

## 96. G. Rasuwajew:

**Merichinoide Derivate des 9.10-Dihydro-phenarsazins<sup>1)</sup> (I. Mitteil.).**

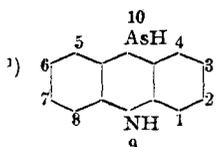
[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. Leningrad.]

(Eingegangen am 5. Mai 1928.)

In den letzten Jahren ist eine ganze Reihe dem Phenarsazin, seinen Derivaten und Homologen gewidmeter Arbeiten<sup>1a)</sup> erschienen, und doch ist diese Verbindungsklasse noch lange nicht völlig durchgearbeitet. So weist Wieland<sup>2)</sup> auf eine für die Derivate des Dihydro-phenarsazins charakteristische Reaktion, eine intensive Rotfärbung ihrer Lösungen in Schwefelsäure, hin, wobei das Auftreten der Färbung durch Halochromie erklärt wird. Es finden sich in der Literatur keine weiteren genaueren Angaben über diese Reaktion, sowie darüber, ob das Auftreten der halochromen Färbung auch bei der Einwirkung anderer Säuren beobachtet wird.

Es wurde beim Lösen des Dihydro-phenarsazin-oxyds in Chlor-säure eine rote, in geschmolzener Chlor-essigsäure eine grüne, beim Stehen in blau übergehende, in geschmolzener Trichlor-essigsäure gleichfalls eine grüne Färbung beobachtet. Überraschend erschien die Wirkung der Ameisensäure: 10-Chlor-(Brom-)9.10-dihydro-phenarsazin, sein Oxyd das Methoxy-Derivat, das Tris-dihydrophenarsazin-amin, sowie das Acetat und das Sulfat — sie alle lösen sich (ziemlich wenig) in kalter Ameisensäure unter Bildung schwach gelber Lösungen; beim Erwärmen derselben tritt eine außerordentlich intensive rote Färbung auf, die beim Abkühlen, besonders beim Schütteln, rasch verschwindet und beim Erwärmen wieder erscheint. Die Deutung der Färbung durch Halochromie scheidet in diesem Falle aus, um so mehr, als Halochromie in Ameisensäure nur in Ausnahmefällen beobachtet wird.

Das Auftreten einer gelben Färbung beim Erwärmen vieler Phenarsazin-Derivate erklärt Wieland (l. c.) durch Dissoziation unter Bildung des freien Phenarsazins, einer grellroten, sehr wasser-empfindlichen, mit Sauerstoff aber nicht reagierenden Verbindung. In unserem Falle scheidet eine solche Dissoziation aus, denn 1. tritt Färbung auch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur auf, wenn in aceton-haltigen ameisen-sauren Lösungen erwärmt wird, und 2. ist die farbige Lösung gegen Wasser unempfindlich, dagegen sehr empfindlich gegen Luft-Sauerstoff. Im Stickstoff-Strom behält die Lösung ihre Färbung, an der Luft jedoch entfärbt sie sich unter Sauerstoff-Absorption. Bei ruhigem Stehen der Lösung setzt die Entfärbung an der Oberfläche ein und erreicht allmählich den Boden des Gefäßes.

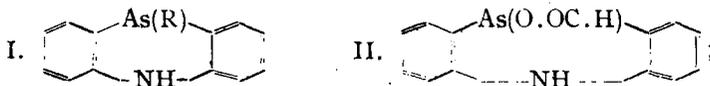


<sup>1)</sup> Bezifferung, entspr. den in Bd. III [1921] der „Literatur-Register d. Organ. Chemie“ auf S. (69/70) aufgestellten Regeln.

<sup>1a)</sup> Wieland und Rheinheimer, A. **423**, 1 [1921]; Lewis, Lowry und Bergeim, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 891, [1921]; Lewis und Hamilton, ebenda **43**, 2218 [1921]; Burton und Gibson, Journ. chem. Soc. London **125**, 2275 [1924], **1926**, 450, 2241, **1927**, 247.

<sup>2)</sup> loc. cit.

Eine genaue Untersuchung des Eintritts der Färbung ergab Folgendes: Beim Lösen des Oxyds, des Methyläthers, des Acetates des Dihydro-phenarsazins (I) ( $R = \frac{1}{2}O, O.CH_3, O.O.C.CH_3$ ) in kalter Ameisensäure entsteht das entsprechende Formiat (II); aus einer Aceton-Lösung in reinem



Zustande isoliert, bildet es farblose, seiden-artige Nadeln, die, ohne zu schmelzen, bei  $100^{\circ}$  dunkel und bei weiterem Erhitzen bis  $150^{\circ}$  gelb werden: Beim Kochen einer acetonischen oder alkoholischen Lösung des Formiates tritt keine rote Färbung auf; fügt man aber zu einer solchen Lösung Ameisensäure zu, so tritt beim Erwärmen die intensive Färbung auf.

Sehr leicht entsteht die intensive Färbung beim Erwärmen einer ameisen-sauren Lösung des Sulfates und des Chlorids ( $R = Cl$ ), bedeutend schweriger beim Bromid ( $R = Br$ ); das Jodid ( $R = J$ ) gibt überhaupt keine Färbung. Entfärbt man eine intensiv gefärbte Lösung durch Luft-Sauerstoff, so verbleibt in der Lösung das ursprüngliche Formiat, Chlorid, Bromid.

Zu Beginn der Färbung einer erwärmten Lösung wurde Ausscheidung von Kohlendioxyd beobachtet, was auf den Zerfall der Ameisensäure schließen läßt:  $H.CO.OH = CO_2 + H_2$ ; während  $CO_2$  sich ausscheidet, wirkt der Wasserstoff reduzierend auf das Formiat bzw. Chlorid des Dihydro-phenarsazins, folglich ist das intensiv gefärbte Derivat ein Reduktionsprodukt.

Die Reduktion unter Bildung der intensiv gefärbten Verbindung kann auch katalytisch bewirkt werden, wenn man auf eine ameisen-saure Lösung des Formiates oder Chlorids des Dihydro-phenarsazins Platinmohr in der Kälte einwirken läßt; noch viel wirkungsvoller ist die Einwirkung von Wasserstoff auf eine solche Lösung.

