

Die Hauptmenge des Produkts war optisch-inaktiv, ein kleiner, aus der Mutterlauge erhaltener Anteil schwach lävogyr.

Zur weiteren Charakterisierung der so erhaltenen Verbindung wurde das  $\beta$ -Phenylhydrazon nach den Angaben von P. C. Freer<sup>1)</sup> dargestellt. Es bildet feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 106°.

0.2101 g Sbst.: 17.3 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{20}H_{18}N_2O$  (302). Ber. N 9.27. Gef. N 9.37.

Versuche, welche auf die Hydrierung auch der zweiten Ketogruppe des Benzils abzielten, hatten ein negatives Ergebnis; einerlei ob wir vom Dibenzoyl oder vom Benzoylphenylcarbinol ausgingen, immer wurde das auf Fehlingsche Mischung schon bei Zimmertemperatur einwirkende Benzoin erhalten.

**249. R. Scholl, E. Schwinger und O. Dischendorfer:**  
**Über den oxydativen Aufbau von Oxy-bianthrachinonylen**  
**aus Oxy-anthrachinonen, 2. Mitteilung<sup>2)</sup>: Versuche mit**  
**Erythro-oxy-anthrachinon und Chinizarin.**

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 4. November 1919.)

Beim oxydativen Aufbau von Tetraoxy-bianthrachinonyl durch Einwirkung von Hypochlorit auf Alizarin in alkalischer Lösung, über den vor kurzem berichtet worden ist<sup>3)</sup>, handelt es sich, wie durch weitere Versuche festgestellt wurde, nicht um eine allgemeiner anwendbare Reaktion. Indessen sind wir beim Durchsuchen des Schrifttums auf einige Angaben in der Patentliteratur gestoßen, die Andeutungen enthielten, daß unter gewissen anderen Bedingungen auch andere Oxy-anthrachinone (Erythro-oxy-anthrachinon und Chinizarin) zu Oxy-bianthrachinonylen oxydiert werden können.

1. Erythro-oxy-anthrachinon,  $C_{14}H_8O_3$ , gibt nach v. Baeyer und Caro<sup>4)</sup> wie 2-Oxy-anthrachinon, wenn auch schwieriger, beim Verschmelzen mit Kali Alizarin. Nach dem D. R.-P. 167461 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.<sup>4)</sup> entsteht jedoch hierbei als Hauptprodukt die luftempfindliche Hydroverbindung eines durch sehr geringe Löslichkeit und große Beständigkeit ausgezeichneten phenolartigen Körpers  $C_{28}H_{14}O_6$  von unaufgeklärter Konstitution.

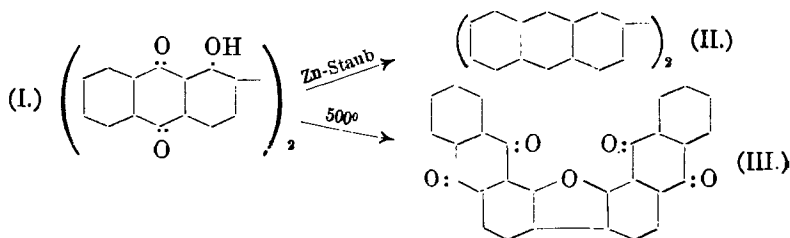
<sup>1)</sup> P. C. Freer, Am. 21, 45 [1899].

<sup>2)</sup> 1. Mitteilung, B. 52, 1829 [1919].

<sup>3)</sup> B. 7, 972 [1874]; siehe auch Römer, B. 15, 1793 [1882].

<sup>4)</sup> Friedländer, Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation VIII, 239 [1905–1907].

Wir haben diese Angaben bestätigen und zugleich die Konstitution der neuen Verbindung einwandfrei feststellen können. Durch Zinkstaub-Destillation im Wasserstoff-Vakuum entsteht 2.2'-Bianthryl (Formel II.), es liegt also ein Bianthrachinonyl-Derivat vor. Beim Erhitzen in Kohlendioxyd auf 500° wird Wasser abgespalten unter Bildung eines auch in amorpher Form gegen Lauge unempfindlichen Anhydrides  $C_{28}H_{12}O_5$ . Da die Anhydrierung nur unter Bildung eines Furan-Derivates erfolgt sein kann, muß sich die Biphenyl-Bindung in den hydroxylierten Kernen in *ortho*-Stellung zu den Hydroxylen befinden. Das Furan-Derivat muß somit 2.2'-Bianthrachinonylen-1.1'-oxyd (Formel III.) und das Oxydationsprodukt des Erythro-oxy-anthrachinons selbst 1.1'-Dioxy-2.2'-bianthrachinonyl (Formel I.) sein.



