

Semicarbazonen auch eine niedrig schmelzende Modification des β -Jononsemicarbazons enthalten, welche sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol in das bei 148° schmelzende β -Jononsemicarbazon umlagert. Darauf deutet wenigstens die mehrfach constatirte Thatsache hin, dass die aus gewöhnlichem Jonon bereiteten, niedrig schmelzenden Semicarbazone immer gewisse Mengen des bei 148° schmelzenden β -Jononsemicarbazons liefern, wenn man sie ausreichend oft aus Alkohol umkrystallisirt. Die niedrig schmelzenden, aus reinem α -Jonon dargestellten Semicarbazone geben bei gleicher Behandlung nur das bei 137 – 138° schmelzende α -Jononsemicarbazon. Allem Anschein nach findet bei dem Umkrystallisiren nicht nur die Abtrennung, sondern auch die Umlagerung niedrig schmelzender Modificationen des α - und β -Jonons in höher schmelzende, stabilere Modificationen statt; der Uebergang von Semicarbazonen des α -Jonons in solche des β -Jonons ist aber unter diesen Bedingungen niemals beobachtet worden.

284. Richard Meyer und Leo Friedland: Studien in der Phtaleingruppe.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Vor etwa sechs Jahren sind im hiesigen Laboratorium Versuche gemacht worden, um das Fluoran durch Nitriren, Amidiren und Diazotiren womöglich in Fluorescein überzuführen und dieses so als ein Dioxyfluoran zu charakterisiren. Die Versuche wurden damals aufgegeben, weil der Zweck inzwischen auf andere Weise erreicht worden war¹⁾. Es wurde aber bei dieser Gelegenheit die Beobachtung gemacht, dass ein durch Nitrirung des Fluorans erhaltenes Product sich in Alkali mit rothgelber Farbe löst, und es schien nicht ohne Interesse, den Körper, welcher diese Reaction veranlasst, näher kennen zu lernen.

Bekanntlich sind in einzelnen Fällen ähnliche Reactionen an Nitrokörpern beobachtet worden. So färbt sich Trinitrobenzol, mit Alkali übergossen, blutroth, seine alkoholische Lösung giebt mit einem Tropfen Alkali eine sehr intensive Rothfärbung²⁾; die analoge Farbenreaction des gewöhnlichen Dinitrobenzols beruht auf einem Gehalte an Dinitrothiophen, und kommt dem reinen Dinitrobenzol nicht zu³⁾. Dagegen zeigen Dinitro- und Trinitro-Benzoësäure

¹⁾ R. Meyer und H. Hoffmeyer, diese Berichte 25, 1385.

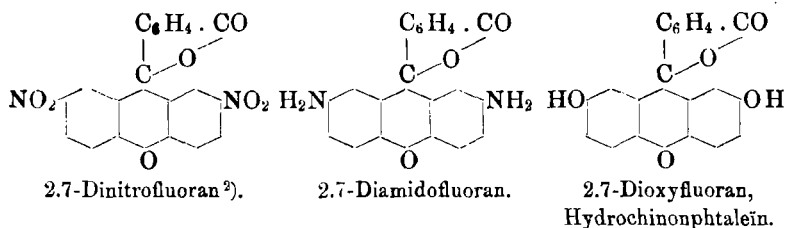
²⁾ V. Meyer, diese Berichte 27, 3157 (vergl. auch P. Hepp, Ann. d. Chem. 215, 347).

³⁾ V. Meyer und O. Stadler, diese Berichte 17, 2778.

gleichfalls mit Alkalien überraschende Farbenreactionen (l. c.) — Ferner löst sich das durch directe Nitrirung aus dem Cumarin entstehende 5-Nitrocumarin in Alkali mit rothgelber Farbe¹⁾, und es mögen in der Literatur wohl noch manche ähnliche Beobachtungen zerstreut sein.

Die nähere Untersuchung der Einwirkung von Salpetersäure auf Fluoran führte nun zu dem Ergebnisse, dass dieselbe, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Producte liefert; und zwar wurde bisher ein Dinitro-, ein Trinitro- und ein Pentanitro-Fluoran erhalten. Besonders die beiden letzteren erwiesen sich als Träger der früher schon constatirten Farbenreactionen bei Einwirkung von Alkali.

