

Nadeln vom Schmp. 168°, identisch mit 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenyl-äthan.

Weder ein Destillat, noch der Rückstand geben mit Lauge die für Phenolaldehyde charakteristische Gelbfärbung.

9) Härtung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläthers: 2,5 g Äther werden im CO<sub>2</sub>-Strom auf 160—165° erhitzt. Geringe Mengen öliges Destillat, das sich in wäßr. Natronlauge mit intensiver gelber Farbe löst.

Die Destillation wurde im Vakuum (20 mm) fortgesetzt. Bei 160—170° ging noch Öl über. Dieses wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid und wäßr. Kalilauge erwärmt, das Oxim mit verd. Salzsäure gefällt. Schmp. 134°, identisch mit dem Oxim des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzaldehyds.

Aus dem Filtrat der Oximdarstellung läßt sich durch Ausschütteln mit Äther d. s. Mesitol gewinnen.

## 52. Alois Zinke, Oskar Herzog und Roman Skrabal: Über Abbauprodukte des 1,9-Benz-anthron-(2)-dicarbonsäure-(5,10)-anhydrides.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie und d. Institut für Pharmaceut. Chemie d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 23. Februar 1944.)

Die Aufspaltung des Perylens zu Abkömmlingen niedrigerer Ringsysteme ist nach verschiedenen Richtungen hin möglich. Wäßrige Chromsäure bzw. Schwefelsäure und Mangandioxyd bauen das Perylen über das Perylen-chinon-(3,10) zum 1,9-Benz-anthron-(2)-dicarbonsäure-(5,10)-anhydrid<sup>1)</sup> (I) und über das Perylen-chinon-(3,9) zur Anthra-chinon-dicarbonsäure-(1,5)<sup>2)</sup> ab. Durch Kochen mit konz. Salpetersäure läßt sich das Benzanthron-(2)-dicarbonsäureanhydrid (I) zur Phenanthren-tetracarbonsäure-(1,8,9,10)<sup>3)</sup> aufspalten, diese kann weiter durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure unter Druck in Mellithsäure<sup>4)</sup> übergeführt werden.

Von diesen Abbauprodukten verdient das 1,9-Benz-anthron-(2)-dicarbonsäure-(5,10)-anhydrid (I) als Abkömmling des noch unbekanntes 2,9-Anthrons-(2) besonderes Interesse. Wir hofften aus der Säure durch Decarboxylieren das 1,9-Benz-anthron-(2) darstellen zu können.

Unsere Versuche, die Benzanthron-dicarbonsäure vollständig zu decarboxylieren, schlugen aber fehl. Beim Erhitzen des Anhydrides I mit Natronkalk wird nur eine Carboxylgruppe abgespalten unter Bildung einer Monocarbonsäure. Diese Verbindung löst sich in wäßriger Natronlauge leicht mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz. Bei Abspaltung einer Carboxylgruppe können zwei verschiedene Monocarbonsäuren entstehen. Auf Grund der im folgenden beschriebenen Versuche kommen wir zur Auffassung, daß unsere Säure die 1,9-Benz-anthron-(2)-carbonsäure-(5) (II) ist, daß demnach die Carboxylgruppe in 10-Stellung abgespalten worden ist. Der Benzanthron-Komplex kann keine Veränderung erlitten haben, denn die Monocarbonsäure gibt bei der Zinkstaubdestillation Benzanthron, das durch Überführung in 1,9-Benz-anthron-(10) identifiziert wurde. Die Monocarbonsäure reagiert mit Brom unter Bildung eines Monobrom-Derivates. Das Benzanthron-dicarbonsäureanhydrid (I) addiert hingegen Brom unter Bildung