Das 1.1'-Dioxy-2.2'-bianthrachinonyl entsteht in der Kalischmelze des Erythro-oxy-anthrachinons offenbar in der Weise, daß die Carbonyle einer Molekel Erythro-oxy-anthrachinon die beim Zusammentritt zweier Molekeln austretenden Wasserstoffatome aufnehmen unter Bildung einer Dihydroverbindung vom Anthrahydrochinon-Typus, die erst beim Einblasen von Luft in die in Wasser gelöste Schmelze in das Dioxy-bianthrachinonyl übergeht.

Nach den in der früheren Arbeit <sup>1)</sup> und in vorliegender Arbeit niedergelegten Erfahrungen über den oxydativen Aufbau von Oxy-bianthrachinonylen aus Alizarin und Erythro-oxy-anthrachinon setzt somit auch bei freier *para*-Stellung zu einem Hydroxyl die Oxydation in der *ortho*-Stellung ein, unter Bildung von hydroxylierten 2.2'-Bianthrachinonylen.

2. Chinizarin,  $C_{14}H_8O_4$ , gibt nach dem D. R.-P. 146223 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.<sup>2)</sup>, mit Salzen schwacher Säuren z. B. Natriumcarbonat und Wasser auf wenig über 100° erhitzt, zwei Verbindungen  $C_{28}H_{14}O_8$  und  $C_{28}H_{12}O_8$  — gleichfalls in Form von leicht oxydierbaren Reduktionsstufen —, deren erste,  $C_{28}H_{14}O_8$ , ein in Natronlauge mit blauer Farbe lösliches, die zweite,

<sup>1)</sup> B. 52, 1829 [1919].

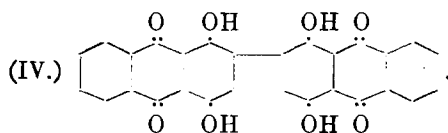
<sup>2)</sup> Friedländer, VII, 185 [1902—1904].

$C_{28}H_{12}O_8$ , ein darin unlösliches blauvioletttes Natriumsalz geben soll. Wir haben diese Angaben nicht bestätigen können. Wenn man die in dem löslichen und dem unlöslichen Salze enthaltenen Produkte systematisch mit verdünnter Natronlauge, Nitro-benzol und Chinolin behandelt, ergibt sich, daß nur die dem unlöslichen Salze zugrunde liegende Säure eine neue Verbindung darstellt, die aus dem löslichen Salze gewonnene Säure, die übrigens der Menge nach stark zurücktritt, aber nichts anderes ist als eine Mischung der Säure des unlöslichen Salzes und Chinizarin. Dieser analytische Befund kann auf synthetischem Wege bestätigt werden, indem eine alkalische Chinizarin-Lösung bei Zusatz geringer Mengen der Säure des unlöslichen Salzes durch Bildung eines Kolloidkomplexes der beiden Salze denselben blauen Farbenton annimmt, den die mit Luft behandelte alkalische Lösung des Rohproduktes zeigt.

Die Säure des unlöslichen Salzes hat auch nicht, wie in dem Patente angegeben, die Zusammensetzung  $C_{28}H_{12}O_8$ , sondern die Zusammensetzung  $C_{28}H_{14}O_8$ . Durch Sublimation im Kohlendioxyd-Vakuum kann sie vollkommen rein in feinen roten Nadeln erhalten werden.

Mit Natronlauge gibt sie ein unlösliches schwarzblaues Salz, mit schwachen Basenanhydriden, wie Chinolin, reagiert sie dagegen ebenso wenig wie  $\alpha$ -hydroxylierte Anthrachinone<sup>1)</sup> ist also ein Oxy-anthrachinon-Derivat mit  $\alpha$ -ständigen Hydroxylen. Bei der Zinkstaub-Destillation im Wasserstoff-Vakuum entsteht 2.2'-Bianthryl, beim Verschmelzen mit Chlorzink auch hier zweifellos ein Furan-Derivat — wie aus den entsprechenden Oxydationsprodukten des Alizarins<sup>2)</sup> und Erythro-oxy-anthrachinons<sup>3)</sup> — auf dessen Reinigung und Untersuchung verzichtet werden konnte.

