

scheidet dann bei Abkühlung durch eine Kältemischung Krystalle ab, die nach einer Stunde abgesaugt und mit Petroläther gewaschen werden (2.6 g). Wird die Mutterlauge unter geringem Druck auf etwa $\frac{1}{4}$ eingeengt, so krystallisiert noch ungefähr 1 g. Die Gesamtausbeute beträgt also 3.6 g und ist etwas geringer als beim Benzochinon. Zur Analyse wurde mehrmals in heißem Aceton gelöst und durch Abkühlung auf 0° krystallisiert. Schließlich wurde unter 12 mm Druck bei 80° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1736 g Sbst.: 0.3543 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.1179 g Sbst.: 9.0 ccm N über 33-proz. Kalilauge (17°, 741 mm).

C₁₅H₂₀O₆N₂ (324.18). Ber. C 55.58, H 6.22, N 8.64.

Gef. » 55.66, » 6.35, » 8.65.

Die Substanz schmilzt nach geringer vorheriger Sinterung gegen 160° (korrig. 162°) zu einer dunklen Flüssigkeit. Sie löst sich in kochendem Wasser recht schwer und krystallisiert daraus in feinen Nadelchen. Sie ist im allgemeinen leichter löslich, als die Benzochinonverbindung. In heißem Aceton und Chloroform ist sie ziemlich leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol, dagegen sehr schwer in Petroläther. Aus einer Mischung von Essigäther und Petroläther haben wir sie in schön roten, meist sechseckigen Blättchen von mehreren Millimetern Durchmesser erhalten. Beim raschen Auskrystallisieren bilden sich vielfach ganz flache, spießartige Formen von ziegelroter Farbe.

Bringt man zu der in kaltem Alkohol suspendierten Substanz in kleinen Mengen Alkali, so entsteht im ersten Moment eine dunkel-violette Färbung, die aber sehr unbeständig ist. Sie wird sehr bald durch Dunkelrot verdrängt. Auch dies verschwindet nach kurzer Zeit, und es entsteht in der Flüssigkeit ein schmutziger Niederschlag.

88. A. Bertheim:

Über halogenierte *p*-Amino-phenylarsinsäuren.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 7. Februar 1910.)

Schon bei der Feststellung der Konstitution der Arsanilsäure¹⁾ wurde betont, daß der Arsensäurerest fest am Benzolkern haftet; dementsprechend konnten weiterhin eine große Reihe von Reaktionen²⁾ mit der Substanz, sowie ihren Homologen³⁾ vorgenommen werden, ohne

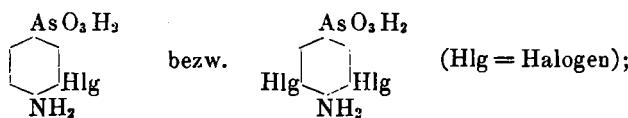
¹⁾ P. Ehrlich und A. Bertheim, diese Berichte 40, 3293 [1907].

²⁾ A. Bertheim, diese Berichte 41, 1853 [1908].

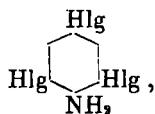
³⁾ L. Benda und R. Kahn, diese Berichte 41, 1672 und 3859 [1908].

daß Arsensäure abgespalten wurde. Dieses Verhalten erleidet nun eine bemerkenswerte Ausnahme, wenn man *p*-Amino-phenylarsinsäure mit Halogenen zusammenbringt: selbst sehr verdünnte, kalte Lösungen dieser Arsanilsäure in Wasser oder wäßrigen Mineralsäuren geben z. B. mit Bromwasser einen Niederschlag von Tribrom-anilin, und wenn man mit dem Zusatz das Reagens so lange fortfährt, als noch Entfärbung erfolgt, so ist die Spaltung ganz oder uahezu quantitativ. Nach dem Extrahieren des Tribromanilins mit Äther kann die abgespaltene Arsensäure in der wäßrigen Flüssigkeit nachgewiesen und bestimmt werden. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2 + 3\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 + \text{AsO}_4\text{H}_3 + 3\text{HBr}$ und entspricht durchaus dem Verhalten der Sulfanilsäure¹⁾, wie ja überhaupt Arsanilsäure und Sulfanilsäure in manchen Beziehungen, z. B. schon in ihrer Bildungsweise aus Anilin, Analogien²⁾ zeigen.

