JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

183. Band.

Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen;

von *Adolf Baeyer*.

Erste Abhandlung.

Die Untersuchung über die Einwirkung der Phtalsäure auf die Phenole, welche ich im Jahre 1871 begonnen habe *), hat durch verschiedene Umstände so viele Unterbrechungen erfahren, daß ich erst jetzt im Stande bin, ausführliche Mittheilungen darüber zu veröffentlichen. Bei der Bearbeitung dieses umfangreichen Gebietes, welches zahllose Verbindungen, darunter nicht weniger als drei Klassen wirklicher Farbstoffe in sich schließt, habe ich mich der nachdrücklichsten Unterstützung seitens jüngerer Fachgenossen in meinem Laboratorium zu erfreuen gehabt, deren Namen in den betreffenden Kapiteln Erwähnung finden sollen. Vor Allem muß ich aber an dieser Stelle meines verehrten Freundes Heinrich Caro in Mannheim gedenken, welcher durch die Entdeckung der färbenden Eigenschaften des Tetrabromfluoresceins und die fabrikmäßige Darstellung desselben nicht

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 457, 555, 658.

nur die Industrie mit einem schönen Farbstoff beschenkt, sondern auch der wissenschaftlichen Untersuchung einen neuen Anstofs gegeben hat.

Erstes Kapitel : Das Fluoresceïn.

Geschichtliches. — Das Fluoresceïn ist im Jahre 1871 von mir entdeckt und beschrieben *) worden. Die prachtvolle Fluorescenz seiner alkalischen Lösung so wie seine Eigenschaften als gelber Farbstoff zogen zwar gleich die Aufmerksamkeit auf sich, indessen verstrichen in Folge meiner Uebersiedelung nach Straßburg zwei Jahre, ohne dafs ich dazu kam, den Körper einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Im Herbst 1873 traf ich mit Hrn. Caro das Uebereinkommen, das Fluoresceïn in Bezug auf seine Verwendung als Farbstoff gemeinschaftlich weiter zu untersuchen; ich theilte ihm in Folge dessen eine Probe davon mit. Nach wenigen Tagen benachrichtigte er mich, er habe in dem gebromten Derivat einen schönen Rosafarbstoff gefunden und hoffe, dafs derselbe in der Technik Eingang finden würde. Ich veranlafste darauf Hrn. Emil Fischer, welcher damals seine mit so schönen Erfolgen geschmückte wissenschaftliche Laufbahn begann, das Fluoresceïn einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Herr Fischer hat die Resultate seiner Arbeit in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 1211, ausführlicher in seiner Inauguraldissertation (Straßburg 1874) niedergelegt. Von ihm rührt die Untersuchung des Diacetyl- und Dibenzoylfluoresceïns, des Chlorids und seines Reductionsproductes und der Schwefelsäureverbindung, sowie endlich des Orcinphtaleïns her.

Während dessen verfolgte Herr Caro die Aufgabe, welche er sich gestellt, mit unermüdlichem Eifer; er beseitigte

die Schwierigkeiten, welche die fabrikmäßige Darstellung der Rohmaterialien bot, fand in der Bereitung des Kaliumsalzes des Tetrabromfluoresceïns eine zweckmäßige Reinigungsmethode und zugleich eine passende Form für die Verwendung und setzte so die badische Anilin- und Sodafabrik schon im Sommer 1874 in den Stand, dieses Salz unter dem Namen Eosin in den Handel zu bringen. Wegen des ungenügenden Patentschutzes in Deutschland wurde beschlossen, die Natur des Farbstoffes geheim zu halten und es wurde deshalb auch von meiner Seite nichts über die Bromderivate publicirt. Da tauchte am 11. December 1874 in der Correspondenz des Hrn. Gnehm für die Berliner Berichte die Bemerkung auf, das Eosin sei wahrscheinlich mit meinen Phtalsäurefarbstoffen verwandt und am 25. Januar 1875 erschien endlich eine Notiz des Herrn A. W. Hofmann *), welche das nahe ein Jahr lang bewahrte Geheimnifs der Oeffentlichkeit überlieferte.

Ich habe mich nun bemüht, die ausführliche Untersuchung des Fluoresceïns so schnell, wie es eine nochmalige Uebersiedelung erlaubte, fortzusetzen, wobei mich der Assistent am hiesigen Laboratorium, Herr Dr. C. Schraube, in der aufopferndsten Weise unterstützt hat. Von demselben sind alle oben nicht namhaft gemachten Abschnitte bearbeitet.

Von besonderem Werthe war mir dabei die Mittheilung der bei der Fabrikation des Eosins gemachten wissenschaftlichen Beobachtungen, welche ich der Liberalität der badischen Anilin- und Sodafabrik sowie der Güte des Hrn. Caro verdanke.

Darstellung des Fluoresceïns.

Zur Darstellung des Fluoresceïns erhitzt man ein Gemenge von 5 Theilen Phtalsäureanhydrid und 7 Theilen Re-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 66, vergl. meine Erwiderung daselbst 8, 146.

sorcin im Oelbade auf 195 bis 200°. Nach einiger Zeit fängt die Masse an durch Entweichen von Wasserdämpfen aufzuschäumen und schliesslich wird sie fest, was bei kleineren Mengen nach 2 bis 3, bei gröfseren nach 6 bis 8 Stunden eintritt. Wenn das angewendete Resorcin rein ist, findet die Reaction ganz glatt nach der Gleichung

statt und es können beliebig grofse Mengen in Arbeit genommen werden, während unreines Resorcin oft grofse Mengen harziger Nebenproducte liefert. Die Reaction ist beendet, wenn die Masse trocken geworden ist, man zerkleinert sie nun und kocht sie mit Wasser aus.

Das so gewonnene rohe Fluoresceïn wird darauf mit Alkohol gewaschen, welcher harzige, von den Verunreinigungen des Resorcins herrührende Nebenproducte, aber auch einen Theil des Fluoresceïns auflöst, während der gröfste Theil des letzteren als rothes Pulver zurückbleibt. Das in Alkohol leicht lösliche Fluoresceïn ist, wie es scheint, von dem schwerlöslichen verschieden, möglicherweise damit isomer, indessen fehlt noch die genauere Untersuchung. Zum Umkrystallisiren des Fluoresceïns löst man es in verdünnter Natronlauge, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether, welcher das hydratische Fluoresceïn mit gröfster Leichtigkeit aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt und der Aether abdestillirt, worauf sich das Fluoresceïn in dunkelrothen Krystallkörnern und Krusten abscheidet.

Eine andere Methode der Reinigung besteht darin, dafs man Fluoresceïn mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Natronlauge kocht, wobei die Verunreinigungen durch das Fluoresceïn gröfstentheils ausgefällt werden. Ist das Fluoresceïn sehr verunreinigt, so kann man auch die Lösung in Natronlauge mit Chlorcalcium versetzen, den

entstandenen dunkelbraunen Niederschlag abfiltriren, darauf den Kalk durch phosphorsaures Natron fällen, nochmals von dem braun gefärbten phosphorsauren Kalk abfiltriren und endlich das Fluorescein aus der Flüssigkeit mittelst einer Säure abscheiden.

Eigenschaften des Fluoresceins.

Das Fluorescein wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren als gelber, aus amorphen Flocken bestehender Niederschlag gefällt, der beim Erwärmen, beim Trocknen, oder auch schon beim Stehen unter der Flüssigkeit sich in ein gelbrothes, fein krystallinisches Pulver verwandelt. In dieser Form besitzt das Fluorescein nach einer gleich nach der Entdeckung angestellten Analyse *) die Zusammensetzung :

Die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6$ verlangt

	Berechnet	Gefunden
C	68,6	68,5
H	4,0	4,2.

Aus Alkohol umkrystallisirt gab es damals Zahlen, welche mit der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ übereinstimmten. E. Fischer hat das Fluorescein zur vollständigen Reinigung in die Acetylverbindung verwandelt, diese aus Alkohol umkrystallisirt und durch alkoholische Kalilauge zersetzt. Das so gewonnene, aus Alkohol umkrystallisirte Product gab bei 130° getrocknet folgende Zahlen, welche mit den früher gefundenen vollständig übereinstimmen :

0,226 Grm. gaben 0,5968 CO_2 und 0,0774 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$	Gefunden
C	72,29	72,02
H	3,61	3,81.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 662.

Das gefällte Fluoresceïn bildet im trockenen Zustande ein gelbrothes, das aus Alkohol umkrystallisirte ein dunkelrothes Pulver. Es ist weder flüchtig noch ohne Zersetzung schmelzbar; beim Erhitzen bleibt es bis etwa 280° unverändert, fängt über 290° an sich stark zu bräunen und zersetzt sich schliesslich vollständig unter Entweichen von Wasser und einer geringen Menge brauner, aromatisch riechender Dämpfe, während der grösste Theil als glänzende Kohle zurückbleibt. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht löslich, in heissem sehr wenig und zwar mit gelber Farbe, beim Abkühlen scheidet es sich in gelben Flocken wieder ab; Zusatz von Säuren erhöht die Löslichkeit beträchtlich. Das frisch gefällte Fluoresceïn ist in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, das krystallisirte dagegen schwer und wird von diesen nur nach längerem Kochen in grösserer Menge aufgenommen. Aus den heissen concentrirten Lösungen in Alkohol, Holzgeist und Aceton scheidet es sich in dunkelrothen Krystallkörnern aus, während beim langsamen Verdunsten einer Lösung in Holzgeist hellgelbe, prismatische Krystalle erhalten werden, die vermuthlich Holzgeist enthalten. Eisessig löst es in der Wärme ziemlich leicht, Benzol, Toluol, Chloroform dagegen kaum. Die Farbe der Lösung in Aether ist hellgelb, ohne Fluorescenz, bei starker Verdünnung verschwindet die Färbung ganz. In Alkohol löst es sich mit gelbrother Farbe und zeigt dabei grüne Fluorescenz. Das Fluoresceïn färbt Seide und Wolle ächt gelb mit einem Stich ins Röthliche, zu den Beizen hat es keine Verwandtschaft.

Salze des Fluoresceïns.

Das Fluoresceïn ist eine sehr schwache Säure und giebt nicht gut charakterisirte Salze, keines konnte krystallisirt erhalten werden.

Die ätzenden und kohlen sauren Alkalien lösen das Fluoresceïn mit Leichtigkeit. Die Lösung ist im concentrirten Zustand dunkelroth ohne Fluorescenz, beim Verdünnen wird sie im durchfallenden Licht gelbroth und zuletzt gelb und zeigt dabei eine prachtvolle gelbgrüne Fluorescenz, welche sehr viel Aehnlichkeit mit der Fluorescenzfarbe des Uranglases hat und von Hagenbach *) ausführlicher beschrieben worden ist. Es gewährt einen herrlichen Anblick, wenn man die Lösung in ein großes, mit Wasser gefülltes Gefäß tropfenweis eingießt und dabei von oben hineinsieht. Die Fluorescenz erhält sich übrigens noch bei sehr starker Verdünnung, wenn die Flüssigkeit im durchfallenden Licht schon längst farblos geworden ist und ertheilt dem Wasser einen grünlichen Schimmer, der an die Färbung einiger Alpenseen erinnert. Die concentrirte Lösung läßt nur rothes und gelbes Licht hindurch, die verdünnte zeigt im Absorptionsspectrum des durchfallenden Lichtes einen starken breiten Streifen im Grün. Auf Zusatz einer Säure wird die hinreichend stark verdünnte, aber noch röthlich-gelbe Lösung rein gelb, ohne einen Niederschlag zu geben, zeigt nur noch sehr schwache gelbgrüne Fluorescenz und keine besondere Erscheinung im Absorptionsspectrum.

Alkoholisches Ammoniak fällt aus der ätherischen Lösung des Fluoresceïns ein Ammoniumsalz in rothgelben Flocken, die krystallinisch zu werden scheinen und beim schrägen Hindurchsehen von unten violett erscheinen, ähnlich wie gefällte Rosolsäure. Diese Verbindung ist aber so locker, daß das Ammoniak schon an der Luft und beim Kochen mit Wasser entweicht. In Alkohol sind die Alkalisalze des Fluoresceïns mit ähnlichen Erscheinungen wie in Wasser löslich.

*) Pogg. Ann. 146, 399.

Kalk und Barytwasser lösen das Fluoresceïn mit rothgelber Farbe, auch Magnesiumsalze fällen die alkalische Lösung desselben nicht. Bemerkenswerth ist die äußerst geringe Verwandtschaft zur Thonerde. Bringt man eine mit Fluoresceïn gesättigte alkalische Lösung zu Alaunlösung, so bildet sich ein rothgelber Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Alaun rein gelb wird und aus unverbundenem Fluoresceïn besteht, wie man leicht durch Ausschütteln mit Aether zeigen kann. Die wahrscheinlich zuerst gebildete Verbindung mit Thonerde wird also schon durch Alaun wieder zersetzt. Die Salze der schweren Metalle geben mit einer alkalischen Fluoresceïnlösung gelbrothe Niederschläge, die zum Theil sich ähnlich wie die Thonerdeverbindung verhalten, zum Theil beständiger sind. Zu den letzteren gehört das Bleisalz, ein gelbrother Niederschlag, der aber auch schon durch Essigsäure zersetzt wird. Ganz ähnlich, nur ein wenig mehr roth, sieht das Silbersalz aus. Das Fluoresceïn verhält sich also in Bezug auf Salzbildung wie ein Phenol.

Die Farbenercheinungen, welche die alkalische Lösung des Fluoresceïns zeigt, gestatten, die geringsten Spuren von Resorcin auch bei Gegenwart anderer Phenole mit Sicherheit nachzuweisen. Zu diesem Zweck erhitzt man die Probe mit einem Ueberschuss von Phtalsäureanhydrid in einem Reagenrohr einige Minuten bis nahe zum Kochen des Phtalsäureanhydrids. Von den Phenolen, die sich vom Benzol und seinen Homologen ableiten, geben unter diesen Umständen nur Resorcin, Pyrogallussäure und Phloroglucin Veranlassung zur Entstehung von gefärbten Verbindungen; bleibt die Masse daher nahezu farblos, so sind diese drei Substanzen ausgeschlossen, färbt sie sich gelbroth, so können sie zugegen sein. Löst man nun die Schmelze in verdünnter Natronlauge, so zeigt sich bei der geringsten Spur von Resorcin eine grüne Fluorescenz, während Pyrogallussäure eine blaue und Phloro-

glucin eine rothe Lösung ohne die geringste Fluorescenzerscheinung geben. Sollte bei Gegenwart von viel Pyrogallussäure die dunkle Farbe der Lösung störend sein, so kann man diesem Uebelstande durch vorsichtigen Zusatz von Chamäleonlösung abhelfen, welche Gallein sofort, Fluorescein aber nur sehr langsam zerstört.

Constitution des Fluoresceins.

Wenn Phtalsäureanhydrid auf Phenol einwirkt, findet eine Wasserabspaltung zwischen dem Anhydridsauerstoff und je einem Benzolwasserstoff zweier Molecule Phenol statt, während die beiden COgruppen mit der freigewordenen Affinität an die Stelle der Wasserstoffatome treten, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung veranschaulicht wird :

Das Verhalten des Phenolphtaleins läßt keinen Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht aufkommen, und eben so wenig ist irgend ein Grund vorhanden, welcher dafür spräche, daß die Phtalsäure bei der Einwirkung auf die complicirteren Phenole anders in dieselben eingreift. Construiert man sich nun nach diesem Schema das Phtalein des Resorcins, so gelangt man zu der Formel :

Es ist dies zwar die empirische Zusammensetzung des hydratischen Fluoresceins, indessen ist aus den Eigenschaften desselben, welche durchaus mit denen des trockenen übereinstimmen, ersichtlich, daß darin ein Molecul Wasser nur ganz locker, ähnlich wie Krystallwasser, gebunden ist, und daß dem Fluorescein die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6$ zukommt. Dieser Körper ist daher nicht das wahre Phtalein des Resorcins, sondern gehört in die Gruppe der Phtaleinanhydride, deren einfachster

Repräsentant das Phenolphthalein-anhydrid ist, welches als Nebenproduct bei der Darstellung des Phthaleins erhalten wird. Da nun kein Zweifel darüber herrschen kann, daß dieses Anhydrid die Formel

besitzt, so ist man genöthigt, die Zusammensetzung des Fluoresceins durch die Formel

auszudrücken. Die Leichtigkeit, mit der die Anhydridbildung zwischen zwei Moleculen eines phenolartigen Körpers stattfindet, ist übrigens nicht auffallend, da dieselbe Erscheinung bei allen Phthaleinen zu beobachten ist, ja einige derselben, wie z. B. die der Parasubstitutionsproducte der einfachen Phenole, überhaupt nur in der Anhydridform bekannt sind. Der so aus synthetischen Vorgängen gezogene Schluss wird durch die im Folgenden niedergelegte analytische Untersuchung des Fluoresceins in allen Stücken bestätigt; nur eins ist dabei auffallend, daß nämlich das Verhalten dieses Körpers so sehr von dem der Phthaleine des Hydrochinons und des Orcins abweicht, für welche man auf dem eben eingeschlagenen Wege genau zu der nämlichen Formel gelangt.

