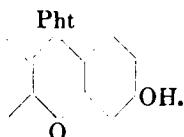


496. Richard Meyer und Heinrich Meyer: Studien in der Phtaleingruppe. II.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

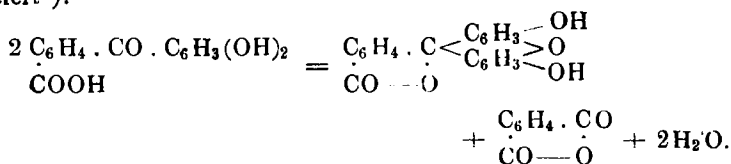
Fluoresceïn.

Die Frage nach der Stellung der Hydroxylgruppen im Fluoresceïn ist von G. Heller¹⁾ für die eine Hälfte des Moleküls bestimmt beantwortet worden:



Bald nach dem Bekanntwerden seiner Versuche konnte aus dem hiesigen Laboratorium eine Ergänzung derselben mitgetheilt werden, durch welche die entsprechende Stellung auch für die zweite Hälfte des Moleküls bewiesen wurde²⁾. Die früher vermuthete symmetrische *p-p*-Formel des Fluoresceïns hat dadurch ihre Bestätigung gefunden. Der damaligen kurzen Ankündigung möge nachstehend die nähere Beschreibung der Versuche folgen.

Bekanntlich spaltet sich Fluoresceïn bei der Einwirkung schmelzenden Kalis in Resorcin und Dioxybenzoylbenzoësäure. Baeyer hat nun gefunden, dass diese Säure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, unter Abspaltung von Phtalsäureanhydrid, wieder Fluoresceïn liefert³⁾:



Diese Reaction ist so aufzufassen, dass durch die Wirkung der Wärme zunächst ein Molekül Dioxybenzoylbenzoësäure in Phtalsäureanhydrid und Resorcin zerfällt, worauf dann ein zweites Molekül der Säure sich mit dem abgespaltenen Resorcin vereinigt. Für die Beurtheilung der Fluoresceïnformel ist der Vorgang nicht zu verwerthen, da der Eingriff in das Resorcin hier immer noch entweder in *o-p*-Stellung zu den beiden Hydroxylgruppen, oder zwischen denselben erfolgen kann.

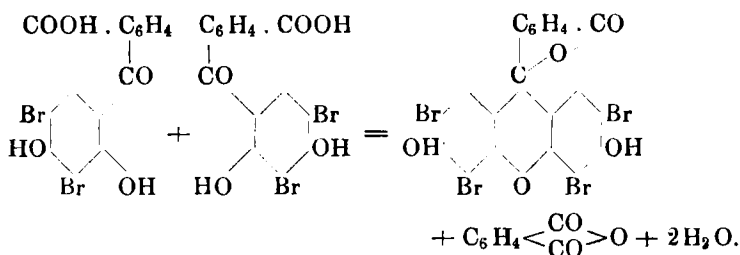
Anders liegt die Sache für die aus dem Eosin abzuspalteⁿde Dibromdioxybenzoylbenzoësäure, nachdem Heller bewiesen hat, dass

¹⁾ Diese Berichte 28, 312.

²⁾ Diese Berichte 28, 1576.

³⁾ Ann. d. Chem. 183, 25.

In ihrem Resorcinreste die Substituenten die Stellung OH:Br:OH:Br = 1:2:3:4 einnehmen. Hier ist die Stellung zwischen den beiden Hydroxylgruppen durch ein Bromatom besetzt, und dasselbe gilt natürlich für das aus der Säure abzuspaltende Dibromresorcin. Wenn es daher möglich ist, aus der Dibromdioxylbenzoylbenzoësäure, analog der Fluoresceinbildung aus der nichtbromirten Säure, das Eosin wieder aufzubauen, so ist für diesen Farbstoff die symmetrische Constitution bewiesen:



Das eine Molekül Dibromdioxylbenzoylbenzoësäure kann nur an die Stelle treten, welches in dem andern der Phtalsäurerest einnahm; die andere einzig noch freie Stelle ist ausgeschlossen, weil der Phtalsäurerest sicher nicht in die *m*-Stellung zu den Hydroxylgruppen tritt.

Der Versuch hat nun diese Erwartung bestätigt, und die nähere Prüfung des entstehenden Farbstoffes ergab dessen völlige Identität mit dem gewöhnlichen Eosin. Damit aber ist für dieses, und folglich auch für das Fluorescein die symmetrische *p-p*-Formel endgültig bewiesen.

Die zur Ausführung der nachstehenden Versuche nöthige Dibromdioxylbenzoylbenzoësäure wurde erhalten durch Eintragen von technischem Eosin-Kalium in die doppelte Menge auf 140° erhitzter 50 procentiger Natronlauge. Nach kurzer Zeit schlägt die blaue Farbe der Schmelze unter Aufschäumen in Braungelb um. Man schöpft die Masse nun sofort in Eiswasser und neutralisirt langsam bei möglichst niedriger Temperatur. Die ausgefällte und aus Eisessig umkrystallisirte Säure schmolz bei 224°.