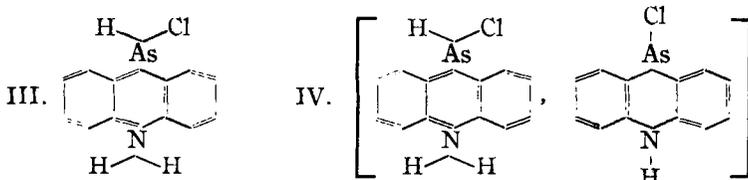
Beim Kochen oder bei der Einwirkung von Platin findet kein Zerfall der Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlendioxyd statt; es erhebt sich also die Frage, warum dieser Zerfall bei Gegenwart von Dihydro-phenarsazin-Derivaten erfolgt. Am wahrscheinlichsten wäre die Annahme, daß mit der Ameisensäure eine unbeständige Komplexverbindung entsteht, die sich beim Erwärmen oder bei der Einwirkung des Platins zersetzt. Dies ist um so wahrscheinlicher, als eine größere Anzahl von Komplexverbindungen des 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazins<sup>3)</sup> mit Essigsäure, Aceton, Dichlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff usw. bekannt ist.

Die intensiv gefärbte Lösung entsteht auch bei der Einwirkung anderer Reduktionsmittel, z. B.  $SnCl_2$  oder Zink in Eisessig. Diese letzte Reaktion findet kurze Erwähnung bei Wieland<sup>4)</sup>; er beobachtete, daß bei der Einwirkung von Zink auf eine essigsäure Lösung von 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin eine intensive Färbung entsteht, die bei weiterer Reduktion verschwindet; eine solche Lösung nimmt die Färbung wieder an, wenn sie der Wirkung von Luft-Sauerstoff ausgesetzt ist, oder wenn eine Lösung von nicht reduziertem 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin zugefügt wird. Wieland spricht die Annahme aus, daß bei der Reduktion die Verbindung III

<sup>3)</sup> Burton, Gibson, Journ. chem. Soc. London 1926, 450.

<sup>4)</sup> A. 423, 1 [1921].

entsteht, während die gefärbte Verbindung sicherlich das entsprechende Chinhydron IV darstellt.



Bei der Reduktion von 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin durch Erwärmen seiner ameisensauren Lösung kann man nach dem sich ausscheidenden Kohlendioxyd auf die Menge des addierten Wasserstoffs schließen. Die Versuche haben gezeigt, daß auf ein Molekül Dihydro-phenarsazin 1 Atom Wasserstoff kommt. Dieses Verhältnis entspricht der Chinhydron-Formel, d. h. es wird ein Molekül voll hydriert und mit einem zweiten, nicht-hydrierten Molekül zu einem Komplex verbunden. Eine ganze Reihe von Eigenschaften der Lösung der farbigen Verbindung findet aber gar keine Erklärung in der Chinhydron-Formel: der deutlich zum Ausdruck kommende ungesättigte Charakter der Verbindung — die Anlagerung von Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd —, sowie die beträchtliche elektrische Leitfähigkeit ihrer Lösungen; alle diese Eigenschaften zeigen, daß wir es mit der Lösung eines Radikals zu tun haben.

Auch andere heterocyclische Verbindungen liefern intensiv gefärbte Produkte der unvollständigen Reduktion. Claus<sup>5</sup>, Ginsberg und Garfunkel<sup>6</sup>) isolierten bei unvollständiger Reduktion (1 Atom Wasserstoff pro 1 Molekül) mit Natrium-amalgam oder SnCl<sub>2</sub> in saurer Lösung aus Phenazin ein grünes, aus Naphthazin ein violettes, aus Phenanthrophenazin gleichfalls ein violettes Salz. Kehrman<sup>7</sup>) erhielt ein farbiges Derivat auch bei der Reduktion von Phenylazoniumsalzen mit SnCl<sub>2</sub>; Fries und Engelbert<sup>8</sup>) aus Thianthren; Pummerer, Eckert und Sebastian<sup>9</sup>) aus Thiazon usw.

Alle diese intensiv gefärbten Verbindungen sind nur in Form ihrer Salze bekannt, die Lösungen zersetzen sich nicht beim Erwärmen; Versuche, die entsprechenden Basen zu isolieren, mißlingen infolge ihrer außerordentlichen Unbeständigkeit und ihrer großen Affinität zum Luft-Sauerstoff.

Eine Erscheinung, die dem oben beschriebenen Auftreten und Verschwinden der Färbung beim Erwärmen der ameisensauren Lösung von Dihydro-phenarsazin-Derivaten mit anschließendem Schütteln an der Luft sehr ähnlich ist, beobachtete König<sup>10</sup>) beim Reduzieren von Diphenyldipyridinium mit Zink und Eisessig. Die tiefblaue Farbe der Lösung verschwindet beim Schütteln an der Luft und erscheint von neuem, besonders beim Erwärmen.

Alle oben beschriebenen Verbindungen wurden den Chinhydronen zugezählt; eine ganze Reihe ihrer eigentümlichen Eigenschaften aber (Beständigkeit bei Temperatur-Erhöhung; die erwärmten Lösungen dissoziieren nicht in die Komponenten, und die Färbung nimmt hierbei nicht

<sup>5</sup>) A. 168, 10 [1873].

<sup>6</sup>) A. 292, 260 [1896].

<sup>7</sup>) A. 322, 11 [1902]; B. 47, 282 [1914].

<sup>8</sup>) A. 407, 194 [1915].

<sup>9</sup>) B. 47, 1500 [1914].

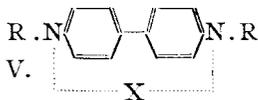
<sup>10</sup>) B. 56, 753 [1923].

ab; die Basen sind nur in Salz-Form bekannt, in freiem Zustande aber äußerst unbeständig und verbinden sich gierig mit dem Luft-Sauerstoff usw.) veranlaßten Willstätter und Piccard<sup>11)</sup>, diese Verbindungen zu einer Sonderklasse der merichinoiden Derivate zusammenzufassen. Ihre Struktur zeichnet sich durch festere Bindung der beiden Molekülhälften als bei den Chinhydronen aus, wobei innermolekulare Übergänge des chinoiden Kerns in den Benzolkern angenommen werden, analog der Deutung der Färbung der Triphenyl-methan-Farbstoffe durch Baeyer<sup>12)</sup>; ungeachtet aller Entgegnungen<sup>13)</sup> hat sich der Ausdruck „merichinoid“ in der Literatur erhalten.