Sollen nun die enormen Unterschiede in den Eigenschaften dieser Körper einzig und allein auf Rechnung der verschiedenen Stellung geschrieben werden, welche die Hydroxylgruppen unter einander und in Beziehung auf die COgruppen einnehmen? Die Beantwortung dieser Frage wird wahrscheinlich durch die wieder aufgenommene Untersuchung des Phenolphthaleins in nächster Zeit ermöglicht werden, da durch dieselbe neues Licht auf die Rolle, welche die COgruppen spielen, geworfen wird, in der vorliegenden Abhandlung wird dieser Punkt aber nicht zur Erörterung kommen.

Betrachtet man nun die Formel :

genauer, so kann man darin drei Zonen unterscheiden, nämlich den Benzolkern der Phtalsäure, die COgruppen und endlich die beiden Resorcinreste. Das Benzol der Phtalsäure führt im Fluorescein ein sehr verstecktes Dasein, in allen beschriebenen Reactionen kommt es nicht zur Wirkung. Die COgruppen spielen ebenfalls, wenigstens in den bis jetzt studirten Erscheinungen, eine untergeordnete Rolle, vermuthlich weil sie in sehr fester Weise gebunden sind. Dagegen liefern die Resorcinreste zahlreiche Derivate.

In dem Benzol eines jeden Resorcinrestes befindet sich außer einem Hydroxyl noch eine COgruppe und der Anhydridsauerstoff. Wir haben es hier also gewissermaßen mit einem zweifach substituirten Phenol zu thun. in welchem die substituierenden Gruppen, wie die Erfahrung lehrt, keine sauermachenden Eigenschaften besitzen. Das Fluorescein ist demnach in dieser Beziehung ein doppeltes Phenol. Da nur ein Hydroxyl in jedem Benzol enthalten ist und außerdem zwei Wasserstoffatome durch beständige Gruppen ersetzt sind, so ist erklärlich, daß es von Oxydationsmitteln nicht leicht angegriffen wird. Andererseits werden die Wasserstoffatome der Resorcinreste aber leicht substituiert und zwar besonders leicht durch je zwei negative Gruppen, weil das Resorcin vorzugsweise dreifache Substitutionsproducte giebt, hier aber ein Platz schon von einer COgruppe eingenommen ist.

Dies sind die am meisten in die Augen fallenden Eigenschaften des Fluoresceins, welche, wie man sieht, durchaus mit der angenommenen Formel übereinstimmen.

Weitere Beweise dafür liefert das Verhalten in der Kalischnmelze. Es wird dabei zuerst Wasser aufgenommen und

ein Körper gebildet, der wahrscheinlich das durch Sprengung der Anhydridbindung entstandene wahre Phtalein des Resorcins ist. Durch weiteres Erhitzen wird erst das eine und darauf auch das zweite Resorcinmolecul abgespalten. Besonderes Interesse verdient endlich die Einwirkung heisser concentrirter Schwefelsäure. Der Gedanke, aus dem Fluorescein, oder direct aus Phtalsäure und Resorcin auf diesem Wege das (1,3) Bioxyanthrachinon (Purpuroxanthin) darzustellen, liegt sehr nahe, da ja Phenol, Hydrochinon und Brenzcatechin das entsprechende Anthrachinonderivat liefern; es ist dieß aber nicht möglich. Das Fluorescein verhält sich in dieser Beziehung wie das Gallein und geht in einen Körper aus der Klasse der Cöruleine über. Auffallend ist dabei, daß die Phtaleine, welche zu Anthrachinonabkömmlingen führen, farblos, das Fluorescein und das Gallein dagegen gefärbt sind.

Die eben besprochenen Reactionen des Fluoresceins sind in folgenden fünf Abschnitten ausführlicher abgehandelt :

1. Das Fluorescein enthält zwei Hydroxylgruppen, welche den Charakter des Phenolhydroxyls besitzen.

2. Das Fluorescein kann ein Molecul Wasser aufnehmen, ohne daß ein Zerfallen stattfindet.

3. Von dem Fluorescein können zwei Molecule Resorcin nach einander abgespalten werden.

4. Reduction des Fluoresceins.

5. Einwirkung verschiedener Reagentien auf Fluorescein. Es schlossen sich daran an

6. die Substitutionsproducte.

Dieß letztere Kapitel ist besonders eingehend behandelt worden, weil einige Substitutionsproducte als Farbstoffe von Interesse sind. Was das chemische Verhalten derselben betrifft, so schließt es sich im allgemeinen ganz an das der ursprünglichen Substanz an, nur sind die Eigenschaften der einzelnen

Derivate meistens besser ausgeprägt und gestatten deshalb eine schärfere Untersuchung.

1. Das Fluoresceïn enthält zwei Hydroxylgruppen, welche den Charakter des Phenolhydroxyls besitzen.

Diacetylfluoresceïn.

Fluoresceïn wird mit dem drei- bis vierfachen Gewicht von Essigsäureanhydrid am Rückfluschkühler auf 140° erhitzt, so daß die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt. Sobald alles gelöst ist und eine herausgenommene Probe mit Alkohol versetzt gelbe Krystalle abscheidet, die in verdünntem Ammoniak unlöslich sind, ist die Reaction beendet. Man gießt den Kolbeninhalt in eine Schale und versetzt mit überschüssigem Alkohol, um das Essigsäureanhydrid in Essigäther überzuführen. Sehr bald scheidet sich die Acetylverbindung in gelben Blättchen ab; nach eintägigem Stehen ist die Verbindung auskrystallisirt, während etwaige Verunreinigungen in Lösung bleiben. Zur vollständigen Reinigung löst man in Eisessig, worin die Verbindung sehr leicht löslich ist und gießt die Flüssigkeit in ein mehrfaches Volum Alkohol. Die Krystallisation erfolgt sofort. Die Substanz bildet farblose Nadeln, welche bei 200° schmelzen und bei höherer Temperatur verkohlen.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus Aceton umkrystallisirt und bei 130° getrocknet.

0,2825 Grm. Substanz gaben 0,7157 CO₂ und 0,0986 H₂O.

	Berechnet für	
	C ₂₄ H ₁₆ O ₇	Gefunden
C	69,2	69,09
H	3,87	3,88.

Das Diacetylfluoresceïn ist in Alkalien unlöslich und enthält demnach kein weiteres Phenolhydroxyl, seine Zusammensetzung wird also durch folgende Formel ausgedrückt :

Das Diacetylfluoresceïn ist in Alkohol und Holzgeist schwer löslich und krystallisirt aus der heißen Lösung beim Erkalten fast vollständig in feinen weissen Nadeln aus. In Eisessig ist es leicht löslich, ebenso in heißem Aceton, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform.

Von Alkalien, worin es unlöslich ist, wird es beim Kochen zerlegt, langsam in wässriger, rasch in alkoholischer Lösung; es zerfällt dabei in seine Generatoren, Essigsäure und Fluoresceïn, welches letztere sich im überschüssigen Alkali auflöst und durch Ausfällen mit Essigsäure leicht im reinen Zustande erhalten wird.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Verbindung durch concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte: ebenso wirkt concentrirte Salzsäure in der Wärme.

In rauchender Salpetersäure ist es in der Kälte ohne Zersetzung löslich, beim Erwärmen entsteht Tetranitrofluoresceïn.

Acetylchlorid wirkt weniger glatt auf das Fluoresceïn ein.

Dibenzoylfluoresceïn.

Beim Erhitzen von Fluoresceïn mit dem vierfachen Gewicht von Benzoylchlorid auf 100 bis 110° tritt bald lebhafte Salzsäureentwicklung ein, unter Auflösung des Fluoresceïns. Die rothbraune Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten; nach dem Auskochen mit Wasser wird die Masse gelb; da dieselbe aus allen Lösungsmitteln mit gelber Farbe auskrystallisirte, während die Acetylverbindung farblos ist, so lag offenbar ein Zwischenproduct vor, welches aber noch nicht im reinen Zustande erhalten wurde. Es wurde deshalb bei einem zweiten Versuche die Temperatur bis 140° gesteigert. Nach einstündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Zur Zersetzung

von überschüssigem Benzoylchlorid und Entfernung von Benzoesäure wurde die dunkelbraune Masse wiederholt mit Wasser ausgekocht. Man erhält ein grauweißes, krystallinisches Pulver, das wie die Acetylverbindung durch Auskochen mit wenig Alkohol und Umkrystallisiren aus Aceton gereinigt wurde. Die resultirenden farblosen Krystalle wurden bei 130° getrocknet und analysirt.

0,2288 Grm. gaben 0,632 CO₂ und 0,0764 H₂O.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}O_8(C_6H_5CO)_2$	Gefunden
C	75,4	75,33
H	3,73	3,71.

Es tritt hier also ebenfalls Säureradical an Stelle von Wasserstoff in den beiden OHgruppen des Fluoresceins.

Das Dibenzoylfluorescein zeigt ein der Acetylverbindung vollkommen analoges Verhalten. In Alkohol, Holzgeist, Aether ist es schwer löslich, leicht in heißem Aceton. Von Alkalien wird es beim Kochen namentlich in alkoholischer Lösung zersetzt; ebenso von concentrirter Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 215°; beim weiteren Erhitzen verkohlt es.

Monoäthylfluorescein.

Fluorescein wird mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Kalilauge zusammengebracht, die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und das so erhaltene Fluoresceinkali mit etwas mehr als zwei Moleculen Bromäthyl und der zehnfachen Menge Alkohol zwei bis drei Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich schmutziggelbe Krystalle von Bromkalium aus, dagegen giebt die davon abfiltrirte braune Flüssigkeit auch bei starker Concentration keine Krystalle. Um den gebildeten Aether von dem unzersetzten Fluorescein zu trennen, wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit kohlen-saurem Natron versetzt, worin

das Fluoresceïn sich löst, und darauf mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine gelbe krystallinische, etwas klebrige Masse zurück. Man löst dieselbe in wenig Alkohol, verdampft bis zur Syrupconsistenz und mischt mit Aether unter Erwärmen; beim Verdunsten des Aethers krystallisirt die Verbindung in reinem Zustande aus, während die Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben. Nach dem Auswaschen mit Aether wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

0,0972 Grm. Substanz gaben 0,2608 CO₂ und 0,0402 H₂O.

Berechnet für		
$C_{20}H_{10}O_2 \cdot \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix}$		
	Gefunden	
C	73,33	73,14
H	4,44	4,60.

Das Monoäthylfluoresceïn bildet hellgelbe Nadeln, welche bei 155 bis 156° schmelzen. Es ist in Alkohol, Holzgeist, Benzol, Chloroform äußerst leicht löslich und krystallisirt aus diesen Mitteln nicht, sondern hinterbleibt beim Verdunsten als Syrup. In diesem Zustande läßt sich die Substanz mit Aether mischen und krystallisirt beim Verdunsten desselben in Nadeln aus, welche in Aether schwer löslich sind. Die heiße alkoholische Lösung mit Wasser versetzt wird beim Erkalten milchig und scheidet bei längerem Stehen trübe gelbe Krystalle aus. In kohlensaurem Natron und verdünnter Natronlauge ist die Substanz unlöslich; beim Erhitzen mit verdünnter Lauge wird sie unter Bildung von Fluoresceïn gelöst.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung in der Kälte mit grünlich-gelber Farbe und starker hellgrüner Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser wird eine klare hellgrüne Flüssigkeit ohne Fluorescenz erhalten, welche beim Neutralisiren die unveränderte Substanz in gelben Flocken fallen läßt. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure verhält sie sich wie Fluoresceïn.

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Fluoresceinkalium mit ätherschwefelsaurem Kalium wurde keine krystallisierende Verbindung erhalten.

Diäthylfluorescein.

Während es nicht möglich ist durch Behandlung des Fluoresceinkaliums mit Bromäthyl den Diäthyläther zu erhalten, gelingt dies bei Anwendung von Fluoresceinsilber, wenn auch die Ausbeute nicht erheblich ist. Erhitzt man letzteres mit Bromäthyl und der zehnfachen Menge Alkohol drei Stunden auf 120°, so bildet sich unter Abscheidung von Bromsilber eine rothbraune Flüssigkeit. Die stark eingedampfte Lösung giebt auf Zusatz von Wasser einen reichlichen Niederschlag, welcher noch viel unzersetztes Fluorescein enthält. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron wird dies gelöst; die Masse wird mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand, mit etwas Alkohol versetzt, zur Krystallisation gestellt. Nach einiger Zeit scheiden sich gelbe strahlige Krystallmassen aus, welche sich in Alkohol ziemlich schwer lösen und daraus in schönen hellgelben Tafeln krystallisiren. Die Ausbeute war so gering, daß die Analyse nur mit 0,0542 Grm. ausgeführt werden konnte.

0,0542 Grm. Substanz gaben 0,1455 CO₂ und 0,0259 H₂O.

	Berechnet für	
	$C_{30}H_{10}O_9 \begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix}$	Gefunden
C	74,28	75,05
H	5,18	5,31.

Das Fluoresceindiäthyl ist schwer löslich in Aether und Alkohol; die gelbe alkoholische Lösung zeigt eine sehr lebhaft gelbe Fluorescenz. Von verdünnter Natronlauge wird es auch beim Kochen nicht angegriffen; concentrirte Lauge, sowie concentrirte Schwefelsäure zersetzen es ebenso wie die Monäthylverbindung.

Das Chlorid des Fluoresceins.

Die Ersetzung der Hydroxylgruppen im Fluorescein durch Chlor vermittelt PCl_5 geht bei weitem leichter von statten, als beim Phenol.

1 Mol. Fluorescein mit 2 Mol. PCl_5 sorgfältig gemengt wirken beim Erhitzen schon bei 70° energisch auf einander ein, unter Aufschäumen der Masse und Entwicklung von Salzsäure. Um die Reaction zu Ende zu führen ist es vorthailhaft, ein bis zwei Stunden auf 100° zu erhitzen, so lange noch HCl entweicht. Die resultirende dunkelrothe Masse wird mit Wasser mehrmals ausgekocht, um alle Phosphorverbindungen zu entfernen. Eine geringe Menge unzersetztes Fluorescein beseitigt man leicht durch Digestion mit verdünnter Natronlauge und Filtriren. Das so erhaltene grauweiße Product besteht zum größten Theil aus der gesuchten Verbindung. Zur Reinigung kocht man zunächst wiederholt mit Alkohol aus, der die Nebenproducte leicht mit dunkelrother Farbe löst und krystallisirt zuletzt aus Toluol um. Man löst dabei zweckmäßsrig heiß in Toluol und versetzt mit dem ein- bis zweifachen Volum Alkohol; letzterer befördert die Ausscheidung der Substanz wesentlich und hält zugleich die Verunreinigungen leichter in Lösung. Durch Wiederholung der Operation erhält man bald eine ganz farblose Krystallisation. Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz führte zu der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_2$.

0,51 Grm. gaben 0,3983 AgCl .

0,3214 Grm. gaben 0,7659 CO_2 und 0,0839 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_2$	Gefunden
C	65,04	64,99
H	2,71	2,9
Cl	19,24	19,32.

Es sind demnach die beiden OH gruppen im Fluorescein durch Cl ersetzt und kommt der Substanz die Formel

zu, wonach sie als Chlorid des Fluoresceins bezeichnet werden kann.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Aceton, Essigsäure schwer löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen Prismen. Leicht löst sie sich in heissem Benzol, Toluol, Chloroform und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen Prismen, die meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind.

Sie schmilzt bei 252° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; beim weiteren Erhitzen zersetzt sie sich unter Verkohlungen.

Um das Verhalten der beiden Chloratome in der Verbindung näher kennen zu lernen, wurden verschiedene Versuche gemacht, dieselben wieder durch Hydroxyl zu ersetzen; sie ergaben, dafs die Bindung des Chlors zwar eine sehr feste ist, aber doch dem Verhalten des Chlors im Chlorbenzol und Chlorphenol gegenüber bedeutend gelockert erscheint. Von wässriger oder alkoholischer Kalilauge wird der Körper nicht angegriffen; ebensowenig führt Schmelzen mit Kali zum Ziel; die Einwirkung tritt hier erst ein bei einer Temperatur, bei welcher die Zersetzung gleich eine tiefergehende ist; in der grünlichen Schmelze war keine Spur von Fluorescein nachzuweisen. Dagegen wirkt Kalkmilch unter Druck in der gewünschten Weise. Mit überschüssigem Kalk und wenig Wasser im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 230° erhitzt, war die ganze Masse glatt in Fluorescein verwandelt; unter 200° findet keine Einwirkung statt. Auch blofses Schmelzen mit Kalk- oder Barythydrat genügt, um die Reaction wenigstens theilweise auszuführen; nur läfst sich in diesem Falle die Temperatur schlecht reguliren.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorid des Fluoresceins schon in der Kälte langsam mit gelbrother Farbe, rascher beim Erwärmen, ohne es zu verändern; erst bei Siedehitze tritt eine tiefer gehende Zersetzung ein; durch Wasser werden jetzt dunkelrothe Flocken gefällt, die sich in Aether leicht mit weinrother Farbe lösen. Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen; in der Wärme löst es sich langsam mit gelber Farbe; beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle ab, die durch den Schmelzpunkt als eine andere Substanz erkannt wurden.