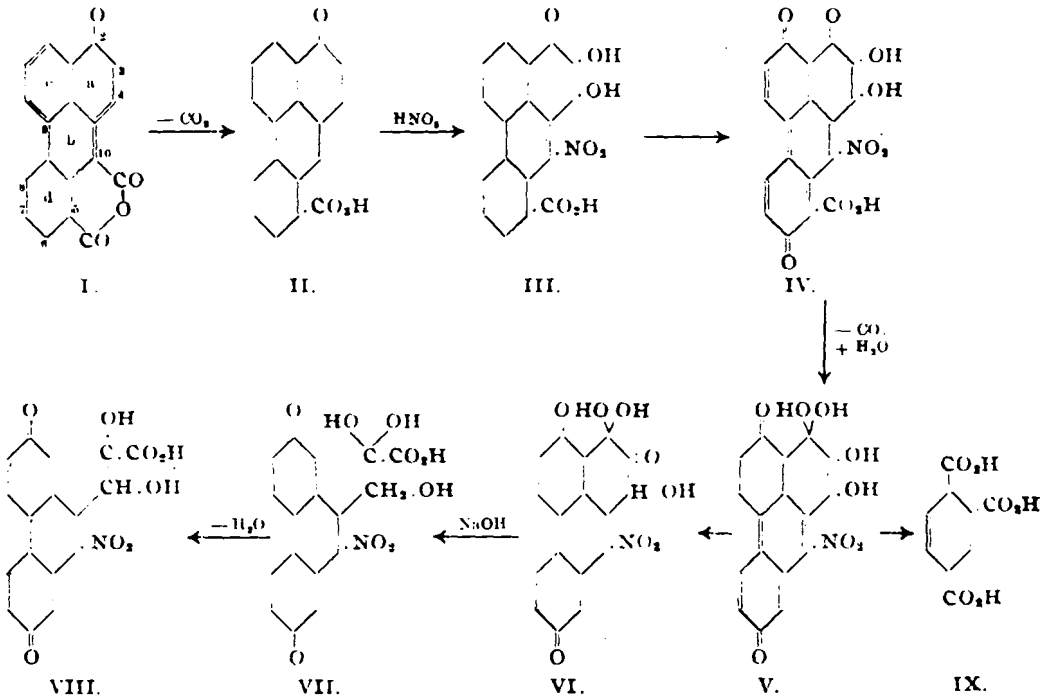
<sup>1)</sup> A. Zinke u. Mitarbb., Monatsh. Chem. **56**, 143 [1930].

<sup>2)</sup> A. Zinke u. Mitarbb., Monatsh. Chem. **55**, 52 [1930].

<sup>3)</sup> A. Zinke u. Mitarbb., Monatsh. Chem. **57**, 405 [1931].

<sup>4)</sup> A. Zinke u. Mitarbb., Monatsh. Chem. **61**, 1 [1932].

eines Dibromids<sup>1)</sup>, das durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol sein Brom unter Rückbildung des Anhydrids verliert. Diese Erscheinung ist wohl nur erklärlich durch die Annahme, daß das Brom durch Aufspaltung



der Äthylen-Bindung des mittleren Kerns (I, b) aufgenommen wurde. Bei Addition im chinoiden Kern (I, a) wäre hingegen beim Kochen mit Nitrobenzol unter Abspaltung von Bromwasserstoff die Bildung eines Monobrom-Substitutionsproduktes zu erwarten. Da die neue Monocarbonsäure II mit Brom unter Bildung eines Mono-Substitutionsderivates reagiert, schließen wir, daß ihre Carboxylgruppe sich in 5-Stellung befindet und das Brom in 10-Stellung eintritt.

Durch kochende konz. Salpetersäure wird das Benzanthron-dicarbonsäureanhydrid (I) zum Phenanthren-tetracarbonsäure-(1.8.9.10)-dianhydrid abgebaut<sup>3)</sup>. Wir haben nun auch die neue Monocarbonsäure II auf ihr Verhalten gegen konz. Salpetersäure geprüft. Durch Kochen mit Salpetersäure-Eisessig erleidet auch diese Säure einen Abbau unter Bildung einer Verbindung C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>.NO<sub>2</sub>. Die neue Verbindung ist imstande, Nitrobenzol und Wasser zu binden. Sie krystallisiert aus Nitrobenzol mit 1 Mol. Nitrobenzol, aus Wasser scheidet sie sich in gelben Nadeln ab, die 1 oder 2 Mol. Wasser enthalten. Eine vollständige Aufklärung der Konstitution des Salpetersäure-Einwirkungsproduktes ist uns zwar noch nicht gelungen, da wir bisher nicht in der Lage waren, größere Mengen der Monocarbonsäure herzustellen und ihr Abbau mit großen Verlusten verbunden ist, unsere schon vor längerer Zeit ausgeführten Versuche geben aber Anhaltspunkte zur Aufstellung einer vorläufigen Strukturformel.