Bald darauf wurde die Frage nach der Struktur der merichinoiden Verbindungen auf eine neue Basis gestellt: Hantzsch<sup>14)</sup> vertrat als erster die Annahme ihres monomolekularen Baues; er stützte sich dabei auf eigentümliche Reaktionen und auf die Kurven der Absorptionsspektren, durch welche sich die merichinoiden Verbindungen von den Chinhydronen unterscheiden.

Die endgültige Feststellung der monomolekularen Struktur gelang Weitz und seinen Mitarbeitern<sup>15)</sup> bei der Untersuchung der merichinoiden Derivate des *N,N'*-Diaryl-dipyridiniums und seiner Homologen, deren chinhydron-artige Struktur Emmert<sup>16)</sup> mit seinen Mitarbeitern, ferner König<sup>17)</sup>, sowie Dimroth und Frister<sup>18)</sup> begründeten.

Den Subhalogeniden entspricht nach Weitz die Formel V. Diese Formel wird auch durch eine Molekulargewichts-Bestimmung der Subhalogenide in Methylalkohol<sup>19)</sup> bestätigt. Es wurde eine Zahl gefunden, gleich  $\frac{1}{4}$  des Chinhydron-Gewichtes, was der Formel des in der Lösung völlig dissoziierten Radikals genau entspricht. Auch die Befolgung des Beerschen Gesetzes beim Erwärmen



der Lösungen findet eine leichte Erklärung in der obigen Formel. Die Struktur eines solchen Halbradikals stellt sich Weitz folgendermaßen vor: Beide N-Atome binden das Halogen-Atom, diese Bindung ist heteropolar, und das Elektron oszilliert bald von dem einen N-Atom zum Halogen, bald von dem anderen. Durch dieses Oszillieren des Elektrons erklärt sich die Färbung der Verbindung.

Eine analoge Struktur des halbfreien Radikals muß auch den intensiv gefärbten Dihydro-phenarsazin-Derivaten zugeschrieben werden. Leider ist es bis jetzt nicht gelungen, diese Verbindungen in krystallinischer Form zu isolieren. Beim Fällen mit Wasser unterliegen die violetten Niederschläge rasch der Hydratisierung unter Übergang in ein gelbes Oxyd. Beim Konzentrieren der gefärbten Lösungen im Vakuum scheiden sich sehr unbeständige, dunkelrote Krystalle aus, die nicht analysenrein zu erhalten waren.

Eine Formel für die farbigen Derivate kann man auf Grund folgender Überlegungen aufstellen: Es wurde bereits oben erwähnt, daß diese Verbindungen durch Addition eines Atoms Wasserstoff an die Derivate des 6.10-Dihydro-phenarsazins erhalten werden. Der resultierenden Verbindung könnte die Chinhydron-Formel (IV) entsprechen, doch stimmen ihre Eigen-

<sup>11)</sup> B. **41**, 1458 [1908].

<sup>12)</sup> A. **354**, 152 [1907].

<sup>13)</sup> Schlenk, A. **368**, 277 [1909].

<sup>14)</sup> B. **49**, 511 [1916].

<sup>15)</sup> B. **55**, 409, 2864 [1922], **57**, 153 [1924], **59**, 432 [1926]; A. **425**, 187 [1921].

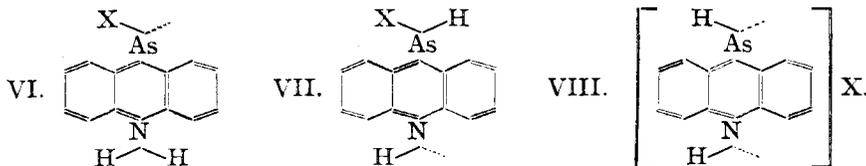
<sup>16)</sup> B. **55**, 2322 [1922], **57**, 1792 [1924].

<sup>17)</sup> B. **56**, 753 [1923].

<sup>18)</sup> B. **55**, 1223 [1922].

<sup>19)</sup> B. **59**, 432 [1926].

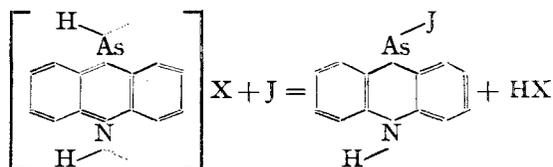
schaften hiermit nicht überein; den monomolekularen Verbindungen könnten ferner die Radikal-Formeln VI und VII entsprechen, endlich könnte sie die merichinoide Struktur eines halbfreien Radikals VIII besitzen, analog den Subhalogeniden des *N,N'*-Diaryl- $\gamma$ ,  $\gamma'$ -dipyridiniums (V).



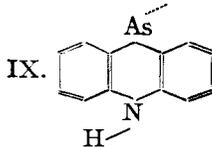
Auf Grund genauerer Untersuchungen muß die Formel VIII bevorzugt werden; denn 1. müßte das Spektrum eines Radikals Absorptionslinien aufweisen, während das Spektrum der zu untersuchenden Substanz ein breites, im grünen Teil des Spektrums beginnendes Absorptionsband enthält, und 2. zeigen die farbigen Lösungen die Eigenschaften einer salzartigen Verbindung: farbige Lösungen erhält man in Ameisen- und Essigsäure, in Alkohol, Aceton, Phenol; beim Schütteln dieser Lösungen mit Benzol oder anderen Kohlenwasserstoffen bleibt die Kohlenwasserstoff-Schicht völlig farblos, was auf Unlöslichkeit der Verbindung hinweist, da schon die geringsten Spuren zur starken Färbung genügen. Ferner leiten die Lösungen des Halbradikals in Ameisensäure gut den elektrischen Strom. Es wurde die Leitfähigkeit des 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazins in Ameisensäure bestimmt und die Messung wiederholt, nachdem durch Erwärmen Reduktion erfolgt war. Die elektrische Leitfähigkeit stieg stark an, und ihre Größe (die molekulare elektrische Leitfähigkeit) war nur etwa 4-mal kleiner als die von NaCl in Ameisensäure bei gleicher Verdünnung.