Da die Ersetzung der beiden OHgruppen im Fluorescein durch Chlor sich verhältnißmässig leicht bewerkstelligen läßt, so lag die Vermuthung nahe, daß bei weiterer Einwirkung von PCl_5 sich das aus zwei Hydroxylen der Resorcinreste herstammende, nur an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom auch durch Chlor vertreten lassen werde. Die Versuche in dieser Richtung blieben jedoch ohne Resultat. Durch Erhitzen von Fluorescein mit einem Ueberschuß von PCl_5 auf 145° wurde ein Product erhalten, welches zum größten Theil aus dem Chlorid des Fluoresceins bestand, gemengt mit einem chlorreicheren Körper; die Analyse ergab 23,5 pC. Cl, während die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_4$ 33,2 pC. verlangt. Letzterer konnte nicht isolirt werden, auch schien er nur ein durch die Dissociation des PCl_5 gebildetes Substitutionsproduct zu sein. Ebenso wenig führte die Anwendung von höherer Temperatur zum Ziel. Das Chlorid des Fluoresceins mit überschüssigem PCl_5 unter Zusatz von PCl_3 zur Vermeidung der Dissociation mehrere Stunden auf 180° erhitzt lieferte ein Product, welches nur 21,7 pC. Cl enthielt.

Reduction des Chlorids des Fluoresceins.

In der Absicht, in dem Chlorid des Fluoresceins das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, wurde dasselbe in ver-

dünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Die Einwirkung findet wegen der Unlöslichkeit der Substanz nur sehr langsam statt. Nach längerem Stehen enthält die Flüssigkeit in geringer Menge einen in Alkalien löslichen Körper, der indeß noch chlorhaltig und wahrscheinlich identisch ist mit der unten beschriebenen, durch Einwirkung von Jodwasserstoff entstehenden Substanz. Ebensowenig gelang es durch rauchende Jodwasserstoffsäure das Chlor zu entfernen, selbst nicht bei 180 bis 200°, während bei noch höheren Temperaturen eine Verharzung der Masse eintrat. Dagegen wirkt HJ in anderem Sinne reducirend; es entsteht durch Aufnahme von zwei Wasserstoff ein in Alkalien löslicher Körper. Zur Darstellung desselben erhitzt man das Chlorid mit einem Ueberschusse von rauchender Jodwasserstoffsäure 5 bis 6 Stunden lang auf 150°. Der Röhreninhalt wird mit Wasser mehrmals ausgekocht bis zur Entfernung aller HJ und die erhaltene grau-weiße Masse durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{20}H_{12}O_3Cl_2$.

0,3626 Grm. Substanz gaben 0,8577 CO_2 und 0,1111 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	64,69	64,71
H	3,23	3,4.

Sie löst sich in Alkohol, Aceton, heißer Essigsäure leicht und krystallisirt daraus in kleinen, rhomboëderähnlichen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 229 bis 230°; beim weiteren Erhitzen tritt Verkohlung ein.

Der Körper ist in verdünnten wässerigen Alkalien leicht löslich, unlöslich in concentrirten. Diese Löslichkeit beweist das Vorhandensein von OHgruppen, die Anzahl derselben ist aber nicht festgestellt worden; kochendes Essigsäureanhydrid blieb ohne Einwirkung; dagegen wurde durch Erhitzen mit PCl_5 auf 120° ein in Alkalien unlöslicher Körper erhalten, der aber noch nicht näher untersucht wurde.

Was die Constitution des Reductionsproductes betrifft, so ist die einfachste Annahme, daß eine der COgruppen in die Gruppe CHOH verwandelt ist; die Frage wird erst bei späterer Gelegenheit eingehender erörtert werden können.

2. Das Fluoresceïn kann ein Molecul Wasser aufnehmen, ohne daß ein Zerfallen stattfindet.

Kocht man eine Lösung von Fluoresceïn mit einem großen Ueberschuß von Natronlauge ein, so färbt sich die anfangs braunrothe Flüssigkeit unter Ausscheidung von Krystallen dunkelviolett. Beim Verdünnen wird die Flüssigkeit erst roth, dann mißfarbig und zeigt nach einiger Zeit die Farbenerscheinungen einer alkalischen Fluoresceïnlösung; beim Erwärmen tritt diese Umwandlung sofort ein. Aus der gelb gewordenen Flüssigkeit wird durch Säuren unverändertes Fluoresceïn abgeschieden.

Auf Zusatz von Alkohol zu der violetten Flüssigkeit erhält man eine intensiv violette Lösung, welche ein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigt, worin zwei starke dunkle Streifen zwischen Blau und Grün und zwischen Grün und Roth zu bemerken sind. Fügt man zu der violetten alkalischen Lösung eine Säure, so entsteht ein gelber Niederschlag, der von Aether mit derselben Farbe gelöst wird; die ätherische Lösung, mit Lauge zusammengebracht, färbt diese wieder violett. Es geht daraus hervor, daß die beim Erhitzen des Fluoresceïns mit concentrirter Lauge entstehende Substanz in concentrirter Lauge und in Berührung mit Säuren beständig ist, in verdünnter alkalischer Lösung dagegen sich wieder in Fluoresceïn verwandelt. Wegen der Unbeständigkeit des Körpers wurde eine genauere Untersuchung nicht vorgenommen, indessen wird es durch das Verhalten des Binitrofluoresceïns gegen concentrirte Lauge in hohem Grade wahrscheinlich, daß das Fluoresceïn unter den beschriebenen Umständen

Wasser aufnimmt und in eine Substanz übergeht, welche man als das wahre Phtalein des Resorcins betrachten kann.

Das Fluorescein selbst ist das Anhydrid dieses Phtaleins, und der Vorgang beim Erhitzen mit Kali besteht darin, daß die Anhydridbindung zwischen den beiden Resorcinmoleculen durch Aufnahme von Wasser gesprengt wird.

3. Von dem Fluorescein können zwei Molecule Resorcin nach einander abgespalten werden.

Dampft man die rothbraune Lösung des Fluoresceins in Natronlauge, welche das dreifache Gewicht Natronhydrat enthält, ein, so geht die Farbe, wie oben beschrieben, durch Roth in Violett über; setzt man das Erhitzen weiter fort, so verschwindet diese Färbung und macht einer bräunlich-gelben Platz. Die so erhaltene Schmelze löst sich in Wasser mit schmutziggelber Farbe, auf Zusatz von Säuren wird die Flüssigkeit milchig getrübt und setzt nach kurzer Zeit gelbliche Krystalle ab. Um die Substanz zu reinigen, colirt man die heisse Lösung sobald die Krystallisation begonnen hat, läßt die colirte Flüssigkeit kurze Zeit stehen und gießt sie, wenn nöthig, noch einmal durch ein Sehtuch. Die schmutzigsten Krystalle bleiben so auf den Tüchern zurück, während sich aus der colirten Flüssigkeit farblose oder gelb gefärbte Blättchen von Perlmutterglanz abscheiden. Diese löst man wieder in verdünnter Lauge, neutralisirt mit Salzsäure, erhitzt zum Sieden und fügt Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Aus dieser Lösung erhält man nach längerem Stehen grofse, stark gestreifte, gelbliche Krystalle ohne Glanz. Sie wurden nach dem Auswaschen mit Wasser bei 100° getrocknet und analysirt.

- I. 0,1524 Grm. Substanz gaben 0,3582 CO₂ und 0,0522 H₂O.
 II. 0,1680 Grm. Substanz gaben 0,3970 CO₂ und 0,0568 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	65,12	64,10	64,44
H	3,87	2,80	3,38.

Trotz vieler Bemühungen gelang es nicht, besser stimmende Zahlen zu erhalten, indessen lassen die Erfahrungen, welche beim Schmelzen des Tetrabromfluoresceins mit Kali gemacht worden sind, sowie das Verhalten der Substanz beim Erhitzen keinen Zweifel übrig, daß die angegebene Formel die Zusammensetzung der Substanz ausdrückt und daß hier eine Verbindung von Phtalsäure mit einem Molecul Resorcin

vorliegt, welche den Namen *Monoresorcinphtalein* erhalten soll.

Die ursprünglichen Krystalle enthalten noch ein Molecul Krystallwasser; im Vacuum getrocknet gaben sie nämlich folgende Zahlen:

0,2370 Grm. Substanz gaben 0,5842 CO₂ und 0,0931 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₆ + H ₂ O	Gefunden
C	60,87	61,47
H	4,38	4,36.

Das Monoresorcinphtalein schmilzt bei ungefähr 200°; es zersetzt sich bei längerem Erhitzen schon weit unterhalb dieser Temperatur. In heißem Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether äußerst leicht löslich, in Alkalien löst es sich leicht mit gelber Farbe, Silbernitrat erzeugt in dieser Lösung einen gelblich-weißen Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter Reduction des Silbers zersetzt; krystallisirte Salze konnten nicht erhalten werden. Das Monoresorcinphtalein steht zu dem Diresorcinphtalein, beziehungsweise Fluorescein, in einem ähnlichen Verhältniß wie ein saurer Aether zu einem neutralen. Dem entsprechend nimmt es mit

Leichtigkeit ein zweites Molecul Resorcin beim Zusammenschmelzen auf, unter Bildung von Fluorescein; auch ohne Zusatz von Resorcin wird Fluorescein gebildet, wenn man es für sich über seinen Schmelzpunkt erhitzt; dabei sublimirt Phtalsäureanhydrid und der Vorgang scheint demnach nach folgender Gleichung von statten zu gehen :

Treibt man die Wirkung des schmelzenden Alkalis weiter, so wird auch das zweite Resorcin von der Phtalsäure abgespalten und diese letztere zu gleicher Zeit durch Verlust von Kohlensäure in Benzoësäure übergeführt. Fluorescein wurde mit dem vierfachen Gewicht Aetzkali längere Zeit geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether extrahirt und dieser abdestillirt. Der Rückstand wurde zur Isolirung des gebildeten Resorcins in wenig Wasser gelöst, mit Baryt neutralisirt, überschüssiger Baryt mit Kohlensäure gefällt und wieder mit Aether extrahirt. Der verdampfte ätherische Auszug gab bei der Destillation neben geringen Mengen nicht flüchtiger schmieriger Producte zum größten Theil Resorcin, das durch den Schmelzpunkt (gef. 100°) und die Ueherführung mittelst Phtalsäureanhydrids in Fluorescein leicht nachzuweisen war. Der wässrige Rückstand, der alle Säuren als Barytsalze enthalten mußte, wurde wieder mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der abgedampfte Auszug erstarrte zu einer schmutzigen Krystallmasse. Aus heißem Wasser krystallisirte der größte Theil beim Erkalten aus; durch Sublimation wurde die Verbindung rein erhalten und durch den charakteristischen Geruch und Schmelzpunkt (gef. 120°) als Benzoësäure erkannt. Aus den Mutterlaugen war weiter Nichts zu isoliren.

4. Reduction des Fluoresceïns.

Fluorescin.

Erwärmt man Fluoresceïn mit Natronlauge und Zinkstaub, so wird die Flüssigkeit farblos und Säuren veranlassen eine weißse milchige Trübung. Aether nimmt daraus mit Leichtigkeit das Reductionsproduct des Fluoresceïns, das Fluorescin, auf, welches beim schnellen Verdunsten des Aethers als farbloser firnifsartiger Rückstand hinterbleibt, der sich auch farblos in Alkalien löst; beim Stehen an der Luft in alkalischer Lösung geht das Fluorescin allmählig, durch Oxydationsmittel sofort in Fluoresceïn über. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich, auf Zusatz von Wasser scheiden sich Flocken von Fluoresceïn ab, die durch Aether extrahirt werden können, während eine rothe Flüssigkeit zurückbleibt, die wahrscheinlich eine Schwefelsäureverbindung des Fluorescins enthält. Der Vorgang bedarf einer näheren Untersuchung.

5. Verhalten des Fluoresceïns gegen verschiedene Reagentien.

Das Fluoresceïn trägt im Allgemeinen den Charakter eines sehr beständigen Körpers. Von nicht zu starken Oxydationsmitteln, verdünnter Salpetersäure, Ferricyankalium u. s. w. wird es selbst in der Wärme nicht angegriffen; auch concentrirte Salpetersäure bleibt in der Kälte ohne Wirkung. Rauchende Salpetersäure erzeugt schon in der Kälte Nitrosubstitutionsproducte. Chlor wirkt auf in Eisessig vertheiltes Fluoresceïn zerstörend ein, Brom liefert dagegen unter verschiedenen Bedingungen Substitutionsproducte, ebenso Jod. Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt selbst bei 250° nicht darauf ein, ebensowenig PCl_5 bei Siedetemperatur.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Fluoresceïn langsam

schon in der Kälte, rascher beim gelinden Erwärmen mit dunkelrother Farbe. Durch Zusatz von Wasser werden gelbe Flocken ausgeschieden von anscheinend unverändertem Fluoresceïn; dieselben sind jedoch theilweise eine Verbindung von Fluoresceïn mit Schwefelsäure.

Dieser Körper wurde auch durch Erhitzen von 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 100° erhalten. Sobald die Masse geschmolzen giebt sich der Beginn der Reaction durch das Eintreten einer dunkelrothen Färbung zu erkennen. Nach fünf- bis sechsstündigem Erhitzen wird die Masse dickflüssig und die Reaction ist beendet. Die nach dem Erkalten fest gewordene dunkelrothe Schmelze wurde zunächst, um unzersetztes Resorcin und Schwefelsäure zu entfernen, mit kaltem Wasser ausgewaschen, da bei Anwendung von heißem das Product sich zu verharzen schien, und zur weiteren Reinigung aus Holzgeist umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung bei Wintertemperatur erhält man schöne prismatisch ausgebildete Krystalle, die meist sternförmig zusammengewachsen sind und eine gelbrothe Farbe besitzen. Dieselben sind aber ziemlich unbeständig; an trockener Luft halten sie sich unverändert, an feuchter werden sie rasch unter Wasseraufnahme trübe. Ebenso werden sie beim weiteren Umkrystallisiren aus Holzgeist leicht zersetzt; man erhält immer nur den kleineren Theil wieder im krystallisirten Zustande und bei einigermaßen raschem Verdunsten hinterbleibt stets eine dunkelbraune schmierige Masse.

Die zweimal umkrystallirte Substanz wurde bei 130° getrocknet und analysirt.

0,8847 Grm. gaben 0,2209 BaSO₄.

	Berechnet für	
	$C_{20}H_{12}O_8 + SO_3$	Gefunden
S	7,77	7,88.

Diese Zusammensetzung würde zunächst einer Monosulfosäure des Fluoresceïns entsprechen; indefs spricht das ganze Verhalten des Körpers gegen diese Annahme. Derselbe zerfällt schon theilweise mit kaltem Wasser, rascher beim Erhitzen in Fluoresceïn und Schwefelsäure; durch Alkalien wird er augenblicklich zersetzt.

Ob die Schwefelsäure in diesem Körper mit einem Hydroxyl des Fluoresceïns eine ätherartige Verbindung giebt, oder ob sich das SO_3 an die COgruppen anlagert, muß dahingestellt bleiben. Bemerkenswerth ist, daß auch das Orcinphtaleïn mit Säuren ähnliche Verbindungen liefert.

Gegen Wärme ist die Verbindung ziemlich beständig; bei 130° läßt sie sich unverändert trocknen; zwischen 140 und 150° schmilzt sie, scheinbar ohne Zersetzung.

Beim Erhitzen mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure wird das Fluoresceïn, abgesehen von der Bildung obiger Substanz, erst bei sehr hoher Temperatur verändert. Selbst beim Aufkochen der Schwefelsäure wird es bei kurzer Dauer der Einwirkung kaum angegriffen. Erhält man aber längere Zeit im Sieden, so fällt nach Zusatz von Wasser ein Zersetzungsproduct in dunkelrothen Flocken aus, die beim Trocknen eine fast schwarze Farbe annehmen. Dieser Körper löst sich in verdünnten Alkalien mit schön grünblauer Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt; Aether nimmt ihn mit rothvioletter Farbe auf. In Wasser ist er ziemlich leicht löslich mit rother Farbe, die beim Verdünnen prachtvoll rothviolett wird. Obgleich diese Substanz noch nicht genauer untersucht wurde, so ist sie doch, wie aus dem ganzen Verhalten hervorgeht, dem unter denselben Umständen entstehenden Zersetzungsproduct des Tetrabromfluoresceïns entsprechend und daher als Cöruleïn des Resoreïns zu bezeichnen. In alkalischer Lösung wird sie von Zinkstaub außerordentlich leicht schon in der Kälte reducirt, wobei

die Lösung roth wird; an der Luft färbt diese sich wieder blau. Säuren fällen aus der reducirten Lösung gelbe Flocken.

