden ist.

Das Vorhandensein eines Carboxyls in  $\alpha$ -Stellung übt einen starken Einfluß auf das Verhalten des Moleküls gegen Brom aus. Während das Anthracen selbst mit Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur so leicht reagiert, daß selbst dann ein Dibromprodukt entsteht, wenn nur 1 g-Mol. des Halogens verwendet wird, läßt andererseits die Anthracen-1-carbonsäure, wenn man sie in siedendem Eisessig mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat bromiert, stets nur eine Monobromprodukt entstehen, auch wenn man das Brom in starkem Überschuß verwendet. Dieses Monobromprodukt läßt sich dann auch nicht weiter bromieren. Im Gegensatz zu dem 1-Isomeren verhält sich die Anthracen-2-carbonsäure dagegen wie das Anthracen selbst; die Bromierung führte dementsprechend stets zu einem Dibromderivat, obwohl in diesem Fall kein intermediäres Additionsprodukt zu isolieren ist und die Bromierung sich bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam vollzieht, was allerdings wohl mit der sehr geringen Löslichkeit der Säure in Zusammenhang steht. Die beiden isomeren Anthracen-carbonsäuren unterscheiden sich auch in ihrem Verhalten beim Bromieren in Gegenwart von Pyridin. Die 1-Säure liefert hierbei die Anthracyl-10-pyridiniumbromid-1-carbonsäure (III), deren Konstitution sich aus ihrer Unfähigkeit zur Betain-Bildung erschließen läßt, während die Anthracen-2-carbonsäure kein analoges Salz ergibt und zum großen Teil unverändert zurückgewonnen wird.

### Beschreibung der Versuche.

#### Anthrachinon-1-carbonsäure.

Die Säure wurde durch Oxydieren von Benzanthron dargestellt, wobei es sich jedoch als bequemer erwies, das von A. G. Perkin<sup>4)</sup> angegebene Verfahren in folgender Weise abzuändern: 50 g Benzanthron werden unter gelindem Erwärmen in 500 ccm konz. Schwefelsäure gelöst; die tiefrote Flüssigkeit wird dann unter heftigem Schütteln in 4 l heißes Wasser eingetragen. Zu der so entstehenden, kochenden Suspension werden 200 g Chromsäure langsam hinzugefügt. Nach 6 Stdn. wurde das Ganze abgekühlt, der Niederschlag gesammelt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Die so gewonnene Rohsäure wurde in verd. Ammoniak gelöst, mit Säure wieder ausgefällt und schließlich aus kochender konz. Salpetersäure (D. = 1.42) umkrystallisiert. Die Ausbeute war fast quantitativ.

#### 10-Anthron-1-carbonsäure (I).

17 g Anthrachinon-1-carbonsäure, 35 g gepulvertes Zinn und wenige Tropfen verd. Platinchlorid-Lösung wurden mit 200 ccm Eisessig und 35 g

<sup>4)</sup> Soc. 117, 706 [1920].

rauchender Salzsäure  $2\frac{1}{2}$  Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Hierbei färbte sich die Lösung zunächst blutrot, später wurde die Farbe jedoch heller, und es schieden sich bereits aus der noch heißen Flüssigkeit Krystalle aus. Nach dem Abkühlen wurde die feste Masse gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und mit 100 ccm einer 3-proz. Natronlauge extrahiert. Das alkalische Filtrat lieferte beim Ansäuern 9.5 g eines orangegefärbten Niederschlages, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei  $252^{\circ}$  schmolz und auch in seinen übrigen Eigenschaften mit der von Graebe und Juillard (loc. cit.) beschriebenen Anthron-carbonsäure übereinstimmte. Die Verbindung schien von Alkali-hydroxyd und Pyridin enolisiert zu werden, verriet aber keine Tendenz zur Lactonbildung. Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin führte zur Bildung eines Acetates vom Schmp.  $231-235^{\circ}$ , das beim Nitrieren in essigsaurer Lösung<sup>5)</sup> ein Produkt gab, welches aus Jodwasserstoffsäure Jod frei machte und sich auch im übrigen wie ein Nitro-anthron-Derivat verhielt. Für eine eingehendere Untersuchung besaß die Substanz jedoch zu wenig Interesse.

Die Oxydation der Anthron-carbonsäure mit Kaliumferricyanid in kalter Alkalilösung gab ein Produkt, das wegen seiner Unlöslichkeit nicht zu reinigen war, sich jedoch in jeder Hinsicht wie ein Dianthron-Abkömmling verhielt.