Wie schon oben erwähnt wurde, reagieren die Halogene sofort mit der Lösung des Halbradikals, indem sie letztere entfärben. Dies gibt die Möglichkeit, die Menge des in Reaktion tretenden Halogens leicht zu messen. Es hat sich erwiesen, daß auf ein Molekül des Halbradikals ein Atom Halogen verbraucht wird. Das Produkt der direkten Addition konnte nicht isoliert werden; es wird stets in theoretischer Ausbeute das entsprechende 10-Halogen-9.10-dihydro-phenarsazin erhalten, unabhängig davon, mit welchem Säure-Rest der Kern des Dihydro-phenarsazins verbunden war (Cl, Br, O.OC.H, HSO<sub>3</sub>).

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

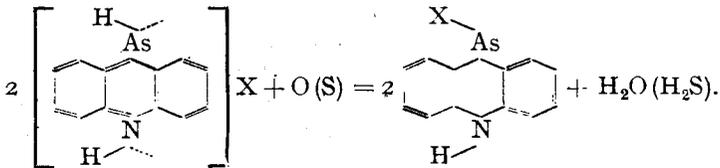


Die Halogen-Additionen verlaufen so, als ob das Radikal die Formel IX hat, doch wurde diese Verbindung bereits von Burton und Gibson<sup>20)</sup> durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin oder auf Phenarsinsäure erhalten. Diese Verbindung existiert nur in dimerer Form als 10.10-Bis-9.10-dihydro-phenarsazin, sie ist von orangegelber Farbe und äußerst schwer löslich.



<sup>20)</sup> Journ. chem. Soc London 1926, 2241.

Der Wasserstoff am As-Atom ist mit diesem, wie aus der Einwirkung von Halogenen auf die Lösung des Halbradikals Dihydro-phenarsazin zu sehen ist, nur sehr labil verbunden. Das wird auch durch die Reaktionen mit Sauerstoff und mit Schwefel bestätigt. Die farbige Lösung entfärbt sich beim Schütteln mit Luft in der Kälte. Schwefel reagiert erst beim Erwärmen, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Die Messungen des in Reaktion getretenen Sauerstoffs haben gezeigt, daß auf 1 Mol. des Ausgangs-Derivates des Dihydro-phenarsazins  $\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff verbraucht wird, d. h. genau so viel, wie nach der Gleichung zur Abspaltung des addierten Wasserstoffs erforderlich ist:



Die bei dieser Reaktion wieder entstehende Ausgangsverbindung kann von neuem durch Ameisensäure beim Erwärmen der Lösung reduziert werden, wobei sich das intensiv gefärbte Halbradikal bildet, das durch Einwirkung von Sauerstoff wieder die Ausgangsverbindung regeneriert usw. Jedoch verläuft die Oxydation etwas komplizierter, am schärfsten ist dies am Dihydro-phenarsazin-Formiat zu beobachten; die Oxydationsreaktion gestaltet sich hier außerordentlich stürmisch, wobei sogar die Ameisensäure zu  $\text{CO}_2$  und Wasser oxydiert wird. Nach Einlaß des Sauerstoffs in den die reduzierte Lösung des Dihydro-phenarsazin-Formiats enthaltenden Apparat steigt anfangs der Druck rapide, da die Oxydation der Ameisensäure mit Vergrößerung des Volumens verknüpft ist:  $2\text{H}\cdot\text{COOH} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , dann aber sinkt der Druck infolge Absorption des Sauerstoffs, wobei die Lösung sich entfärbt. Ein Teil der Substanz wird bei der Oxydation zerstört: es scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der bei den folgenden Reduktionen und Oxydationen immer mehr zunimmt, bis schließlich beim Erwärmen keine Färbung mehr eintritt.

Die Reaktion mit Stickoxyd ist noch nicht näher untersucht, da sie zur Bildung einer an der Luft äußerst unbeständigen Verbindung führt.

Die Untersuchung dieser Klasse merichinoider Verbindungen wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 9.10-Dihydro-phenarsazin-Formiats (II).

Beim Lösen des 10-Methoxy-9.10-dihydro-phenarsazins, seines Oxyds oder Amins, in Ameisensäure entsteht das entsprechende Formiat, das jedoch in Ameisensäure schwer löslich ist, so daß es bequemer erscheint, es folgendermaßen in Aceton-Lösung darzustellen: durch Schütteln verteilt man das Oxyd in Aceton und fügt allmählich Ameisensäure bis zur völligen Lösung zu. Das Formiat ist an der Luft unbeständig, so daß das Konzentrieren seiner acetonischen Lösung am besten im Vakuum über KOH vorgenommen wird. Dann scheiden sich farblose Nadeln des Formiats aus, die man auf einer porösen Platte abpreßt. Die Krystalle schmelzen nicht

unzersetzt. Beim Erhitzen werden sie gegen 100° dunkel, dann ganz schwarz, gegen 150° werden sie gelb.

Bestimmung von CO durch Zersetzen mit konz. Schwefelsäure: 0.3100 g Sbst.: 25.3 ccm CO; ber. 25.1 ccm. — 0.1972 g Sbst.: 15.5 ccm CO; ber. 15.39 ccm.

Bestimmung von As nach Gooch und Browning<sup>21)</sup>: 0.2895 g Sbst.: 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. — 0.3100 g Sbst.: 21.8 ccm.

Ber. As 26.06. Gef. As 25.92, 26.37.