Fluoresceïn färbt Seide und Wolle gelb, mit einem schwachen Stich ins Rothe; in Berührung mit Bromdämpfen geht die Farbe in Roth über, indem sich Eosin bildet.

6. Substitutionsproducte des Fluoresceïns.

In Bezug auf die Bildung von Substitutionsproducten verhält sich das Fluoresceïn ähnlich wie das Phenol oder Resorcin und giebt mit Vorliebe zwei- oder vierfach substituirte Verbindungen. Diese zeigen im Allgemeinen die in den fünf ersten Paragraphen geschilderten Eigenschaften des Fluoresceïns; besonders bemerkenswerth durch ihre schöne Färbung und ihre Eigenschaften als Farbstoffe sind die Brom- und Jodverbindungen.

Dinitrofluoresceïn.

Trägt man Fluoresceïn allmählig in die zehnfache Menge mit Eiswasser gekühlter rauchender Salpetersäure ein, so ist bei mehrfachem Umschütteln etwa innerhalb einer Stunde Alles gelöst. Wasser fällt daraus einen gelbrothen Niederschlag, welcher getrocknet und in der fünfzehnfachen Menge warmen Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten schied sich eine voluminöse Masse feiner Nadeln aus, während der größte Theil der Substanz in Lösung blieb. Die Analyse dieser hellgelben Nadeln ergab Zahlen, welche in der Mitte lagen zwischen der Zusammensetzung des Di- und Tetranitrofluoresceïns. Beim Umkrystallisiren der Substanz aus Alkohol schied sich eine geringe Menge des in Alkohol schwer löslichen Tetranitrofluoresceïns aus; auf Zusatz von Wasser zu der Mutterlauge fiel wieder ein gelbrother Niederschlag, der nicht in krystallisirter Form erhalten werden konnte und Zahlen lieferte, welche in der Mitte zwischen Di- und Trinitrofluore-

scein lagen. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid wurden daraus wenig Krystalle der Acetylverbindung des Dinitrofluoresceins erhalten, während der größte Theil als Syrup zurückblieb. Das Rohproduct scheint daher aus einem Gemenge von Di- und Tetranitrofluorescein zu bestehen, die durch einen dritten Nitrokörper in Lösung erhalten werden.

Eine bessere Ausbeute an Dinitrofluorescein erhält man nach folgender Methode: 5 Grm. Fluorescein werden in 100 Grm. concentrirter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, die dunkelbraune Lösung auf 0° abgekühlt und mit ungefähr 10 Grm. kalter rauchender Salpetersäure versetzt. Die Flüssigkeit wird dabei etwas heller und giebt in Wasser gegossen einen gelben Niederschlag, dessen Menge der angewendeten Substanz gleich ist.

Dieser Körper ist unreines Dinitrofluorescein, wie sich daraus ergibt, daß beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid 70 pC. der Acetylverbindung desselben entstehen. Es gelang aber bisher nicht, ihn in krystallisirter Form zu erhalten. Ihn durch Zersetzung der Acetylverbindung im reinen Zustande zu gewinnen bietet Schwierigkeiten, weil diese Substanz merkwürdiger Weise sowohl beim Behandeln mit Kalilauge, als auch mit Ammoniak in anderer Weise verändert wird, wie unten näher erörtert werden soll.

Das unreine Dinitrofluorescein wird aus der alkoholischen Lösung durch Fällern mit Wasser als rothgelber amorpher Niederschlag erhalten; in Kali löst er sich mit brauner Farbe, die beim Erhitzen durch Roth in Blau übergeht, Ammoniak löst ihn mit bräunlicher Farbe, die beim Erhitzen rothgelb wird.

Diacetyldinitrofluorescein.

Die auf dem oben angegebenen Wege erhaltene, aus

Alkohol oder Essigäther umkrystallisirte Acetylverbindung wurde bei 100° getrocknet und gab folgende Zahlen :

0,1588 Grm. Substanz gaben 0,3282 CO₂ und 0,0419 H₂O.
0,3768 " " " 21 CC. Stickstoff bei 713 MM. und 15° C.

Berechnet für		
$C_{20}H_8(NO_2)_2O_6 \begin{matrix} \diagup O.COCH_3 \\ \diagdown O.COCH_3 \end{matrix}$		
	Gefunden	
C	56,91	56,36
H	2,76	2,92
C	5,53	6,10.

Die Substanz krystallisirt in schwach gelblichen Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Holzgeist, Essigäther schwer, dagegen in warmem Eisessig leicht löslich sind.

Die Darstellung des Diacetyldinitrofluoresceïns gelingt auch durch Nitriren des in concentrirter Schwefelsäure gelösten Acetylfluoresceïns bei 0°. Löst man dagegen Acetylfluoresceïn unter Abkühlen in rauchender Salpetersäure, so erhält man durch Fällen mit Wasser unverändertes Acetylfluoresceïn; erwärmt man, so erhält man Tetranitrofluoresceïn.

Hydrat des Dinitrofluoresceïns.

Während das Fluoresceïn von sehr concentrirter kochender Natronlauge in das mit violetter Farbe lösliche Hydrat verwandelt wird; geht diese Veränderung bei dem Dinitrofluoresceïn schon in Berührung mit verdünnter Lauge bei mäßiger Erwärmung vor sich. Zur Darstellung des Hydrats wurde die reinere Acetylverbindung benutzt und mit der 20fachen Menge einer 15procentigen Kali- oder Natronlauge 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Die braune Farbe der Flüssigkeit wird zuerst roth, dann tiefblau; beim Verdünnen treten gleichzeitig rothe Farbentöne auf; Fluorescenz ist nicht vorhanden. Durch Säuren wird ein hellgelber Niederschlag erzeugt, welcher auch nach längerem Sieden mit concentrirter Salzsäure oder Essigsäure sich wieder mit blauer Farbe in

Alkalien löst. Derselbe wird von Aether leicht aufgenommen; aus der concentrirten ätherischen Lösung krystallisirt nichts aus; auf Zusatz von Alkohol und Verjagen des Aethers erhält man aber schön rothe, stark glänzende Krystalle. Diese wurden mit Alkohol gewaschen, erst an der Luft, dann bei 105° getrocknet, wobei eine ganz unbedeutende Gewichtsabnahme stattfand. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1344 Grm. Substanz gaben 0,2668 CO₂ und 0,0350 Wasser.

0,1427 „ „ „ 10 CC. Stickstoff bei 701 MM. und 18,5° C.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₂ (NO ₂) ₂ O ₆	Gefunden
C	54,54	54,13
H	2,90	2,90
N	6,36	7,30.

Die Ausbeute ist eine geringe; der Körper ist in verdünnter Lauge sehr leicht mit blauer Farbe löslich, welche beim Verdünnen violett wird, während bei äußerster Verdünnung wieder eine rein blaue Farbe hervortritt. Das Absorptionsspectrum zeigt völlige Absorption des Gelb, einen matten Streifen zwischen Blau und Grün. Durch Zinkstaub wird die blaue alkalische Lösung sofort entfärbt. Mit verdünnter Kali- oder Natronlauge kann man die Substanz ohne weitere Zersetzung kochen, bei Anwendung sehr concentrirter Lauge geht die blaue Farbe in schmutzig Violett über, welche beim Verdünnen grünlich wird; bei weiterem Erhitzen wird die Flüssigkeit braun, beim Verdünnen gelb. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit tief violettrother Farbe, welche beim Erhitzen in Rothbraun übergeht und beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. Bei vorsichtigem Neutralisiren entsteht eine gelbbraune Lösung, welche auf Zusatz von Alkali schnell in Violett und Blau übergeht. Hiernach scheint concentrirte Schwefelsäure das Hydrat wieder in das ursprüngliche Dinitrofluoresceïn zu verwandeln.

Verdünnte alkoholische Lauge wirkt eben so wie die wässrige auf das Dinitrofluoresceïn und dessen Acetylverbindung ein; es scheidet sich beim Kochen damit ein krystallinischer, intensiv blauer Körper aus, der in Wasser leicht löslich ist und wahrscheinlich aus dem Kalisalz des Hydrats besteht. Aus dem Obigen ergibt sich, daß die Veränderung des Dinitrofluoresceïns beim Behandeln mit alkalischer Lauge ganz den oben beschriebenen Erscheinungen beim Erhitzen des Fluoresceïns mit concentrirter Lauge entspricht, und daß daher jenes Derivat aller Wahrscheinlichkeit nach die Zusammensetzung eines Fluoresceïnhydrats besitzt. Was die Constitution dieser Körper betrifft, so kann die Wasseraufnahme entweder durch Vermittelung der beiden CO-Gruppen, oder durch Auslösung des die beiden Resorcinreste verbindenden Anhydridsauerstoffs geschehen. In letzterem Falle würde das Hydrat das wahre Phtaleïn des Resorcins vorstellen. Wenn auch die violette resp. blaue Farbe, mit der sich das Hydrat und sein Nitrosubstitutionsproduct in Kalilauge lösen, für die letztere Annahme spricht, da die meisten Phtaleïne dieselben Farbererscheinungen zeigen, so muß die Entscheidung darüber doch weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Bemerkenswerth ist die Einwirkung des Ammoniaks auf das Dinitrofluoresceïn, dessen Acetylderivat und auf das Hydrat. Alle drei Körper werden beim Erwärmen damit verändert, indem die Farbe der Lösung in Rothgelb übergeht; auch der hierbei stattfindende Vorgang bedarf einer näheren Untersuchung.

Tetranitrofluoresceïn.

Tetranitrofluoresceïn erhält man immer, wenn man Fluoresceïn mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt. Zur Darstellung hat sich folgende Methode als zweckmäfsig gezeigt. Eine nicht zu grofse Menge, etwa

5 Grm. Fluorescein, wird mit einem Ueberschufs rauchender Salpetersäure übergossen, ohne abzukühlen, wobei nach kurzer Zeit eine äußerst lebhaft Reaction eintritt; nachdem sich alles gelöst hat läßt man noch einige Minuten stehen, fällt mit viel Wasser, wascht den röthlichweissen Niederschlag zuerst mit Wasser, dann zur Entfernung von etwas Dinitrofluorescein mit wenig Alkohol und löst endlich den getrockneten Niederschlag durch längeres Kochen mit der fünfzigfachen Menge Eisessig auf; beim Erkalten scheiden sich farblose, zu Warzen vereinigte Krystalle aus. Die Ausbeute ist ungefähr der angewandten Menge des Fluoresceins gleich. Bei 140° getrocknet gab die Substanz folgende Zahlen:

0,2848 Grm. Substanz gaben 0,4916 CO₂ und 0,0498 H₂O.

0,4863 Grm. Substanz gaben 45 CC. Stickstoff bei 755 MM. und 15,5°.

	Berechnet für C ₂₀ H ₈ (NO ₂) ₄ O ₅	Gefunden
C	46,87	47,07
H	1,56	1,93
N	10,95	10,76.

Das Tetranitrofluorescein löst sich in der fünfzigfachen Menge Eisessig mit gelber Farbe, in Alkohol ist es noch schwerer löslich mit gelbrother Farbe und schwach gelbgrüner Fluorescenz. Mineralsäuren in geringer Menge zugesetzt ändern diese Farbe in Hellrothviolett um, und entfärben bei weiterem Zusatz die Flüssigkeit gänzlich. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem etwas löslich mit rother Farbe; es färbt Wolle intensiv und ächt rothgelb, in Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe ohne Fluorescenz, auf Zusatz von Säuren scheidet es sich als gelblichweisser Niederschlag ab, Essigsäure fällt die Lösung nicht. Der Schmelzpunkt läßt sich nicht bestimmen, bis 200° bleibt die Substanz unverändert, weiterhin färbt sie sich roth und schmilzt unter Zersetzung und verpufft schliesslich sehr heftig.

Auffallend ist die Verschiedenheit im Verhalten des Di- und Tetranitrosubstitutionsproducts gegen Kalilauge. Während das erstere mit der größten Leichtigkeit eine blaue Lösung liefert, kann das letztere mit verdünnter Lauge, ohne Veränderung zu erleiden, gekocht werden; concentrirt man, so wird die Farbe dunkler, plötzlich aber wieder hellgelb. Säuren fällen aus der verdünnten Lösung farblose Flocken; alkoholische Lauge wirkt wie die wässrige. Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in Gelbbraun übergeht; nach längerem Sieden bewirkt Wasser keinen Niederschlag mehr.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht, löst sich das Tetranitrofluoresceïn auf und nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Nadeln einer Acetylverbindung aus. Dieser Körper ist in Alkohol sehr schwer löslich und verhält sich gegen Alkalien den Eigenschaften des Tetranitrofluoresceïns entsprechend.

Reduction des Di- und Tetranitrofluoresceïns.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Dinitrofluoresceïn auf Zusatz von Salzsäure mit Zinn, so färbt sich dieselbe Anfangs dunkler und schliesslich hellgelb. Nach dem Entfernen des Zinns mit H_2S und Concentriren der salzsäurehaltigen Flüssigkeit erhält man sehr feine grünlichgraue Nadeln, welche wahrscheinlich das salzsaure Diamidofluoresceïn sind. Dieser Körper läßt sich ohne Veränderung aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiren, giebt mit $PtCl_4$ ein leicht zersetzbares Doppelsalz und löst sich in Alkalien mit schön kirschrother Farbe. Die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung der Krystalle giebt mit salpetrigsaurem Kali einen gelben Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen aus Aceton umkrystallisirt wurde. Man erhält so eine allerdings nur geringe Menge sehr feiner, gelber, seidenglänzender Nadeln, welche sich in verdünnter Kalilauge mit hellroth-

brauner Farbe und sehr starker dunkelgrüner Fluorescenz lösen.

Das Tetranitrofluoresceïn wird leicht durch Zinn und Salzsäure reducirt; nach dem Entfernen des Zinns erhält man ein salzsaures Amidoderivat, welches zwar krystallisirt, sich aber leicht unter Braunfärbung zersetzt. In Alkalien ist es mit prachtvoll blavioletter Farbe löslich.

In Schwefelammonium löst sich das Tetranitrofluoresceïn leicht mit braunrother Farbe, die beim Erhitzen in ein schönes Violett übergeht, das auch bei anhaltendem Kochen unverändert bleibt. Aus der concentrirten Lösung fällen Säuren einen braunen Niederschlag, der von Aether aufgenommen wird; nach dem Verdunsten desselben erhält man lange braune Nadeln, welche sich in Alkali mit violetter Farbe lösen und Seide schmutziggiolett färben.

Einwirkung von Brom auf Fluoresceïn.

Fügt man 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Fluoresceïn, welches in Eisessig oder Alkohol suspendirt ist, so löst sich sofort alles mit brauner Farbe auf. Die Erscheinung beruht wahrscheinlich auf der Bildung einer additionellen Verbindung, da bei genügender Concentration nach einiger Zeit ein in kaltem Eisessig schwer lösliches Substitutionsproduct sich ausscheidet. Setzt man 2 Mol. Brom hinzu, so bildet sich Dibromfluoresceïn, bei Anwendung von 4 Mol. Tetrabromfluoresceïn; ein Tribromfluoresceïn scheint sich unter diesen Bedingungen nicht zu bilden, es wurde wenigstens bei Anwendung von 3 Mol. Brom nur ein Gemenge des Di- und Tetrasubstitutionsproducts erhalten.

Monobromfluoresceïn.

Trockenes Fluoresceïn wird in der vierfachen Menge Eisessig suspendirt und dazu auf einmal eine zwanzigprocen-

tige Lösung von Brom in Eisessig, welche die einem Molecul entsprechende Menge Brom enthält, hinzugefügt. Die braune klare Flüssigkeit erstarrt nach einigen Minuten zu einem Brei gelbrother amorpher Körner; nach dem Absaugen der Mutterlauge wurde mit verdünnter Essigsäure gewaschen und bei gelinder Temperatur getrocknet. Die so erhaltene gelbrothe amorphe Substanz löst sich in verdünnten Alkalien mit röthlicher Farbe und matter grüner Fluoresceenz; sie ist in Alkohol, Holzgeist und Aceton sehr leicht löslich, in kaltem Eisessig ziemlich schwer, in heissem leicht, in Aether schwer löslich, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslich. Aus der Lösung in Eisessig wird sie durch Wasser gefällt, konnte aber auf keine Weise krystallisirt erhalten werden. Eben so wenig war es möglich, den Körper durch die Darstellung der Acetylverbindung zu reinigen, da er beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine klebrige Masse verwandelt wurde, aus der Alkohol nur eine ganz geringe Menge einer fein krystallinischen Substanz ausschied, die sich wie eine Acetylverbindung verhielt. Dieselbe war unlöslich in verdünnten Alkalien, gab beim Kochen damit eine blaue Lösung wie die ursprüngliche Substanz. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper Monobromfluoresceïn, wäre es ein Gemenge von Fluoresceïn und Dibromfluoresceïn, so hätten die Acetylverbindungen in krystallisirter Form erhalten werden müssen.

