

Wir haben es für zweckmässig erachtet, gleichzeitig mit unseren Beobachtungen ausführlich auch diejenigen der italienischen Forscher zu erörtern, weil daraus von Neuem hervorgeht, dass man aus der Constitution der bei allen tiefgreifenden Umwandlungen des Camphers erhaltenen Umwandlungsproducte, so lange der Mechanismus dieser Reactionen noch nicht völlig klar gelegt ist, nur mit grösster Vorsicht Rückschlüsse auf die Atomlagerung im Campher ziehen kann; es liegt auf der Hand, dass in solchen Fällen eine grössere Anzahl von Möglichkeiten in Frage kommt, und dass es nothwendig ist, sich bei dem Abbau solcher Verbindungen auf einfache, völlig durchsichtige, eindeutige Reactionen zu beschränken, wenn das gesuchte Ziel, d. h. Einblick in die Atomlagerung des Camphers und der damit nahe verwandten Körper erreicht werden soll.

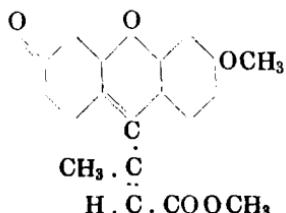
530. J. T. Hewitt und F. G. Pope: Ueber den Abbau des Citraconfluoresceins.

(Eingegangen am 3. December.)

Die im letzten Hefte¹⁾ erschienene Mittheilung des Hrn. Prof. R. Meyer veranlasst uns, eine kurze Notiz über eine noch nicht abgeschlossene Arbeit zu veröffentlichen. Der Eine von uns hat sich schon seit Jahren bemüht, Fluoresceinkörper in hydroxylhaltige Xanthonderivate umzuwandeln. Zu diesem Zwecke wurde Citraconfluoresein, das Condensationsproduct aus Citraconsäureanhydrid und Resorcin gewählt, weil dasselbe im Moleküle ausser dem Xanthonreste noch einen aliphatischen Theil mit doppelter Bindung enthält²⁾.

Da das Citraconfluoresein, für sich in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat behandelt, völlig zerstört wurde und mit verdünnter Salpetersäure nur das Dinitrocitraconfluoresein lieferte, so wurde der Versuch gemacht, den Xanthonrest resistenzfähiger zu machen durch Einführen von Acyl oder Alkyl anstatt des Hydroxyls.

Die Oxydation des Dimethylesters war jedoch ohne Erfolg, weil die Methylierung wahrscheinlich an der Carboxylgruppe stattfindet und dem Aether daher folgende Formel zukommt:



¹⁾ Diese Berichte 29, 2622. ²⁾ Journ. chem. Soc. 1893, 63, 677.

Ein solcher Körper wird natürlich in alkalischer Lösung partiell verseift und sodann durch Oxydation zerstört.

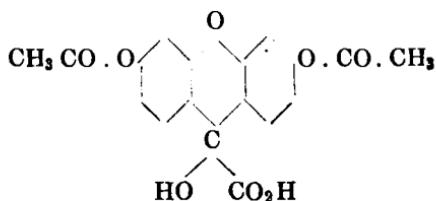
Die Acetyl- und Benzoylderivate, welche ohne Zweifel an den Hydroxylgruppen acyliert sind, gaben wegen ihrer leichten Verseifbarkeit auch keine Resultate bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Um das Verseifen zu vermeiden, haben wir versucht, das Diacetylcitraconfluorescein in Eisessiglösung durch Chromsäure zu oxydiren, und sind auf diese Weise zu Substanzen gelangt, welche in naher Beziehung zu den von Möhlau entdeckten Fluoronkörpern stehen.

Um die Oxydation des Diacetylcitraconfluoresceins zu bewirken, ist es nicht nothwendig, den Körper in trocknem Zustande zu isoliren; man verfährt zweckmässiger in folgender Weise.