Erweist sich also die Arsensäuregruppe als äußerst labil gegen Halogen, so ist es dennoch gelungen, halogenierte Arsanilsäuren darzustellen; zum Ziele führte entweder Arbeiten in wasserfreien Lösungsmitteln oder Verwendung der Halogene in *stato nascendi*. Es wurden so erhalten die Mono- und Dihalogen-arsanilsäuren von der Konstitution:



und zwar folgt die Stellung des Halogens aus der Tatsache, daß durch weitere Halogeneinwirkung unter Absprengung des Arsensäurerestes die 2.4.6-Trihalogen-aniline,



entstehen, die nicht selten bereits die Reaktionsprodukte begleiten. Aus diesem Grunde konnten auch bisher Tri- und Tetrahalogenarsanilsäuren nicht erhalten werden.

Die dargestellten Halogenarsanilsäuren sind weiße, schön krystallisierende Substanzen. Sie sind schwächer »basisch« als die Arsanilsäure selbst und werden aus den wäßrigen Lösungen ihrer Alkalialze auch durch überschüssige Mineralsäure abgeschieden. Die Monohalogenverbindungen lassen sich leicht, die Diverbindungen

¹⁾ Vgl. z. B. Brenzinger, Fresenius', Ztschr. f. analyt. Chem. 35, 599.

²⁾ Ehrlich und Bertheim, diese Berichte 40, 3295 [1907].

etwas schwieriger diazotieren. Diese sämtlichen Diazolösungen sind gleich gewissen anderen, negativ substituierten Diazobenzolen¹⁾ von bemerkenswerter Beständigkeit: sie können zum Sieden erhitzt werden, ohne Stickstoff zu entwickeln und ohne ihr Kupplungsvermögen einzubüßen und lassen sich nicht in die entsprechenden Phenole überführen. Die Monohalogenarsanilsäuren bilden noch, wie die Muttersubstanz, mit β -Naphthochinonsulfosäure ein rotes Kondensationsprodukt; die Dihalogenverbindungen geben diese Reaktion nicht.

Die biologische Prüfung ergab, daß alle Halogenarsanilsäuren sehr viel toxischer sind als ihre Muttersubstanz, die Arsanilsäure.

Experimentelles.

Die Darstellung genau bestimmter Chlormengen geschah nach Graebe²⁾, ebenso die Bereitung der Hypohalogenite³⁾; die letzteren enthalten also stets 1 Mol. überschüssiges Alkali ($\text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{NaOH}$). Hypobromit wurde stets vor der Verwendung frisch dargestellt, und zwar derart, daß unter sehr sorgfältiger Eiskühlung und Röhren mit der Turbine das Brom tropfenweise zur Natronlauge gegeben wurde; der Gehalt an wirksamem Brom durfte dann dem theoretischen gleich gesetzt werden⁴⁾.

Monochlor-arsanilsäure, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}\text{AsO}_3\text{H}_2$.

Diese Verbindung ist bereits von L. Benda⁵⁾ durch Arsenierung von *o*-Chloranilin erhalten worden. Ihre Darstellung aus Arsanilsäure gestaltet sich folgendermaßen:

a) Mit Chlor.

In die Suspension von 13 g Acetarsanilsäure⁶⁾ (0.05 Mol.) in 50 ccm Eisessig wurden im Verlauf von etwa einer Stunde 7.1 g Chlor (0.1 Mol.) eingeleitet; hierauf wurde noch zwei Stunden ruhig stehen gelassen, dann abgesaugt, kurz mit Eisessig und schließlich mehrmals mit Äther gewaschen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben 6.9 g ziemlich reiner Acetchlorarsanilsäure, welche man zwecks Entacetylierung mit 42 ccm Wasser und 21 ccm zehnfach normaler Natronlauge eine Stunde unter Rückfluß kochte. Die filtrierte Flüssigkeit wurde darauf mit 42 ccm Salzsäure (D. 1.12) versetzt und nach 12-stündigem Stehen das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

¹⁾ Vgl. z. B. Tribromdiazobenzol. ²⁾ Diese Berichte 35, 43 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 2753 [1902]. ⁴⁾ Graebe, loc. cit.