Dibromfluoresceïn.

Mischt man nach der oben angegebenen Weise 1 Mol. Fluoresceïn mit 2 Mol. Brom, so resultirt gleichfalls eine klare braune Lösung, welche nach wenigen Minuten erstarrt. Die gelbrothe körnige Masse mit Essigsäure gewaschen und getrocknet, wurde in etwas Alkohol gelöst, die filtrirte Lösung mit Eisessig versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft.

Es scheiden sich dabei rothbraune derbe Nadeln mit tief dunkelgrünem Glanz ab, welche von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurden.

Das Dibromfluoresceïn ist in krystallisirtem Zustand schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Essigäther; in Alkalien löst es sich leicht mit rothgelber Farbe und schwach gelbgrüner Fluorescenz; beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit erst violett, dann blau, während die Fluorescenz dunkelgrün wird. Die Substanz schmilzt bei 260 bis 270°. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie Tetrabromfluoresceïn.

Diacetyldibromfluoresceïn.

Die Acetylverbindung des Dibromfluoresceïns entsteht sehr leicht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wird auf Zusatz von Alkohol in farblosen Nadeln abgeschieden. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3314 Grm. Substanz gaben 0,6100 CO₂ und 0,0748 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₈ Br ₂ O ₈ (OCOCH ₃) ₂	
C	50,01	50,18
H	2,44	2,54.

Die Substanz färbt sich gegen 180° roth und schmilzt bei 208 bis 210°.

Tetrabromfluoresceïn (Eosin).

Die Bromirung des Fluoresceïns kann in Alkohol oder Eisessig vorgenommen werden; bei Anwendung des letzteren verfährt man nach der oben beschriebenen Methode. 1 Mol. Fluoresceïn wird mit der vierfachen Menge Eisessig gemischt und eine zwanzigprocentige Lösung von Brom in Eisessig hinzugefügt. Nach einigem Stehen krystallisirt das Tetrabromfluoresceïn in gelbrothen Krystallen heraus. Wählt man Alkohol als Lösungsmittel, so trägt man die berechnete Menge Brom unter Vermeidung zu starker Erhitzung in das Gemenge

von Alkohol und Fluorescein ein. Verfährt man dabei zu langsam, so krystallisirt Dibromfluorescein aus, welches sich dadurch der weiteren Einwirkung des Broms entzieht. Gereinigt wird das Tetrabromfluorescein am besten durch Vermittelung des Kalisalzes. Aus der wässerigen Lösung des umkrystallisirten Salzes fällen Mineralsäuren das reine Tetrabromfluorescein als rothgelben amorphen Niederschlag; dieser wird getrocknet, zerrieben und durch längeres Kochen mit der sechszigfachen Menge absoluten Alkohols gelöst; man destillirt den Alkohol ab, bis reichlich Krystalle sich ausscheiden und läßt erkalten, wobei noch weitere Ausscheidung stattfindet; oder man schüttelt die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des Tetrabromfluoresceinkaliums mit Aether, welcher die frisch gefällte Substanz leicht aufnimmt, destillirt einen Theil des Aethers ab und läßt verdunsten.

Das auf die eine oder andere Weise in krystallisirtem Zustand erhaltene Tetrabromfluorescein ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich, als das amorphe. Die Lösung ist rothgelb und fluorescirt nicht; die geringste Spur von Alkali ruft aber eine gelbgrüne Fluorescenz hervor. In siedendem Eisessig ist es mit derselben Farbe sehr wenig löslich, in Chloroform und Benzol fast unlöslich; in Wasser ist sowohl das krystallisirte, wie amorphe fast gar nicht löslich.

Die eben beschriebenen, aus Alkohol erhaltenen Krystalle bestehen aus einer Verbindung des Tetrabromfluoresceins mit Alkohol. Alkoholfreie Krystalle erhält man in folgender Weise: man versetzt eine siedende alkoholische Lösung mit so viel Wasser, daß eine bleibende Trübung entsteht, fügt etwas Salzsäure hinzu und erhitzt von Neuem bis zum Sieden, die Flüssigkeit klärt sich auf und es beginnt eine reichliche Ausscheidung von matt fleischfarbenen Krystallen, welche aus reinem Tetrabromfluorescein bestehen.

0,5697 Grm. Substanz gaben 0,7751 CO_2 und 0,0686 H_2O .

0,1895 Grm. Substanz gaben 0,0689 Br.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_5$	Gefunden
C	37,03	37,11
H	1,25	1,32
Br	49,38	49,39.

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle ergaben folgende Zahlen :

I. 0,5050 Grm. Substanz gaben 0,7149 CO_2 und 0,0094 H_2O .

II. 0,3978 Grm. Substanz gaben 0,5608 CO_2 und 0,0812 H_2O .

III. 0,0621 Grm. Substanz gaben 0,0287 Br.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	38,82	38,59	38,49	—
H	2,01	2,19	2,25	—
Br	46,09	—	—	46,21.

Der Alkohol geht bei 100° fort, die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ verlangt

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Verlust	7,09	6,75	6,56	6,50.

Salze des Tetrabromfluoresceins.

Das Tetrabromfluorescein ist eine ziemlich starke zweibasische Säure; die Salze werden zwar durch Mineralsäuren zersetzt, durch Essigsäure aber nur unvollkommen. Es entspricht dieß ganz der oben aufgestellten Formel für das Fluorescein, indem die beiden darin angenommenen Hydroxyle, welche einen phenolartigen Charakter haben, durch den Eintritt von vier Bromatomen stark saure Eigenschaften bekommen. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die der Erden schwer und die der schweren Metalle fast unlöslich.

Tetrabromfluoresceinkalium. — Man erhält dieses Salz durch Zusammenbringen von überschüssigem Tetrabromfluorescein mit Kalilauge; nach dem Abfiltriren wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark concentrirt und zur Krystalli-

sation gestellt. Es scheidet sich dabei die Kaliumverbindung in zusammengewachsenen, undeutlich ausgebildeten, meist prismatischen undurchsichtigen Krystallen aus, welche eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen. Diefes ist das unter dem Namen „wasserlösliches Eosin“ bekannte Handelsproduct. Die Krystalle enthalten 6 Mol. Krystallwasser, welche bei 120° fortgehen. Die Formel $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + 6H_2O$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Verlust	12,97	12,91.

Zum Umkrystallisiren verfährt man am besten so, daß man 100 Th. Kalisalz in 50 Th. Wasser unter gelindem Erwärmen löst, mit 100 Th. Alkohol versetzt, filtrirt und stehen läßt. Das Salz scheidet sich hierbei in prachtvollen grofsen zusammengewachsenen Blättern aus, welche in durchfallendem Licht roth sind und eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen; das Pulver ist roth.

Herr Prof. Groth hat die Güte gehabt, über die Krystallform folgende Mittheilung zu machen :

„Kleine rhomboëderähnliche, roth durchscheinende Krystalle von grüner Oberflächenfarbe.

Krystallsystem : triklinisch.

Beobachtete Flächen : $OP = c$, $\infty P\infty = b$, $\infty \bar{P}\infty = a$,

die mit einander folgende Winkel bilden :

$$b : c = 72\frac{1}{2} \text{ bis } 73^\circ.$$

$$a : c = 69^\circ.$$

$$a : b = 58 \text{ bis } 59\frac{1}{2}^\circ.$$

Zwischen b und c liegt ein rechtes oberes Hemidoma, das mit b und c die Winkel 120° resp. 133° bildet.“

Die Krystalle enthalten 5 Mol. Krystallwasser, die Formel $C_{20}H_6Br_4K_2O_5 + 5H_2O$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Verlust	11,05	11,25.

Die Analyse des wasserhaltigen Salzes ergab :

0,7080 Grm. Substanz gaben 0,7608 CO₂ und 0,1560 H₂O.

	Berechnet für $C_{20}H_6Br_4K_2O_5 + 5H_2O$	Gefunden
C	29,48	29,30
H	1,96	2,44.

Aus der Lösung des Salzes in heissem absolutem Alkohol scheiden sich beim Erkalten kleine, rothbraune, zu Büscheln vereinigte Krystalle aus, welche eine grüngelbe Oberflächenfarbe besitzen und vermuthlich ein Molecul Krystallalkohol enthalten. Sie erlitten nämlich beim Trocknen bei 120^0 einen der Formel $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + C_2H_6O$ entsprechenden Verlust :

	Berechnet	Gefunden
Verlust	5,97	6,28.

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,0901 Grm. Substanz gaben 0,0397 Br.
0,1194 Grm. Substanz gaben 0,0286 SO_4K_2 .

	Berechnet für $C_{20}H_6Br_4K_2O_5$	Gefunden
Br	44,20	44,14
K	10,77	10,73.

Beim schnellen Eintrocknen der wässrigen Lösung bleibt das Tetrabromfluoresceinkalium als amorpher Firnifs zurück, mit sehr lebhaftem gelbgrünen Metallglanz.

Das Salz ist in 2 Th. Wasser löslich, von absolutem Alkohol wird es schwer aufgenommen. Die concentrirte wässrige Lösung ist dunkelgelbroth, in dünnen Schichten rosa, ohne Fluorescenz; in verdünnterem Zustande ist sie rothgelb mit stark grüngelber Fluorescenz, bei sehr starker Verdünnung zeigt sich auch bei dicken Schichten im durchfallenden Licht die Rosafärbung mit verhältnißmässig sehr starker Fluorescenz. Das Absorptionsspectrum der äußerst verdünnten Lösung zeigt einen breiten schwarzen Streifen im Grün.

Die alkoholische Lösung zeigt ähnliche Farbenerscheinungen, nur viel stärkere gelbgrüne Fluorescenz. Setzt man zu einer verdünnten wässrigen oder alkoholischen Lösung

eine Mineralsäure, so verschwindet das Spectrum des Kalisalzes, bei Anwendung von Essigsäure bleibt es aber bestehen. Eben so fällt Essigsäure aus einer concentrirten wässerigen Lösung das Tetrabromfluorescein nur sehr unvollständig. Eine sehr verdünnte wässerige Lösung, welche 1 Th. wasserhaltiges Salz auf 150 Th. Wasser enthält, verhält sich folgendermaßen gegen Lösungen von Metallsalzen :

Kein Niederschlag :

SO_4Mg .

Krystallinische Ausscheidung :

CaCl_2 , beim schnellen Einkochen Krystalle.

BaCl_2 , desgleichen.

CdSO_4 , nach 12 Stunden schön ausgebildete Krystalle.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, nach Wochen Krystalle.

HgCl_2 , sogleich krystallinischer Niederschlag, nach längerem Stehen deutliche Krystalle, Gemisch von rothen und gelben.

Amorphe Niederschläge :

Roth : AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Rothbraun : CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

Rothgelb : Alaun, ZnSO_4 , SnCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_2 , FeCl_3 , MnSO_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

Ammoniumsalz. — Beim Concentriren einer Lösung von Tetrabromfluorescein in alkoholischem Ammoniak erstarrt der Rückstand zu einem Krystallbrei aus feinen rothen Nadeln, welche beim Trocknen ihre Zusammensetzung ändern und daher nicht genau analysirt werden konnten.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_6(\text{NH}_4)_2$	Gefunden
C	35,19	35,61
H	2,06	2,93
Br	46,92	41,84
N	4,10	3,70.

Baryumsalz. — Lösungen von 2 Th. Kaliumsalz und 1 Th. Chlorbaryum, welche im Ganzen 60 Th. Wasser enthalten, werden gemischt und zum Sieden erhitzt, bis reichliche Ausscheidung von Krystallen stattgefunden. Nach dem Erkalten

filtrirt man die Mutterlauge ab, dampft diese weiter ein und wascht die erhaltenen Krystalle mit Wasser aus. Die Lösung ist gelbroth, grün fluorescirend. Die Krystalle erscheinen unter der Loupe als rhombische Tafeln, in durchfallendem Licht gelbroth, in reflectirtem Licht glänzend grün. (Bei einer zweiten Darstellung wurden neben den tafelförmigen Krystallen auch vereinzelte prismatische, sternförmig gruppirte Krystalle ausgeschieden.) Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{20}H_6Br_4O_8Ba + 2H_2O$		I.	II.	III.
2 H_2O	4,89	4,89	4,50	4,54.

Bei 120° getrocknet :

- I. 0,1604 Grm. Substanz gaben 0,0654 Br.
 II. 0,2571 Grm. Substanz gaben 0,0769 SO_4Ba .

Berechnet für		Gefunden	
$C_{20}H_6Br_4O_8Ba$		I.	II.
Br	40,88	40,77	—
Ba	17,49	—	17,58.

In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Calciumsalz. — Beim Vermischen einer Lösung von Chlorcalcium und dem Kaliumsalz scheidet sich nichts ab; beim Verdunsten im Vacuum krystallisiren kleine gelbrothe Nadeln aus, mit schwachem grünem Glanz.

Die Zusammensetzung ist :

bei 120° getrocknet ergaben die Krystalle :

	Berechnet	Gefunden
Verlust	1,3	1,1.

Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

- 0,1112 Grm. Substanz gaben 0,0518 Br.
 0,1516 Grm. Substanz gaben 0,0291 SO_4Ca .

Berechnet für		Gefunden
$C_{20}H_6Br_4O_8Ca$		
Br	46,64	46,64
Ca	5,83	5,64.

In Wasser ist es ziemlich leicht löslich.

Cadmiumsalz. — Vermischt man concentrirte Lösungen von Kaliumsalz und schwefelsaurem Cadmium, so scheidet sich ein gelbrother amorpher Niederschlag aus, bei genügender Verdünnung bleibt die Flüssigkeit klar und setzt nach mehrtägigem Stehen sehr schön ausgebildete, prächtig glänzende Krystalle ab. Unter der Loupe erscheinen sie in Form sechseitiger Tafeln, sind in durchfallendem Licht gelbbraun, und zeigen auffallenden, starken, grünlichgelben Metallganz; beim Erhitzen auf 100° wird es rein grün und verliert Krystallwasser.

Silbersalz. — Vermischt man eine Lösung des Kaliumsalzes in der fünfzigfachen Menge Wasser mit einer Lösung von Silbernitrat, so fällt das Silbersalz als dunkelrother amorpher Niederschlag, der sich beim Auswaschen mit Wasser nach dem Verdrängen der Salzlösung mit mattrother Farbe allmähig löst. Nach dem Trocknen im Vacuum bildet der Niederschlag eine lebhaft grün glänzende Masse, welche beim Zerreiben ein braunrothes Pulver giebt und nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol löslich ist. Mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erwärmt löst es sich beträchtlich und krystallisirt in mikroskopisch kleinen, undeutlich ausgebildeten prismatischen Krystallen von fast schwarzer Farbe, in dünnen Schichten roth durchscheinend. Es findet hierbei aber eine theilweise Zersetzung statt.

Bei 120° verliert der im Vacuum getrocknete Niederschlag ein Molecul Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Verlust	2,04	2,07	2,21.

Das wasserfreie Salz gab der Formel

entsprechend folgende Zahlen :

0,1067 Grm. Substanz gaben 0,0397 Br.

0,1840 Grm. Substanz gaben 0,0457 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Br	37,12	37,20
Ag	25,06	24,83.

Bleisalz. — Neutrales essigsäures Blei giebt mit der Lösung des Kaliumsalzes einen rothen amorphen Niederschlag, welcher beim Eintrocknen eine stark grün glänzende Oberfläche erhält und in Wasser und Alkohol etwas löslich ist. Derselbe ist ein basisches Salz und besitzt bei 120° getrocknet die Zusammensetzung :

0,1825 Grm. Substanz gaben 0,0519 Br.

0,1644 Grm. Substanz gaben 0,0878 SO_4Pb .

	Berechnet	Gefunden
Br	29,25	28,43
Pb	37,84	36,5.

Bei Anwendung von Bleinitrat erhält man einen Niederschlag von gleichem Aussehen, welcher nahezu die Zusammensetzung des neutralen Salzes besitzt.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_6\text{Pb}$	Gefunden	
		I.	II.
Pb	24,27	26,40	26,30.

Aether des Tetrabromfluoresceïns.

Das Tetrabromfluoresceïn giebt saure und neutrale Aether und zwar merkwürdigerweise zwei isomere saure Aether, einen rothen und einen farblosen.

Rothes Monäthyltetrabromfluoresceïn (Erythrin).

Erhitzt man Tetrabromfluoresceïnkaliun mit der fünfzehnfachen Menge Alkohol und der für die Bildung des neutralen Aethers berechneten Menge von ätherschwefelsaurem Kalium vier bis fünf Stunden auf 140 bis 150°, so ist nach dem Erkalten der Inhalt des Rohrs vollständig zu einer Gallerte erstarrt, in welcher grofse, stark grünglänzende Krystalle eingelagert sind. Beim Zusatz von Wasser löst sich Alles bis

auf diese Krystalle. Die wässerige abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Säuren einen rothgelben Niederschlag, der durch sein Verhalten gegen Alkali, die Farbe der alkalischen Lösung und durch seine Schwerlöslichkeit in Eisessig und Chloroform als Tetrabromfluoresceïn erkannt wurde. Die in der Röhre enthaltenen Krystalle mit Wasser gewaschen erwiesen sich als das Kaliumsalz des Erythrins. Die Ausbeute betrug 60 pC. des angewandten Tetrabromfluoresceïnkaliums; der Rest wurde in unverändertem Zustande wieder gewonnen.

