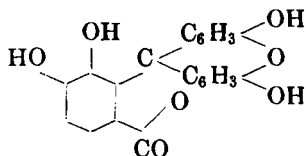


355. C. Liebermann: Ueber Dioxyfluoresceïn.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bekanntlich färben völlig reines Fluoresceïn und Eosin die oxydischen Beizen nicht an, weil sie keine hierfür geeignete Stellung der Hydroxyle besitzen. Bei den sonstigen prächtigen Färb- und Fluorescenz-Erscheinungen dieser beiden Farbstoffe war es daher längst mein Wunsch, irgend ein Fluoresceïn darzustellen, welches bei noch vorhandenem Fluoresceïncharakter zwei orthoständige Hydroxyle enthielte, um zu sehen, wie sich die genannten Effecte bei der Beizfärberei ausdrücken würden.

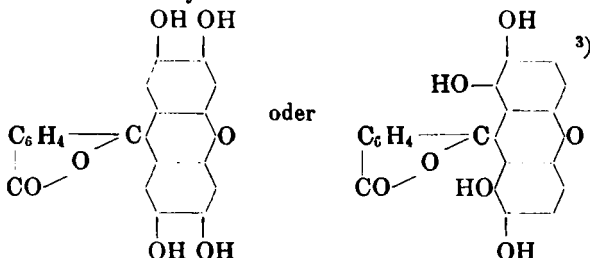
Von diesem Gesichtspunkte aus stellte ich vor mehreren Jahren Fluoresceïne mit Hilfe von Hemipinsäure und Norhemipinsäure dar, und constatirte auch, dass das Fluoresceïn der letzteren Säure, welches ein Dioxyfluoresceïn von der Constitution:



sein muss, thatsächlich die oxydischen Beizen (Thonerde goldgelb, Eisen dunkelbraun, sowie das zugehörige Eosin die Thonerdebeize rosa) färbt. Da aber die Färbungen nichts besonders Bemerkenswerthes darboten, namentlich aber nennenswerthe Mengen Norhemipinsäure auch nach dem Verfahren von Freund und Horst¹⁾ sich nicht beschaffen lassen, so gab ich die Untersuchung auf und habe auch die Producte nicht analysirt.

Vor 3 Jahren hat sich nun Thiele²⁾ das Verdienst erworben, das Oxyhydrochinon und dessen Triacetat unschwer zugänglich gemacht zu haben. Da man das Oxyhydrochinon ebenso gut als Oxyresorcin bezeichnen kann, liess sich mit dieser Substanz eine Antwort auf die oben gestellten Fragen erwarten.

Dioxyfluoresceïn, $C_{20}H_{12}O_7$. Mit Phtalsäureanhydrid sollte Oxyhydrochinon ein Dioxyfluoresceïn von der Constitution:

¹⁾ Diese Berichte 27, 335 [1894].²⁾ Diese Berichte 31, 1247 [1898].³⁾ Selbstverständlich kann dafür auch die chinoide Formel gesetzt werden; siehe weiter unten.

geben, in welchem 2 Paare orthoständiger Hydroxyle. bei Annahme der chinoïden Formel je 1 Paar, vorkommen. Diese Verbindung sollte daher sowohl oxydische Beizen als auch thierische Faser direct färben.

Der Versuch hat alle diese Erwartungen erfüllt. Genau nach der von A. v. Baeyer für die Darstellung des gewöhnlichen Fluoresceïns angegebenen Methode erhält man das Dioxyfluoresceïn sehr leicht und in guter Ausbeute. Zur Entfernung der noch vorhandenen Phtalsäure kocht man mehrmals mit viel Wasser aus und krystallisirt dann aus Alkohol unter Wasserzusatz, wodurch man die Substanz in kleinen, goldgrün schimmernden, mikroskopischen Blättchen erhält.

0.1710 g Subst.: 0.4115 g CO₂, 0.0583 g H₂O.

C₂₀H₁₂O₇. Ber. C 65.93, H 3.30.