⁵⁾ Diese Berichte 41, 1676 [1908].

⁶⁾ P. Ehrlich und A. Bertheim, diese Berichte 40, 3296 [1907].

Trotz des angewandten Überschusses von Chlor war reine Monochlorarsanilsäure entstanden. Ausbeute 4.52 g = ca. 36% der Theorie.

0.1258 g Sbst.: 0.1330 g CO₂, 0.0350 g H₂O. — 0.2658 g Sbst.: 0.1674 g Mg₂As₂O₇. — 0.2172 g Sbst.: 0.1264 g AgCl.

C₆H₇O₃NClAs (251.5). Ber. C 28.63, H 2.78, As 29.82, Cl 14.12.

Gef. » 28.83, » 3.11, » 30.41, » 14.39.

b) Mit Hypochlorit.

15.5 g Acetarsanilsäure (0.06 Mol.) wurden in 180 ccm Wasser und 36 ccm Eisessig suspendiert und unter kräftigem Rühren und Kühlung mit Eiswasser 126 ccm Natriumhypochloritlösung (entsprechend 8.52 g = 0.12 Mol. wirksamen Chlors) eingetropft; hierbei verschwanden die Krüppelchen der Acetarsanilsäure und eine ölige Trübung trat ein. Diese wurde durch Extrahieren mit Äther entfernt, die klare, wäßrige Flüssigkeit im Kältegemisch abgekübelt, mit 63 ccm Salzsäure [D. 1.12] versetzt und durch Reiben der Gefäßwände und 24-stündiges Stehenlassen zur Krystallisation gebracht. Die resultierenden feinen Nadelchen waren fast reine Acetchlorarsanilsäure (gefunden 11.30% Cl statt 12.10 der Theorie) und wurden in einer Menge von 12.5 g = ca. 71% der Theorie erhalten.

Bei der Verseifung, die wie unter a) geleitet wurde, entstand reine Monochlorarsanilsäure:

0.2821 g Sbst.: 0.1784 g Mg₂As₂O₇. — 0.1999 g Sbst.: 0.1147 g AgCl.

C₆H₇O₃NClAs (251.5). Ber. As 29.82, Cl 14.12.

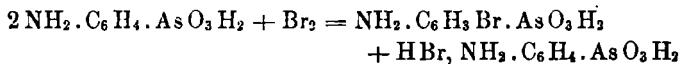
Gef. » 30.53, » 14.19.

Die Monochlorarsanilsäure bildet feine weiße Nadelchen, die sich leicht eine Spur rosa färben. Schwer löslich auch in heißem Wasser und in wäßrigen Mineralsäuren, leicht löslich in alkalischen Mitteln, in Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Eisessig, nicht löslich in Aceton, Äther. Schmilzt und zersetzt sich nicht bis 240°. Eine Probe der Substanz, mit Wasser, Natriumacetat und β-naphthochinon-sulfosaurem Natrium kurz aufgekocht, gibt eine rote Lösung, aus der sich auf Zusatz von wenig Eisessig beim Stehen das rote Kondensationsprodukt abscheidet.

Monobrom-arsanilsäure, NH₂.C₆H₃Br.AsO₄H₂.

Die Darstellung dieser Verbindung stieß anfangs auf große Schwierigkeiten. Brom wirkt in Eisessig nur äußerst träge auf Acetarsanilsäure ein, in Methylalkohol zwar rascher, doch resultierte (und zwar nur in schlechter Ausbeute) Dibromarsanilsäure. Natriumhypobromit endlich spaltete alles Arsen ab. Ging man andererseits von der Arsanilsäure selbst aus, so entstanden beim Arbeiten in Methyl-

alkohol, sogar bei weniger Brom, als sich für Monobromierung berechnet, stets Gemische aus Monobrom- und Dibromarsanilsäure, deren Trennung sich als schwierig erwies. Endlich gelang die Darstellung der reinen Verbindung durch Bromieren in Eisessig mit der halben theoretischen Brommenge, nach der Gleichung:



10.9 g [0.05 Mol.] Arsanilsäure wurden in 150 ccm Eisessig heiß gelöst und darauf schnell abgekühlt, wobei die Substanz in feiner Verteilung wieder ausfiel. Unter Turbinieren wurden nun 4 g Brom [0.025 Mol.], gelöst in 20 ccm Eisessig, so langsam zugetropft, daß keine bleibende Gelbfärbung auftrat. Das entstandene Gemisch aus Bromarsanilsäure und bromwasserstoffsaurer Arsanilsäure wurde, nach dem Absaugen und Waschen mit Äther, in 30 ccm Wasser und 30 ccm Soda (10-prozentig) gelöst und durch Zusatz von 26 ccm Salzsäure [D. 1.12] Bromarsanilsäure abgeschieden. Die Ausbeute betrug 3.5 g = 47% der Theorie (berechnet auf die verwendete Brommenge). Aus der Mutterlauge konnte die überschüssig angewandte Arsanilsäure zum großen Teil (ca. 62%) wiedergewonnen werden, indem man mit Ammoniak neutralisierte, etwas einengte und dann mit Eisessig ansäuerte.

0.2556 g Sbst.: 0.1360 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. — 0.1565 g Sbst.: 0.1008 g AgBr .
— 0.1536 g Sbst.: 0.0990 g AgBr .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NBrAs}$ (296). Ber. As 25.34, Br 27.03.
Gef. » 25.69, » 27.41, 27.43.

Die Monobromarsanilsäure bildet weiße Nadeln, besitzt ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Chlorverbindung und reagiert mit Naphthochinonsulfosäure in derselben Weise. Verändert sich nicht bis 255°.

Monojod-arsanilsäure¹⁾, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{J} \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$.

Zu einer heißen Lösung von 21.7 g Arsanilsäure (0.1 Mol.) in 220 ccm Methylalkohol setzt man nach einander 32 g Quecksilberoxyd und 25 g Jod (0.2 Atome). Nachdem die lebhafte Reaktion vorüber ist, kocht man noch 5 Minuten unter Rückfluß und gießt dann in 2 l Wasser. Durch längeres Durchrühren wird der Niederschlag filtrierbar gemacht, abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und darauf mit 150 ccm Wasser und 150 ccm Soda (10-proz.) unter

¹⁾ F. Blumenthal beschreibt (Medizinische Klinik IV, Bd. 2, S. 1687, 1688 [1908]) biologische Versuche, die er mit einem von K. Lüdecke dargestellten „p-jodamidophenylarsinsauren Natrium“ gemacht hat. Gemeint ist anscheinend jod-p-amidophenylarsinsaures Natrium, doch sind über die Gewinnung des Präparats, seine Zusammensetzung (ob Mono- oder Dijodverbindung), sowie seine Eigenschaften keinerlei Angaben gemacht.

Zusatz von Tierkohle stark ausgekocht. Man filtriert vom Ungelösten ab und säuert mit 117 ccm Salzsäure (D. 1.12) an, worauf die Jodarsanilsäure, meist noch schwach rosa oder gelblich gefärbt, auskristallisiert. Ausbeute 23.5 g = 68.5 % der Theorie.

0.2173 g Sbst.: 0.1513 g AgJ.

$C_6H_7O_3NJAs$ (343). Ber. J 37.03. Gef. J 37.64.

Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol unter Wasserzusatz lässt sich die Säure fast farblos erhalten. Nadeln, sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkalien und in Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol, wenig löslich in Eisessig, unlöslich in Aceton. Verhalten gegen Naphthochinonsulfosäure wie oben. Verändert sich nicht bis 255°, zersetzt sich aber bei stärkerem Erhitzen unter Schwärzung und Freiwerden von Jod.

Dichlor-arsanilsäure, $NH_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot AsO_3H_2$.

43.4 g Arsanilsäure (0.2 Mol.) werden in 200 ccm Eisessig suspendiert und unter fortwährendem Rühren mit der Turbine 28.4 g Chlor (0.4 Mol.) im Verlauf von ca. 2 Stunden eingeleitet; hierbei ist mit Wasser zu kühlen, wenn die Temperatur über 40° steigt. Unter Weinrotfärbung entsteht nach und nach eine mehr oder minder klare Lösung, die zuletzt zu einem dicken Krustenbrei gesteht. Nach mehrstündigem Stehen wird derselbe abgesaugt, kurz mit Eisessig, darauf mit Äther gewaschen. Zur Reinigung löst man in 650 ccm Wasser und 130 ccm Soda und fällt durch 130 ccm Salzsäure (D. 1.12) wieder aus. Ausbeute 25.9 g = ca. 45 % der Theorie.

