92. Ueber Naphtalfluoresceïn und Naphtaleosin; von *André Terrisse*.

(Aus der Dissertation des Verfassers; Würzburg 1888.)

Eine nicht unbedeutende Menge von Acenaphten, welche Dr. Reingruber im hiesigen Laboratorium gelegentlich seiner Arbeiten über Methyl- und Dimethylnaphtalin *) abgetrennt hatte, veranlafte Herrn Professor Wislicenus mich zu beauftragen, daraus Naphtalsäureanhydrid zu bereiten und dessen Einwirkung auf Phenole, zunächst auf Resorcin, zu studiren.

Die vorhandene Quantität des Acenaphtens erwies sich bald als unzureichend, so dafs ich genöthigt war, dasselbe von Neuem in gröfserer Menge darzustellen, da ein mittlerweile von den bedeutenderen Chemikalienhandlungen angebotenes Präparat nicht aus Acenaphten, sondern aus Fluoren bestand.

Darstellung des Acenaphtens.

Das Acenaphten wurde zuerst von Berthelot **) im Steinkohlentheeröl aufgefunden, nachdem derselbe es kurz vorher beim Hindurchleiten von Benzol und Aethylen durch ein rothglühendes Rohr künstlich dargestellt hatte. Behr und van Dorp ***) gewannen es in reichlicher Menge aus den zwischen 265 und 275° übergehenden Antheilen der Theeröle.

Ich befolgte im Allgemeinen den letzteren Weg unter Benutzung der von Reingruber im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen.

*) Diese Annalen 306, 370.

**) Zeitschrift für Chemie 1867, 714.

***) Diese Annalen 173, 264.

Das Material erhielt ich in zwei Sendungen, deren jede mehr als 50 Liter betrug, von Herrn Dr. A. Dittler in Höchst am Main, welchem ich für das mir bewiesene freundliche Wohlwollen an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen mir erlaube.

Die erste Sendung war dünnflüssig, bei 260 bis 285° aufgefangen, und enthielt noch viel Naphtalin. Durch oft wiederholtes Fractioniren, darauf folgende Entfernung der Phenole und Amine durch Schütteln mit Natronlauge und Salzsäure, und endlich nochmalige fractionirte Destillation von 5 zu 5° gelang es mir in den von 260 bis 270° übergehenden Antheilen Oele zu gewinnen, aus welchen bei starkem Abkühlen etwa 100 g Acenaphten auskrystallisirten.

Die zweite Sendung bestand aus dickflüssigem, braun-grünem sogenanntem Anthracenöl, aus welchem schon in der Fabrik der grössere Theil der schwer löslichen festen Körper durch Ausrystallisiren in der Kälte entfernt worden war. Bei 240° erst begann es zu destilliren, bei 360° war noch lange nicht alles übergegangen. Für die weitere Verarbeitung wurden natürlich diese hochsiedenden Antheile nicht mit verwendet. Die unterhalb 360° destillirenden Oele wurden durch Natronlauge und Salzsäure gereinigt, darauf sechsmal von 5 zu 5° durchdestillirt und hierauf starker Winterkälte ausgesetzt.

Die Antheile von 240 bis 260° Siedepunkt blieben vollkommen klar; jene von 260 bis 275° erstarrten zu einem Krystallbrei. Der durch Abpressen gewonnene feste Antheil war fast reines Acenaphten. Die zwischen 275 und 295° übergegangenen Fractionen schieden ein Gemenge von Acenaphten mit viel Fluoren, die noch höher siedenden nur Fluoren ab.

Die gesammte Menge des durch Umkrystallisiren aus Weingeist gewonnenen reinen, bei 95° schmelzenden Acenaphtens betrug hier 400 g.

Ich will noch ausdrücklich erwähnen, dafs ich, wie Reingruber früher, ganz vergeblich in den zwischen 250 und 260° siedenden Antheilen beider Oelsendungen nach dem laut Büchner *) angeblich darin vorhandenem Diphenyl gesucht habe. Die betreffende Angabe Büchner's beruht ohne Zweifel auf einem Irrthum.