Das Dinitrofluoran konnte durch Reduction in das entsprechende Diamidofluoran übergeführt werden, welches eine schön krystallisirende Base darstellt. Diese lässt sich diazotiren und geht durch Elimination der Amidogruppen wieder in Fluoran über; werden dagegen die Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt, so erhält man Hydrochinonphtalein:

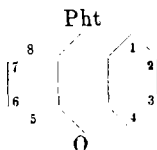


Durch diese Bildung ist das Hydrochinonphtalein bestimmt als ein Dioxyfluoran charakterisirt, und damit der letzte Zweifel an seiner Constitution beseitigt. Von dem isomeren Fluorescein unterscheidet es sich lediglich durch die Stellung der Hydroxylgruppen, und diese allein bedingt die grosse Verschiedenheit beider Körper bezüglich der Färbung und der Fluorescenz.

Dass bei der Nitrirung des Fluorans zwei Nitrogruppen in die Metastellung zum Phtalsäurereste treten, ist einigermaassen überraschend, da aus dem Diphenylphtalid unter entsprechenden Um-

¹⁾ Z. Delalande, Ann. d. Chem. 45, 337; H. Bleibtreu, ibid. 59, 192.

²⁾ Die obige Bezifferung ist der in der Xanthongruppe üblichen entsprechend:



Nach derselben wird Fluorescein 3,6-Dioxyfluoran etc.

ständen als Hauptproduct die *p*-Dinitroverbindung entsteht, welche durch Amidiren und Diazotiren zum Phenolphthalein führt¹⁾. Diese Erfahrung zeigt, dass der Pyronsauerstoff bei der Nitrirung stärker orientirend wirkt, als der Phtalsäurerest: die Nitrogruppen treten zu ihm in Parastellung wie zu einem Phenolhydroxyl. — Uebrigens entsteht, wie schon Baeyer beobachtete, bei der Nitrirung des Diphenylphtalids in kleiner Menge eine isomere Dinitroverbindung, welche uns interessirte, weil sie möglicherweise zu einem isomeren Phenolphthalein führen konnte. Wir haben deshalb auch die Nitrirung des Diphenylphtalids ausgeführt, erhielten aber den zweiten Körper nur in so geringer Menge, dass es uns bisher nicht möglich gewesen ist, ihn näher zu untersuchen²⁾.

2.7 - Dinitrofluoran, $C_{20}H_{10}O_3(NO_2)_2$.

5 g Fluoran wurden nach und nach in 50 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen, dann auf dem Wasserbade bis zum Eintreten einer energischeren Reaction erwärmt. Vom Wasserbade entfernt und längere Zeit sich selbst überlassen, schied die Flüssigkeit nach 5—6 Stunden prismatische Krystalle ab. Dieselben wurden nach 2—3 Tagen von der Mutterlauge getrennt und mit Alkohol ausgewaschen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig wurde der Körper in grossen, dicken Nadeln von dem constanten Schmelzpunkt 261—264° erhalten.

$C_{20}H_{10}O_3(NO_2)_2$. Ber. C 61.54, H 2.56, N 7.18.

Gef. » 61.86, » 2.73, » 7.30.

Das 2.7-Dinitrofluoran löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ohne Fluorescenz: mässiges Erwärmen bringt keine Veränderung hervor. Wässrige Natronlauge ist ohne Einwirkung; durch Kochen mit mässig concentrirter, alkoholischer Kalilauge entsteht eine hellgelbe Lösung, welche durch Zusatz von Wasser nicht gefällt wird; mit starker alkoholischer Kalilauge gekocht, giebt der Körper eine rothgelbe Lösung, welche sich bald trübt.

Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 ist unter den obigen Bedingungen ohne Einwirkung auf Fluoran. Dasselbe löst sich darin auf dem Wasserbade, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert wieder ab.

¹⁾ A. Baeyer, Ann. d. Chem. 202, 66.

²⁾ Bei der Darstellung des Diphenylphtalids aus Phtalylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, erhielten wir als Nebenproduct eine gewisse Menge *o*-Benzoylbenzoësäure. Dieselbe verdankt ihren Ursprung der Anwesenheit von Phtalsäureanhydrid in dem angewandten Phtalylchlorid, welches in der That mit Benzol und Aluminiumchlorid die genannte Säure liefert (Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [6] 14, 446).