### Reduktion des 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazins durch Ameisensäure.

Die Reaktion wurde in einem 150 ccm fassenden zylindrischen Gefäß mit angeschmolzenem Kühler und einem mit angeschliffenem Hahn versehenen Hals ausgeführt. In diesen Apparat wurde die gewogene Substanz eingeführt, dann die Säure zugegossen und Stickstoff durchgeleitet. Das obere Ende des Kühlers wurde zwecks Zurückhaltung der Ameisensäure-Dämpfe mit einem durch Kältegemisch gekühlten Schlangrohr, dann mit einem etwas Wasser enthaltenden Kaliapparat verbunden, um noch die geringen Reste der Ameisensäure aufzuhalten, die etwa durch das Schlangrohr entwichen sein könnten; zum Trocknen wurde ein Rohr mit  $\text{CaCl}_2$  und zur Absorption des sich ausscheidenden Kohlendioxyds ein Kaliapparat mit Alkalilauge angeschaltet, und weiter ein Rohr mit Natronkalk zum Schutz vor der Kohlensäure und der Feuchtigkeit der Luft. Die Bestimmungen wurden wie folgt durchgeföhrt: die Einwage wurde in 50 ccm Ameisensäure gelöst, worauf durch das ganze System Stickstoff geleitet wurde. Dann wurde der Kaliapparat mit der Alkalilauge gewogen und das Reaktionsgefäß erwärmt; hierbei wurde das Durchleiten von Stickstoff unterbrochen. Die Lösung färbte sich rasch intensiv rot, und die Reduktion war in wenigen Minuten beendet. Das Gefäß wurde unter Einleiten von Stickstoff geköhlt. Nach dem Erkalten wurde durch den Stickstoff-Strom das restliche Kohlendioxyd verdrängt und der das Alkali enthaltende Kaliapparat gewogen.

Versuch I: 0.6955 g Sbst.: 0.0455 g  $\text{CO}_2$ . — 0.002505 Mol. 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin lieferten 0.001034 Mol.  $\text{CO}_2$ , d. h. 82.6% d. Th. — Versuch II: 0.8948 g Sbst.: 0.0577 g  $\text{CO}_2$ . — 0.00323 Mol. des Chlorids lieferten 0.00131 Mol.  $\text{CO}_2$ , d. h. 81.36%. — Versuch III: 0.8680 g Sbst.: 0.0587 g  $\text{CO}_2$ . — 0.003133 Mol. des Chlorids lieferten 0.001334 Mol.  $\text{CO}_2$ , d. h. 85.2%.

Die Reduktion des 9.10-Dihydro-phenarsazin-Formiat wurde in demselben Apparat ausgeführt wie die des Chlor-Derivates. Die Einwage des Oxyds wurde in 50 g Ameisensäure gelöst. Die Reduktion, d. h. das Erwärmen, war von kürzerer Dauer: nicht mehr als 2 Min. nach Beginn des Siedens.

Bestimmung I: 0.3819 g Oxyd: 0.0315 g  $\text{CO}_2$ . — 0.00159 Mol. Formiat lieferte 0.00072 Mol.  $\text{CO}_2$ , d. h. 94.74%. — Bestimmung II: 0.4449 g Oxyd: 0.0363 g  $\text{CO}_2$ . — 0.00178 Mol. Formiat lieferte 0.00083 Mol.  $\text{CO}_2$ , d. h. 93.26%. — Bestimmung III: 0.5246 g Oxyd: 0.0453 g  $\text{CO}_2$ . — 0.00209 Mol. Formiat lieferte 0.00103 Mol.  $\text{CO}_2$ , d. h. 98.57%.

<sup>21)</sup> vergl. Robertson, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 183 [1921].

Die Addition von Sauerstoff in der reduzierten Lösung des  
10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazins

wurde in demselben Gefäß ausgeführt, wie die Reduktion. Der mit Stickstoff angefüllte Apparat wurde evakuiert, dann aus einer speziell angeschalteten Bürette, die ein Ablesen des absorbierten Sauerstoffs ermöglichte, mit Sauerstoff gefüllt. Bei der Reaktion wurde geschüttelt. Die Absorption verläuft anfangs rasch, dann verlangsamt sie sich rasch. Das Ablesen geschah, als das Wasser in der Bürette auf einem bestimmten Niveau stehen blieb.

Bestimmung I (aus dem Versuch II bei der Reduktion): 0.8948 g Sbst. absorbierten 18.05 ccm  $O_2$ . — 0.00323 Mol. Chlorid, 0.00081 Mol.  $O_2$ : 100% d. Th. — Bestimmung II: 0.8680 g Sbst. absorbierten 17 ccm  $O_2$ . — 0.003133 Mol. Chlorid, 0.000759 Mol.  $O_2$ : 96.8%.

1 Mol. der Ausgangssubstanz (10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin) absorbiert also  $\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff, d. h. genau die Menge, die zur Abspaltung des addierten Wasserstoffs erforderlich ist. Aus der durch Sauerstoff entfärbten Lösung wurde das 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin wiedergewonnen. Aus Alkohol schied es sich in intensiv gelben Nadeln vom Schmp. 192—194° ab; mit konz. Schwefelsäure, sowie beim Erwärmen mit Ameisensäure gibt es eine rote Färbung.

0.2430 g Sbst.: 17.25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. Ber. As 27.13. Gef. As 27.61. — 0.2150 g Sbst.: 15.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. Ber. As 27.13. Gef. As 27.38. — 0.2662 g Sbst.: 8 ccm  $AgNO_3$  (nach Stepanow). — Ber. Cl 12.82. Gef. Cl 12.65.

Die Addition von Sauerstoff in der reduzierten Formiat-Lösung wurde wie im vorhergehenden Fall ausgeführt.

Bestimmung I: 0.4449 g Oxyd in 40 ccm Ameisensäure absorbierten 9.2 ccm Sauerstoff. — 0.00178 Mol. Oxyd, 0.00041 Mol.  $O_2$ : 100% d. Th. — Bestimmung II: 0.2630 g Oxyd in 40 ccm Ameisensäure absorbierten 9.8 ccm Sauerstoff. — 0.00105 Mol. Oxyd, 0.00045 Mol.  $O_2$ : 85.7%. — Bestimmung III: 0.5246 g Oxyd in 50 ccm Ameisensäure absorbierten 20.7 ccm Sauerstoff. — 0.00209 Mol. Oxyd, 0.00093 Mol.  $O_2$ : 89.4%.