Darstellung der Naphtalsäure.

Nach Behr und van Dorp **) geschieht die Oxydation des Acenaphtens zu Naphtalsäure am zweckmäfsigsten mittelst Chromsäure und Schwefelsäure. Da die Ausbeute hierbei immer eine geringe ist, so suchte ich sie durch Abänderungen des Verfahrens und der Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure in eisessigsaurer Lösung, Kaliumpermanganat, Salpetersäure u. s. w. zu steigern — indefs vergeblich. Ich blieb daher schliesslich bei der Vorschrift der genannten Forscher stehen, welche immerhin 12 bis 22 pC. vom Gewicht des Acenaphtens an reinem sublimirtem Naphtalsäureanhydrid ergab.

Um der Reinheit des Anhydrids sicher zu sein, wurde aufser der Ermittlung des Schmelzpunkts (266°) noch eine Analyse ausgeführt.

0,1619 g Substanz gaben 0,4064 CO₂ und 0,0476 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₆ O ₃	Gefunden
C	72,72	72,96
H	3,03	3,48
O	24,25	—
	100,00.	

Zieht man das rohe Oxydationsproduct, anstatt es nach Behr und van Dorp durch Alkohol von den der Naphtalsäure beigemengten Substanzen zu befreien, mit Alkalilauge aus, so

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 23.

**) Diese Annalen 172, 266.

enthält der Rückstand aufser unverändertem Acenaphten ein nicht saures, braunes unsublimirbares Oxydationsproduct, welches bei fortgesetzter Oxydation nicht in Naphtalsäure übergeht, sondern unter Kohlensäureentwicklung verschwindet. Seine Natur in einfacher Weise festzustellen, gelang mir nicht.

In der Hoffnung, das Acenaphten vollkommener in Naphtalsäure überführen zu können, wenn es vorher in Acenaphtylen *) verwandelt worden war, wurde ich trotz des unzweifelhaft glatteren Uebergangs des letzteren in die Säure getäuscht, da schon bei seiner Darstellung beträchtliche Materialverluste nicht zu vermeiden sind.

Naphtalfluorescein.

Zwischen 240 und 270° wirkt Naphtalsäureanhydrid auf Resorcin ein. Wendet man auf 1 Mol. des ersteren 2 Mol. Resorcin an, so bleibt auch bei stundenlangem Erhitzen ein Theil der Ingredienzien unverändert, das Anhydrid wird dagegen vollständig in das Fluorescein übergeführt, wenn das Gemisch von 1 Th. desselben mit 3 Th. Resorcin drei Stunden lang auf einer Temperatur zwischen 260 und 270° gehalten wird. Bei Zusatz von etwas Chlorzink wird der Process schon bei 215° im Verlauf von 1 bis 1½ Stunde vollendet. Man erhält dann nach dem Erkalten ein sprödes, grün-schimmerndes Harz, welches sich in heifser verdünnter Natronlauge mit rothbrauner Farbe löst. Wird die filtrirte erkaltete Flüssigkeit mit grossem Salzsäureüberschufs zersetzt, so fällt das Naphtalfluorescein in orangegelben Flocken, welche schnell auf dem Filter gesammelt, durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Säure gereinigt und schliesslich aus Aether umkrystallisirt werden.

*) Behr und van Dorp, diese Annalen 133, 276.

Das reine *Naphtalfluorescein* bildet dann hellgelbe rhombische Prismen, deren spitzer Kantenwinkel ungefähr 68° misst. Mit dem Prisma ist ein makrodiagonales Flächenpaar und ein Makrodoma von circa 100° Polkantenwinkel combinirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 308° .

Von Alkalien wird es leicht zu rothbrauner, in verdünntem Zustand rothgelber Flüssigkeit von prachtvoll grüner Fluorescenz gelöst. Die Alkali- und Erdalkalisalze trocknen zu amorphen, lebhaft grün schimmernden Massen ein.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

- I. 0,1584 g Substanz 0,4889 CO_2 und 0,0656 H_2O .
 II. 0,1437 g " 0,3983 " " 0,0493 "

Das *Naphtalfluorescein* besitzt demnach die der erwarteten Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_5$ entsprechende Zusammensetzung.