Die neue Verbindung erleidet in alkalischer Lösung eine Veränderung. Sie löst sich in *n*-Natronlauge blaßgelb, schon nach etwa einer Minute wird die Lösung intensiv blau. Auch diese Stufe ist nicht haltbar, über Grün färbt sich die Flüssigkeit orangegelb. In sodaalkalischer Lösung treten diese Veränderungen nicht auf. Beim Ansäuern der blau gewordenen alkalischen Lösung mit verd. Salzsäure erhält man eine braunrote, krystallinische Fällung. Diese kommt aus Wasser in braunroten Nadelchen, die sich in Lauge mit tiefblauer Farbe lösen. Nach kurzer Zeit schlägt die Farbe in Gelb um. Aus der gelb gewordenen Lösung erhält man durch Ansäuern hellgelbe, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden können. Diese durch wäßrige Natronlauge bewirkten Umsetzungen des Salpetersäure-Oxydationsproduktes sind verbunden mit einer Aufnahme (blaue Stufe) und einer Wiederabspaltung (orangegelbe Endstufe) von 1 Mol. Wasser. Das aus der blauen Lösung gefällte Produkt ist eine Verbindung der Formel  $C_{17}H_{11}O_7 \cdot NO_2$ , der aus der gelb gewordenen Lösung abgeschiedene Stoff hat die gleiche Zusammensetzung wie das ursprüngliche Salpetersäure-Oxydationsprodukt.

Für die Frage nach der Konstitution des Salpetersäure-Oxydationsproduktes und der beiden bei der Einwirkung von verd. Lauge aus diesem erhaltenen Produkte ist von Bedeutung, daß alle mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung eine violette, durch Schütteln mit Luft oxydierbare Küpe geben. Die Verbindungen enthalten demnach Carbonylgruppen. Das ursprüngliche Salpetersäure-Oxydationsprodukt läßt sich durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure unter Druck zur Trimellithsäure (IX) abbauen. Diese Säure kann nur aus dem mittleren Kern (b) entstehen, wenn einer der übrigen Kerne erhalten bliebe, müßte Hemimellithsäure oder Phthalsäure gebildet werden. Der mittlere Kern ist demnach offenbar an den Umsetzungen nicht beteiligt.

Die durch die Einwirkung kalter wäßriger Natronlauge hervorgerufenen Veränderungen des Salpetersäure-Oxydationsproduktes erinnern an die Benzilsäure-Umlagerung und an ähnliche Reaktionen gewisser Orthochinone. 3,4-Dichlor- $\beta$ -naphthochinon wird nach den Untersuchungen von Th. Zincke<sup>5)</sup> und Mitarbeitern durch Behandeln mit Alkalien in Dichlor-oxy-indencarbonsäure verwandelt. Eine ähnliche Umwandlung dürfte auch bei dem von uns untersuchten Salpetersäure-Oxydationsprodukt der Benzanthron-monocarbonsäure II stattfinden. Die Oxydation dieser Säure II mit konz. Salpetersäure muß demnach unter Bildung einer zu solchen Umwandlungen fähigen Verbindung erfolgen. Die Benzanthron-monocarbonsäure II und das Benzanthron-dicarbonsäureanhydrid (I) sind Naphtho-Verbindungen des  $\alpha$ -Naphthochinons. Das Benzanthron-dicarbonsäureanhydrid (I) wird durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure unter Aufspaltung des Kernes a zum Phenanthren-tetracarbonsäure-(1.8.9.10)-dianhydrid abgebaut. Es ist anzunehmen, daß auch bei der Monocarbonsäure II der Angriff zunächst im Kern a an den C-Atomen 3, 4 unter Bildung einer in 10-Stellung nitrierten, nicht faßbaren Dioxyverbindung III erfolgt. Für den Eintritt der Nitrogruppe an dieser Stelle spricht, daß beim Abbau des Benzanthron-dicarbonsäureanhydrids (I), dessen 10-Stellung besetzt ist, keine Nitrierung erfolgt. Außerdem liefert auch die Monobrom-benzanthron-(2)-carbonsäure-(5), die,