#### Lacton der 9.10-Dihydro-9-anthranol-1-carbonsäure (II).

Dieses Lacton wurde als Nebenprodukt der Darstellung von 10-Anthron-1-carbonsäure erhalten und hinterließ als unlösliches, graues Pulver (5 g), als das Rohprodukt der Reduktion mit Natronlauge extrahiert wurde. Es wurde durch Umkrystallisieren erst aus Eisessig und dann aus einem Gemisch von Pyridin mit Alkohol in farblosen, seidigen Nadeln gewonnen, die sich bei  $264^{\circ}$  gelb färbten und bei  $277-278^{\circ}$  zu einer roten Flüssigkeit schmolzen. Die Substanz fluorescierte nicht; sie wurde von kochendem, verdünntem, wäßrigem Ätzalkali nicht angegriffen und war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich.

0.1575 g Sbst.: 0.4674 g  $\text{CO}_2$ , 0.0625 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 81.1, H 4.50. Gef. C 80.9, H 4.41.

Beim 1-stdg. Kochen mit alkohol. Kali bildete sich eine gelbe Lösung, die beim Ansäuern nach dem Verdünnen mit Wasser einen braunen Niederschlag gab. Dieser wurde durch Umlösen aus Eisessig gereinigt und dann durch direkten Vergleich mit einer authentischen Probe als Anthracen-1-carbonsäure identifiziert.

#### 9- (oder 10-) Nitro-anthracen-1-carbonsäure.

Fein gepulverte Anthracen-1-carbonsäure (11 g) wurde in 25 ccm Eisessig suspendiert und mit 2.5 ccm rauchender Salpetersäure (D. = 1.50) langsam vermischt. Es entstand eine orangerote Lösung, die beim Aufbewahren über Nacht 4.2 g eines fast farblosen, krystallinischen Pulvers absetzte. Letzteres wurde zunächst aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther, dann aus Eisessig umkrystallisiert und schmolz hiernach bei  $172^{\circ}$  (unt. Zers.). Das Produkt enthielt, wie die Amylacetat-Probe nachwies, eine Acetylgruppe und machte aus verd. Jodwasserstoffsäure Jod frei. Es lag demnach zweifellos das Acetat einer Nitro-dihydro-anthranol-1-carbonsäure vor, doch gelang es nicht, zufriedenstellende Analysenzahlen zu erhalten. Beim Behandeln mit Soda oder, besser, beim Stehenlassen mit dem gleichen Gewicht Pyridin über Nacht verwandelte sich die Verbindung

<sup>5)</sup> vergl. Barnett u. Cook, Soc. 123, 2640 [1923].

in 9- (oder 10-) Nitro-anthracen-1-carbonsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und dann aus Alkohol gelbe Blättchen bildete und sich bei 249° zersetzte.

0.5130 g Sbst.: 23.8 ccm N (16°, 754 mm). —  $C_{15}H_9O_4N$ . Ber. N 5.24. Gef. N 5.34.

#### 9- (oder 10-) Brom-anthracen-1-carbonsäure.

8 g (= 1 Gramm-Mol.) mit 50 ccm Eisessig verd. Broms wurden langsam zu einer kochenden Lösung von 11 g Anthracen-1-carbonsäure in 300 ccm Eisessig hinzugefügt. Die Bromierung trat außerordentlich schnell ein, und bereits aus der kochenden Lösung schieden sich Krystalle ab. Nach dem Abkühlen wurde das feste Produkt (14 g) gewaschen, in Kalilauge gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt und zweimal aus Amylalkohol, dann noch einmal aus Methyläthylketon umkrystallisiert. Es bildete dann glitzernde, gelbe Nadeln, die bei 281—282° unter gleichzeitiger Zersetzung schmolzen.

0.1588 g Sbst.: 0.3463 g  $CO_2$ , 0.0461 g  $H_2O$ . — 0.3128 g Sbst.: 0.1954 g AgBr.  $C_{16}H_9O_2Br$ . Ber. C 59.8, H 2.99, Br 26.6. Gef. C 59.5, H 3.22, Br 26.6.

Die gleiche Substanz bildete sich auch, wenn ein großer Überschuß an Brom, mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat, angewendet wurde.