7 g Citraconfluorescein und 35 ccm Essigsäureanhydrid werden im Kolben unter Rückfluss eine Stunde in gelindem Sieden erhalten, sodann mit 20 ccm Eisessig verdünnt und siedend heiss mit einer Lösung von 15 g Chromsäure in Essigsäure allmähhlich versetzt. Die Oxydation findet unter starker Kohlensäureentwickelung statt; nachdem alle Chromsäure zugegeben ist, kocht man die Lösung noch 15 Minuten, um die Reaction ganz sicher zu Ende zu führen, und giesst die nun dunkelgrün gefärbte Lösung in ungefähr $\frac{1}{2}$ Liter Wasser ein. Es fällt zunächst eine fast weisse Substanz aus, welche abfiltrirt und auf Thon abgepresst eine schwach grünlich gefärbte Masse bildet.

Diese Substanz aschenfrei zu erhalten, scheint uns unmöglich zu sein, sie hält immer sehr beträchtliche Mengen von Chromoxydhydrat hartnäckig zurück. Es ist nicht möglich, das Chromoxyd durch wiederholtes Auflösen in Chloroform und Versetzen mit Ligroin zu entfernen, wir haben daher auf die Darstellung dieser Substanz in ganz reinem Zustande verzichtet¹⁾. Dass ihr wahrscheinlich die Constitution



zukommt, folgt aus dem Verhalten gegen Alkalien.

¹⁾ Eine Analyse, welche mit der aus der Acetonlösung durch Ligroin ausgefällten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführt wurde, gab Resultate, welche, wenn man den Chromgehalt berücksichtigt, ziemlich gut mit der oben gegebenen Constitution stimmen.

0.1287 g gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome 0.2591 g Kohlen-

Mit kalter Kali- oder Natronlauge geht sie schnell in Lösung mit nur blassgelber Farbe; die Färbung wird jedoch immer dunkler, und durch Kochen der Lösung erhält man bald eine Flüssigkeit, welche reine dunkelbraune Farbe besitzt, aber keine Fluorescenz zeigt.

Durch Säurezusatz wird aus dieser Lösung eine Säure in braunen Flocken ausgefällt, welche noch Chromoxyd enthält. Um die Säure von dieser Verunreinigung zu befreien, wird sie in verdünntem Ammoniak gelöst, auf dem Wasserbade^o zur Trockne verdampft, in Wasser unter Ammoniakzusatz gelöst, das überschüssige Ammoniak bis zum Verschwinden des Geruchs durch Kochen entfernt, die Lösung filtrirt, und die Säure bei Siedehitze mit überschüssiger Salzsäure niedergeschlagen. Durch oft wiederholte Behandlung auf diese Weise ist die Säure fast aschenfrei zu erhalten.

In feuchtem Zustande löst sich die neue Säure ziemlich leicht in Aceton auf und wird von diesem Lösungsmittel als braunes Krystallpulver zurückgelassen.

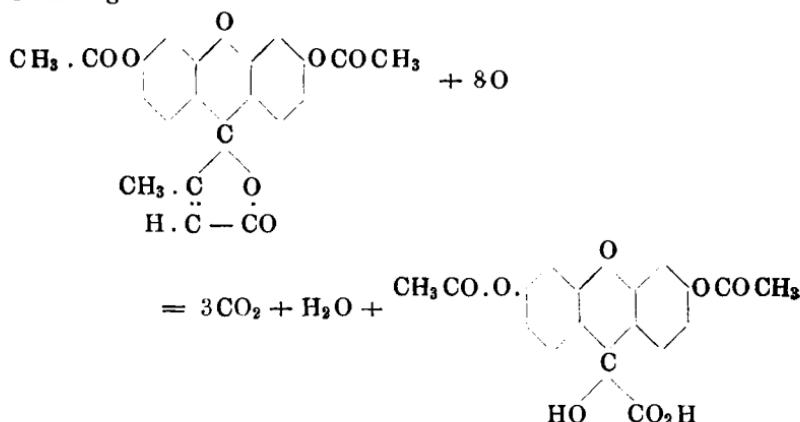
Bei der Analyse der bei 125° getrockneten Substanz erhielt man Zahlen, welche auf die Formel einer Hydroxyfluoroncarbonsäure stimmen.