Zur Abscheidung des Erythrins löst man das Kaliumsalz in 50 procentigem Alkohol und versetzt mit Essigsäure. Bei Anwendung einer concentrirten Lösung scheidet es sich als rothgelber amorpher Niederschlag ab; eine verdünnte z. B. 1 procentige Lösung bleibt klar und liefert beim Verdunsten grofse büschelförmig vereinigte Nadeln von rother Farbe und lebhaft grünem Metallglanz.

Das Erythrin bildet sich auch bei Einwirkung von Bromäthyl auf Tetrabromfluoresceïnkalium in alkoholischer Lösung, indessen ist die Reaction weniger glatt. Das Kaliumsalz wurde mit 2 Mol. Bromäthyl und dem zehnfachen Gewicht Alkohol drei bis vier Stunden auf 120° erhitzt; es hatte sich eine reichliche Menge von rothen Krystallen abgeschieden, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol in derbe warzige Krystalle, welche sich als Erythrin zeigten, und eine andere Substanz zerlegt werden konnten, die vielleicht unreiner Diäthyläther war. In dem flüssigen Theil des Röhreninhalts fand sich eine Spur des gelben Monäthyläthers und ein Körper, der sich ähnlich wie Tetrabromfluoresceïn verhielt, aber in Chloroform und Alkohol leicht löslich war. Der Körper krystallisirte zwar sehr gut, wurde aber nur in so geringer Menge erhalten, dafs eine nähere Untersuchung nicht möglich war. Die Analyse des nach beiden Methoden dargestellten Erythrins ergab folgende Zahlen :

- I. 0,2082 Grm. der mit Ätherschwefelsaurem Kali dargestellten Substanz gaben 0,2959 CO_2 und 0,0339 H_2O .
 0,2275 Grm. derselben Substanz gaben 0,1074 Br.
- II. 0,2200 Grm. derselben Substanz gaben 0,3126 CO_2 und 0,0392 H_2O .
- III. 0,1837 Grm. der mit Bromäthyl dargestellten Substanz gaben 0,2615 CO_2 und 0,0290 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_8 \begin{smallmatrix} -\text{OC}_2\text{H}_5 \\ -\text{OH} \end{smallmatrix}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39,05	38,76	38,75	38,82
H	1,76	1,80	1,98	1,75
Br	47,33	47,25	—	—

Das Erythrin löst sich in Alkohol bei längerem Sieden reichlich mit rothgelber Farbe, die auch beim Verdünnen gelb bleibt *), es krystallisirt beim Erkalten in rothen warzigen Krystallen aus; in Chloroform ist es bedeutend leichter löslich und scheidet sich daraus in derselben Form ab; in warmem Eisessig ist es leicht löslich; löst man es in einem Gemisch von Eisessig und Alkohol, setzt Wasser bis zur Trübung hinzu und erhitzt, so scheiden sich sehr schöne rothe Krystalle ab.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° wird Tetrabromfluoresceïn ganz glatt regenerirt.

Erythrinalium ist in Wasser und absolutem Alkohol sehr schwer löslich, dagegen in 50 procentigem Alkohol beim Erwärmen leicht. Die concentrirte Lösung ist gelblichroth, beim Verdünnen wird sie erst rothgelb, dann rosa mit schön gelbgrüner Fluorescenz, welche in der alkoholischen Lösung besonders stark ist, ein Verhalten, welches dem des Tetrabromfluoresceïnkaliums ganz ähnlich ist; auch die Absorptions-

*) Um die optischen Eigenschaften des freien Erythrins und ähnlicher Substanzen in Lösung zu erkennen, muß man immer eine Spur einer Mineralsäure hinzufügen, da die geringste Menge von Alkali hinreicht, Farbenveränderungen zu bewirken.

spectra stimmen im Wesentlichen überein. Der Hauptunterschied in optischer Beziehung ist das reichlichere Auftreten von violetten Tönen in der verdünnten Lösung; dem entsprechend färbt auch Erythrin Wolle und Seide mehr violett als Eosin.

Das Salz krystallisirt in schön ausgebildeten Formen, die anscheinend Rhomboëder sind, von sehr starkem grünem Metallglanz, das Pulver ist dunkelrosa und nimmt beim Reiben sehr leicht grünen Metallglanz an.

Beim Trocknen bei 120° verloren die mit ätherschwefelsaurem Kali dargestellten Krystalle 2,83 pC. Wasser. Für ein Molecul Wasser berechnet sich 2,46 pC. Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0,3536 Grm. Substanz gaben 0,4805 CO₂ und 0,0524 H₂O.
 Im Platinschiff blieb zurück 0,0639 Grm. KBr.
 0,2014 Grm. Substanz gaben 0,0906 Br.
 II. 0,2850 Grm. Substanz gaben 0,0296 K₂SO₄.
 III. 0,2784 Grm. Substanz gaben 0,0359 K₂SO₄.

Berechnet für		Gefunden		
C ₂₀ H ₄ Br ₄ O ₈ - $\frac{OC_2H_5}{OK}$		I.	II.	III.
C	36,97	37,06	—	—
H	1,54	1,64	—	—
Br	44,82	45,00	—	—
K	5,60	5,93	5,65	5,77.

In einer wässerigen Lösung von kohlsaurem Alkali und verdünnter Kalilauge ist das Erythrin sehr wenig löslich; beim Kochen mit letzterer tritt allmählig Lösung ein, zu gleicher Zeit beginnen aber auch die Farbenveränderungen, welche das Tetrabromfluorescein unter denselben Umständen zeigt.

Erythrinsilber. — Die Lösung des Erythrinaliums in verdünntem Alkohol giebt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der im auffallenden Licht roth, im durchfallenden prächtig violett ist, beim Erwärmen oder beim Stehen in der Flüssigkeit wird er krystallinisch und zeigt im trockenen

Zustande grünen Metallglanz, im durchfallenden Licht eine intensiv blaue Färbung; die Strichfarbe ist rothviolett.

Erythrinblei. — Bleiacetat erzeugt in einer Lösung des Erythrinkaliums einen amorphen Niederschlag, der wie das Silbersalz im auffallenden Licht roth, im durchfallenden Licht violett ist.

Farbloses Monäthyltetrabromfluoresceïn.

Bei der Einwirkung von Bromäthyl oder Jodäthyl auf Tetrabromfluoresceïnsilber wird neben dem Diäthyläther nicht Erythrin, sondern der isomere Monäthyläther gebildet. Erhitzt man das Silbersalz mit einem Ueberschufs von Jodäthyl und der zwanzigfachen Menge Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so ist nach drei bis vier Stunden die Umsetzung beendet. Nach dem Erkalten scheiden sich an den Wänden der Röhre reichlich Krystalle aus. Zur Trennung der beiden Aetherarten kocht man mehrmals mit Alkohol aus, die ersten Auszüge geben hauptsächlich den Monäthyläther in gelben haarfeinen Nadeln die folgenden rothe Krystalle des Diäthyläthers; der Rückstand wird auf den Diäthyläther verarbeitet. Die gelben Nadeln, werden mit 50procentigem Alkohol, der eine genügende Menge von Kali enthält, gekocht. Dabei löst sich hauptsächlich der Monäthyläther auf, während der Diäthyläther zum größten Theil zurückbleibt; auf Zusatz von Essigsäure zu der so weit mit verdünntem Alkohol versetzten Lösung, dafs dieselbe beim Kochen nicht gefällt wird, scheiden sich aus der warm gehaltenen Flüssigkeit feine gelbe Nadeln aus, die bei Wiederholung der Operation farblos erhalten werden können. Die Substanz ist in kochendem Alkohol sehr schwer, in Eisessig etwas leichter löslich; Alkalien färben die ganz schwach gelbliche Lösung hellgelb. Essigsaures Blei und salpetersaures Silber geben damit gelblich-weiße Niederschläge. In wässerigem kohlensaurem Natron

löst sich die Substanz in sehr geringer Menge mit gelber Farbe, Säuren fällen sie daraus in amorphen Flocken; wässrige Kalilauge verhält sich eben so.

In concentrirter Schwefelsäure ist die Substanz ohne Zersetzung löslich, in der Wärme wird Tetrabromfluoresceïn gebildet. Beim längeren Kochen mit verdünnter wässriger oder alkoholischer Lauge treten die Farbenercheinungen ein, welche das Tetrabromfluoresceïn unter diesen Umständen zeigt.

Die bei 120° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen :

- I. 0,3268 Grm. Substanz gaben 0,4719 CO₂ und 0,0607 H₂O.
- II. 0,2748 Grm. Substanz gaben 0,3914 CO₂ und 0,0579 H₂O.
- III. 0,1045 Grm. Substanz gaben 0,1504 CO₂ und 0,0204 H₂O.
- 0,1677 Grm. Substanz gaben 0,0789 Br.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{20}H_6Br_4O_2$ $\begin{matrix} -OC_2H_5 \\ -OH \end{matrix}$		I.	II.	III.
C	39,05	39,88	38,92	39,25
H	1,76	2,06	2,34	1,95
Br	47,33	—	—	47,08.

Die Existenz zwei isomerer Monäthyläther beweist, daß die beiden Hydroxylgruppen nicht dieselbe Stellung haben; ob diese Verschiedenheit auf dem unsymmetrischen Eintritt der vier Bromatome, oder auf einer unsymmetrischen Structur des Fluoresceïns selbst beruht, muß dahingestellt bleiben. Wenn das letztere der Fall sein sollte, so müßte die Phthalsäure in verschiedener Weise in die beiden Resorcinmolecule eingreifen, und es würde dadurch auch die Entstehung eines isomeren Fluoresceïns, welches den in Alkohol leicht löslichen Theil des Rohfluoresceïns ausmacht, seine Erklärung finden.

Diäthyltetrabromfluoresceïn.

Der Diäthyläther bildet sich sowohl direct aus dem Tetrabromfluoresceïn bei Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl, als auch aus dem rothen Monäthyläther unter denselben Um-

ständen. Um ihn aus dem farblosen Monäthyläther darzustellen fehlte es an Material.

Der bei der Darstellung des farblosen Monäthyläthers erhaltene, aus einem Gemenge von Brom- oder Jodsilber mit dem Diäthyläther bestehende Rückstand wird mit Chloroform ausgezogen; die daraus erhaltenen Krystalle werden mehrmals mit einer Lösung von Kali in 50 procentigem Alkohol ausgekocht und aus Chloroform umkrystallisirt.

Die Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

- I. 0,2236 Grm. Substanz gaben 0,3282 CO_2 und 0,0470 H_2O .
 II. 0,2217 Grm. Substanz gaben 0,3278 CO_2 und 0,0456 H_2O .
 III, 0,1691 Grm. Substanz gaben 0,0795 Br.

	Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{Br}_4\text{O}_8 \begin{smallmatrix} -\text{OC}_6\text{H}_5 \\ -\text{OC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	40,90	40,27	40,82	—
H	2,27	2,33	2,23	—
Br	45,45	—	—	47,01.

Der Diäthyläther krystallisirt in kleinen, sehr deutlich ausgebildeten Krystallen, welche scheinbar Rhomboëder sind und eine rothe Farbe besitzen. Er ist in Alkohol und Aether sehr schwer mit gelblicher Farbe, in Chloroform und Eisessig leicht mit rothgelber Farbe löslich und kann daraus in Krystallen erhalten werden. Von einer wässrigen Lösung kohlensaurer oder ätzender Alkalien wird er selbst bei anhaltendem Kochen nicht angegriffen; alkoholische Lauge löst ihn beim Erhitzen langsam und zersetzt ihn dann wie die anderen Aether. Concentrirte Schwefelsäure giebt beim Erhitzen Tetrabromfluoresceïn.

Erythrinsilber mit Bromäthyl und der zehnfachen Menge Alkohol auf 120° erhitzt giebt nach dem Erkalten eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, welche größtentheils aus demselben Diäthyläther bestehen, welcher soeben beschrieben worden ist; nebenbei wurde eine sehr geringe Menge des

farblosen Monäthyläthers erhalten; ob dieser letztere durch Umlagerung entstanden, oder ob er schon in dem angewendeten Erythrin vorhanden gewesen, kann nicht mit Bestimmtheit angegeben werden.

Monomethyltetrabromfluoresceïn (Methylerythrin).

Dieser Aether gleicht in seinem Verhalten durchaus der entsprechenden Aethylverbindung; in Alkohol ist er schwer löslich, in Chloroform ziemlich leicht und krystallisirt daraus in feinen Nadeln oder gut ausgebildeten, kleinen rothen Krystallen mit grüner Oberflächenfarbe.

Bei 100° getrocknet gab er folgende Zahlen :

0,2172 Grm. Substanz gaben 0,3006 CO₂ und 0,0885 H₂O.

0,2075 Grm. Substanz gaben 0,0987 Br.

Berechnet für		
$C_{10}H_6Br_4O_3 \begin{smallmatrix} -OCH_3 \\ -OH \end{smallmatrix}$		
	Gefunden	
C	88,06	87,74
H	1,51	1,71
Br	48,34	43,46.

Acetyltetrabromfluoresceïn.

Tetrabromfluoresceïn wird beim Erhitzen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid auf 140° leicht in die Acetylverbindung übergeführt, welche sich zum Theil sogleich in farblosen Nadeln abscheidet, zum Theil aus der Mutterlauge auf Zusatz von Alkohol erhalten wird. Die Acetylverbindung ist in Alkohol, Aceton, Holzgeist und Essigäther schwer löslich, bedeutend leichter löslich in siedendem Benzol und Chloroform, aus denen man sie leicht umkrystallisiren kann. Sie schmilzt bei 278°, wird aber gegen 180° schon roth. Durch wässrige Lauge wird der Körper sehr schwer zer-
setzt, alkoholische spaltet ihn dagegen leicht.

Chlorid des Tetrabromfluoresceins.

Erhitzt man Tetrabromfluorescein mit dem gleichen Gewicht PCl_5 auf 100° , so schmilzt das Gemisch unter lebhafter Salzsäureentwicklung. Nach einstündigem Erhitzen ist die Reaction vollendet; die Masse wird mit Wasser und verdünnter Lauge ausgekocht und in der siebenzigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei 150° gelöst, die rothgelbe Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Asbest filtrirt und mit dem dreifachen Volum Alkohol vermischt, wodurch eine milchige Trübung entsteht. Man erhitzt die Flüssigkeit sogleich zum Sieden und setzt unter fortwährendem Kochen so viel Wasser hinzu, bis die Krystallisation beginnt.

Das Chlorid wird so in fast farblosen feinen Nadeln erhalten, welche bei 120° getrocknet folgende Zahlen gaben :

0,2367 Grm. Substanz gaben 0,8024 CO_2 und 0,0204 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$	Gefunden
C	35,04	34,84
H	0,88	0,95.

Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich, nur von concentrirter Schwefelsäure wird es, wie angegeben, ziemlich leicht aufgenommen, Wasser fällt es daraus in amorphen Flocken. Beim Erhitzen schmilzt es, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und sublimirt bei höherer Temperatur.

Der Körper ist gegen Alkalien sehr beständig, siedende concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn unter Rothfärbung, Aether extrahirt aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit gelber Farbe einen Körper, der sich in Alkalien violett löst und wahrscheinlich ein Anthrachinonderivat ist.

Einwirkung von Alkalien auf Tetrabromfluorescein.

Tetrabromfluoresceinkalium ist sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung sehr beständig; in letzterer

konnte es sogar ohne Veränderung auf 170° erhitzt werden. Ueberschüssiges Alkali dagegen verändert es sehr leicht; mit concentrirter Natronlauge erhitzt geht die gelbrothe Farbe der Flüssigkeit durch schmutzig Violett in ein intensives Blau über; bei längerem Erhitzen verschwindet das Blau wieder und es treten nach einander Grün, schmutzig Grün, Rothbraun und endlich Hellgelb auf. Die dabei stattfindenden chemischen Vorgänge entsprechen ganz dem Verhalten des Fluoresceins unter denselben Bedingungen. Es wird zuerst ein Molecul Wasser aufgenommen und dann ein Molecul gebromtes Resorcin abgespalten; nur treten diese Veränderungen schon bei 100° ein, während beim Fluorescein viel höhere Temperaturen erforderlich sind.

Hydrat des Tetrabromfluoresceins.