Es muß hier zugefügt werden, daß bei dieser Reaktion ein geringer brauner Niederschlag entsteht, auf Kosten eines Zerfalls des Dihydro-phenarsazin-Moleküls; der Niederschlag nimmt bei weiteren Reduktionen und Oxydationen stark zu. Es findet hierbei direkte Oxydation der Ameisensäure selbst statt, was durch bedeutende Ausscheidung von  $CO_2$  während der Einwirkung von Sauerstoff (Steigen des Druckes im Reaktionsgefäß) gekennzeichnet wird. Nach mehrmaligem Erwärmen nimmt die Ausscheidung von  $CO_2$  ab und hört dann ganz auf. So hörte die Ausscheidung von  $CO_2$  aus einer Lösung von 0.00072 Mol in 1 Liter nach dem 15., von 0.00042 Mol. in 1 Liter nach dem 13. Erwärmen auf. Die Absorption von Sauerstoff dagegen geht weiter.

Der braune Niederschlag ist in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel löslich; bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure scheidet er  $SO_2$  aus; nach der Analyse besteht er hauptsächlich aus Arsen.

Einwirkung von Schwefel auf eine reduzierte Lösung von  
Dihydro-phenarsazin-Derivater.

In der Kälte verschwindet die Färbung der Lösung nicht, wohl aber beim Erwärmen, wobei Schwefelwasserstoff entweicht.

Addition von Jod in einer reduzierten Lösung von 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin oder dessen Formiat.

Eine Lösung in Ameisensäure wurde zwecks Reduktion im Stickstoff-Strom erwärmt und aus einer Bürette  $\frac{1}{20}$ – $\frac{1}{10}$ -n. äthylalkoholische Jod-Lösung zugefügt (der Titer wurde jedesmal vor der Titration bestimmt). Während des ganzen Verlaufes der Titration wurde durch den Apparat Stickstoff geleitet.

Die Addition von Jod findet momentan auch in der Kälte statt, doch ist das dabei entstehende 10-Jod-9.10-dihydro-phenarsazin in der Kälte sehr schwer löslich und macht es, da es sich als feiner aufgeschwemmter Niederschlag abscheidet, unmöglich, das Ende der Titration zu bestimmen. Beim Titrieren der heißen Lösung besteht keine Reduktionsgefahr, sogar bei längerem Kochen der ameisen-sauren Lösung. Unter den unten angegebenen Bedingungen bleibt die Lösung die ganze Zeit klar, und das Ende der Titration ist sehr deutlich zu sehen, wenn der nächste Tropfen Jod keine Änderung der Färbung mehr hervorruft. Beim Stehen scheiden sich aus der Lösung schöne Krystalle des Jodids ab: lange, intensiv rote Nadeln, die bis zu 2 cm Länge erreichen.

Die Titration mit Jod ist das geeignetste Verfahren zu einer quantitativen Bestimmung des Radikals in der Lösung.

#### Addition von Jod in der reduzierten Formiat-Lösung.

Bestimmung I: 0.2272 g Oxyd, gelöst in 25 ccm Ameisensäure, durch Erhitzen reduziert: 8.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. Jod-Lösung. — 0.000903 Mol. Oxyd, 0.000890 Mol. Jod: 98% d. Th. 0.266 g Jodid erhalten: 80% d. Th. — Bestimmung II: 0.2971 g Oxyd in 35 ccm Ameisensäure: 10.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. 0.00115 Mol. Oxyd, 0.00107 Mol. Jod: 93% d. Th. — Bestimmung III: 0.2581 g Oxyd in 30 ccm Ameisensäure: 9.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. 0.00103 Mol. Oxyd, 0.00099 Mol. Jod: 96.1% d. Th. — Bestimmung IV: 0.2584 g Oxyd in 30 ccm Ameisensäure: 9.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. 0.00103 Mol. Oxyd, 0.00099 Mol. Jod: 96.1% d. Th. 0.325 g Jodid: 85.7% d. Th. — Bestimmung V: 0.3282 g Oxyd in 30 ccm Ameisensäure: 12.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. 0.00131 Mol. Oxyd, 0.00126 Mol. Jod: 96.2% d. Th. 0.441 g Jodid: 91.4% d. Th.

Das ausgeschiedene Jodid — lange, intensiv rote Nadeln — ist mit roter Farbe löslich. Schmp. 222–224<sup>0</sup>.

0.2986 g Sbst.: 16.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. Ber. As 20.36. Gef. As 20.90. — 0.2073 g Sbst.: 11.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. Ber. As 20.36. Gef. As 20.62. — 0.7007 g Sbst.: 18.99 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung. Ber. J 34.43. Gef. J 34.41. — 0.6188 g Sbst.: 16.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung. Ber. J 34.43. Gef. J 34.99.

Die Addition von Jod in einer reduzierten Chlorid-Lösung wurde genau ebenso ausgeführt. Die Einwage wurde in 40 ccm Ameisensäure gelöst und durch Erwärmen reduziert. Die heiße Lösung wurde mit  $\frac{1}{20}$ – $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Jod-Lösung titriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm Jod wurde auf  $\frac{1}{10}$ -n. umgerechnet. Die Reduktion des Chlorids geht schwerer vor sich. In 1–2 Min. ist sie, wie die Titration gezeigt hat, noch nicht 100-proz. Eine schwach gelbe Lösung, nach der ersten Titration, rötet sich beim Erwärmen; es folgen dann die zweite Titration, die dritte Reduktion durch Erwärmen und wiederum eine Titration mit Jod. Erneutes Erwärmen ruft keine Färbung hervor. Die weiter erfolgende Färbung kann nur durch Reduktion von unverändert gebliebenem 10-Chlor-9.10-dihydro-

phenarsazin erklärt werden, da das entstehende Jodid, wie oben erwähnt wurde, unter diesen Bedingungen nicht reduziert wird.