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_5$		I.	II.
C	288	75,39	75,56	75,57
H	14	3,66	3,90	3,81
O	80	20,95	—	—
	382	100,00		

und entsteht nach der Gleichung :

Das gewöhnliche, aus Phtalsäureanhydrid dargestellte Fluorescein giebt bekanntlich, wenn es mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht wird, ein *Diacetat* *). Das Naphtalfluorescein wird von siedendem Essigsäureanhydrid zwar auch angegriffen, indessen auch bei sehr bedeutendem Ueberschufs des letzteren (zehnfache Menge) und drei bis fünf Stunden langem Kochen stets nur in ein *Monoacetat* übergeführt. Auch wenn essigsäures Natrium bei der Reaction zugegen ist, geht die Einwirkung nicht weiter.

*) A. Baeyer, diese Annalen 1883, 13.

Die Reinigung des Acetats gelingt am besten, wenn man die längere Zeit gekochte Lösung mit Alkohol auf dem Wasserbad eindampft, den Rückstand in wenig warmem Aceton löst, von einigen braunen Flocken schnell abfiltrirt und nun erkalten läßt. Es tritt dann reichliche Abscheidung von farblosen glänzenden Nadeln ein, welche auch von Alkohol ziemlich leicht, von Aether dagegen nur schwer aufgenommen werden.

In Sodalösung und Natronlauge ist das Acetat unlöslich. Mit letzterer tritt indessen auch in der Kälte bald Verseifung ein, welche an dem Hervortreten der Fluorescenz kenntlich wird.

Bei gelindem Erwärmen schon werdei unter Gewichtsverlust trübe. Schnell erhitzt schmelzen sie theilweise bei 120° , nach vollständigem Austrocknen zwischen 60 und 80° dagegen erst bei 191° .

Die Analysen der trockenen Verbindung führen zur Formel $C_{26}H_{16}O_6$, die der frischen Krystalle zu $C_{26}H_{18}O_7$ oder $C_{26}H_{16}O_6 + H_2O$. Sämmtliche Verbrennungen wurden mit Präparaten stets verschiedener Darstellung ausgeführt.

a) Lufttrockenes Präparat :

- I. 0,1379 g Substanz gaben 0,3559 CO_2 und 0,0545 H_2O .
 II. 0,1284 g " " 0,3339 " " 0,0469 "

	Berechnet für $C_{26}H_{18}O_7$	Gefunden	
		I.	II.
C	70,59	70,38	70,92
H	4,07	4,39	4,05.

b) Anfangs bei 80° , später bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknetes Acetat von 191° Schmelzpunkt.

- 0,1398 g Substanz lieferten 0,3769 CO_2 und 0,0517 H_2O .

	Berechnet für Monacetat $C_{26}H_{16}O_6$	Gefunden	Berechnet für Diacetat $C_{28}H_{18}O_7$
C	73,58	73,52	72,10
H	3,77	4,10	3,86
O	22,65	—	24,04
	100,00		100,00.

Chlorid des Naphthalfluoresceins.

Da es mir nicht gelang, durch Acetylierung die Gegenwart von zwei Hydroxylgruppen nachzuweisen, so versuchte ich es mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, mittelst dessen A. d. Baeyer *) aus dem Phtalsäurefluorescein das Dichlorür $C_{20}H_{10}Cl_2O_3$ gewonnen hatte.

Mischt man 1 Mol. Naphthalfluorescein durch Zusammenreiben mit etwas mehr als 2 Mol. Phosphorpentachlorür, so tritt reichliche Chlorwasserstoffentwicklung ein, welche sich bei gelindem Erwärmen bald vollendet.

Die etwas braun gefärbte Masse wurde zunächst mit Wasser gekocht, dann mehrmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen, nach dem Trocknen in Chloroform gelöst und durch Alkohol gefällt.