Zur Darstellung des Hydrats eignet sich die alkoholische Lauge besser, als die wässerige; man löst Tetrabromfluoresceinkalium in der doppelten Menge Wasser unter Erwärmen auf und setzt 10 Theile möglichst concentrirter Kalilauge hinzu, wodurch ein rothgelber Niederschlag entsteht. Erhitzt man auf dem Wasserbad, so ist nach 15 Minuten etwa der Niederschlag gelöst und die Flüssigkeit hat eine intensiv blaue Farbe angenommen, welche auch bei starker Verdünnung erhalten bleibt und von einer äußerst starken dunkelgrünen Fluorescenz begleitet ist. Beim Stehen an der Luft färbt sich die verdünnte Lösung bald röthlich, die concentrirte bleibt blau. Aus der etwas verdünnten Flüssigkeit fallen Mineral-säuren einen schwach röthlich-gelben Niederschlag, der sich in Alkalien wieder mit blauer Farbe löst; derselbe löst sich leicht in Eisessig, Wasser fällt daraus einen röthlich-gelben krystallinischen Niederschlag. Obgleich die Substanz wegen ihrer Veränderlichkeit nicht analysirt werden konnte, so ist es doch ihrem Verhalten nach im höchsten Grade wahrschein-

lich, daß sie dem unter denselben Bedingungen entstehenden Hydrat des Dinitrofluoresceins entsprechend zusammengesetzt ist und daher die Formel :

besitzt. Die Acetylverbindung konnte bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Dibrommonoresorcinphthalein.

Erhitzt man die durch Behandeln von Tetrabromfluoresceinkalium mit concentrirter Lauge erhaltene blaue Flüssigkeit längere Zeit auf dem Wasserbade, so geht die Farbe bei kleineren Mengen in Gelb, bei größeren in Rothgelb über. Schneller geht die Umwandlung vor sich, wenn man das Kaliumsalz mit der 20fachen Menge 50 procentiger Natronlauge auf 140° erhitzt. Man verdünnt die rothgelbe Flüssigkeit stark mit Wasser und neutralisirt langsam mit verdünnter Salzsäure. Man gewinnt so einen schmutziggelben Niederschlag, der sich nach einigen Stunden vollständig abgesetzt hat. Zur Reinigung löst man ihn in Sodalösung, filtrirt und fällt wieder mit Salzsäure. Der getrocknete Niederschlag wird in heissem Alkohol gelöst und diesem Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt. Bei weiterem Aufkochen klärt sich die Flüssigkeit auf und es beginnt plötzlich eine reichliche Ausscheidung von kleinen, fast farblosen Krystallen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers gab folgende Zahlen :

- I. 0,3904 Grm. Substanz gaben 0,5713 CO₂ und 0,0690 H₂O.
 II. 0,2559 " " " 0,3777 CO₂ " 0,0466 H₂O.
 0,2575 " " " 0,0987 Br.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	40,88	39,91	40,21
H	1,92	1,95	2,02
Br	88,46	—	88,83.

Der Schmelzpunkt liegt bei 218 bis 220°. Die geschmolzene Substanz erstarrt krystallinisch; bei weiterem Erhitzen zersetzt sie sich. Das Dibrommonoresorcinphtalein bildet kleine farblose, rhombische Tafeln; in Wasser fast unlöslich, in siedendem Alkohol mit gelber Farbe leicht löslich; in kohlsaurem und caustischem Alkali mit derselben Farbe löslich; durch Säuren daraus als weißer körniger Niederschlag fällbar.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper ohne Veränderung mit rothgelber Farbe; beim Erhitzen entstehen Zersetzungsproducte, die sich in Kali mit schmutzigvioletter Farbe lösen. Mit Resorcin geschmolzen giebt er eine Substanz, die sich gegen Natronlauge wie Fluorescein verhält und wahrscheinlicher Weise Dibromfluorescein ist.

Mit Phenol und Schwefelsäure auf 120° erhitzt liefert er einen in Alkalien mit rother Farbe löslichen Körper, vielleicht ein gemischtes Phtalein. Mit Natriumamalgam und Wasser behandelt liefert er einen bromfreien Körper, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und wahrscheinlich ein Reductionsproduct des Monoresorcinphtaleins ist.

Dibromresorcin.

Die saure Flüssigkeit, aus welcher das Dibrommonoresorcinphtalein ausgefällt ist, enthält Dibromresorcin, das sich nach folgenden Gleichungen aus dem Tetrabromfluorescein bildet :

Beim Ausschütteln mit Aether erhält man es nach dem Verdunsten desselben als syrupartigen Rückstand, welcher nach einigen Tagen zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem, aber nicht kochendem Wasser erhält man es in farblosen Nadeln, welche bei 92 bis 93° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2760 Grm. Substanz gaben 0,2713 CO₂ und 0,0378 H₂O.

0,1340 " " " 0,0798 Br.

	Berechnet für C ₆ H ₂ Br ₂ (OH) ₂	Gefunden
C	26,86	26,80
H	1,49	1,52
Br	59,70	59,52.

Die Substanz ist in Alkalien leicht löslich und wird daraus durch Säuren in Form von Nadeln gefällt; die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid im ersten Moment eine violette Färbung, die aber sehr schnell verschwindet und einer schmutzigen, unbestimmten Färbung Platz macht. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, beim Erhitzen damit schmilzt sie und löst sich dann ziemlich leicht. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. A. W. Hofmann *) hat das Dibromresorcin ebenfalls aus dem Tetrabromfluorescein mit übereinstimmenden Resultaten erhalten. Seine Angabe, daß das Tetrabromfluorescein mit Salzsäure auf 150° erhitzt gespalten wird, hat sich nicht bestätigt, da nach 12 stündigem Erhitzen auf 150 bis 200° nur unveränderte Substanz wiedergewonnen wurde.

Reduction des Tetrabromfluoresceins.

Erwärmt man Tetrabromfluorescein mit Wasser und Natriumamalgam, so entfärbt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit; durch Zusatz einer Säure und Extrahiren mit Aether kann

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 64.

man Fluorescein abscheiden, welches in Kali gelöst und mit übermangansaurem Kali versetzt die Farbenerscheinungen des Fluoresceins giebt. Läßt man das Tetrabromfluorescein mit Wasser und Natriumamalgam längere Zeit an der Luft stehen, so oxydirt sich das gebildete Fluorescein zu Fluorescein und man erhält auf Zusatz einer Säure den letzteren Körper, der mit Essigsäureanhydrid behandelt in die Acetylverbindung übergeführt werden kann. Die so erhaltenen farblosen Nadeln haben den richtigen Schmelzpunkt 200° und sind bromfrei.

Erhitzt man Tetrabromfluorescein mit Natronlauge und Zinkstaub, so tritt Entfärbung ein, an der Luft oxydirt sich aber das gebildete Reductionsproduct sofort wieder; auch der mit Säuren erhaltene farblose Niederschlag färbt sich schnell roth.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Tetrabromfluorescein.

Das gebromte Fluorescein verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure ähnlich wie das bromfreie; in der Kälte löst es sich darin mit gelbrother Farbe ohne Veränderung auf und wird selbst bei 150° nicht angegriffen. Beim Siedepunkt der Schwefelsäure geht die Farbe in Dunkelkirschroth über und es entsteht ein Körper, der große Aehnlichkeit mit dem aus Fluorescein unter denselben Bedingungen dargestellten Producte hat, sich aber besser zur Untersuchung eignet, weil er leicht krystallisirt werden kann.

Tetrabromfluorescein wurde mit der 20fachen Menge Schwefelsäure fünf Minuten lang zum Sieden erhitzt, bis der durch Wasser erzeugte dunkelviolette Niederschlag sich nach dem Auswaschen mit Wasser mit rein blauer Farbe löst. Die Schwefelsäurelösung wurde mit Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen, in sehr verdünnter Lauge gelöst und mit alkoholischem Kali versetzt, wodurch ein dunkelblauer Nieder-

schlag entstand, welcher von der noch unzersetzte Substanz enthaltenden Mutterlauge nach dem Absetzen getrennt wurde. Das so erhaltene, mit verdünntem Alkohol gewaschene Kalisalz wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die getrocknete Substanz wurde mit Aceton ausgekocht, woraus sie sich beim Erkalten in dunkelstahlblauen Nadeln abschied. Bei 120° getrocknet gab der Körper folgende Zahlen :

0,1582 Grm. Substanz gaben 0,2315 CO₂ und 0,0156 H₂O.

0,1808 " " " 0,0826 Br.

	Berechnet für C ₄₀ H ₁₈ Br ₇ O ₁₀	Gefunden
C	39,65	39,93
H	1,07	1,09
Br	46,17	45,83.

Die Ausbeute an Rohproduct ist sehr beträchtlich, an Krystallen dagegen sehr gering; die Substanz verkohlt beim Erhitzen, löst sich schwer mit violetter Farbe in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol, Holzgeist, Amylalkohol und Aceton, in letzterem am leichtesten. Die Lösung zeigt in verdünntem Zustande einen matten breiten Streifen im Grün des Absorptionsspectrums; in verdünnten Alkalien löst sich der Körper leicht mit grünblauer Farbe, welche bei starker Verdünnung einen Streifen im Roth zeigt. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Ammoniak wird die Lösung unter Reduction der Substanz roth, färbt sich an der Luft aber sogleich wieder blau; auf Zusatz einer Säure extrahirt Aether das Reductionsproduct mit röthlich-gelber Farbe und schwachgelber Fluorescenz. Vorsichtiger Zusatz von Brom fällt daraus die ursprüngliche Substanz in blauen Flocken.

Der vorliegende Körper ist seinem Verhalten und seiner Entstehung nach unzweifelhaft das Heptabromcörulein des Resorcins, wie auch eine Vergleichung seiner Zusammensetzung mit der des Cöruleins zeigt. Das Cörulein, welches durch Erhitzen von Gallein mit concentrirter Schwefelsäure erhalten

worden, besitzt eine Zusammensetzung, welche durch die Formel $C_{30}H_{10}O_7$ ausgedrückt werden kann *); verdoppelt man diese Formel, so sind die Gleichungen, welche die Entstehung der beiden Substanzen ausdrücken, übereinstimmend, nur daß bei dem Tetrabromfluoresceïn anstatt eines Moleculs Wasserstoff ein Mol. HBr austritt.

Die Substanz ist wie das Cöruleïn ein Farbstoff.

Bromnitrosubstitutionsproducte werden erhalten sowohl durch Einwirkung von Brom auf Nitroproducte, als auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bromproducte, wobei bemerkenswerth ist, daß sowohl Brom die Nitrogruppen, als auch die Nitrogruppe das Brom verdrängen kann.

Dibromdinitrofluoresceïn.

1. Dibromfluoresceïn löst sich in der Kälte in rauchender Salpetersäure auf und verwandelt sich dabei in das Dibromdinitrosubstitutionsproduct, welches durch Wasser ausgefällt werden kann.

2. Dinitrofluoresceïn wird von Brom ebenso in Dibromdinitrofluoresceïn verwandelt, welches übrigens nicht in ganz reinem Zustande erhalten wurde.

3. Tetranitrofluoresceïn wird in der Eisessiglösung in der Kälte von Brom nicht angegriffen; fügt man aber zu der siedend heißen Lösung des Nitroproductes auf ein Molecul 2 Mol. Brom hinzu, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung lebhaft gelb gefärbter glänzender Krystalle von Dibromdinitrofluoresceïn, deren Menge nach einigen Tagen bedeutend zunimmt.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 663.

Die Analyse der nach Methode 3 dargestellten und bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen :

- I. 0,3034 Grm. Substanz gaben 0,4647 CO₂ und 0,0427 H₂O.
 0,2258 " " " 0,0622 Br.
 0,1618 " " " 7,5 CC. Stickstoff bei 780 MM.
 und 13°.
- II. 0,0716 Grm. Substanz gaben 0,0195 Br.
 0,2111 " " " 9,5 CC. Stickstoff bei 725 MM.
 und 11,5°.

	Berechnet für C ₂₀ H ₈ Br ₂ (NO ₂) ₂ O ₅	Gefunden	
		I.	II.
C	41,38	41,76	—
H	1,38	1,56	—
Br	27,59	27,63	27,38
N	4,83	5,24	5,05.

Das nach 1 und 3 dargestellte Dibromdinitrofluoresceïn ist identisch, wie aus den Eigenschaften der Acetylverbindungen hervorgeht. Man erhält dieselben aus beiden Substanzen in farblosen Nadeln, welche sich bei 210° violett färben und bei 250° schmelzen.

Das Dibromdinitrofluoresceïn krystallisirt in derben gelben Nadeln, welche in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich sind. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe, in dünnen Schichten rosa, eben so tritt bei sehr starker Verdünnung Rosafärbung der Flüssigkeit ein. Das Absorptionsspectrum zeigt einen Streifen im Grün ähnlich wie das Eosin; unterschieden ist es aber vom Eosin und Erythrin durch die völlige Abwesenheit der Fluorescenz auch in alkoholischer Lösung. Silbernitrat giebt mit der alkoholischen Lösung einen braunrothen Niederschlag, der im durchfallenden Licht violett ist; essigsames Blei verhält sich ebenso. Beim Erhitzen mit Alkalien findet Zersetzung statt, die Lösung wird gelb, Säuren scheiden daraus einen fast farblosen Körper ab, der sich in Alkalien mit gelber Farbe löst.

Die Versuche, Aether darzustellen, führten bei Anwen-

derung der beim Tetrabromfluoresceïn angegebenen Methoden zu keinem Resultat; die Substanz blieb unverändert.

Die Untersuchung des Fluoresceïns und ähnlicher Abkömmlinge des Resorcins wird fortgesetzt.

Zweites Kapitel : Orcinphtaleïn; von *Emil Fischer* *).

Orcin verbindet sich mit Phtalsäureanhydrid unter denselben Bedingungen und in derselben Weise, wie die übrigen Phenole, zu einem Phtaleïn, das mit dem Phtaleïn des Phenols und des Hydrochinons die grösste Aehnlichkeit zeigt. In geringer Menge bildet dasselbe sich schon beim bloßen Erhitzen von Orcin und Phtalsäureanhydrid auf 210 bis 220°. Leichter erfolgt die Reaction unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, Zinkchlorid, Phosphorsäureanhydrid, oder besser noch concentrirter Schwefelsäure. Nach vielen Versuchen wird die beste Ausbeute erhalten durch Erhitzen von 3 Th. (1 Mol.) frisch geschmolzenem Phtalsäureanhydrid, 5 Th. (2 Mol.) destillirtem Orcin und 5 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 135°. Bei dieser Temperatur und der angegebenen Menge Schwefelsäure verläuft die Reaction rasch und ohne Entwicklung von schwelliger Säure, die eigenthümlicher Weise bei niedrigeren Temperaturen, bei 120° und selbst auf dem Wasserbade immer in beträchtlicher Menge auftritt und die Bildung von Nebenproducten anzeigt. Nach zweistündigem Erhitzen ist der grösste Theil des Orcins in das Phtaleïn übergeführt; man unterbricht zweckmäfsig die Operation, da die Schwefelsäure weiterhin secundäre Reactionen veranlaßt. Die rothbraune Schmelze wird mit kaltem Wasser übergossen nach einiger Zeit körnig-krystallinisch. Unzersetztes Orcin und

*) Aus dessen Inauguraldissertation, Straßburg 1874.

den größten Theil der Schwefelsäure entfernt man zunächst durch Waschen mit kaltem Wasser, man löst dann den Rückstand in verdünnter Kalilauge, kocht einige Zeit und fällt durch Ansäuern mit Essigsäure das Phtalein aus; nur auf diese Weise gelingt es, rasch und vollständig die Schwefelsäure zu entfernen, welche mit dem Orcinphtalein eine ähnliche Verbindung eingeht, wie mit dem Fluorescein und in Folge dessen demselben hartnäckig anhaftet. Der abfiltrirte Niederschlag wird beim weiteren Auskochen mit Wasser körnigkrystallinisch und fast farblos; er besteht zum größten Theil aus der reinen Verbindung und beträgt etwa 80 pC. der theoretischen Ausbeute. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man aus Aceton um; man löst heifs in möglichst trockenem Aceton, concentrirt die Lösung durch Eindampfen und läßt längere Zeit stehen. In den rothbraunen Mutterlaugen bleiben die Verunreinigungen leicht zurück, während die reine Verbindung sich langsam meist in eigenthümlich farbenförmig zusammengehäuften Nadeln ausscheidet.

Auch durch Umkrystallisiren aus Eisessig läßt sich der Körper bei einiger Vorsicht reinigen und wird schliesslich in ganz farblosen kleinen Prismen oder rhomboëderähnlichen Krystallen erhalten.

Zur Analyse wurden die letzteren verwandt; dieselben mußten aber, um alle Essigsäure zu entfernen, bei 180° getrocknet werden und gaben dann Zahlen, die zu der Formel $C_{23}H_{16}O_6$ führen.

0,2088 Grm. gaben 0,562 CO_2 und 0,0885 H_2O ,

	Berechnet	Gefunden
C	73,33	73,4
H	4,44	4,7.

Es entsteht also das Orcinphtalein nach demselben Schema, wie Fluorescein :

und besitzt die Structurformel :

In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton und heifser Essigsäure; durch Wasser wird es daraus in weissen Flocken gefällt, die, sobald es ganz rein ist, beim Kochen nicht mehr zusammenballen, sondern körnigkrystallinisch werden; in Aether, Benzol, Toluol unlöslich.

