

Dehydrierung der hydrierten Lactone: 14 g Iso-alantolacton wurden mit Platinmohr in Eisessig hydriert²¹⁾. Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme wurde der Eisessig abdestilliert und das erhaltene Produkt direkt der Dehydrierung mit Selen unterworfen. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist wesentlich besser als bei dem ursprünglichen Lacton. Der Kohlenwasserstoff ergab ein Pikrat, Schmp. 101°, und ein Styphnat, Schmp. 124°, die als Pikrat und Styphnat des 1-Methyl-7-äthyl-naphthalins identifiziert werden konnten. Dasselbe Pikrat und Styphnat wurde bei der Dehydrierung des vollkommen hydrierten Alantolactons erhalten.

10. Roland Scholl, Hans Semp und Edmund Stix: Über eine an Stelle der Beckmannschen Umlagerung tretende Reaktion aromatischer 1.4-Diketon-monoxime (I. Mittel.).

[Aus d. Institut für Organ. Chem. an der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 29. November 1930.)

Das von uns beschriebene Monoxim des *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketons, $C_{23}H_{17}O_3N$, gibt, mit alkohol. Salzsäure auf 150° erhitzt, Anthrachinon- α -carbonsäure-xylylid, $C_6H_4(CO)_2C_6H_3(\alpha).CO.NH(x).C_6H_3(CH_3)_2(2.4)$, und ist aus diesem Grunde als *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketoxim der Formel I (R = H, Ar = (x) $C_6H_3(CH_3)_2(2.4)$) angesprochen worden¹⁾. Die Ausbeute an Xylidid war allerdings sehr gering. Das gab uns Veranlassung zu dem Versuche, sie durch Verwendung anderer umlagernder Mittel an Stelle von alkohol. Salzsäure zu erhöhen. Dabei erhielten wir mit Eisessig-Schwefelsäure in guter Ausbeute eine um die Bestandteile des Wassers ärmere, in gelben Nadeln krystallisierende, schwach basische Verbindung $C_{23}H_{15}O_2N$ vom Schmp. 240°.

Konz. Schwefelsäure allein gibt mit Benzophenon-oxim bei 100° nach Beckmann²⁾ Benzanilid. Eisessig-Schwefelsäure verwandelt cyclische Ketoxime nach Wallach³⁾ durch Beckmannsche Umlagerung zunächst in Lactame, die dann unter Wasser-Verlust und Ringsprengung mehr oder weniger leicht in ungesättigter Nitrile, manchmal auch — unter gleichzeitigem Wasserstoff-Verlust — in cyclische Basen (Pyridin-Basen) übergehen.

Die theoretisch möglichen Produkte der Beckmannschen Umlagerung unseres Oxims I sind das eingangs erwähnte Anthrachinon- α -carbonsäure-*m*-xylylid und *m*-Xyloyl- α -amino-anthrachinon, $C_6H_4(CO)_2C_6H_3(\alpha).NH.CO(x).C_6H_3(CH_3)_2(2.4)$. Keines von beiden gibt in Eisessig-Schwefelsäure das Anhydrid $C_{23}H_{15}O_2N$, sie werden vielmehr — wie auch andere, von uns untersuchte Säure-arylide der α -Anthrachinon-Reihe — in normaler Weise gespalten, das erste unter Bildung von Anthrachinon- α -carbonsäure⁴⁾, das zweite von 1-Amino-anthrachinon (siehe im Versuchs-Teil). Die

²¹⁾ Auf die Hydrierungsprodukte wird in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

¹⁾ B. 60, 1245 [1927]. Der a. a. O., S. 1246 beschriebene Versuch der Beckmannschen Umlagerung ist neuerdings von Johannes Müller mit reinstem Oxim (Schmp. 214—216°) wiederholt und bestätigt worden.