Bestimmung I: 0.2802 g Sbst.: Erstes Erwärmen: 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung; zweites Erwärmen: 7 ccm; drittes Erwärmen: 9.94 ccm. — 0.001011 Mol. Chlorid, 0.000994 Mol. Jod: 98.3% d. Th. 0.300 g Jodid: 80.6% d. Th. — Bestimmung II: 0.2180 g Sbst.: Erstes Erwärmen: 4.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung; zweites Erwärmen: 6 ccm; drittes Erwärmen: 7.6 ccm. — 0.000787 Mol. Chlorid, 0.000760 Mol. Jod: 96.6% d. Th. — 0.257 g Jodid: 88.6% d. Th. — Bestimmung III: 0.2855 g Sbst.: Erstes Erwärmen: 8.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung; zweites Erwärmen: 9.5 ccm; drittes Erwärmen: 10.3 ccm. — 0.00103 Mol. Chlorid, 0.00103 Mol. Jod: 100% d. Th. — 0.308 g Jodid: 81.1% d. Th. — Bestimmung IV: 0.2638 g Sbst.: Erstes Erwärmen: 7.2 ccm; zweites Erwärmen: 8.2 ccm; drittes Erwärmen 8.9 ccm. — 0.000952 Mol. Chlorid, 0.000890 Mol. Jod: 93.5% d. Th. — 0.285 g Jodid: 81.4% d. Th. — Bestimmung V: 0.2301 g Sbst. Erstes Erwärmen: 7.1 ccm; zweites Erwärmen: 7.7 ccm; drittes Erwärmen: 8.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. — 0.000831 Mol. Chlorid, 0.000810 Mol. Jod: 97.6% d. Th. — 0.250 g Jodid: 81.8% d. Th. — Das Jodid hat den Schmp. 222—223°.

0.2331 g Sbst.: 12.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. Ber. As 20.36. Gef. As 20.43. — 0.2585 g Sbst.: 13.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. Ber. As 20.36. Gef. As 20.16.

#### Addition von Jod in einer reduzierten Bromid-Lösung.

Die Reduktion von 10-Brom-9.10-dihydro-phenarsazin geht noch schwerer vor sich, so daß es nicht gelingt, sie zu Ende zu führen. Dies findet seine Erklärung darin, daß beim Titrieren mit Jod die Lösung dauernd durch Alkohol verdünnt und folglich die Reduktions-Temperatur herabgesetzt wird.

Bestimmung: 0.2225 g Substanz, gelöst in 35 ccm, durch Erwärmen reduziert, dann mit  $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. Jod-Lösung titriert. Erstes Erwärmen: 1.3 ccm; zweites Erwärmen: 2.1 ccm; drittes Erwärmen: 2.6 ccm; viertes Erwärmen: 3.1 ccm; fünftes Erwärmen: 3.5 ccm; sechstes Erwärmen: 3.9 ccm; weiteres Erwärmen führte zu keiner Färbung. — 0.00069 Mol. Bromid, 0.00037 Mol. Jod: 53.6% der Theorie.

#### Addition von Jod in einer reduzierten Sulfat-Lösung.

Eine Einwage des nach Wieland<sup>22)</sup> bereiteten Sulfates wird in 35 ccm Ameisensäure gelöst (die Lösung ist schwach rosafarben). Die Reduktion geht sehr leicht vor sich, 2 Min. langes Erhitzen genügt, um die Reaktion zu 85--100% durchzuführen.

Bestimmung I: 0.4280 g Sbst.: 12.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. — 0.00132 Mol. Sulfat, 0.00122 Mol. Jod: 92.1% d. Th. — Bestimmung II: 0.1188 g Sbst.: 3.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. — 0.00036 Mol. Sulfat, 0.00031 Mol. Jod: 86.0% d. Th. — Bestimmung III: 0.2602 g Sbst.: 7.36 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. — 0.000805 Mol. Sulfat, 0.000736 Mol. Jod: 91.3% d. Th. — Bestimmung IV: 0.3000 g Sbst.: 9.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. — 0.000928 Mol. Sulfat, 0.000950 Mol. Jod: 102% der Theorie.

#### Addition von Brom.

Eine Lösung der Oxyd-Einwage in 25 ccm Ameisensäure und 20 ccm Äthylalkohol wird durch 2 Min. langes Erwärmen reduziert. Zum Titrieren wurde eine ungefähr  $\frac{1}{10}$ -n. Brom-Lösung in Ameisensäure verwendet, deren Titer unmittelbar vor dem Versuche bestimmt wurde. Man titriert zweckmäßig in warmer Lösung, anderenfalls erschwert das sich ausscheidende,

<sup>22)</sup> A. 423, 18 [1921].

wenig lösliche 10-Brom-9.10-dihydro-phenarsazin die Feststellung des Endpunktes der Titration; den gleichen Zweck hat der Zusatz von Äthylalkohol zur Lösung. Aus der durch Brom entfärbten, roten Lösung des Radikals scheiden sich beim Stehen schöne, lange Nadeln des intensiv gelben 10-Brom-9.10-dihydro-phenarsazins vom Schmp.  $210^{\circ}$  ab.

Bestimmung I: 0.1685 g Sbst.: 5.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Brom-Lösung. — 0.000674 Mol. Oxyd addieren 0.000566 Mol. Brom: 88.4% d. Th. — Bestimmung II: 0.2756 g Sbst.: 10 ccm Brom-Lösung. — 0.00110 Mol. Oxyd addieren 0.00100 Mol. Brom: 90.9% d. Th. Abgeschieden wurden 0.265 g Bromid: 75% d. Th. — Bestimmung III: 0.2264 g Sbst.: 7.9 ccm Brom-Lösung. — 0.000806 Mol. Oxyd addieren 0.000790 Mol. Brom: 98.0% d. Th. — Bestimmung IV: 0.3214 g Sbst.: 11.2 ccm Brom-Lösung. — 0.00128 Mol. Oxyd addieren 0.00112 Mol. Brom: 87.5% d. Th. Abgeschieden wurden 0.316 g Bromid: 80% d. Th. — Bestimmung V: 0.2455 g Sbst.: 8.7 ccm Brom-Lösung. — 0.00098 Mol. Oxyd addieren 0.00087 Mol. Brom: 88.8% d. Th.

0.1970 g Sbst.: 12.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. Ber. As 23.25. Gef. As 23.41. — 0.2559 g Sbst.: 16.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. Ber. As 23.25. Gef. As 23.59. — 0.3605 g Sbst.: 11.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung. Ber. Br 24.84. Gef. Br 24.86. — 0.4652 g Sbst.: 15.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung. Ber. Br 24.84. Gef. Br 25.15.