<sup>5)</sup> B. 19, 2560 [1886]; 20, 3126 [1887]; 21, 2379, 2381 [1888]; A. 267, 319 [1892]; 283, 347 [1894]; 300, 197 [1898].

wie oben ausgeführt, das Bromatom wahrscheinlich in 10-Stellung enthält, beim Behandeln mit kochender konz. Salpetersäure das gleiche bromfreie Abbauprodukt wie die nicht gebromte Säure. Offenbar wird das Bromatom durch eine Nitrogruppe ersetzt. Bei der Oxydation muß aber auch noch eine weitere Bildung von Chinoncarbonylen erfolgen. Dafür spricht nicht nur das Ergebnis der Elementaranalysen, sondern auch die Verküppbarkeit der mit Natronlauge aus dem Oxydationsprodukt erhaltenen Umwandlungsprodukte. Weitere Chinoncarbonyle können wohl nur in den äußeren Kernen c und d auftreten, unter Bildung der nicht faßbaren, chinoiden Zwischenstufe IV, die infolge der  $\beta$ -Stellung des Carboxyls zu einem Chinoncarbonyl unter  $\text{CO}_2$ -Abgabe und Hydratisierung eines Carbonyls sich in V, das von uns gefaßte Endprodukt, unwandelt. Es krystallisiert aus Nitrobenzol oder Wasser in gelben Nadeln, die 1 Mol. Nitrobenzol bzw. 1 Mol. Wasser enthalten.

Die durch wäßrige Natronlauge an diesem Oxydationsprodukt bewirkten Umwandlungen sind mit der Formel V leicht in Einklang zu bringen. Unter Ketisierung (VI) und Aufnahme von 1 Mol. Wasser erfolgt die Spaltung in die in roten Nadeln krystallisierende Säure VII (blaue Stufe), dann tritt Ringschluß unter Bildung der in hellgelben Nadeln krystallisierenden Säure VIII (orangegelbe Endstufe) ein.

Analog wie die von Th. Zincke<sup>5)</sup> und Mitarbeiter untersuchten Verbindungen krystallisieren auch die von uns isolierten Verbindungen V und VIII mit Wasser, wahrscheinlich unter Übergang von Carbonylgruppen in hydratisierte. In der Verbindung V lassen sich die 2 Mol. Wasser durch Methylalkohol ersetzen, unter Bildung einer Dimethoxyverbindung. Diese krystallisiert in stäbchenförmigen, gelben Kryställchen, Schmp. 228°.

Unsere Aussagen über die Konstitutionen der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen sollen nicht als eindeutig gesicherte Feststellungen gelten. Das bisher gewonnene Versuchsmaterial, das wir gegenwärtig nicht vervollständigen können, läßt ein abschließendes Urteil noch nicht zu. Die durch Natronlauge bewirkten Umwandlungen des Salpetersäure-Oxydationsproduktes der 1.9-Benz-anthron-(2)-monocarbonsäure-(5) könnten z. B. auch bei Phenanthrenchinoncarbonsäuren eintreten, deren Entstehung beim Abbau der Säure II auch denkbar wäre. Da aber das Salpetersäure-Oxydationsprodukt durch rauchende Salpetersäure zu Trimellithsäure abgebaut wird, ist diese Annahme wenig wahrscheinlich.