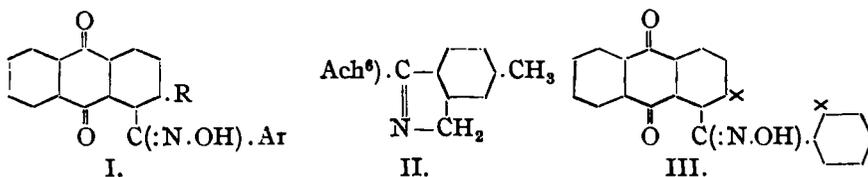
²⁾ B. 20, 1508 [1887].
³⁾ A. 309, 1 [1899], wo auch Literatur, 312, 171 [1900]; vergl. auch Beckmann u. Lieschè, B. 56, 1 [1923].

⁴⁾ B. 60, 1246 [1927].

Annahme ist daher unzulässig, daß die Bildung des Anhydrids in Abhängigkeit von einer Beckmannschen Umlagerung erfolge.

Das Anhydrid $C_{23}H_{15}O_2N$ ist, wenn amorph, durch alkalisches Natriumhydrosulfit leicht verküppbar. Man kann daher auch nicht annehmen, daß das Ketoxim durch die Eisessig-Schwefelsäure zunächst zu einem α -*m*-Xyloyl-anthrachinon-oxim, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ C(:N.OH) \end{array} \right\rangle C_6H_3(\alpha).CO.C_6H_3(CH_3)_2(2.4)$, umoximiert werde und dieses dann, wie das einfache Anthrachinon-oxim⁵⁾, die Beckmannsche Umlagerung erleide zu einem schließlich das Anhydrid bildenden Lactam.

Bei dieser Sachlage schien die nächstliegende Annahme zu sein, daß an der Anhydrid-Bildung Oxim-Hydroxyl und *ortho*-Methyl-Wasserstoff beteiligt seien, und das Anhydrid als Abkömmling des Iso-indols anzusprechen.



sei (II). In dieser Annahme wurden wir zunächst bestärkt durch die Beobachtung, daß das Oxim des *p*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketons (I, R = H, Ar = (1) $C_6H_3(CH_3)_2(2.5)$) mit Eisessig-Schwefelsäure mit derselben Leichtigkeit in ein „Anhydrid“ übergeht, wie die *m*-Xylyl-Verbindung. Aber die weiterhin festgestellte Tatsache, daß einerseits sowohl das Ketoxim aus *p*-Tolyl- α -anthrachinonyl-keton (I, R = H, Ar = (1) $C_6H_4.CH_3(4)$), als auch das methyl-freie Oxim des Phenyl- α -anthrachinonyl-ketons (I, R = H, Ar = C_6H_5) mit größter Leichtigkeit „Anhydride“ lieferten, andererseits das nicht der Anthrachinon-Reihe angehörende, mit herangezogene Phenyl-*m*-xylyl-ketoxim, $C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_3(CH_3)_2(2.4)$, weder mit Eisessig-Schwefelsäure, noch mit anderen Mitteln zur Anhydrid-Bildung veranlaßt werden kann, vielmehr nur die Beckmannsche Umlagerung zeigt, ließ alsbald erkennen, daß Methylene an der Reaktion nicht beteiligt sind, Iso-indole (II) also nicht vorliegen können.

Für das bei der Anhydrisierung austretende Wasser konnten nunmehr neben Oxim-Hydroxyl nur aromatisch gebundener Wasserstoff in Frage kommen. Der Frage nach dessen Bindungsstelle näherzukommen, haben wir einerseits die kürzlich beschriebenen Oxime aus Phenyl-, *m*- und *p*-Xylyl-2-metho-anthrachinonyl-(1)-keton (I, R = CH_3 , Ar = C_6H_5 bzw. (1) $C_6H_3(CH_3)_2(2.4)$ bzw. (1) $C_6H_3(CH_3)_2(2.5)$), andererseits das Oxim aus Mesityl- α -anthrachinonyl-keton (I, R = H, Ar = (1) $C_6H_2(CH_3)_3(2.4.6)$) auf ihr Verhalten gegen Eisessig-Schwefelsäure geprüft. Auch bei diesen vier Verbindungen versagte die Reaktion. Die drei ersten blieben bei kurzer Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure unverändert; unter schärferen Bedingungen entstanden, neben wenig 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure, schwarze, undefinierbare Produkte, die kein Anhydro-oxim