2.7 - Diamidofluoran, $C_{20}H_{10}O_3(NH_2)_2$.

4 g Dinitrofluoran wurden nach und nach in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 20 g krystall. Zinnchlorür (Theorie 14 g $SnCl_2 \cdot 2aq$) in 35 g rauchender alkoholischer Salzsäure eingetragen. Es erfolgte eine heftige Reaction, sodass das Gefäss vom Wasserbade entfernt werden musste. Bald schied sich das Zinndoppelsalz der gebildeten Base in Nadeln ab, sodass schliesslich die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Durch Absaugen und Waschen mit rauchender Salzsäure wurde das Doppelsalz von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff entzintt. Aus der vom gelben Zinnsulfid abfiltrirten Lösung wurde die freie Base durch Natronlauge ausgefällt; der Niederschlag ist zuerst amorph, verwandelt sich aber sehr bald in Nadeln.

Die anfangs farblose Base färbt sich beim Auswaschen und Trocknen röthlich. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde sie in kleinen, glänzenden Prismen oder Tafeln erhalten, welche im polarisirten Lichte sehr lebhaft Farben zeigen. Schmp. $280-282^{\circ}$.

$C_{20}H_{10}O_3(NH_2)_2$. Ber. C 72.73, H 4.24, N 8.48.

Gef. » 73.22, » 4.56, » 8.81.

Die Base giebt einige charakteristische Farbenreactionen. In heissem Eisessig löst sie sich mit violetter Farbe, welche beim Erkalten in ein schwaches Rosa übergeht. Concentrirte Schwefelsäure löst kalt mit gelber Farbe; beim Erhitzen wird die Lösung intensiv kirschroth und zeigt dann nach dem Erkalten schwach gelbe Fluorescenz (am besten in einem Strahlenkegel directen Sonnenlichtes zu beobachten). Die Fluorescenz verschwindet jedesmal beim Erhitzen, um beim Erkalten wieder zu erscheinen. Wird die rothe schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt, so schlägt die Farbe in ein sattes Grün um; übersättigt man dann mit Natronlauge, so wird sie tief violett.

Das farblose Chlorhydrat der Base ist in reinem Wasser sehr leicht, in salzsäurehaltigem Wasser schwerer löslich; aus letzterer Lösung krystallisirt es allmählich in mikroskopischen Warzen, oder in kurzen, dicken, warzenartig gruppirten Nadelchen.

Ausser mit Zinnchlorid giebt die Base auch Doppelsalze mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Goldchlorid. Erstes fällt aus der salzsauren Lösung der Base langsam in mikroskopischen Nadeln aus, das Platinsalz fast momentan in farblosen oder hellgelben, feinen, mikroskopischen Nadelchen. Fügt man Goldchlorid zu der freien Salzsäure enthaltenden Lösung des Chlorhydrates, so fällt in wenigen Augenblicken das Goldsalz in Form eines gelben, krystallinischen, aus schönen mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlages aus; durch neutrale Lösungen des Chlorhydrates wird dagegen Goldchlorid in der Kälte augenblicklich reducirt, während die salzsaure Lösung die Reduction erst bei Siedehitze bewirkt.

Wird das Diamidofluoran in salzsaurer Lösung diazotirt und die Lösung in kochenden Alkohol gegossen, so resultirt reines Fluoran.

2.7-Dioxyfluoran, $C_{20}H_{10}O_3(OH)_2$.

Hydrochinonphtalein.

2 g Diamidofluoran wurden in ca. 150 ccm conc. Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung allmählich 50 ccm einer 2-procentigen Natriumnitritlösung eingetragen, darauf über freier Flamme bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in viel Wasser gegossen, wobei sich ein röthlich brauner, flockiger Niederschlag abschied, welcher abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und in Alkohol gelöst wurde. Die Lösung wurde längere Zeit mit Thierkohle gekocht und nach dem Filtriren mit Wasser versetzt. Es schied sich zunächst ein amorpher Niederschlag ab, der aber nach längerem Stehen krystallinisch wurde. Unter dem Mikroskop stellte er sich in kleinen, rhombischen, fast quadratischen Tafeln dar. Etwas grössere prismatische Krystalle erhält man, wenn man die wässrig-alkoholische Lösung kocht, bis der Alkohol verjagt ist, und dann erkalten lässt.