### **Beschreibung der Versuche.**

1.9-Benz-anthron-(2)-carbonsäure-(5) (II): Ein Gemenge von 1 g 1.9-Benzanthron-(2)-dicarbonsäure-(5.10)-anhydrid (I)<sup>1)</sup> und 8 g Natronkalk wird in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben unter stetem Umrühren im Sandbade von 300° erhitzt. Das ursprünglich orangefarbene Gemenge färbt sich allmählich dunkelbraunrot. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen zieht man das Reaktionsprodukt mit 750 ccm kaltem Wasser aus. Aus dem gelbroten, intensiv gelbgrün fluoreszierenden Filtrat wird mit verd. Salzsäure die Monocarbonsäure II in orangegelben Flocken gefällt. Man filtriert nach kurzem Aufkochen heiß, trocknet bei 110° und reinigt die Säure durch Sublimieren im Vak. im Kohlendioxidstrom. Das krystallisierte Sublimat wird in der 20-fachen Menge siedendem Nitrobenzol gelöst, die warme Lösung mit dem gleichen Vol. Alkohol versetzt; beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Monocarbonsäure in goldgelben Nadeln ab.

Die neue Verbindung schmilzt bei 324°, löst sich in konz. Schwefelsäure und in verd. wäbr. Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. In den tiefer siedenden organ. Lösungsmitteln ist sie auch in der Siedehitze fast unlöslich. Ausb. etwa 0.2—0.3g

$C_{18}H_{10}O_3$ . Ber. C 78.81, H 3.68. Gef. C 78.90, 78.80, H 3.33, 3.15.

Reduktion der 1.9-Benz-anthron-(2)-carbonsäure-(5) nach Clemmensen: Man kocht eine mit 2 g amalgamiertem Zink und 3 ccm konz. Salzsäure versetzte Lösung von 0.2 g Monocarbonsäure II in 10 ccm Eisessig 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß. Die ursprünglich rotgelbe Lösung färbt sich dunkel und fluoresciert grün. Man filtriert heiß, fällt durch Verdünnen mit Wasser, kocht auf und saugt das Reaktionsprodukt ab. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in 8 ccm Aceton, zersetzt die filtrierte Lösung mit 3 ccm Alkohol und destilliert  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit ab. Beim Erkalten scheidet sich das Reduktionsprodukt in dunklen, bräunlichen Nadeln ab. Schmp. 253—254°.

In konz. Schwefelsäure ist die reduzierte Säure mit gelber Farbe, in wäbr. Alkalien, mit rotstichig gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich.

$C_{18}H_{12}O_3$ . Ber. C 78.23, H 4.38. Gef. C 78.39, H 4.27.

Zinkstaubdestillation der 1.9-Benzanthron-(2)-carbonsäure-(5): 0.2 g Monocarbonsäure II wurden auf die übliche Weise einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Das rotgelbe Sublimat ist in Äther, Alkohol und Benzol schon in der Kälte leicht löslich, in konz. Schwefelsäure löst es sich rot mit starker rotbrauner Fluorescenz. Aus verd. Alkohol krystallisiert es in Plättchen, die aber einen sehr unscharfen Schmelzpunkt aufweisen.

Zur Identifizierung wurde das Reduktionsprodukt mit Chromsäure oxydiert. Das in warmem Eisessig gelöste Sublimat wurde nach dem Erkalten der Lösung mit einer Lösung von 0.5 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig versetzt und die krystallinische Auscheidung aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, Schmp. 171°, der Mischschmp. mit reinem Benzanthron zeigt keine Schmelzpunktniedrigung.

10-Brom-benzanthron-(2)-monocarbonsäure-(5): Man suspendiert 0.1 g feingepulverte Monocarbonsäure in 5 ccm Nitrobenzol, fügt eine Lösung von 0.13 g Brom in 1 ccm Nitrobenzol zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Die Säure geht allmählich in Lösung, nach 1-stdg. Erwärmen läßt man erkalten und 12 Stdn. stehen. Dann filtriert man das abgeschiedene krystallisierte Bromprodukt ab und wäscht mit Alkohol. Zur Reinigung krystallisiert man aus der 100-fachen Menge siedendem Nitrobenzol um.