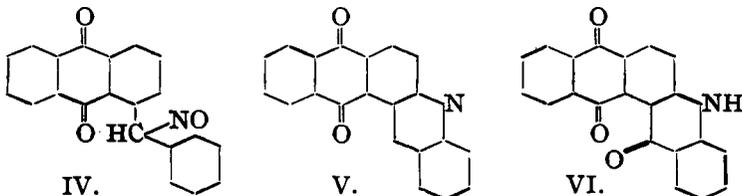
⁵⁾ B. 56, 17 [1923].

⁶⁾ Ach = Anthrachinonyl.

⁷⁾ B. 61, 981, 982 [1928].

enthielten. Das Oxim aus Mesityl-anthrachinonyl-keton reagierte ohne Bildung von Anhydro-oxim in anderer, später klarzustellender Weise. Wir schlossen daraus, daß die in diesen Verbindungen durch Methyl- besetzten *ortho*-Stellen (in Formel III durch Kreuze bezeichnet) an der Reaktion beteiligt seien.

Dieser Schluß veranlaßte uns zunächst zu prüfen, ob die „Anhydro-oxime“ Phthalyl-acridine der Formel V seien, aus den Oximen (I, R = H) direkt oder nach deren Umlagerung in die tautomere Nitroso-Form IV entstanden.



Phthalyl-acridine von diesem Typus sind bisher nicht bekannt⁸⁾, und dürften auf einfachem Wege schwer zugänglich sein. Bekannt sind dagegen die Phthalyl-acridone der Formel VI⁹⁾. Aus beiden Typen müßten bei der Zinkstaub-Destillation dieselben Verbindungen entstehen. Wir haben sowohl das Ullmannsche „Anthrachinon-1.2-acridon“¹⁰⁾ (VI) als auch unser Anhydrid aus dem Oxim des 1-Benzoyl-anthrachinons (I, R = H, Ar = C₆H₅) über Zinkstaub destilliert. Aus dem ersten erhielten wir eine Verbindung vom Schmp. 197–198⁰ in gelben Krystallblättern mit grüner Fluoreszenz, ausgezeichnet durch ein aus Benzol in schwarzen Nadeln krystallisierendes Pikrat. Wir hielten sie zuerst, ihrer prozentualen Zusammensetzung und Abstammung gemäß, für das dem Anthrachinon-1.2-acridon entsprechende, bisher unbekannte Naphthacridin, C₂₁H₁₅N, erkannten sie aber später als das bisher gleichfalls unbekannte, vom Naphthacridin in der Zusammensetzung nur wenig abweichende β -Anilino-anthracen¹¹⁾, da wir sie auch durch Zinkstaub-Destillation von β -Anilino-anthrachinon erhalten konnten. Das Anhydro-oxim gab bei der Zinkstaub-Destillation ein Sublimat, aus dem sich keine einheitliche Verbindung herausholen ließ, das aber jedenfalls kein β -Anilino-anthracen enthielt. Die Acridin-Formel V kann daher für das Anhydrid nicht mehr in Frage kommen. Dementsprechend haben wir auch aus Benzophenon-oxim mit wasser-absplattendenden Mitteln kein Acridin erhalten können.

Beschreibung der Versuche.

Anhydro-phenyl- α -anthrachinonyl-keton-oxim.

Man erhitzt 2.5 g Oxim¹²⁾ mit 60 ccm Eisessig und 70 ccm konz. Schwefelsäure im Verlaufe von 10 Min. von 160⁰ auf 240⁰, gießt in Wasser,

⁸⁾ s. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone (Leipzig 1929), S. 668.

⁹⁾ Ebenda, S. 676ff.

¹⁰⁾ A. 380, 340 [1911].

