

593. Jacob Meisenheimer: Ueber Nitroanthracen.

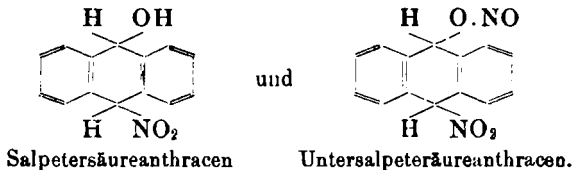
Vorläuf. Mittheilung aus dem Laboratorium d. Acad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. December.)

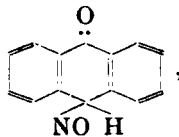
Vor 20 Jahren haben Liebermann und Lindemann¹⁾ die Einwirkung der rothen Dämpfe, welche sich bei der Reduction von concentrirter Salpetersäure mit arseniger Säure entwickeln, auf Anthracen studirt, in der Absicht, vielleicht auf diese Weise zu dem bislang unbekanntem Nitroanthracen zu gelangen. Sie erhielten bei diesen Untersuchungen eine Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen, deren Constitution nicht mit Sicherheit festgestellt wurde; Nitroanthracen unter den Reactionsproducten nachzuweisen, gelang ihnen nicht.

Ich habe vor einiger Zeit die Untersuchung dieser interessanten Körper wieder aufgenommen und will hier, veranlasst durch die im vorletzten Hefte dieser Berichte von Julius Schmidt veröffentlichte Arbeit: »Ueber Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren«, kurz die bereits gewonnenen Resultate mittheilen:

Salpetrige Säure wirkt nach Liebermann und Lindemann in verschiedener Weise auf Anthracen ein. Man erhält je nach den Bedingungen, unter welchen man arbeitet, zwei verschiedene Producte, das Salpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}.NO_3H$, und das Untersalpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}.N_2O_4$. Meinen bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen zu Folge dürfte das Salpetersäureanthracen das Dihydronitranthranol, das Untersalpetersäureanthracen dessen Salpetrigsäureester darstellen, entsprechend den Formeln



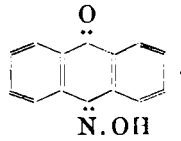
Beide Körper liefern beim Behandeln mit Natronlauge, Ersterer nur zum Theil, Letzterer ausschliesslich, eine Verbindung $C_{14}H_9NO_2$, der die genannten Autoren die Constitution eines Nitrosoanthrons,



zusprechen.

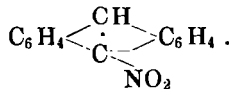
¹⁾ Diese Berichte 13, 1584.

Diese Formel ist nach unseren heutigen Anschauungen umzuändern in



der Körper müsste also identisch sein mit dem Monoxim des Anthrachinons, welches von Goldschmidt¹⁾ aus Anthrachinon und Hydroxylamin gewonnen und von Schunck und Marchlewski²⁾ genauer untersucht worden ist. Nach Letzteren bildet das Anthrachinonmonoxim hellgelbe Nadelchen, welche über 200° sublimiren, bei raschem Erhitzen constant bei 224° schmelzen und sich in Alkalien mit braunrother Farbe lösen. Das Nitrosoanthron Liebermann's dagegen schmilzt bei 146° und ist alkaliunlöslich.

Es gelang mir, zu beweisen, dass das sogenannte Nitrosoanthron thatsächlich nichts Anderes ist als das gesuchte Nitroanthracen.



Der Beweis ist folgender:

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper $C_{14}H_9.NO_2$ übergeführt in eine Base $C_{14}H_9.NH_2$, welche in allen ihren Eigenschaften mit dem Mesoanthramin identisch ist, das von Goldmann³⁾ durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Anthranol dargestellt worden ist.

Ein zweiter Beweis für die Richtigkeit der Formel des Nitroanthracens liegt darin, dass derselbe Körper auch durch directe Nitrirung des Anthracens unter geeigneten Umständen in sehr guter Ausbeute erhalten werden kann, wie später berichtet werden wird.

Reduction des Mesonitroanthracens zu Mesoanthramin.

1 g Nitroanthracen wird in 20 ccm Eisessig kochend gelöst. Dazu giebt man eine warme Lösung von 10 g Zinnchlorür in 10 ccm concentrirter Salzsäure. Nach wenigen Augenblicken entfärbt sich die anfangs intensiv gelbe Lösung fast vollständig, und es scheiden sich gelbliche, glänzende Nadelchen ab, welche wohl ein Zinndoppelsalz darstellen. Man kocht zur Vollendung der Reaction noch einige Minuten, lässt erkalten und filtrirt. Die Krystalle werden mit Eisessig, verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether gewaschen.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2179.

²⁾ Diese Berichte 27, 2125.

³⁾ Diese Berichte 23, 2523.

Die so erhaltenen Krystalle (1.4 g) werden mit verdünntem Ammoniak in der Kälte zersetzt. Die gelb gefärbte, freie Base wird mit Alkohol aufgenommen. Dann filtrirt man von dem abgeschiedenen Zinnhydroxyd ab und fällt die alkoholische Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser. Man erhält so das Mesoanthramin in schönen, gelben Blättchen, welche sehr unscharf nach vorheriger theilweiser Zersetzung schmelzen und sich in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösen. Die alkoholische Lösung ist gelb mit grüner Fluorescenz.

Zur genauen Identificirung wurde die Base in ihre Monoacetylverbindung übergeführt. Hierzu übergiesst man die Base mit wenig Essigsäureanhydrid. Sie geht leicht in der Kälte in Lösung; nach wenigen Augenblicken schon scheidet sich die Monoacetylverbindung aus. Diese ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel bei 273—274°. Schwach grünlich gefärbte Nadeln, welche sich in Alkohol mit prachtvoll blauer Fluorescenz lösen.

$C_{16}H_{13}NO$. Ber. C 81.70, H 5.53, N 5.69.
Gef. » 81.10, » 5.67, » 6.20.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

594. A. Eibner und Fr. A. Senf: Ueber eine Anlagerungsreaction bei Nitrilen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 10. December.)

W. von Miller und J. Plöchl haben bekanntlich die Kenntniss der sog. Schiff'schen Basen, der Anhydroproducte aus aromatischen Aminen und Aldehyden, durch zahlreiche Untersuchungen gefördert und kamen zu dem Schlusse, dass die diesen Verbindungen charakteristische Gruppe $>C:N$. in weitem Umfange die Reactionen des Aldehydradicales zeigt. Sie erwarteten daher u. A. auch, dass aromatische Anhydroverbindungen dieser Art, wie Benzylidenanilin u. s. w., bei der Behandlung mit Cyankalium in alkoholischer Lösung die Benzoinreaction zeigen würden. Das Experiment lehrte jedoch, dass Benzylidenanilin in diesem Falle nicht mit Benzaldehyd verglichen werden kann. Die Benzoinreaction selbst trat nicht ein. Es wur-