Die Verbindung  $C_{28}H_{14}O_8$  ist somit 1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-bianthrachinonyl,



Auch diese Verbindung ist offenbar über einen Dihydrokörper entstanden in der Weise, daß die austretenden Wasserstoffatome zunächst an die Carbonyle der einen Molekülhälfte unter Bildung der Anthrahydrochinon-Stufe gehen, die dann beim Einblasen von Luft in die heiße wäßrig-alkalische Lösung in das Tetraoxy-bianthrachinonyl übergeht.

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 398, 152 [1913].

<sup>2)</sup> Scholl, B. 52, 1835 [1919].

<sup>3)</sup> Diese Mitteilung unter 1.

## Versuche.

## 1. 1.1'-Dioxy-2.2'-bianthrachinonyl (Formel I).

Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach den Angaben des D. R.-P. 167461 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. zu Elberfeld<sup>1)</sup>. 15 g reines (destilliertes und aus Eisessig krystallisiertes) gepulvertes 1-Oxy-anthrachinon wurden in eine auf 210—220° erhitzte Schmelze von 100 g Ätzkali und 25 g Wasser im Laufe ¼ Stunde bei ununterbrochenem Rühren mit einem Kupferhülsen-Thermometer eingetragen; die Temperatur wurde unter zeitweiligem Rühren noch 5½ Stunden auf der angegebenen Höhe erhalten, die Schmelze mit 1½ l Wasser zum Sieden erhitzt und Luft eingeblasen, bis die Leukoverbindungen oxydiert waren und (nach etwa 2 Stunden) die Flüssigkeit nur noch schwach schäumte. Es wurde von dem schwer löslichen blauen Kaliumsalz des 1.1'-Dioxy-2.2'-bianthrachinonyls heiß abfiltriert, mit siedendem Wasser nachgewaschen, bis dieses blaßrot ablief, der getrocknete und gepulverte Rückstand mit mäßig verdünnter Salzsäure ausgekocht und ausgewaschen, bis kein Cuprachlorid<sup>2)</sup> (aus Tiegel und Thermometerhülse) mehr in Lösung ging. Das gelblichbraune Rohprodukt (6.1 g) wurde durch Auskochen mit der 8—10-fachen Gewichtsmenge Nitro-benzol von leichter löslichen Verunreinigungen befreit und durch Umkrystallisieren aus 30—40 Tln. siedendem  $\alpha$ -Nitro-naphthalin völlig gereinigt, da uns das in der Patentschrift verwendete Methyl-diphenylamin nicht zur Verfügung stand. Die etwa notwendige Filtration der siedenden Nitro-naphthalin-Lösung erfolgte durch einen auf 300—310° geheizten Heißlufttrichter (gewöhnliches starkes, kein präpariertes Filtrierpapier!). Das erstarrte Filtrat wurde auf dem Wasserbade verflüssigt und durch eine mit Dampf geheizte Nutsche abgesaugt, der Rückstand mit Benzol ausgekocht und nachgewaschen.

5.836 mg Sbst. (nach Pregl): 16.03 mg CO<sub>2</sub>, 1.63 mg H<sub>2</sub>O. — 4.510 mg Sbst.: 12.38 mg CO<sub>2</sub>, 1.27 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (446.11). Ber. C 75.32, H 3.16.

Gef. » 74.91, 74.86, » 3.13, 3.15.

Versuche, das 1.1'-Dioxy-2.2'-bianthrachinonyl nach dem Verfahren für die Darstellung des 3.4.3'.4'-Tetraoxy-2.2'-bianthrachinonyls<sup>3)</sup> (aus Alizarin) aus 1-Oxy-anthrachinon und Kaliumhypochlorit zu gewinnen, hatten keinen Erfolg. 1-Oxy-anthrachinon wurde unter jenen Bedingungen nicht bemerkbar angegriffen.

<sup>1)</sup> Friedländer, VIII, 239 [1905—1907].