0.2500 g Sbst.; 0.1366 g $Mg_2A_2O_7$. — 0.2067 g Sbst.: 0.2088 g AgCl.

$C_6H_6O_3NCl_2As$ (286). Ber. As 26.22, Cl 24.83.

Gef. » 26.38, » 24.98.

Die Eisessig-Mutterlauge des Rohprodukts enthält Arsensäure und ein gechlortes Anilin; gießt man in reichlich Wasser, extrahiert mit Äther und verdunstet den letzteren, so hinterbleibt eine kristallinische Masse. Aus wässrigem Methylalkohol kristallisiert dieselbe in langen, dünnen Nadeln, die sich als das 2.4.6-Trichlor-anilin vom Schmp. 77° erweisen¹⁾.

Die Dichlorarsanilsäure bildet, bei langsamer Krystallisation, glänzende Nadeln, die in heißem Wasser sehr schwer löslich sind. Sie lösen sich leicht in Alkalien und in Methylalkohol, weniger in Alkohol und Eisessig, nicht in Aceton. Die Verbindung reagiert nicht mit Naphthochinonsulfosäure. Verändert sich nicht bis 255°.

Dibrom-arsanilsäure, $NH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot AsO_3H_2$.

Das hier angewandte Verfahren deckt sich im wesentlichen mit der von Heinichen²⁾ für die Darstellung der Dibromsulfanilsäure benutzten Methode.

¹⁾ Vergl. die Einleitung.

²⁾ Ann. d. Chem. 253, 269 [1889].

21.7 g Arsanilsäure (0.1 Mol.) werden in 500 ccm Wasser und 78 ccm Salzsäure (D. 1.12) gelöst und unter kräftigem Turbinieren und guter Eiskühlung sehr langsam Natriumhypobromitlösung eingetropft. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald und scheidet einen stärker und stärker werdenden, rötlich gefärbten Niederschlag ab. Ist die theoretische Hypobromitmenge (entsprechend 32 g = 0.2 Mol. wirksamen Broms) zugegeben, so fährt man mit dem Zusatz des Reagens noch vorsichtig fort so lange, bis eine filtrierte Probe, mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, keine oder nur noch eine minimale Fällung gibt. Man wird etwa 10—20% mehr Hypobromit verbrauchen, als die Theorie erfordert.

Nun saugt man den Niederschlag ab, wäscht mehrmals mit Wasser und erwärmt ihn darauf mit 500 ccm Wasser und 100 ccm Soda (10-proz.) bis zum beginnenden Sieden. Vom Ungelösten wird abfiltriert, das Filtrat mit Tierkohle behandelt und schließlich durch Zusatz von 78 ccm Salzsäure die Dibromarsanilsäure abgeschieden. Ausbeute 45—60% der Theorie.

0.3557 g Sbst.: 0.1519 g $MgAs_2O_7$. — 0.2182 g Sbst.: 0.2191 g $AgBr$.

$C_6H_6O_3NBr_2As$ (375). Ber. As 20.00, Br 42.67.

Gef. » 20.62, » 42.73.

Der beim Umlösen des rohen Bromierungsprodukts verbleibende, sodaunlösliche Rückstand krystallisiert aus Methylalkohol (Tierekohle) in langen Nadeln; dieselben erweisen sich durch ihren Schmp. (119°) und ihr Verhalten gegen Säuren als das 2.4.6-Tribrom-anilin.

Die Dibromarsanilsäure bildet meist schwach rosa gefärbte Nadelchen. In ihren Löslichkeitsverhältnissen, sowie ihren sonstigen Eigenschaften ist sie der Dichlorverbindung sehr ähnlich. Schmilzt und zersetzt sich nicht bis 255°.

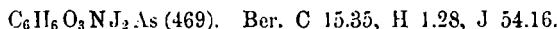
Dijod-arsanilsäure, $NH_3 \cdot C_6H_3J_2 \cdot AsO_3H_2$.

