

(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. Pyridin<sup>1)</sup>, 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. Oddo<sup>2)</sup> Additionsprodukte von Fluorescein mit 1, 2

<sup>1)</sup> Nach 3 Wochen waren die Substanzen in nahezu reines Fluorescein zurückverwandelt.

<sup>2)</sup> 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.

und 3 Mol. Pyridin erwähnt hat, die aber gefärbt sind (colorati in giallo).

### Experimentelles.

$C_{90}H_{12}O_5 + 3C_5H_7N$ . 1 Tl. gut gereinigtes Fluorescein (über die Diacetylverbindung) wurde in ca. 10 Tln. Chinolin in der Wärme gelöst, dann setzte man noch warm 3—4 Vol. absoluten Äther und etwas trocknen Petroläther zu, schüttelte lebhaft um, filtrierte rasch von den abgeschiedenen gelben Substanzen ab, und ließ die nunmehr farblose Lösung erkalten. Alsbald schieden sich farblose, meist zu Sternen vereinigte Prismen ab, die abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen wurden. Man brachte die Krystalle sofort in einen Exsiccator über konzentrierte Schwefelsäure, evakuierte und ließ 24 Stunden stehen.

0.1604 g Sbst.: 8 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{47}H_{23}N_3O_5$ . Ber. N 5.8. Gef. N 5.70.

Die Substanz war nach 24-stündigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nur oberflächlich etwas gelb geworden, man ließ sie noch 4 Tage im Vakuum stehen und analysierte wieder.

0.1561 g Sbst.: 0.4392 g  $CO_2$ , 0.0682 g  $H_2O$ . — 0.1115 g Sbst.: 4.6 ccm N (16°, 739 mm).

$C_{20}H_{12}O_5 + 2C_5H_7N = C_{38}H_{26}N_2O_5$ . Ber. C 77.2, H 4.4, N 4.7.

Gef. » 76.7, » 4.8, » 4.7.

Die Substanz hatte also nach 5-tägigem Stehen im Vakuum nahezu 1 Mol. Chinolin verloren. Trocknete man sie bei 100°, so wurde sie rasch intensiv gelb und verlor alles addierte Chinolin.

Fluorescein und Pyridin. Genau so dargestellt wie die Chinolin-Verbindung, bildet auch das Additionsprodukt des Fluoresceins mit 3 Mol. Pyridin farblose, sternförmige Nadeln oder Prismen. Die Substanz wurde mit absolutem Äther gewaschen und 12 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab dann:

0.1756 g Sbst.: 0.4730 g  $CO_2$ , 0.0781 g  $H_2O$ . — 0.2118 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{35}H_{27}N_3O_5$ . Ber. C 73.8, H 4.7, N 7.3.

Gef. » 73.5, » 4.98, » 7.2.

Die Substanz verliert viel leichter Pyridin, als das Chinolin-Additionsprodukt, färbt sich daher rascher gelb. So enthielt die Substanz nach 2-tägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nur noch 6.4 % Stickstoff. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Trocknen des Körpers bei 100° war kein Stickstoff mehr darin nachzuweisen.