¹¹⁾ Acridon gibt nach Graebe u. Lagodzinski, B. 25, 1735 [1892], beim „Glühen mit Zinkstaub“ zwar Acridin, 3.4.7.8-Dibenzacridon nach Strohbach, B. 34, 4157 [1901] und 3.4.6.7-Dibenzacridon nach Dischendorfer, B. 59, 775 [1926], geben aber bei der Zinkstaub-Destillation β , β' -Dinaphthylamin, ersteres neben 3.4.7.8-Dibenzacridin.

¹²⁾ Scholl, B. 61, 973 [1928].

wobei sich das rohe Anhydrid als grünlichgelber Niederschlag ausscheidet, und filtriert. Das erste Filtrat ist farblos, das folgende Waschwasser rein blau (wasser-lösliche „Oxanthronyl“-sulfonsäure¹³) wird an Luft und Licht innerhalb 24 Stdn., bei Zugabe von Hydroperoxyd und Erwärmen rasch farblos). Das Anhydro-oxim wird durch Umkrystallisieren aus 500 Tln. Eisessig oder aus siedendem Nitro-benzol mit Tierkohle gereinigt. Ausbeute: 1.15 g. Es bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 291°.

0.1004 g Subst.: 0.2993 g CO₂, 0.0331 g H₂O.

C₂₁H₁₁O₂N (309.1). Ber. C 81.53, H 3.59. Gef. C 81.30, H 3.69.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. Die Lösungen in organischen Mitteln zeigen auch an der Quarzlampe keine Fluorescenz. Sie ist ein schwacher Basen-Bildner und leicht löslich in konz. Schwefelsäure lebhaft gelb, desgleichen beim Erwärmen in konz. Salzsäure und wird bei 8-stdg. Erhitzen mit dieser auf 180° nicht verändert. Mit wasser-freiem Aluminiumchlorid zerrieben, gibt sie ein dunkel-orangegelbes Komplexsalz. Mit alkalischem Hydrosulfit gibt sie, wenn amorph, leicht eine blaue, luft-empfindliche Küpe.

Die Verbindung gibt, über Zinkstaub im Wasserstoffstrom destilliert, ein orangerotes, in organischen Mitteln blau, in konz. Schwefelsäure grün fluorescierendes Sublimat, aus dem wir keine einheitliche Verbindung isolieren konnten. Es enthält aber jedenfalls kein β-Anilino-anthracen (s. u.), denn es gibt mit Pikrinsäure in Alkohol oder Benzol kein schwarzes, sondern ein orangerotes bis braunes Pikrat.

β-Anilino-anthracen, C₆H₄(CH)₂C₆H₃(β).NH.C₆H₅.

1. Aus Anthrachinon-1,2-acridon¹⁴) durch Zinkstaub-Destillation in Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck (20% an rohem Destillat). Bildet, aus Benzol und Eisessig krystallisiert, gelbe Blätter von grüner Fluorescenz und schmilzt bei 197–198°.

0.1004 g Subst.: 0.3275 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₂₆H₁₃N (269). Ber. C 89.22, H 5.5. Gef. C 88.97, H 5.37.

Bildet ein aus Benzol in fast schwarzen Nadeln krystallisierendes Pikrat.

2. Aus β-Anilino-anthrachinon¹⁵) (Schmp. 233–234°) (Bearbeitet von Johannes Müller). Darstellung wie nach 1. Wurde durch Fällen aus benzolischer Lösung durch Petroläther und Krystallisieren aus Alkohol gereinigt und durch Schmp., Misch-Schmp. und Herstellung des Pikrates mit vorstehender Verbindung identifiziert.

Anhydro-*p*-tolyl-α-anthrachinonyl-ke-ton-oxim.

Aus dem Oxim¹⁶) (0.2 g) durch 3 Min. langes Kochen mit Eisessig (6 ccm) und Schwefelsäure (7 ccm). Die Anhydroverbindung, durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt (Ausbeute 0.1 g), schmilzt bei 236–237°.

4.322 mg Subst.: 12.913 mg CO₂, 1.623 mg H₂O.

C₂₂H₁₃O₂N (323.2). Ber. C 81.71, H 4.05. Gef. C 81.49, H 4.20.