<sup>2)</sup> Nomenklatur nach A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 93 [1913].

<sup>3)</sup> B. 52, 1829 [1919].

1.1'-Dioxy-2.2'-bianthrachinonyl bildet bräunlich- bis rötlichgelbe Nadeln und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 480° unter Zersetzung. Es löst sich sehr schwer in siedendem Nitro-benzol (gegen 500 Tle.), bedeutend leichter in siedendem  $\alpha$ -Nitro-naphthalin (etwa 25 Tln.). Schwefelsäure löst in der Wärme braunrot.

Die

*Vakuum-Zinkstaub-Destillation*

des 1.1'-Dioxy-2.2'-bianthrachinonyls wurde in üblicher Weise im Wasserstoffstrome ausgeführt. Erhalten wurde ein Sublimat, das, durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt, gelbe Blättchen von grüner Fluorescenz bildete. Nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und allen sonstigen Eigenschaften stimmte die Verbindung überein mit 2.2'-Bianthryl<sup>1)</sup>.

2.2'-Bianthrachinonylen-1.1'-oxyd (Formel III.).

Wir erhitzen 1.1'-Dioxy-2.2'-bianthrachinonyl 20 Min. in Kohlendioxyd auf 500°<sup>2)</sup>. Die Masse wird gegen 480° zähflüssig und erstarrt später wieder. Ein kleiner Teil sublimiert, ein kleiner Teil verkohlt. Der fein gepulverte Rückstand wurde erst zur Entfernung leichter löslicher Nebenprodukte mit 10 Tln. Nitrobenzol ausgekocht, dann aus 300 Tln. siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert. Grünlichgelbe, mikroskopische, breite, z. T. gebogene Nadeln.

3.567 mg Subst. (nach Pregl): 10.17 mg CO<sub>2</sub>, 0.84 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (428.1). Ber. C 78.49, H 2.83.

Gef. > 77.76, > 2.64.

Das Oxyd löst sich in konz. Schwefelsäure orangerot. Mit Alkalilauge gibt es auch in amorpher Form keine Salze. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit entsteht beim Erwärmen eine lachsrote Küpe.

2. 1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-bianthrachinonyl<sup>3)</sup> (Formel IV.).

15 g durch Umkrystallisieren aus Eisessig, Destillieren und erneutes Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigtes Chini-

<sup>1)</sup> B. 52, 1884 [1919].

<sup>2)</sup> Ein zweiter Weg dürfte sein, den Dioxykörper bei tieferer Temperatur mit Zinkchlorid zu verschmelzen, wie für 4.4'-Dioxy-[2.2'-bianthrachinonylen-3.3'-oxyd] angegeben (B. 52, 1835 [1919]).

<sup>3)</sup> Von Oxy-bianthrachinonylen und ihren Äthern sind nun bekannt: 4.4'-Dioxy-1.1'-bianthrachinonyl, aus *p,p'*-Dioxy-biphenyl, Phthalsäure-anhydrid und AlCl<sub>3</sub> (Scholl, Seer, B. 44, 1098 [1911]); 2.4.2'.4'-Tetraoxy-1.1'-bianthrachinonyl, aus Diresorein, Phthalsäure-anhydrid und AlCl<sub>3</sub> (ebenda S. 1102); 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-1.1'-bianthrachinonyl aus 4-Jod-alizarin-dimethyläther mit Kupfer (Seer, Karl, M. 34, 631

zarin<sup>1)</sup> wurden gepulvert mit 30 g calcin. Soda und 240 g Wasser im Autoklaven 6 Stunden auf 125°<sup>2)</sup> erhitzt, die Reaktionsflüssigkeit dann mit Natronlauge versetzt und zur Oxydation entstandener Leukoverbindungen unter Lufteinleiten gekocht, bis die ursprünglich braune Flüssigkeit tiefblau geworden ist, und die blaue Lösung von dem darin enthaltenen dunklen Niederschlage durch Filtration getrennt. Die blaue Lösung enthält neben unverändertem Chinizarin einen Kolloidkomplex von Chinizarin-Natrium mit dem im Niederschlage enthaltenen Salze, der ihr die blaue Farbe verleiht. Der Niederschlag besteht im wesentlichen aus dem Natriumsalze des 1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-bianthrachinonyls. Er wurde wiederholt mit ganz verdünnter Natronlauge ausgekocht — das von ihm zu einem Kolloidkomplexe adsorbierte Chinizarin läßt sich aber dadurch nicht ganz entfernen —, dann mit Salzsäure zerrieben und getrocknet (6 g).