Man erhält so schwach gelblich gefärbte Krystallschüppchen, welche sich leicht in Chloroform, Aceton und Eisessig, sehr schwer oder kaum in Benzol, Aether und Alkohol lösen und bei 283° constant schmelzen. Die Ausbeute ist eine sehr gute und beträgt fast 100 pC. vom Gewicht des angewendeten Fluoresceins.

0,1511 g Substanz, durch Glühen mit reinem Kalk zur Chlorbestimmung zersetzt, gaben 0,1057 AgCl.

Es liegt daher ein Dichlorid des Naphthalfluoresceins, $C_{24}H_{12}Cl_2O_3$, vor.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16,94	17,30.

Zweifelsohne sind daher auch im Naphthalfluorescein, wie im Baeyer'schen Phtalsäurefluorescein, zwei Hydroxylgruppen vorhanden, von welchen jedoch — vielleicht unter dem Einfluß der jedenfalls im Vergleich zum Phenylen stärker negativen Naphtylengruppe $C_{10}H_7$ — nur eine bei der Einwirkung

*) Diese Annalen 183, 18.

von Essigsäureanhydrid Wasserstoff gegen Säureradical austauscht.

Reduction des Naphtalfluoresceins. — Beim Kochen einer Lösung von Naphtalfluorescein in stark überschüssiger Natronlauge mit Zinkstaub findet allmählich Entfärbung statt. Auch beim Verdünnen mit Wasser ist die Fluorescenz der Flüssigkeit erloschen. Die Erscheinungen sind dieselben, wenn man das Fluorescein in Eisessig löst und in die erwärmte Flüssigkeit Natriumamalgam einträgt.

Das Reductionsproduct besteht ohne Zweifel aus dem dem B a e y e r'schen Fluorescein*) analogen *Naphtalfluorescein*, $C_{24}H_{16}O_5$, dasselbe ist jedoch sowohl in alkalischer als in eisessigsaurer Lösung so leicht oxydirbar, daß Luftzutritt sofort unter Wiedererscheinen der Färbung Oxydation bewerkstelligt. Wird die alkalische Lösung angesäuert, die eisessigsäure in Wasser gegossen, so scheidet sich ein amorpher, im ersten Augenblick farbloser Körper ab, der sich indessen an der Luft ebenfalls sofort bräunlich färbt und dann beim Zusatz von etwas verdünnter Natronlauge sofort stark fluorescirende Lösung liefert.

Ich habe in Folge dessen auf eine Analyse des Reductionsproducts verzichtet.

Naphtaleosin. — Beim Eintragen von 4 Mol. Brom ($4Br_2$) in eine kalte alkoholische Lösung von Naphtalfluorescein färbt sich die Flüssigkeit unter schwacher Erwärmung roth und scheidet in der Ruhe gut ausgebildete flache, goldgrün schimmernde Nadeln von reinem *Tetrabromnaphtalfluorescein* ab. Das Gewicht derselben betrug 71 pC. der theoretischen Menge; der Rest blieb im Alkohol gelöst. Als das Filtrat mit viel Wasser versetzt wurde, trübte sich die Flüssigkeit und schied bei längerem Stehen noch besser ent-

*) Diese Annalen 188, 26.

wickelte Krystalle ab, an welchen sämmtliche Flächen deutlich erkennbar waren. Die Krystalle gehören augenscheinlich dem triklinen System an und bestehen aus Prismenflächenpaaren, deren einer Kantenwinkel zu 95° gemessen wurde, und zwei vorderen oberen Pyramidenflächen oder Hemidomen mit einem Polkantenwinkel von circa 110° . Bei 100° verlieren die Krystalle ihren Glanz und der Gewichtsverlust entspricht genau einem Molecul Krystallalkohol. Der Schmelzpunkt des vollkommen getrockneten Eosins liegt sehr hoch und wurde bei 310° noch nicht erreicht :

1,7350 g der frischen Krystalle gaben im Trockenkasten bei 100° einen Verlust von 0,1070 oder 6,17 pC., gegen einen Betrag von 6,18 pC., welcher sich nach der Formel $C_{24}H_{10}Br_4O_6 + C_2H_6O$ berechnet.