#### Anthracyl-10-pyridiniumbromid-1-carbonsäure (III).

Anthracen-1-carbonsäure (4.4 g) wurde in Pyridin (30 ccm) bei 0° mit (1 ccm) Brom behandelt. Nach mehreren Stunden wurde der dunkelgefärbte, feste Körper, der sich abgeschieden hatte, mit Äther gewaschen und dann aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert. Er bildete hier nach ein blaßgelbes Krystallpulver, das in Alkohol und Wasser leicht löslich war.

0.6916 g Sbst. und 0.6740 g  $AgNO_3$  erforderten 22.65 ccm  $n/_{10}$ - $NH_4$ -Rhodanid.  $C_{20}H_{14}O_2NBr + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Ber. Br 19.7. Gef. Br 19.7.

Das Krystallwasser wurde auch bei 130° nur langsam abgegeben.

#### Phenylester der Anthracen-1-carbonsäure.

4.5 g der Säure wurden in 20 ccm Phenol gelöst, in einer Kältemischung abgekühlt und dann mit 1.5 ccm Thionylchlorid behandelt. Nach 2-stdg. Stehen wurde der Niederschlag gesammelt, mit Alkohol gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert. Er bildete dann gelbe Nadeln, die bei 207—209° schmolzen.

0.1498 g Sbst.: 0.4640 g  $CO_2$ , 0.0614 g  $H_2O$ .  $C_{21}H_{14}O_2$ . Ber. C 84.5, H 4.70. Gef. C 84.5, H 4.74.

Die Bromierung dieses Phenylesters mit 2 Gramm-Mol. Brom in siedendem Eisessig ergab einen bromierten Ester, aus welchem bei der Hydrolyse die gleiche Monobrom-anthracen-carbonsäure gewonnen wurde, die sich auch beim Bromieren der freien Säure bildete. Als ein sehr großer Überschuß Brom (5 Gramm-Mol.) angewendet wurde, entstand ein Produkt, das bei der Verseifung eine Säure lieferte, die sich durch die Analyse als Gemisch etwa gleicher Teile Mono- und Dibromderivat identifizieren ließ.

#### Anthrachinon-2-carbonsäure.

Ogleich diese Säure sich leicht durch Wasserabspalten aus der Benzophenon-2.4'-dicarbonsäure nach dem D. R. P. 80 407 darstellen läßt, so erhält man doch ein wesentlich reineres Produkt, wenn man die Dicarbonsäure zunächst zu dem entsprechenden Diphenyl-methan-Derivat<sup>6)</sup> reduziert,

<sup>6)</sup> Diese Reduktion wird nach Limpricht (loc. cit.) mit Zinkstaub und Ammoniak ausgeführt und tritt leicht ein; es ist aber wesentlich, hierbei konz. Ammoniak zu verwenden, da sonst ein anderes Produkt erhalten wird.

dieses dann durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure nach Limpricht (loc. cit.) in das zugehörige Anthron überführt und letzteres schließlich oxydiert. Diese Oxydation bewirkten wir durch Zufügen einer Lösung von 31.5 g Kaliumpermanganat zu einer siedenden Lösung von 36 g der Anthron-carbonsäure und 10 g Kaliumhydroxyd in 2 l Wasser. Nach dem Abfiltrieren der ausgefallenen Manganoxyde wurde das klare Filtrat angesäuert und der hierbei entstehende Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert <sup>7)</sup>.

#### Anthracen-2-carbonsäure.

Die beste Methode zur Darstellung dieser Säure ist, 50 g der 9-Anthron-2-carbonsäure mit 120 g Zinkstaub und 100 ccm einer konz. wäßrigen Ammoniak-Lösung (D. = 0.880), die mit 150 ccm Wasser verdünnt ist, solange auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis (nach ungefähr 3 Stdn.) eine fast farblose Flüssigkeit entstanden ist. Beim Ansäuern liefert das ammoniakalische Filtrat dann 12 g Anthracen-2-carbonsäure als Niederschlag, während sich noch weitere 15 g an reinem Material durch Lösen des zinkhaltigen Rückstandes in Salzsäure gewinnen lassen. Am besten wird die Säure aus Eisessig umkrystallisiert, in welchem sie jedoch nur spärlich löslich ist.