#### Einwirkung von Chlor auf eine reduzierte Lösung von Dihydro-phenarsazin.

In die intensiv rote Lösung wurde ein Chlor-Strom in der Kälte bis zum Entfärben geleitet. Das ausgeschiedene 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin hatte nach dem Umkrystallisieren den Schmp.  $191-193^{\circ}$

0.2427 g Sbst.: 17.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. Ber. As 27.13. Gef. As 27.5.  $\nabla$   
0.2175 g Sbst.: 7.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung. Ber. Cl 12.82. Gef. Cl 12.55.

#### Addition von Stickoxyd.

Die reduzierte Lösung des Oxydes in Ameisensäure addiert NO nur sehr langsam; die Addition geht aber rasch vor sich in einem Gemisch von 50% Äthylalkohol mit 50% Ameisensäure. Im Laufe der Versuche wurde beobachtet, daß nach der Entfärbung (schwach gelbe Färbung) der Lösung noch eine bedeutende Menge NO absorbiert wird. Die Gesamtmenge des absorbierten NO schwankte sehr stark auch bei gleichen Versuchs-Bedingungen. Es gelang nicht, das Reaktionsprodukt zu isolieren, da die entfärbte Lösung sich an der Luft sehr rasch zersetzt unter Niederschlagsbildung und Auftreten einer tiefbraunen Färbung. Schon bei schwachem Erwärmen der gelben Lösung nach der Addition von NO kommt sehr bald die intensiv rote Färbung des Radikals zum Vorschein.

Eine abgewogene Menge des Oxydes wurde in 25 ccm Alkohol und 25 ccm Ameisensäure gelöst und die Reduktion durch 2 Min. langes Erhitzen der Lösung zum Sieden in einer Stickstoff-Atmosphäre bewirkt. Während der Absorption wurde geschüttelt. Die Ablesung erfolgte, als kein NO mehr absorbiert wurde.

Bestimmung I: 0.2609 g Sbst. absorbierten 21.77 ccm NO bei  $0^{\circ}$  und 760 mm. — 0.00104 Mol. Oxyd, 0.00097 Mol. NO, also auf 1 Mol. Oxyd 0.93 Mol. NO. — Bestimmung II: 0.5424 g Sbst. absorbierten 44.7 ccm NO. — 0.00215 Mol. Oxyd, 0.00200 Mol. NO, also auf 1 Mol. Oxyd 0.93 Mol. NO. — Bestimmung III: 0.4235 g Sbst. absorbierten 25.9 ccm NO. — 0.00169 Mol. Oxyd, 0.00116 Mol. NO, also auf 1 Mol. Oxyd 0.68 Mol. NO. — Bestimmung IV: 0.3520 g Sbst. absorbierten 26.3 ccm NO. — 0.00140 Mol. Oxyd, 0.00118 Mol. NO, also auf 1 Mol. Oxyd 0.84 Mol. NO.

Die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit dienten nur zur Orientierung. Sie wurden in einem mit Platin-Elektroden und Rückflußkühler versehenen Gefäß im Stickstoff-Strom ausgeführt. Erst wurde die Leitfähigkeit einer Lösung von 10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin bestimmt, dann wurde die Lösung erwärmt, und nach dem Erkalten wurden die Messungen der intensiv gefärbten Lösung durchgeführt.

Die Kapazität des Gefäßes betrug 0.1982; die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Ameisensäure in den Lösungen war  $\lambda = 0.00006943$ .

| Konzentration<br>1 Mol.<br>in | Spezif. elektr. Leitfähigkeit        |                                       | Molekulare elektr.<br>Leitfähigkeit der<br>gefärbten Lösung |
|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---|
|                               | vor d. Erwärmen<br>(farblose Lösung) | nach d. Erwärmen<br>(gefärbte Lösung) |   |
| 200 l                         | $185 \times 10^{-7}$                 | $533 \times 10^{-7}$                  | 11.4  |
| 250 l                         | $177 \times 10^{-7}$                 | $455 \times 10^{-7}$                  | 11.35   |
| 378 l                         | $146 \times 10^{-7}$                 | $329 \times 10^{-7}$                  | 12.17   |
| 500 l                         | $115 \times 10^{-7}$                 | $311 \times 10^{-7}$                  | 15.3  |
| 1000 l                        | $92 \times 10^{-7}$                  | $115 \times 10^{-7}$                  | 15.16   |

### 97. Roland Scholl, Oskar Böttger und Sigfrid Hass: Verschiedenfarbige Zustände von Anthrahydrochinon-carbonsäuren und über Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-lactone.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 29. Januar 1929.)

1. Die Veranlassung zu unseren Versuchen gaben Beobachtungen an den Hydrosulfit-Reduktionsprodukten der Anthrachinon-carbonsäuren, die in Entstehung und Farbe in auffallender Weise an die vor einigen Jahren von dem einen von uns beschriebenen sog. Aroyl-oxanthronyle erinnerten, dunkelblaue, freie organische Radikale, über deren Natur das letzte Wort noch zu sprechen ist. Diese freien organischen Radikale stehen bezüglich ihres Reduktions- bzw. Oxydations-Grades zwischen den  $\alpha$ -Aroyl-anthrachinonen und  $\alpha$ -Aroyl-anthrahydrochinonen und entstehen u. a. bei der Einwirkung von Säuren auf die Aroyl-anthrahydrochinone, indem diese nach zwei entgegengesetzten Reaktionen aufgeteilt werden<sup>1)</sup>. Sie geben, wenn fein dispers, mit alkalischem Hydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur rotbraune Küpen und bilden sich aus diesen an der Luft zurück<sup>2)</sup>.

2. Vergleichen wir damit unsere Beobachtungen an den Reduktionsprodukten der Anthrachinon-carbonsäuren: Wenn man die rote, kalt bereitete Hydrosulfit-Küpe der Anthrachinon-1-carbonsäure mit Salzsäure versetzt, scheidet sich die Küpensäure als rote Gallerte aus, wird aber, auch unter Stickstoff, alsbald braunviolett. In ähnlicher Weise wird z. B. die aus der Küpe der Anthrachinon-2.6-dicarbonsäure<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> B. 56, 1065, 1633 [1923].

<sup>2)</sup> B. 56, 1075 [1923].

<sup>3)</sup> Seer, Monatsh. Chem. 32, 147 [1911].