I. 0,1512 g des getrockneten Präparats mit vorgelegten Silberspiralen verbrannt lieferten 0,2279 CO_2 und 0,0229 H_2O .

II. 0,1434 g ebenso gaben 0,2180 CO_2 und 0,0210 H_2O .

III. 0,1330 g Substanz gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0,1432 AgBr.

IV. 0,1576 g ebenso gaben 0,1694 AgBr.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{24}	288	41,26	41,09	41,46	—	—
H_{10}	10	1,43	1,68	1,62	—	—
Br_4	320	45,83	—	—	45,81	45,73
O_6	80	11,46	—	—	—	—
	698	100,00.				

Von Alkohol und Aether wird das *Naphtaleosin* nur schwer, von Alkalilaugen und den Lösungen der Carbonate sehr leicht aufgenommen. Die Lösung ist im durchgehenden Licht gelbroth, im reflectirten gelb gefärbt, in sehr verdünntem Zustand dagegen erscheint sie carminroth. Seide wird von einer Alkalisalzlösung prachtvoll feurig-roth mit bläulichem Stich und beträchtlich schöner als durch eine entsprechende Quantität gewöhnlichen Phtalsäureeosins gefärbt.

Durch starken Alkohol werden die neutralen Alkalisalze aus concentrirter wässriger Lösungen als rothe, nach dem Trocknen glanzlose Pulver gefällt. Sie lösen sich in absolutem Alkohol nur in geringer Menge und krystallisiren beim Verdunsten desselben in kleinen blau und grün metallisch schimmernden Prismen. Auch die Salze der Erdalkalimetalle sind löslich, dagegen geben Eisen-, Blei-, Zink- und Aluminiumsalze mit neutraler Natriumsalzlösung sofort prachtvoll gefärbte Niederschläge.

Soweit ich im Stand war, mit dem mir zur Disposition stehenden Material das Naphtalfluoresceïn und seine Derivate zu untersuchen, ergab sich demnach vollkommene Analogie zu dem Fluoresceïn Adolf Bayer's mit Ausnahme des Verhaltens gegen Essigsäureanhydrid. Das Naphtalfluoresceïn liefert ein Diacetat entweder gar nicht, oder letzteres ist so veränderlich, dafs es durch Wasser und Alkohol sofort in das Monoacetat übergeführt wird. Durch Phosphorpentachlorür läfst sich indessen das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen nachweisen und damit ergibt sich als Ausdruck für die Constitution des Naphtalfluoresceïns eine ganz analoge Formel wie jene des Phtalsäurefluoresceïns. Nach der üblichen Annahme über die Constitution des Acenaphtens und der Naphtalsäure würde dieselbe :

sein. Ich glaube jedoch, dafs jene Annahme nicht richtig ist, und das *Acenaphten* nach der Nomenclatur Reverdin und Nöltig's *) kein β_1 - β_2 Substitutionsproduct des Naphtalins sein

*) Ueber die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge. Genf 1880.

kann, da es von Berthelot aus Aethylnaphtalin dargestellt wurde und letzteres sicher α -Aethylnaphtalin war. Danach würde das *Acenaphten* als α_1 - β_1 -Derivat des Naphtalins aufzufassen und seine Formel

sein. Hiermit wird auch die Naphtalsäure zur α_1 - β_1 -Dicarbonsäure des Naphtalins :

und dem entsprechend wird die obige Formel des Naphtalfluoresceins modificirt werden müssen.

Ueber hochsiedende im Steinkohlentheer enthaltene Phenole;

von *K. E. Schulze*.

Erste Mittheilung.

(Eingelaufen den 10. October 1884.)

Das sogenannte Grünöl, d. h. das vom Rohanthracen durch Filtration befreite Anthracenöl, ist meines Wissens bis jetzt noch keiner eingehenden Untersuchung unterworfen worden. Vermuthen läßt sich allerdings, daß die in ihm