Nach den Patentangaben soll die Verbindung durch Umkrystallisieren aus siedendem Chinolin gereinigt werden. Wir haben sie nach wiederholtem Umlösen aus Chinolin in kleinen Mengen im Vakuum von 15—20 mm Quecksilber im langsamen Kohlendioxydstrome sublimiert. Sie setzt sich dabei unmittelbar hinter dem Heizkasten, durch den das Sublimationsrohr führt, in dunkelroten Krystallnadeln ab, vermennt mit etwas Chinizarin. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol erhält man sie nun rein, in Form feiner roter Krystallnadeln.

4.233 mg Subst. (nach Pregl)<sup>3)</sup>: 10.92 mg CO<sub>2</sub>, 1.05 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> (478.1). Ber. C 70.28, H 2.95.

Gef. » 70.36, » 2.78.

1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-bianthrachinonyl zersetzt sich, rasch erhitzt, von etwa 400° an und schmilzt zwischen 420° und 430°. Es löst sich mit violettstichig roter Farbe schwer in siedendem Nitrobenzol, leichter in Chinolin. In unreinem Zustande neigt es dazu, sich aus Lösungen

[1913]); 3.3'-Dimethoxy-4.4'-dioxy-1.1'-bianthrachinonyl aus vorerwähnter Tetramethoxyverbindung durch AlCl<sub>3</sub> (ebenda S. 631); 1.1'-Dioxy-2.2'-bianthrachinonyl aus Erythro-oxy-anthrachinon in der Kalischmelze (diese Mitteilung); 1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-bianthrachinonyl aus Chinizarin beim Erhitzen mit Natriumcarbonat (diese Mitteilung); 3.4.3'.4'-Tetraoxy-2.2'-bianthrachinonyl aus Alizarin in alkalischer Lösung mit Kaliumhypochlorit (Scholl, B. 52, 1829 [1919]).

<sup>1)</sup> Chinizarin löst sich in 12—13 Tln. siedendem Eisessig.

<sup>2)</sup> Steigt man mit der Reaktionstemperatur bis 150°, dann erhöht sich die Ausbeute an unlöslichem Reaktionsprodukte auf 11 g aus 15 g Chinizarin, die Reinigung bietet aber größere Schwierigkeiten.

<sup>3)</sup> Die Analyse wurde von Hrn. Dr. Hans Lieb in Graz ausgeführt.

in gallertartiger Form auszuscheiden. Konz. Schwefelsäure löst violettstichig rot. Mit Natronlauge entsteht ein unlösliches schwarzblaues Salz. Mit Chinolin gibt die Verbindung kein Salz<sup>1)</sup>.

Die

#### *Vakuum-Zinkstaub-Destillation*

wurde bei einem Drucke von 15—20 mm Quecksilber im Wasserstoffstrome bei mäßiger Rotglut ausgeführt. Das Sublimat wurde durch Umkrystallisieren aus siedendem Chinolin und Xylol gereinigt.

3.610 mg Sbst. (nach Pregl): 12.55 mg CO<sub>2</sub>, 1.55 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub> (354.14). Ber. C 94.88, H 5.12.

Gef. » 94.81, » 4.80.

Schmelzpunkt und sonstige Kennzeichen stimmten mit denen des 2.2'-Bianthrils<sup>2)</sup> überein.

#### A n h a n g.

Im Anschlusse an die vorstehenden Untersuchungen über Oxybianthrachinonyle aus Erythro-oxy-anthrachinon und Chinizarin wurden einige Versuche mit den von A. G. Perkin und W. H. Perkin<sup>3)</sup> erhaltenen rätselhaften Destillationsprodukten des anthrachinon-2-sulfonsauren Natriums angestellt, wobei lediglich festgestellt werden sollte, ob die fraglichen Körper zu der von uns untersuchten Klasse der Bianthrachinonyle in Beziehung ständen. Die beiden Perkin haben als Produkte dieser Destillation u. a. 3 Verbindungen beschrieben, denen sie die Formeln C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> und C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> beilegen. Die erste soll ein Mono-, die zweite ein Dioxyderivat des 2.2'-Dianthrachinonyloxyds, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: [CO]<sub>2</sub>: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.O.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>: [CO]<sub>2</sub>: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, die dritte soll 1.2.9.10-Anthradichinon sein.