$C_{20}H_{10}O_3(OH)_2$. Ber. C 72.29, H 3.61.

Gef. » 72.73, » 3.62.

Die Eigenschaften des Körpers stimmen in allen Stücken vollkommen mit denen des synthetischen Hydrochinonphtaleins überein. Schmp. 225–227°. Hydrochinonphtalein, auf gewöhnliche Weise dargestellt, zeigte unter denselben Umständen ganz die oben beschriebenen Krystallisationserscheinungen. (Aus concentrirter Lösung in verdünntem Alkohol krystallisirt es dagegen in feinen, langen Nadeln.) In Alkali löst sich das aus Fluoran erhaltene Product mit der für Hydrochinonphtalein charakteristischen violetten Farbe, welche bei längerem Stehen oder beim Erhitzen allmählich verschwindet.

Trinitrofluoran, $C_{20}H_9O_3(NO_2)_3$.

2 g Fluoran wurden in 5 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung allmählich in eine auf 0° gehaltene Mischung von 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und 5 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 eingetragen. Gasentwicklung wurde dabei nicht beobachtet. Nachdem das Reactionsproduct noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde es in Wasser gegossen, der entstehende flockige Niederschlag gewaschen, getrocknet und in heissem Eisessig gelöst. Auf Zusatz von Wasser schied sich darauf der Körper in Nadeln ab. Durch Wiederholen der Operation erhielt man ihn rein; er zeigte den constanten Schmelzpunkt 250°.

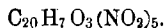
$C_{20}H_9O_3(NO_2)_3$. Ber. C 55.17, H 2.07, N 9.65.

Gef. » 55.12, 54.97, » 2.48, 2.84, » 9.97, 10.13.

Das Trinitrofluoran löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz; beim Erwärmen bis zur schwachen Schwefligsäure-Entwicklung geht die Farbe in dunkel-rothbraun über. Mit alkoholischer Kalilauge giebt es beim Erwärmen eine rothgelbe Lösung, welche durch Wasser, wenigstens sogleich, nicht gefällt wird; die nicht mit Wasser versetzte Lösung trübt sich nach kurzer Zeit.

Pentanitrofluoran, $C_{20}H_7O_3(NO_2)_5$.

Die Nitrirung wurde hinsichtlich der Mengenverhältnisse genau so ausgeführt, wie beim Trinitrofluoran angegeben ist; doch wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Während des Eintragens der Fluoranlösung in das Nitrirungsgemisch war zunächst keine Veränderung zu bemerken, die Flüssigkeit blieb klar; plötzlich aber begann eine heftige Reaction, und es schied sich ein starker Niederschlag aus. Nachdem die Flüssigkeit noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde sie in Wasser gegossen. Der abfiltrirte, gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde darauf in heissem Nitrobenzol gelöst und Alkohol zugesetzt. Die Lösung wurde dann nochmals bis zum Verschwinden der Trübung erwärmt, worauf sich beim Erkalten das Pentanitrofluoran in rhombischen Blättchen ausschied. Sie wurden noch einige Male in derselben Weise umkrystallisirt und so rein erhalten.



Ber. C 45.71,

H 1.33,

N 13.33.

Gef. » 45.87, 45.87, 45.98, » 1.70, 1.78, 1.44, » 13.68, 13.17, 13.41.

In heissem Eisessig gelöst und mit Wasser versetzt, krystallisirt das Pentanitrofluoran in sternförmig gruppirten Nadeln; aus heissem Aceton wird es durch Wasser in spiessigen Nadeln gefällt. Bis 335° schmilzt es nicht.

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst es kaum; bei mässigem Erwärmen entsteht eine fast farblose, nicht fluorescirende Lösung, welche bei stärkerem Erhitzen bis zur Schwefligsäure-Entwicklung rothbraun wird. Gegen alkoholische Kalilauge verhält sich der Körper wie Trinitrofluoran.

Braunschweig. Techn. Hochschule. Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.