

(216°) sowie des durch Destillation seines Isonitrils entstehenden Nitrils (68—70°) identifiziert. Das Isoduridin tritt hier so reichlich und glatt auf, weil es sich, wie schon Hofmann fand, bei dem Kernmethylierungsprozeß nicht mehr weiter methyliert, offenbar wegen derselben sterischen Behinderung, welche auch sein Nitril durch Salzsäure bei 200° unverseifbar macht¹⁾ und wohl auch die auffallende Leichtigkeit der Umwandlung des Isonitrils in das Nitril verursacht²⁾.

Bei der Kernmethylierung des Anilins, *o*- und *p*-Toluidins scheinen die kondensierenden Vorgänge mehr nach andren Richtungen namentlich von Diarylamin-Bildungen zu verlaufen. Wir haben die Verhältnisse bisher noch nicht genügend geklärt, um sichere Mitteilungen darüber machen zu können.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

228. O. Fischer und A. Schweckendiek: Eigentümliches Verhalten des 1.4-Chlor-methyl-anthrachinons gegen starke Salpetersäure (II).

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. Mai 1914.)

In der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand³⁾ wurde mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf 1.4-Chlor-methyl-anthrachinon, je nachdem man verfährt, entweder ein Monoxy-nitro-methyl-anthrachinon oder ein Dioxy-nitro-methyl-anthrachinon entsteht. Am Schluß der Abhandlung wurde bemerkt, daß das fragliche Dioxy-nitro-Produkt ein 1.2-Dioxy-3-nitro-methyl-anthrachinon sein müsse, da es auch bei der Nitrierung von 1.4-Oxy-methyl-anthrachinon entstände. Daraus folgt denn unmittelbar, daß das Monoxy-nitro-Produkt nichts andres als 1-Oxy-3-nitro-4-methyl-anthrachinon sein kann. Hier seien die angekündigten Versuche der Nitrierung des 1.4-Oxy-methyl-anthrachinons und 1.4-Methoxy-methyl-anthrachinons beschrieben, wobei bemerkt sei, daß diese beiden Körper nach dem Verfahren von O. Fischer und A. Sapper⁴⁾ aus 1.4-Chlor-methyl-anthrachinon gewonnen wurden. 2.5 g Oxy-methyl-anthrachinon (Schmp. 175—176°) wurden in 15 ccm Salpetersäure

¹⁾ Siehe auch Küster und Stallberg, A. **278**, 207 [1893].

²⁾ Dieselbe sterische Behinderung liegt wohl auch der von A. W. Hofmann (B. **18**, 1824 [1885]) hervorgehobenen Unfähigkeit des Dimethylaminopentamethyl-benzols, sich mit Jodmethyl zu verbinden, zugrunde.

³⁾ B. **47**, 461 [1914].

⁴⁾ J. pr. [2] **83**, 206 [1911].

(1.52 spez. Gew.) eingetragen und die tief rotbraune Lösung 24 Stunden stehen gelassen. Dann goß man in Wasser, wobei sich ein voluminöser, rötlichgelber Niederschlag abschied, der, mit Wasser gut gewaschen, auf Ton getrocknet wurde. Man krystallisierte zunächst zweimal aus Eisessig, dann aus Ligroin um und erhielt so die schönen, schwach bronzeglänzenden, roten, flachen Säulen des in der vorigen Abhandlung beschriebenen Dioxy-nitro-methyl-anthrachinons. Die Krystalle schmolzen bei 217—218° und zeigten alle Reaktionen, die früher mitgeteilt sind. Die Ausbeute an reinem Dioxy-nitro-Körper betrug ca. 0.9 g.

0.0856 g Subst.: 0.1885 g CO₂, 0.0246 g H₂O.

C₁₅H₉O₆N. Ber. C 60.2, H 3.0.

Gef. » 60.06, » 3.21.

Nitrierung des 1.4-Methoxy-methyl-anthrachinons.

5 g 1.4-Methoxy-methyl-anthrachinon (Schmp. 128°) wurden in 40 ccm Salpetersäure (1.52) bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach eingetragen und dann etwa 24 Stunden stehen gelassen. Wasser schied nun einen schmutziggelben Niederschlag ab, der nach gutem Auswaschen mit Wasser auf Ton getrocknet wurde. Den Niederschlag krystallisierte man zunächst aus Eisessig, dann aus Ligroin um und gewann so schöne, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 182°. Die Substanz löste sich in der Wärme in verdünntem Alkali mit rotvioletter Farbe und zeigte sich als identisch mit 1-Oxy-3-nitro-4-methyl-anthrachinon, das, wie in der vorigen Abhandlung erwähnt, bei der Nitrierung des 1.4-Chlor-methyl-anthrachinons bei Gegenwart von Borsäure entsteht.