Die Annahmen der beiden Perkin stehen versuchlich auf schwachen Füßen. Man kann sogar im Zweifel sein, ob sie einheitliche Verbindungen in Händen gehabt haben. Im besonderen kann die Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(?) nach ihrem Verhalten kein 1.2.9.10-Anthradichinon sein. Sie gibt, mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt, erst eine violette, dann eine olivgrüne küpenartige Lösung, die beim Schütteln mit Luft über die violette Küpe die Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> zurückbildet. Das würde einerseits zu der Schlußfolgerung führen, daß Alizarin, das ja als Reduktionszwischenprodukt entstehen müßte, in Natronlauge durch Luftsauerstoff leicht zu dem angeblich bestän-

<sup>1)</sup> Vergl. P. Pfeiffer, A. 398, 152 [1913].

<sup>2)</sup> B. 52, 1834 [1919].

<sup>3)</sup> Soc. 53, 831 [1888]; vorläufige Mitteilungen B. 18, 1723 [1885] und Soc. 47, 679 [1885].

digen 1.2.9.10-Anthradichinon oxydiert werde, was natürlich ausgeschlossen ist. Anderseits spricht die stufenweise Reduktion zu 2 verschiedenfarbigen Küpen für das Vorhandensein zweier Anthrachinonkerne in der Molekel.

Wir haben die nach der beiden Perkin Vorschrift dargestellte, mit heißem Barytwasser und wenig Eisessig ausgezogene, dann aus Nitro-benzol umkrystallisierte und schließlich im Vakuum destillierte Verbindung  $C_{28}H_{14}O_6$  der Zinkstaub-Destillation im Wasserstoff-Vakuum unterworfen. Das Sublimat wurde mit siedendem Xylol aufgearbeitet. Zunächst krystallisierte mit wenig 2.2'-Bianthryl behaftetes Anthracen, aus der Mutterlauge beim Stehen in geringer Menge, aber großer Reinheit 2.2'-Bianthryl<sup>1)</sup>. Die gereinigte Substanz zeigte alle Kennzeichen dieser Verbindung. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt stimmten überein.

Der Befund erscheint mit Rücksicht darauf, daß erheblich mehr Anthracen als Bianthryl erhalten wurde, nicht eindeutig. Die Biphenyl-Bindung des Bianthryls kann schon in dem Ausgangskörper  $C_{28}H_{14}O_6$  enthalten gewesen, sie könnte aber auch aus einer Diphenyloxyd-Bindung durch Herausnahme des Sauerstoffs entstanden sein<sup>2)</sup>. Die Frage nach der Natur der Perkinschen Körper könnte nur durch erneute gründliche Untersuchungen entschieden werden.

## 250. Julius v. Braun und Georg Kirschbaum: *N*-Methyl-vinyl-anilin.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 5. November 1919.)

Das von Gabriel vor einer Reihe von Jahren dargestellte sogenannte Vinylamin<sup>3)</sup> ist bekanntlich später als Äthylen-imin erkannt worden<sup>4)</sup>, und auf denselben Typus ist auch das von Marckwald und Frobenius<sup>5)</sup> dargestellte *N*-Methylderivat dieser Base zu beziehen. Amine primärer, sekundärer oder tertiärer Art mit einer unzweifelhaften Vinylgruppe am Stickstoff sind bis jetzt überhaupt noch nicht bekannt.

<sup>1)</sup> B. 52, 1834 [1919].

<sup>2)</sup> Hans Meyer und Alice Hofmann, M. 37, 681 [1916] haben durch Überhitzen von Anthrachinon an gelbglühenden Platindrähten 2.2'-Bianthrachinonyl erhalten. Solche Umsetzungen kommen aber bei der Zinkstaub-Destillation im Wasserstoff-Vakuum nicht in Frage.

<sup>3)</sup> B. 21, 1049 [1888]; 28, 2929 [1895].

<sup>4)</sup> Howard und Marckwald, B. 32, 2086 [1899].

<sup>5)</sup> B. 34, 3544 [1901].