Verdünnte Alkalien und Ammoniak lösen es sehr leicht mit intensiv dunkelrother Farbe. Die Lösungen der reinen Substanz zeigen keine, die des Rohproducts eine nur schwache dunkelgrüne Fluorescenz.

Der Schmelzpunkt läfst sich nicht bestimmen; von 230° an bräunt sich die Substanz und wird bei höherer Temperatur ganz zersetzt, wobei der grösste Theil als glänzende Kohle zurückbleibt. Mit Mineralsäuren geht das Orcinphtalein eigenthümliche Verbindungen ein, die sämmtlich intensiv roth gefärbt sind; die Verbindung mit Salzsäure ist unten beschrieben; diese Körper sind in Wasser weit löslicher, als das reine Phtalein, weshalb die Löslichkeit des letzteren in Wasser durch Zusatz von Säuren bedeutend erhöht wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Orcinphtalein langsam in der Kälte mit rother Farbe, die beim Erwärmen dunkel wird. Ueber 200° tritt lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure ein; erhitzt man bis zum Sieden, so fällt auf Zusatz von Wasser ein Zersetzungsproduct in dunkelrothen Flocken aus. Nach dem Abfiltriren und Trocknen hat der Körper eine ganz schwarze Farbe. Die Substanz gehört wahrscheinlich in die Klasse der Cöruleine. Sie löst sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe, wird aus dieser Lösung durch Baryt vollständig als schwarzer Lack gefällt und ist nicht flüchtig. In Alkohol, Aceton, Wasser ist sie schwer löslich und färbt,

obschon sie mit Metallen unlösliche Verbindungen giebt, geheizte Zeuge nur sehr schwach.

Essigsäureanhydrid wirkt auf Orcinphtaleïn in derselben Weise, wie auf Fluoresceïn, unter Bildung von

Diacetyl Orcinphtaleïn.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man Orcinphtaleïn mit dem drei- bis vierfachen Gewicht von Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf 140°. Die Reaction ist in ein bis zwei Stunden beendet; zur Entfernung von überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt man mit Alkohol und dampft nach einiger Zeit den gebildeten Essigäther ab. Das Product zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt gab seideglänzende, schwach bläulich schillernde Nadeln, welche bei 80° getrocknet und analysirt wurden.

0,1637 Grm. gaben 0,4209 CO₂ und 0,0741 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₆ H ₂₀ O ₇	
C	70,27	70,12
H	4,53	5,0.

Es sind demnach zwei Acetylgruppen an Stelle von Wasserstoff in das Molecul eingetreten, und da die Substanz in Alkalien unlöslich ist, so ist damit auch für das Orcinphtaleïn die Existenz von nur zwei Hydroxylen nachgewiesen.

Der Körper zeigt vollkommene Analogie mit dem Diacetylfluoresceïn; er ist in Alkalien unlöslich, wird aber durch Kochen schon in wässriger, rascher in alkoholischer Lösung in seine Generatoren zerlegt; ebenso wirken concentrirte Säuren, namentlich Schwefelsäure.

In Alkohol, Holzgeist ist er schwer löslich, leichter in Aceton, unlöslich in Wasser, Aether, Benzol; schmilzt bei 219 bis 220° (uncorr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verkohlung.

Monacetylorcinphtaleïn.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Orcinphtaleïns zu Eisessig; man kann dasselbe bei einiger Vorsicht daraus umkrystallisiren und erhält es dabei in ganz farblosen kurzen Prismen; wird es aber längere Zeit damit erhitzt, so färben sich die Krystalle plötzlich gelbroth und können auch durch fortgesetztes Umkrystallisiren nicht wieder farblos erhalten werden; die dabei entstehende Verbindung löst sich in Alkalien mit derselben Farbe, wie das reine Orcinphtaleïn, wird aber durch verdünnte Essigsäure wieder unverändert abgeschieden. Ehe der Grund dieser Erscheinung klar war, wurde die Reinigung des Orcinphtaleïns dadurch außerordentlich erschwert, indem einmal aus Essigsäure die reine farblose Substanz, das andere Mal eine rothe, aus einem Gemenge bestehende Krystallmasse erhalten wurde. Bei weiterer Untersuchung zeigte sich, dafs jene Umwandlung durch die Essigsäure selbst veranlaßt wird. Durch Erhitzen des Phtaleïns mit Essigsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150° wurde die Verbindung in gelbrothen Krystallen und ziemlich rein erhalten. Die Analyse der bei 170° getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{22}H_{15}O_5(C_2H_3O)$.

	Berechnet	Gefunden
C	71,64	72,18
H	4,47	4,46.

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt erklärt sich vielleicht durch eine noch geringe Beimengung von unverändertem Phtaleïn.

Es wäre demnach die Substanz ein Monacetylorcinphtaleïn; mit dieser Annahme stimmen ihre Eigenschaften vollkommen überein; in Alkalien ist sie löslich, da sie noch eine OHgruppe enthält; durch Säuren wird sie in der Kälte unverändert abgeschieden; erhitzt man sie aber längere Zeit mit Alkalien,

so fallen auf Zusatz von Essigsäure farblose Flocken von regenerirtem Phtalein aus.

Beim gelinden Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure nimmt man den Geruch von Essigsäure wahr.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen und sonstigem Verhalten steht die Verbindung dem Phtalein sehr nahe; nur in Eisessig ist sie wesentlich schwerer löslich.

Die Bildung dieses Körpers läßt die Reinigung des Orcinphtaleins durch Umkrystallisiren aus Essigsäure als unvortheilhaft erscheinen, da die weiße Farbe desselben das einzige Kriterium für seine Reinheit ist.

Verbindung des Orcinphtaleins mit Salzsäure.

Wie es scheint verbinden sich mehrere Phtaleine mit concentrirten Säuren zu eigenthümlichen, meist sehr unbeständigen Körpern, die jedoch bisher noch kaum untersucht sind. Für das Orcinphtalein sind diese Verbindungen sehr charakteristisch, da sie sämmtlich eine intensiv dunkelrothe Farbe besitzen. Es läßt sich von ihnen die Salzsäureverbindung am leichtesten im reinen Zustande erhalten. Schon in der Kälte färbt sich das weiße Phtalein mit Salzsäure roth; zur vollständigen Umwandlung erhitzt man aber zweckmäßig die fein gepulverte Substanz längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, oder setzt noch besser zu einer alkoholischen Lösung des Phtaleins überschüssige Salzsäure, wodurch sich dieselbe dunkelroth färbt. Beim Abdampfen des Alkohols fällt die Verbindung in dunkelrothen Flocken aus. Diese wurden abfiltrirt, mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sobald die Substanz innerhalb einiger Stunden nicht an Gewicht verlor, wurde sie analysirt.

0,3617 Grm. gaben 0,1818 AgCl

	Berechnet für	
	$C_{28}H_{18}O_5 + HCl$	Gefunden
Cl	8.95	9.

Die Bindung der Salzsäure in diesem Körper ist eine sehr lockere; beim Erwärmen entweicht dieselbe rasch unter Entfärbung der Substanz; langsam tritt diese Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; eine 8 Tage im Vacuum gestandene Portion enthielt nur noch 8 pC. Cl (0,296 Grm. gaben 0,0941 AgCl) und nach zweimonatlichem Stehen an der Luft war fast alle Salzsäure entwichen. Leicht wird die Verbindung durch Wasser, namentlich beim Kochen zerlegt; dagegen scheint sie gegen andere Lösungsmittel beständig zu sein; sie löst sich in Alkohol, Holzgeist, Aceton auferst leicht und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung wieder in rothen Flocken ab.

Es liegt hier offenbar eine Verbindung vor, die durch einfache Anlagerung von Salzsäure an das Orcinphtalein entsteht; ob diese eine atomistische oder nur moleculare ist und an welcher Stelle des Moleculs eventuell dieselbe stattfindet, kann zur Zeit nicht mit Sicherheit entschieden werden; jedenfalls aber steht der Körper in naher Beziehung zu der Verbindung von Fluorescein mit Schwefelsäure.

Tetrabromorcinphtalein.

Brom wirkt auf Orcinphtalein in alkoholischer und essigsaurer Lösung substituierend, wobei das gebildete Bromderivat sich sofort als schweres gelbes Pulver abscheidet.

Zur Darstellung der Tetrabromverbindung eignet sich am besten die essigsaurer Lösung. Zu einer Lösung von reinem Orcinphtalein in Eisessig wurde in der Siedehitze Brom im Ueberschuß zugegeben; es entweicht sofort viel Bromwasserstoff und es fällt momentan ein schweres, krystallinisches,

gelbes Pulver aus; nach längerem Stehen hatte sich alles Phtalein als Substitutionsproduct abgeschieden.

Das gelbe Pulver wurde nach Entfernung der Mutterlauge so lange mit Essigsäure ausgekocht, bis letztere sich nicht mehr färbte, wobei dasselbe beinahe farblos wird. Da die Substanz sich wegen ihrer Unlöslichkeit nicht umkrystallisiren liefs, wurde sie direct bei 140° getrocknet und analysirt.

0,337 Grm. gaben 0,8757 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{22}H_{12}O_6Br_4$	
Br	47,38	47,44.

Analyse und sonstige Eigenschaften zeigen, dafs der Körper durch einfache Substitution entstandenes Tetrabrom-*orcinphtalein* ist.

In Alkalien löst er sich leicht mit fast schwarzer Farbe, die beim Verdünnen dunkelbraun wird; diese Lösung zeigt eine eigenthümliche schwärzlich-grüne Fluorescenz. In fast allen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist er kaum löslich; nur in einem Gemisch von Aceton und Schwefelkohlenstoff löst er sich in etwas erheblicher Menge und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in kleinen körnigen Krystallen ab. Die Farbe ist eine schwach gelbliche und das specifische Gewicht ein sehr hohes. Beim Erhitzen verkohlt er.

In alkoholischer Lösung geht die substituierende Wirkung des Broms weiter, unter Bildung von

Pentabromorcinphtalein.

Zu einer Lösung von *Orcinphtalein* in absolutem Alkohol wurde überschüssiges Brom in der Kälte zugegeben; die Flüssigkeit erwärmt sich stark und scheidet momentan ein schweres gelbes Pulver ab; dasselbe wurde ebenfalls durch Auskochen mit Alkohol, so lange dieser sich noch färbte, gereinigt, getrocknet und analysirt.

0,4067 Grm. Substanz gaben 0,512 AgBr.

	Berechnet für	
	$C_{10}H_{11}O_4Br_2$	Gefunden
Br	53	53,57.

Die Substanz ist dem Tetrabromorcinphtalein in jeder Hinsicht so ähnlich, daß sie nur durch die Analyse davon unterschieden werden kann.

Was die Stellung der Bromatome in diesen beiden Substitutionsproducten angeht, so sind folgende Schlüsse ziemlich berechtigt. Für das Tetranitrofluorescein ist es nachgewiesen, daß die vier Nitrogruppen in den beiden Resorcinresten stehen, da dasselbe bei der weiteren Zersetzung mit Salpetersäure Phtalsäure und keine Nitrophtalsäure liefert. Diese Beständigkeit des Phtalsäurerestes gegen substituierende Agentien macht dieselbe Annahme für das Tetrabromorcinphtalein wahrscheinlich. Für letzteren Fall liegen dann weiter zwei Möglichkeiten vor; entweder steht das Brom in den Methylgruppen, oder in den Benzolkernen. Die Beständigkeit des Körpers gegen Alkalien, wovon er auch beim Kochen nicht verändert wird, spricht für die letztere Annahme, und es bleibt dann nur noch eine Möglichkeit, nämlich die gleichmäßige Vertheilung der vier Bromatome auf beide Orcinreste, da jeder derselben nur noch zwei Wasserstoff im Benzolkern enthält.

Es wird demnach für das Tetrabromorcinphtalein die Strukturformel :

die wahrscheinlichste bleiben.

In der Pentabromverbindung müßte dann weiter ein Wasserstoff im Phtalsäurereste oder in einer Methylgruppe substituiert sein.

Der experimentelle Beweis für diese Ansicht wird sich jedenfalls auch durch Zersetzung der Verbindungen mit Salpetersäure in der oben angedeuteten Weise liefern lassen, was der Mangel an Material bisher verhindert hat.

Orcinphthalin.

Das Phtalein des Orcins wird wie sämtliche Phtaleine in alkalischer Lösung durch Zinkstaub unter Entfärbung der Flüssigkeit reducirt. Das Orcinphthalin ist ein sehr beständiger Körper, es wurde deshalb etwas eingehender untersucht.

Zur Darstellung desselben versetzt man eine Lösung von Orcinphtalein in verdünnter Natronlauge mit wenig Zinkstaub; schon in der Kälte tritt die Reaction ein und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade rasch zu Ende geführt, unter gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit. Merkwürdigerweise erfolgt diese Reduction bei Anwendung von Kalilauge nur sehr langsam und schwierig.

Die farblose Lösung läßt sich ohne Oxydation des gebildeten Phtalins an der Luft von dem überschüssigen Zinkstaub abfiltriren. Beim Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure fällt das Phtalin in weissen Flocken aus. Die Substanz ist in trockenem Zustande ziemlich beständig, wenn sie aus absolut reinem Phtalein dargestellt ist; selbst bei sehr geringer Verunreinigung dagegen findet bald an der Luft theilweise Oxydation statt; rasch erfolgt diese auch bei der reinen Substanz beim Erhitzen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Verbindung Säuren gegenüber. Im trockenen Zustande kann sie mit concentrirter Salzsäure gekocht werden, ohne sich zu verändern; setzt man dagegen zu der alkalischen Lösung derselben in der Wärme concentrirte Salzsäure, so findet sofort Oxydation statt und es fällt das regenerirte Phtalein in Verbindung mit Salzsäure in rothen Flocken aus. In verdünnter kalter Lösung

erfolgt diese Umwandlung beim Zusatz von Salzsäure nicht; ebensowenig durch schwächere Säuren, z. B. Essigsäure, in der Siedehitze.

In Wasser ist das Orcinphthalin schwer löslich; außerordentlich leicht dagegen in Alkohol, Holzgeist, Aceton und Essigsäure. Da es nicht in krystallisirten und für die Analyse geeigneten Zustände erhalten werden konnte, so wurde seine Zusammensetzung auf indirecte Weise, durch Ueberführung in die gut krystallisirende und sehr beständige Acetylverbindung, ermittelt.

Zu diesem Zweck wurde im Vacuum getrocknetes Orcinphthalin mit dem dreifachen Gewicht von Essigsäureanhydrid am Rückfluschkühler gekocht; die Substanz löst sich farblos und nach einstündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Beim Erkalten krystallisirt bereits ein Theil der Acetylverbindung aus; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich beim längeren Stehen auch der Rest fast vollständig in farblosen Blättchen ab. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, mit heißem Alkohol mehrmals ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

Man erhält so die Substanz leicht in farblosen, würfelförmlichen, kleinen Krystallen, die den beim Umkrystallisiren constanten Schmelzpunkt 211° zeigten.

Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_5O)_2$.

0,2481 Grm. gaben 0,6574 CO_2 und 0,109 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	72,55	72,26
H	5,11	4,88.

Diese Formel resultirt auf einfache Weise aus der des Orcinphtaleins, wenn man annimmt, daß dasselbe bei der Reduction 4 H aufnimmt und dann sogleich oder durch die Wirkung des Essigsäureanhydrids ein Molecul Wasser abgibt,

während 2 H aus den beiden OH-Gruppen gegen Acetyl ausgetauscht werden.

Es entsteht dadurch der Körper

ein Diacetyl Orcinphthalinanhydrid.

Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Essigsäure schwer löslich, leicht in Benzol und Toluol, und zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Verkohlung. Durch Alkalien wird sie in alkoholischer Lösung beim Kochen leicht zerlegt in Essigsäure und Orcinphthalin, das seinerseits durch die bekannten Reactionen in das Phtalein übergeführt werden kann.

Bei einem Vergleiche des Fluoresceins mit dem Orcinphtalein ergibt sich trotz ihrer analogen Zusammensetzung eine auffallende Verschiedenheit im physikalischen und chemischen Verhalten.

Das Fluorescein entsteht mit Leichtigkeit schon beim bloßen Erhitzen von Resorcin und Phtalsäureanhydrid, durch Einwirkung von PCl_5 tauscht es leicht seine Hydroxyle gegen Chlor aus und das so gebildete Chlorid nimmt bei der Reduction nur 2 H auf. Vor Allem aber ist es durch seine physikalischen Eigenschaften und als Farbstoff vor den übrigen Phtaleinen ausgezeichnet.

Das Orcinphtalein dagegen entsteht, wie die übrigen Phtaleine, erst unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, sein Phtalin bildet sich durch Aufnahme von 4 H mit PCl_5 behandelt liefert es kein einfaches Chlorid und endlich ist es kein Farbstoff.

München, chemisches Laboratorium der Academie der Wissenschaften.