Wird die so gewonnene Säure bei 230—240° geschmolzen, so bildet sich bald ein Sublimat von langen Nadeln, die durch ihren Schmelzpunkt von 126—128° (statt 128°) und Erhitzen mit Resorcin, wobei Fluorescein entsteht, leicht als Phtalsäureanhydrid erkannt werden können. Die Schmelze selbst überzieht sich mit grünem Metallglanz und löst sich in Alkalien mit intensiv rother Farbe und grüngelber Fluorescenz, die etwas grüner ist als die einer Eosinlösung. Sie enthält, wie aus mehreren Versuchen hervorging, am meisten Eosin, wenn beim Schmelzen Zinkchlorid eingetragen, und im Wasserstoffstrome erhitzt wird. Daneben entsteht als Hauptproduct

ein bromhaltiger, hochrother, in Alkalien mit rother Farbe und grüner Fluorescenz löslicher Körper, der sich dem Eosin sehr ähnlich verhält und vollständig in Fluorescein übergeführt werden kann, und ferner in geringer Menge ein braunes, nicht näher untersuchtes Product.

Die besten Resultate lieferte der nachstehend beschriebene Versuch.

5 g Dibromdioxybenzoylbenzoesäure wurden im Oelbade unter Einleiten von Wasserstoff geschmolzen, nun 1 g Zinkchlorid zugesetzt, und 20 Minuten auf 235—240° erhitzt. Die Schmelze wurde in Natronlauge gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 3.2 g Rohproduct resultirten. Alles Eosin und das rothe Nebenproduct gingen durch Extrahiren mit Benzol daraus in Lösung. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, und der rothe Rückstand mit Eisessig auf dem Wasserbade digerirt, wobei das Eosin in kleinen fleischrothen Krystallen ungelöst zurückblieb. Die Ausbeute betrug 1 g = 31 pCt. des Rohproductes. Diese Krystalle wurden nach Baeyer's Angaben aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, bei 130° getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_8Br_4O_5$.

Procente: Br 49.38.

Gef. » » 49.46.

Die Uebereinstimmung des so gewonnenen Eosins mit dem technischen Farbstoffe hinsichtlich der Form der Krystalle, der Lage der Absorptionsstreifen, der Färbung auf Seide und der Reactionen gegen Metallsalzlösungen ist schon in unserer früheren Mittheilung kurz erwähnt worden.

Die letzteren Reactionen wurden, entsprechend den Angaben Baeyer's¹⁾, mit einer Lösung von 1 Th. des Kaliumsalzes in 150 Th. Wasser, und zwar vergleichsweise mit einem reinen technischen Product und dem synthetischen Präparate ausgeführt. In beiden Fällen waren die beobachteten Erscheinungen völlig identisch. Es lieferte:

Calciumchlorid: beim schnellen Eindampfen Krystalle. Unter dem Mikroskope erwiesen sich dieselben im Allgemeinen als Mischungen von gelbrothen rhombischen Tafeln und dünnen Prismen; das Vorwalten der einen oder anderen Form hängt lediglich von der Art des Einkochens ab.

Baryumchlorid: desgleichen.

Cadmiumsulfat: auf Zusatz des Reagens blieb die Lösung zunächst klar; nach etwa einer halben Stunde begann bei gewöhnlicher Temperatur die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages,

¹⁾ Ann. d. Chem. 183, 43.

der sich in einigen Stunden erheblich vermehrte. Unter dem Mikroskop zeigte er nur die Formen rhombischer Tafeln, welche denen des Calcium- und Baryum-Salzes vollkommen glichen. Anscheinend sind die 3 Salze isomorph.

Quecksilberchlorid: nach mehrtägigem Stehen einen zinnoberrothen Niederschlag, der sich langsam vermehrte und an welchem krystallinische Structur nicht deutlich zu erkennen war.

Silbernitrat: rothe, amorphe Fällung.

Bleiacetat: desgl.

Kupfersulfat: rothbraune, amorphe Fällung.

Alaun: rothgelbe, amorphe Fällung.

Zinksulfat: desgl. (unvollständige Fällung).

Zinnchlorür: gelbbraune, amorphe Fällung.

Das oben erwähnte rothe Nebenproduct, welches z. B. in dem beschriebenen Versuche 1.8 g = 56 pCt. der Schmelze ausmachte, enthält auch noch etwas Eosin und daneben wohl ein Oxydationsproduct desselben. Es gab, mit Natriumamalgam und Wasser digerirt, schneller beim Kochen mit Zinkstaub und alkoholischem Kali, eine fast farblose Lösung, die allmählich schon beim Stehen an der Luft, sofort aber nach Zusatz von etwas Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium die gelbe Farbe und intensiv hellgrüne Fluorescenz einer Fluoresceïnlösung zeigte, eine schon von Baeyer¹⁾ für Eosin als charakteristisch angegebene Reaction. Das Eosin resp. das rothe Oxydationsproduct giebt also alles Brom ab und wird gleichzeitig zu Fluoresceïn reducirt, welch' letzteres in der alkalischen Lösung durch Oxydation leicht in Fluoresceïn übergeht. Durch Säure wurde aus der oxydirten Lösung ein bromfreier, mit Fluoresceïn in allen Reactionen identischer Körper ausgefällt, ohne dass dabei ein Nebenproduct beobachtet werden konnte. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid lieferte das von Baeyer beschriebene Acetylfluoresceïn vom Schmelzpunkte 199—200° (nach Baeyer 200°).

Bei dem beschriebenen, ohne besondere Sorgfalt ausgeführten Versuche enthielt also das aus der Schmelze gewonnene Rohproduct 87 pCt. Eosin und andere auf glattem Wege in Fluoresceïn überführbare Substanz. Er zeigt somit den fast quantitativen Verlauf der in der Einleitung besprochenen Reaction und beweist direct für Eosin und Fluoresceïn die symmetrische Lage der beiden Hydroxylgruppen.

Braunschweig. Techn. Hochschule, Laborat. für analyt. und techn. Chemie.

¹⁾ Diese Berichte 8, 146.