0.3526 g Subst.: 0.8208 g CO₂, 0.1021 g H₂O.

C₁₅H₉O₆N. Ber. C 63.5, H 3.2.

Gef. » 63.5, » 3.2.

Es tritt also bei der Nitrierung des 1.4-Methoxy-methyl-anthrachinons gleichzeitig Verseifung der Methoxygruppe ein; dabei führt die Reaktion unter den geschilderten Verhältnissen nicht bis zum Dioxy-nitro-methyl-anthrachinon, sondern bleibt genau wie beim Nitrieren von 1.4-Chlor-methyl-anthrachinon bei Anwendung von Borsäure beim Monoxy-nitro-Körper stehen. Dieser Monoxy-Körper muß aber (s. vorige Abhandlung) die Substituenten (Nitro-Oxy-Methyl) in derselben Stellung haben, wie beim Dioxy-nitro-Körper, denn durch abermaliges Nitrieren mit Salpetersäure (1.52) wird letzterer Farbstoff erhalten. Wir überzeugten uns durch den Versuch, daß dieses auch bei dem aus Methoxy-methyl-anthrachinon gewonnenen, oben beschriebenen Körper der Fall ist. Zu diesem Zweck wurde die Substanz

(Schmp. 182°) nochmals mit etwa 8 Tln. Salpetersäure (1.52) unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade behandelt, dann noch 10 Stunden stehen gelassen, in Wasser eingetragen und der rötlich-gelbe Niederschlag wiederholt aus Eisessig krystallisiert. Man erhielt so die schönen, roten, flachen Nadeln oder Blättchen (Schmp. 217°) des 1.2-Dioxy-3-nitro-4-methyl-anthrachinons.

229. O. Fischer und W. Hoffmann. Über farblose Additionsprodukte von Chinolin und Pyridin an Fluorescein.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. Mai 1914.)

Beim Versuche, Fluorescein aus Chinolin umzukrystallisieren, wurde die Beobachtung gemacht, daß man hierbei vollkommen farblose Additionsprodukte neben gefärbten erhalten kann, ebenso mit Pyridin. Man hat also hierbei eine bequeme Methode, die lange gesuchte farblose Lacton-Modifikation des Fluoresceins, wenn auch nicht im freien Zustande, sondern als Additionsprodukte zu gewinnen. Die Substanzen enthalten, frisch bereitet, 3 Mol. Chinolin resp. Pyridin auf 1 Mol. Fluorescein, verlieren aber an der Luft oder über Schwefelsäure im Exsiccator nach und nach das addierte Chinolin resp. Pyridin¹⁾, wobei sie sich wieder gelb färben, jedoch ist das Chinolin-Additionsprodukt bedeutend beständiger und daher länger farblos zu erhalten, als das entsprechende Pyridiu-Derivat. Jedoch ließ sich auch letzteres in einer Glocke, die mit Pyridindampf angefüllt war, tagelang farblos halten. Zur Erklärung dieser Verhältnisse kann man zweierlei Annahmen machen, entweder enthält das gewöhnliche, gelbe Fluorescein ein Gleichgewicht von viel gelber Chinoidform neben wenig farbloser Lactonform, wobei letztere durch die Lösungsmittel (Chinolin, Pyridin) gebunden wird, oder, was wahrscheinlicher ist, Chinolin und Pyridin lagern die Chinonform teilweise in die Lactonform um, die nur bei Gegenwart von solchen Lösungsmitteln beständig ist und nach Verdunsten derselben wieder mehr oder weniger chinoid wird.

Beim Durchsehen der Literatur wurden wir darauf aufmerksam, daß bereits B. Oddo²⁾ Additionsprodukte von Fluorescein mit 1, 2

¹⁾ Nach 3 Wochen waren die Substanzen in nahezu reines Fluorescein zurückverwandelt.

²⁾ G. 1913, II, 176. Da von den Körpern Analysenzahlen nicht mitgeteilt wurden, ist diese Notiz nicht im Zentralblatt erschienen. Wir wurden durch Hrn. Dr. E. Hepp darauf aufmerksam gemacht.