¹³) s. eine spätere Mitteilung. ¹⁴) Ullmann, Sone, A. 380, 340 [1911].

¹⁵) Dtsch. Reichs-Pat. 288464 (Bad. Anilin- u. Sodafabrik, 1914); Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 12, 413; vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 329246 (Bad. Anilin- u. Sodafabrik, 1921); Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 13, 419.

¹⁶) B. 61, 975 [1928].

Anhydro-*m*-xylyl- α -anthrachinonyl-keton-oxim.

Man erhitzt 1 g feingepulvertes *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-keton-monoxim¹⁷⁾ mit einer Mischung von 20 ccm Eisessig und 25 ccm konz. Schwefelsäure zum Sieden, hält 2 Min. im Kochen, läßt auf 60° abkühlen, gießt in Wasser, filtriert¹⁸⁾ und zieht den dunkelgrünen Niederschlag mit 80 ccm siedendem Eisessig aus. Aus dem erkaltenden Eisessig krystallisiert das Anhydro-oxim in langen, feinen, gelben Nadeln. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt, schmilzt es bei 240°. Ausbeute an reiner Verbindung 50–60% d. Th.

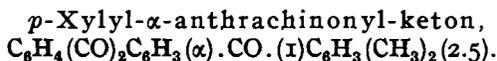
2.859 mg Sbst.: 8.585 mg CO₂, 1.109 mg H₂O. — 2.746 mg Sbst.: 0.1009 ccm N (21°, 756 mm).

C₂₃H₁₈O₃N (337.13). Ber. C 81.87, H 4.48, N 4.16. Gef. C 81.90, H 4.34, N 4.24.

Kontrollanalysen gaben die gleichen Werte.

Die Eisessig-Schwefelsäure bei der Darstellung des Körpers länger als 2 Min. sieden zu lassen, ist nicht ratsam, da sonst ein in Eisessig unlösliches, grün-schwarzes, zur Untersuchung nicht einladendes Produkt und, über rückgebildetes Xylyl-anthrachinonyl-keton hinweg, in Wasser blau lösliche „Oxanthronyl“-sulfonsäuren¹³⁾ entstehen.

Das Anhydro-oxim ist löslich in heißer Salzsäure, unlöslich in Natronlauge, läßt sich aber, zumal amorph oder in alkohol. Lösung mit Natronlauge und Hydrosulfit bei 70° leicht blaugrün verküpen.



(Bearbeitet mit Wilhelm Messe).

Man erwärmt 5 g Anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid und 5 g *p*-Xylol in 30 g Nitro-benzol mit 5 g sublimiertem Aluminiumchlorid 3 Stdn. auf 40–60°, wobei indessen viel farbige Nebenprodukte entstehen, oder besser¹⁹⁾ man kocht 10 g Anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid mit 5 g *p*-Xylol und 12 g sublimiert. Aluminiumchlorid in 90 g Schwefelkohlenstoff 4 Stdn., bläst nach Zusatz von verd. Salzsäure Schwefelkohlenstoff und *p*-Xylol mit Wasserdampf ab, filtriert, kocht den Rückstand mit Ammoniak aus, behandelt das Ungelöste zur Entfernung eines lacton-artigen Nebenproduktes 10 Min. mit 10 Tln. siedendem 5-proz. alkohol. Kali, verdünnt mit demselben Volumen Wasser, bläst den Alkohol ab, filtriert und krystallisiert den Rückstand aus verd. Essigsäure mit Tierkohle. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 205°.

0.1042 g Sbst.: 0.3089 g CO₂, 0.0413 g H₂O.

C₂₃H₁₆O₃. Ber. C 81.18, H 4.70. Gef. C 80.85, H 4.44.

Das Keton löst sich in konz. Schwefelsäure gelb, die Lösung wird durch Aluminiumpulver grün und scheidet beim Eingießen in Wasser einen blauen Körper ab (sog. Oxanthronyl²⁰⁾).

¹⁷⁾ B. 60, 1245 [1927].