In ein heißes Gemisch aus 6.4 g Kaliumjodat, 180 ccm Wasser und 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) trägt man 6.51 g Arsanilsäure ein, wobei eine starke Dunkelfärbung erfolgt. Unter Turbinieren und Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad läßt man eine Lösung von 4.4 g Jodkalium in 100 ccm Wasser so langsam eintropfen, daß keine oder doch nur minimale Joddämpfe entweichen. Das Reaktionsprodukt beginnt sich alsbald als grauer Niederschlag abzuscheiden. Sobald sich freies Jod bildet, unterbricht man die Operation, kühlt ab, saugt den Niederschlag ab¹⁾ und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. Man übergießt ihn darauf mit 300 ccm Wasser und 22.5 ccm konzentriertem Ammoniak, fügt zur trüben, kalten Flüssigkeit in kleinen Anteilen Calciumchloridlösung, so lange noch eine Fällung entsteht, filtriert von dem die Hauptmenge der Verunreinigungen enthaltende Niederschlage ab und scheidet aus dem Filtrat die Dijodarsanilsäure durch Zusatz von 52 ccm Salzsäure ab. Ausbeute 9.5 g = 67.5% der Theorie. Das so erhaltenen Präparat ist praktisch rein, aber meist noch ein wenig gefärbt. Um es weiß zu erhalten, löst man 4 g in 120 ccm Methylalkohol und fällt bei gewöhn-

¹⁾ Die Lauge enthält Arsepsäure.

licher Temperatur unter Umrühren mit 60 ccm Wasser; der aus feinen Nadelchen bestehende Krystallbrei wird sofort abgesaugt und durch Auswaschen mit Wasser von der gefärbten Mutterlauge vollends befreit.

0.1204 g Sbst.: 0.0706 g CO₂, 0.0161 g H₂O. — 0.2083 g Sbst.: 0.2089 g AgJ.



Ber. C 15.35, H 1.28, J 54.16.

Gef. » 15.99, » 1.50, » 54.21.

Dijodarsanilsäure ist leicht löslich in Alkalien, kaum löslich selbst in siedendem Wasser. Sie löst sich ziemlich leicht in Methylalkohol, weniger in Alkohol, Eisessig und 50-prozentiger Essigsäure, nicht in Aceton und Äther. Kann ohne Veränderung über 250° erhitzt werden; erst bei höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Bildung von Joddämpfen ein.

Über die Nitrierung der Arsanilsäure und die durch Reduktion der Nitroprodukte entstehenden Verbindungen soll in Bälde berichtet werden.

84. Fritz Ullmann: Studien in der Anthrachinon-Reihe.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Mitteil. a. d. Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule z. Berlin.]

(Eingegangen am 12. Februar 1910.)

Die Untersuchungen über die Beweglichkeit von Halogenen in aromatischen Verbindungen¹⁾ und insbesondere über den Einfluß des Kupfers²⁾ bei diesen Reaktionen stellte ich bis jetzt hauptsächlich mit Benzol- und Naphthalinderivaten an.

Im Folgenden soll vorläufig ganz kurz über ähnliche Arbeiten in der Anthrachinon-Reihe berichtet werden, die eine Anzahl jüngerer Fachgenossen unter meiner Leitung ausführen.

Die Untersuchungen bezwecken, unsere Kenntnisse über die in der Anthrachinon-Reihe herrschenden Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution zu bereichern. Insbesondere sollen die hierbei erhaltenen

¹⁾ Diese Berichte **29**, 1880 [1896]; **34**, 1150, 2174 [1901]; **35**, 2802 [1902]; **39**, 298, 356 [1906]; **40**, 641 [1907]; **41**, 1870, 3744, 3932, 3939 [1908]; **42**, 1077 [1909]; Ann. d. Chem. **332**, 38 [1904]; **366**, 79 [1909].

²⁾ Diese Berichte **36**, 2382 [1903]; **37**, 853 [1904]; **38**, 729, 2111, 2120, 2211 [1905]; **39**, 622, 1693 [1906]; Ann. d. Chem. **350**, 83, 106 [1907]; **355**, 312, 359 [1907]. Siche auch Irma Goldberg, diese Berichte **39**, 1691; **40**, 2448, 4541, sowie ihre D. R.-P. Nr. 173 523, Nr. 185 663, Nr. 187 870.