Die Bromverbindung ist in wäbr. Natronlauge gelb mit grüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure orange-gelb ohne Fluorescenz löslich. Ocker-gelbe Nadeln, Schmp. 336°.

$C_{18}H_9O_3Br$ . Ber. C 61.19, H 2.57, Br 22.64.  
Gef. „ 61.93, 61.76, „ 2.88, 2.85, „ 22.30, 22.36.

Oxydation der 1.9-Benz-anthron-(2)-carbonsäure-(5) mit Salpetersäure-Eisessig: 0.8 g Monocarbonsäure II wurden mit 40 ccm eines Gemisches Salpetersäure (d 1.4):Eisessig (1:1) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. In kurzer Zeit geht die Säure unter starker Entwicklung nitroser Gase in Lösung, die ursprünglich dunkelbraunrote Flüssigkeit hellt sich auf. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man mit der 4-fachen Menge Wasser und läßt über Nacht stehen. Dann filtriert man und wäscht den Rückstand mit eisgekühltem Wasser.

Das Oxydationsprodukt V ist in verd. wäbr. Natronlauge mit blaßgelber Farbe löslich, in wenigen Min. schlägt die Farbe über Tiefblau und Grün in ein rötliches Gelb

um. Die Lösungen in wäbr. Sodalösung und in Ammoniak zeigen diesen Farbumschlag nicht. Konz. Schwefelsäure löst das Oxydationsprodukt schon in der Kälte orange-gelb.

Zur Reinigung wird das Oxydationsprodukt aus Nitrobenzol oder Wasser umkrystallisiert. Aus der 100-fachen Menge Nitrobenzol erhält man feine gelbe Nadeln, Schmp. 280°. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Nitrobenzol.

$C_{17}H_9O_8N$ ,  $C_6H_5 \cdot NO_2$ . Ber. C 57.73, H 2.95, N 5.86,  $C_6H_5 \cdot NO_2$  25.74.  
Gef. „ 58.01, „ 2.35, „ 5.71, 5.86, „ 25.39, 25.55.

$C_{17}H_9O_8N$ . Ber. C 57.45, H 2.55, N 3.95. Gef. C 57.42, H 2.42, N 3.97.

Ein mehrmals aus mit Äther gesättigtem Wasser umkrystallisiertes Oxydationsprodukt enthielt 1 Mol. Krystallwasser, eine zweite Probe 2 Mol.  $H_2O$ . Schmp. 295° bzw. 291°.

$C_{17}H_9O_8N \cdot H_2O$ . Ber. C 54.68, H 2.97,  $H_2O$  4.83.  
Gef. „ 54.88, 54.46, „ 2.28, 2.60, „ 4.45.

$C_{17}H_9O_8N \cdot 2H_2O$ . Ber. C 52.16, H 3.35,  $H_2O$  9.21. Gef. C 52.25, H 2.47,  $H_2O$  8.55.

Beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol verlieren diese Verbindungen ihr Krystallwasser und nehmen 1 Mol. Nitrobenzol auf. Schmp. der aus Nitrobenzol umkrystallisierten Verbindung 280°.

$C_{17}H_9O_8N$ ,  $C_6H_5 \cdot NO_2$ . Ber. C 57.73, H 2.95. Gef. C 58.06, H 2.75.

Auch die Monobrom-1.9-benz-anthron-(2)-carbonsäure-(5) gibt bei 5-stdg. Erhitzen mit konz. Salpetersäure (d 1.4) im Rohr auf 140–160° das oben beschriebene Oxydationsprodukt.

Beim Behandeln des Oxydationsproduktes V mit Methylalkohol und Salzsäure entsteht eine Dimethoxyverbindung.