¹⁸⁾ Hydroxylamin konnte in dem Filtrat nicht nachgewiesen werden.

¹⁹⁾ vergl. das *m*-Xylol-Derivat: Schöll, Dehnert, Semp, B. 56, 1634 [1923].

²⁰⁾ Schöll, Dehnert, B. 56, 1633 [1923].

p-Xylyl- α -anthrachinonyl-ke-ton-mono-xim.

Die Oximierung des *p*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ke-ton-s erfolgte wie beim *m*-Xylyl-ke-ton²¹⁾ in soda-alkalischer, alkoholischer Flüssigkeit. Das Oxim sintert unter Gelbwerden bei 218° und schmilzt bei 223°.

4.777 mg Sbst.: 13.590 mg CO₂, 2.140 mg H₂O.

C₂₃H₁₇O₃N (355). Ber. C 77.75, H 4.79. Gef. C 77.59, H 5.01.

Anhydro-*p*-xylyl- α -anthrachinonyl-ke-ton-oxim.

Man bringt 0.5 g *p*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ke-ton-oxim mit 10 ccm Eisessig und 12.5 ccm konz. Schwefelsäure rasch zum Sieden, kocht 1½ Min., läßt die Lösung auf 60° abkühlen, gießt in 200 g Wasser und zieht den von der blauen Lösung abgetrennten, dunkelgrünen Niederschlag mit 60 ccm siedendem Eisessig aus. Aus dem Eisessig krystallisiert beim Erkalten das Anhydro-oxim in gelben Nadeln und ist nach nochmaligem Umkrystallisieren vollkommen rein. Ausbeute 50% d. Th. Es ist bei 255° dunkelgelb und schmilzt bei 265–266°. Das erwähnte blaue Filtrat verdankt seine Farbe einer kleinen Menge „Oxanthronyl“-sulfonsäure¹³⁾.

4.352 mg Sbst.: 13.085 mg CO₂, 1.777 mg H₂O.

C₂₃H₁₅O₂N (337). Ber. C 81.90, H 4.32. Gef. C 82.00, H 4.57.

Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf Phenyl-*m*-xylyl-ke-toxim.

Das nach Smith²²⁾ bereitete, von Ke-ton befreite rohe Oxim schmolz bei 123°. Wir erhitzen 1 g davon mit einer Mischung von 20 ccm Eisessig und 20 ccm konz. Schwefelsäure 2½ Min. zum Sieden, gossen nach dem Abkühlen in 100 ccm Eiswasser und krystallisierten den zunächst mit 5-proz. Sodalösung ausgezogenen Niederschlag aus Benzol. 0.34 g farblose Nadeln vom Schmp. 191.2°, identisch mit dem von Smith erhaltenen Benzoyllylidid. Ein Anhydro-oxim konnte nicht erhalten werden.

Anthrachinon-1-carbonsäure-anilid.

Durch 1½-stdg. Erwärmen des Säure-chlorids mit 10 Tln. Anilin auf dem siedenden Wasserbade. Das beim Erkalten Ausgeschiedene wird aus Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Balken. Schmp. 288–289° (unkorr.).

0.1220 g Sbst.: 0.3456 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — 0.1961 g Sbst.: 7.10 ccm N (11°, 757 mm).

C₂₁H₁₃O₃N (327.2). Ber. C 77.05, H 4.00, N 4.28. Gef. C 77.28, H 4.39, N 4.33.

Die Verbindung gibt bei der Zinkstaub-Destillation Anthracen.

m-Xylyl- α -amino-anthrachinon,
C₆H₄(CO)₂C₆H₃(α).NH.CO.(x)C₆H₃(CH₃)₂(2.4).

Durch ½-stdg. Kochen einer Lösung von 1.1 g α -Amino-anthrachinon und 2.2 g *m*-Xylylsäure-chlorid in 10 ccm Nitro-benzol²³⁾. Die in der Kälte ausgeschiedenen braunen Krystalle wurden durch Umlösen aus Pyridin gereinigt. Schmp. 261–262°.