#### 10-Nitro-9-anthracylacetat-2-carbonsäure.

Die 9-Anthron-2-carbonsäure läßt sich in dieses Acetat auf dem gewöhnlichen Wege durch Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin überführen. Das Acetat wurde durch Umlösen aus Eisessig gereinigt und schmolz dann bei 253–255<sup>0</sup> (unt. Zers.). Bei den Analysen wurde jedoch stets zu wenig Kohlenstoff gefunden, wahrscheinlich weil die Krystalle das Lösungsmittel ganz ungewöhnlich fest hielten. 14 g des gereinigten Acetats wurden in 50 ccm Eisessig suspendiert und dann bei gewöhnlicher Temperatur durch Zufügen von 2.5 ccm rauchender Salpetersäure (D. = 1.50) nitriert. Die hierbei entstehende Nitro-anthron-carbonsäure setzte aus Jodwasserstoffsäure Jod in Freiheit und zeigte auch alle sonstigen Eigenschaften eines Nitro-anthron-Derivates; sie erwies sich aber als sehr schwer zu reinigen und wurde deshalb durch 1-stdg. Behandeln mit Eisessig (10 ccm) und Pyridin (25 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur acetyliert. Nach Zersetzen des überschüssigen Acetanhydrids mit Eis wurde das Ganze in verd. Salzsäure eingegossen, der hierbei ausfallende Niederschlag ausgewaschen und dann durch 2-maliges Umlösen aus Eisessig von 100<sup>0</sup> gereinigt. Das Acetat bildete dann kleine, gelbe Krystalle, die nach voraufgegangenem Sintern bei 228<sup>0</sup> unter heftiger Gasentwicklung schmolzen.

0.6390 g Subst.: 24.0 ccm N (21<sup>0</sup>, 759 mm). — C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. N 4.32. Gef. N 4.27.

#### 9,10-Dibrom-anthracen-2-carbonsäure.

Die Anthracen-2-carbonsäure läßt sich, wie wir fanden, durch Zufügen von Brom zu ihrer Suspension in Schwefelkohlenstoff bromieren;

<sup>7)</sup> Wird die Anthron-carbonsäure mit Kaliumferricyanid in kalter alkalischer Lösung oxydiert, so erhält man eine nur sehr wenig lösliche Dianthron-dicarbon-säure, die nach der Enolisation mittels siedender Ätzkalilauge mit Brom zu der entsprechenden Dianthrachinon-dicarbon-säure oxydiert werden kann. Da die geringe Löslichkeit die Reinigung beider Säuren sehr mühsam macht, haben wir diese Verbindungen nicht näher untersucht; bemerkenswert ist jedoch, daß die Lösungen der Dianthrachinon-dicarbon-säure, wie auch die des Dianthrachinons selbst, in der Hitze grün, in der Kälte dagegen gelb gefärbt erscheinen.

infolge der Unlöslichkeit der Säure verläuft die Reaktion jedoch sehr langsam und ist selbst nach 5-tägiger Dauer noch nicht beendet. Als einziges Produkt war die Dibromverbindung entstanden, die man sich jedoch bequemer durch Zufügen einer Lösung von 1 ccm Brom in 20 ccm Eisessig zu einer siedenden Lösung von 2.2 g Anthracen-2-carbonsäure in 150 ccm Eisessig bereiten kann. Das Bromierungsprodukt schied sich bereits aus der siedenden Flüssigkeit ab; es wurde nach dem Abkühlen ausgewaschen, hiernach zunächst aus Amylalkohol und schließlich aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Es bildete dann gelbe, seidige Nadeln, die bei  $335^{\circ}$  schmolzen und sich gleichzeitig zersetzten.

0.3450 g Sbst.: 0.3402 g AgBr, —  $C_{15}H_8O_2Br_2$ . Ber. Br 42.0. Gef. Br 42.1.

#### Nitrierung der Anthracen-2-carbonsäure.

Als 4.6 g der Säure, in 20 ccm Eisessig suspendiert, nach Zusatz von 1 ccm rauchender Salpetersäure über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieben, trat keine Reaktion ein. Beim Erhitzen auf  $60^{\circ}$  bildete sich jedoch eine klare Lösung, die beim Abkühlen und Verdünnen einen teigigen Niederschlag absetzte, der sich aber nicht in krySTALLISIERTE Form bringen ließ. Das Produkt verhielt sich wie eine Additionsverbindung; beim Behandeln mit kaltem Pyridin ließ es ein Gemisch von isomeren Nitro-anthracen-carbonsäuren entstehen, die sehr schwer zu trennen waren und deshalb nicht weiter untersucht wurden.

#### Berichtigung.

Jahrg. 57, Heft 8, S. 1385, 172 mm v. o. (= 8. Z. v. u.) ist der Satz „Erhitzen in alkalischer oder saurer Lösung verändert den Farbstoff nicht“ zu streichen.