0.1 g des Oxydationsproduktes wird mit einem Gemisch von 10 ccm Methylalkohol und 2 ccm konz. Salzsäure 6 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. saugt man die kryst. Abscheidung ab und krystallisiert aus wenig Methylalkohol um. Gelbe stäbchenförmige Krystalle. Die Verbindung ist in wäbr. Natronlauge löslich, die Lösung zeigt nach einigem Stehenlassen die gleichen Farbübergänge wie die des freien Oxydationsproduktes. Die Dimethoxyverbindung schmilzt bei 228°.

$C_{17}H_9O_8N$ . Ber. C 59.51, H 3.42, N 3.66,  $OCH_3$  16.20.  
Gef. „ 59.41, „ 3.69, „ 3.76 (Mikro-Dumas),  $OCH_3$  15.88.

Abbau des Oxydationsproduktes V mit rauchender Salpetersäure im Rohr.

0.4 g des Salpetersäure-Einwirkungsproduktes V werden mit 2 ccm rauch. Salpetersäure 5 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Bombeninhalte durch eine Glasfrittnutsche filtriert, der Filterrückstand mit Salpetersäure gewaschen und aus der 40-fachen Menge Wasser umkrystallisiert. Feine, weiße Nadelchen, Schmp. 225–226°. Der Mischschmelzpunkt mit einer aus *asymm.* Trimethylbenzol dargestellten Trimellithsäure (Schmp. 228°) lag bei 227°.

$C_9H_6O_4$ . Ber. C 51.42, H 2.88. Gef. C 50.99, H 2.87.

Einwirkung von wäßriger Natronlauge auf das Oxydationsprodukt V.

a) Isolierung der blaulöslichen Zwischenstufe: Eine kleine Menge von aus Wasser umkrystallisiertem Oxydationsprodukt V wurde bei Zimmertemp. in wenig n./n. Natronlauge gelöst und nach dem Eintreten einer

tiefblauen Färbung mit kalter verd. Salzsäure angesäuert. Es schieden sich feine rote Nadelchen ab, die in verd. wäßr. Natronlauge mit tiefblauer Farbe löslich sind. Aus wenig Wasser Schmp. 253° unter Zersetzung. Beim Aufbewahren geht das Präparat nach einiger Zeit in die unten beschriebene, in wäßr. Natronlauge rötlich-gelb lösliche Verbindung VII über.

$C_{17}H_{11}O_9N$ . Ber. C 54.68, H 2.97. Gef. C 54.43, 54.10, H 2.89, 2.81.

b) Isolierung der Endstufe (VIII): Man löst 0.1 g des Oxydationsproduktes in  $n/2$ -Natronlauge und säuert die Lösung, nachdem sie über Tiefblau, Grün und Olivgrün eine rötlich-gelbe Farbe angenommen hat, mit kalter verd. Salzsäure an. Zur Reinigung krystallisiert man das abgeschiedene Produkt aus wenig Wasser um oder fällt es mehrmals aus einer Lösung in  $n$ -Ammoniak mit verd. Salzsäure aus. Gelbe, feine, z. Tl. zu Büscheln verwachsene Nadeln. Die Verbindung ist in Alkohol und Aceton unlöslich, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe löslich. Die rötlich-gelbe Lösung in wäßr. Natronlauge wird auf Zusatz von Kùpensalz violett. Schmp. 268 bis 269°.

Das aus Wasser umkrystallisierte Präparat enthält 2 Mol. Krystallwasser, die durch Umfällen aus  $n$ -Ammoniak gereinigte Verbindung ist krystallwasserfrei.

$C_{17}H_9O_8N + 2H_2O$ . Ber. C 52.16, H 3.35, N 3.58,  $H_2O$  9.21.

Gef. C 52.70, H 3.30, N 3.24 (aus Wasser umkrystallisiertes Präp.),  
 $H_2O$  5.85 (mehrere Monate altes Präp.).

$C_{17}H_9O_8N$ . Ber. C 57.45, H 2.55.

Gef. „ 58.03, „ 2.78 (getrocknetes Präp.).

Gef. „ 57.07, „ 2.98 (aus Ammoniakwasser umgefälltes Präp.).