0.1516 g Sbst.: 0.4308 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₂₃H₁₇O₃N (355). Ber. C 77.75, H 4.79. Gef. C 77.53, H 4.85.

²¹⁾ B. 60, 1245 [1927].

²²⁾ B. 24, 4049 [1891].

²³⁾ vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 225 232.

0.1 g dieser Verbindung gab, mit 2 ccm Eisessig und 2.5 ccm konz. H_2SO_4 2 Min. zum Sieden erhitzt, über rot eine gelbbraune Lösung, aus der Wasser einen roten Niederschlag füllte, der sich, aus Alkohol umkrystallisiert, durch Schmp. und Misch-Schmp. als reines 1-Amino-anthra-chinon (Schmp. 241^0) erwies. Das gelbe Anhydro-*m*-xylyl- α -anthrachinonyl-keton-oxim, $C_{13}H_{15}O_2N$, vom Schmp. 240^0 (s. o.) konnte dabei nicht beobachtet werden. Bei der Zinkstaub-Destillation gibt das *m*-Xyloyl- α -amino-anthrachinon Anthracen.

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-anilid.

Aus 6 g 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid²⁴⁾ und 6 g Anilin in 200 g Benzol durch 8-stdg. Kochen. Das nach dem Konzentrieren und Erkalten ausgeschiedene Rohprodukt wurde durch Auskochen mit 5-proz. Natriumcarbonat von Säure-chlorid befreit und aus verd. Essigsäure umgelöst. Hellgelbe Krystalle. Schmp. $287-288^0$.

4.822 mg Subst.: 13.750 mg CO_2 , 1.940 mg H_2O .

$C_{22}H_{18}O_3N$ (341). Ber. C 77.40, H 4.43. Gef. C 77.79, H 4.50.

Beim Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure entsteht kein „Anhydro-oxim“, es tritt lediglich Spaltung in die Komponenten ein.

Die Mikro-Elementaranalysen dieser Arbeit wurden in dankenswerter Weise von Hrn. Privatdoz. Dr. Max Boetius ausgeführt.

11. N. N. Woroshtzow und P. A. Bjelow: Studien in der Naphthalin-Reihe, III.: Über die Einwirkung von Bisulfit auf *p*-Nitrobenzol-azo- β -naphthol.

[Aus d. Technolog. Mendelejew-Institut, Moskau.]

(Eingegangen am 30. September 1930.)

Wie der eine von uns gefunden hat, führt die Einwirkung von sauren schwefligsauren Salzen auf Azofarbstoffe in der Regel zu Bisulfit-Verbindungen der Farbstoffe¹⁾, aus welchen man die ursprünglichen Farbstoffe abscheiden kann, und zwar mittels hydrolytischer Zerlegung, aber besser noch durch Zufügen von alkalischen Agenzien zur wäßrigen Lösung. Unter den Azofarbstoffen erregt besonders das Verhalten des Farbstoffs aus β -Naphthol und diazotiertem *p*-Nitranilin Interesse, einmal im Hinblick auf die große praktische Bedeutung dieses Farbstoffs („Eis-Pararot“) und ferner wegen des Vorhandenseins einer Nitrogruppe, die gegen schweflige Säure und Sulfite nicht indifferent ist.

²⁴⁾ Scholl, Wanka, B. **61**, 979, 980 [1928]. Das ebenda beschriebene 1-Cyan-2-methyl-anthrachinon und die 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure (s. auch die zahlreichen Abkömmlinge derselben bei Scholl, Renner, B. **62**, 1287ff. [1929] und bei Scholl, Donat, B. **62**, 1300, 1301 [1929]) sind von Fritz Mayer, Fleckenstein u. Günther, B. **63**, 1465, 1469 [1930], als „unbekannte“ Verbindungen nochmals beschrieben worden.

¹⁾ vergl. Woroshtzow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1669 [1915]; Ann. Chim. [9] **6**, 381, 7, 50 [1917]; Woroshtzow, Über die Reaktion zwischen Natriumbisulfit und Azofarbstoffen [Moskau, 1916]