Analyse: Ber. für C₁₄H₈O₅.

Procente: C 65.63, H 3.13.

Gef. » » 66.25, » 3.09.

Die Oxydation des Diacetylcitraconfluoresceins ist durch die Gleichung



zu veranschaulichen.

säure und 0.0486 g Wasser. Das rückständige Chromoxyd wog 0.0084 g.

0.0084 g Cr₂O₃ entsprechen 0.0114 g Cr(OH)₃ und 0.0030 g Wasser.

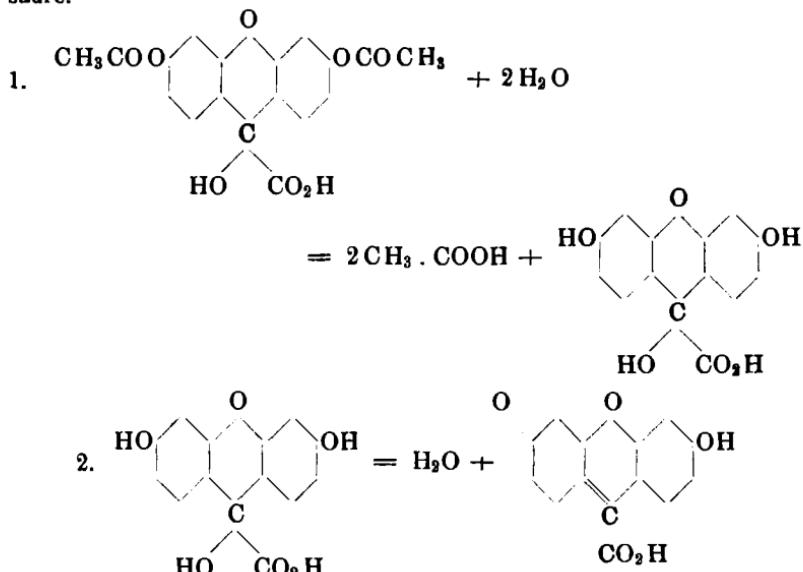
0.1173 g gaben daher 0.2591 g Kohlensäure und 0.0456 g Wasser.

Analyse: Ber. für C₁₈H₁₄O₈.

Procente: C 60.31, H 3.91.

Gef. » » 60.26, » 4.37.

Wird das farblose Oxydationsproduct mit Kalilauge verseift, so werden nicht nur die Acetylgruppen entfernt, sondern es entsteht unter Wasserabspaltung die chinoide gefärbte Hydroxylfluoroncarbonsäure.



Die getrocknete Säure ist in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, löst sich aber in alkalischen Laugen mit grosser Leichtigkeit. Die ammoniakalische Lösung gab folgende Niederschläge mit Metallsalzen: mit Silbernitrat einen dunkelrothen Niederschlag, beim Kochen nicht verändert; mit Bleiacetat und Cadmiumsulfat einen ziegelrothen, mit Kupfersulfat und Ferrosulfat einen braunen, einen dunkelbraunen mit Ferrichlorid, während rothe krystallinische Niederschläge mit Baryum-, Calcium- und Magnesium-Salzen erhalten wurden. Quecksilberchlorid fällt nichts aus der ammoniakalischen Lösung.

Das getrocknete Silbersalz gab Zahlen, welche mit der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5\text{Ag}$ stimmen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5\text{Ag}$.

Procente: Ag 29.75.

Gef. » » 29.51.

Da die Säure keine Neigung zeigt, ein Lacton zu bilden, so ist zu vermuten, dass die Hydroxylgruppe in der Parastellung zum Kohlenstoffatom des Pyronringes steht. Es folgt daraus, dass im Citraconfluorescein beide Hydroxylgruppen in der Parastellung zum betreffenden Kohlenstoffatom stehen.

East London Technical College. 30. November 1896.