Gef. » 65.64, » 3.78.

In Alkohol löst sich die Substanz mit stark gelbgrüner Fluorescenz. Alkali giebt eine prächtig kirschrothe, nicht fluorescirende¹⁾ Lösung, die auch im Ueberschuss des Alkalis roth bleibt, wobei sich Galleïn bekanntlich blau löst. Aus der alkalischen Lösung fallen Mineralsäuren die Substanz nur sehr spärlich, doch bewirkt Zusatz von Kochsalz die weitere, wenn auch nicht ganz vollständige, Fällung. In der Färberei verhalten sich diese Fällungen, sowie die nicht erst in Alkali gelöste Verbindung völlig gleich. Conc. Schwefelsäure löst mit rein kanariengelber Farbe; diese sowie die Fluorescenzerscheinung der alkoholischen Lösung sind wichtig, weil sie zeigen, dass in der Reaction von Phtalsäureanhydrid und Oxyhydrochinon nicht etwa Purpurin entsteht, dessen gleichzeitige Bildung wenigstens nicht undenkbar wäre, und das fast dieselben Analysenzahlen verlangt. Mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man sehr leicht das

Tetraacetat des Dioxyfluoresceïns, C₂₀H₈(OC₂H₃O)₄O₃.

Schwach gelbliche mikroskopische Prismen. Schmp. 264° (u. Z.).

In Alkohol ist die Verbindung schwer, leichter in heissem Eisessig löslich und daraus durch vorsichtigen Wasserzusatz fällbar.

0.1808 g Subst.: 0.4184 g CO₂, 0.0618 g H₂O.

C₂₈H₂₀O₁₁. Ber. C 63.16, H 3.76.

Gef. » 63.11, » 3.98.

Schwach alkalisches Wasser lässt sie in der Kälte einige Zeit unzersetzt und färbt sich nicht. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Sehr schön kann man letzteren Unterschied vom Dioxyfluoresceïn zeigen, wenn man die heisse alkoholische Lösung der Acetylverbindung mit einigen Tropfen Alkali versetzt, wobei sofortige Entacetylirung

¹⁾ Bei äusserster Verdünnung mit Alkohol wird eine schwache Fluorescenz bemerkbar, vielleicht von der Dissociation des Salzes herrührend.

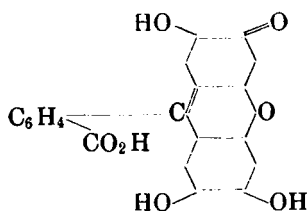
unter Rothfärbung eintritt, und dann ansäuert, wonach prächtige Fluorescenz erfolgt.

Dioxyfluoresceïn lässt sich auch aus dem Oxyhydrochinontriacetat, welches man bei Thiele's Synthese des Oxyhydrochinons als noch leichter beschaffbare Vorstufe erhält, direct darstellen. Man muss dann der Mischung von ca. 10 Gew.-Th. Triacetat und 7 Gew.-Th. Phtalsäureanhydrid etwa 4 Gew.-Th. conc. Schwefelsäure zusetzen und die Schmelze nur einige Minuten gegen 145° verlaufen lassen. Die Ausbeute ist auch hier reichlich, das Product aber etwas schwerer zu reinigen. Beim Auskochen der Schmelze mit Wasser geht sehr viel in Lösung, sodass nur ein Theil des gebildeten Farbstoffes zurückbleibt. Eine grosse Menge desselben scheidet sich bei mehrtägigem Stehen des tiefdunkeln Filtrats aus. Schliesslich wird der abgeschiedene Farbstoff durch Essigäther vom Reste der Phtalsäure befreit und dann für sich aus Alkohol umkrystallisirt, wobei ein zweiter alkoholunlöslicher Farbstoff zurückbleibt. Der Letztere löst sich in Alkali mit blauer Farbe und stellt vielleicht das zugehörige Cöruleïn dar. Offenbar entsteht dieser letztere Farbstoff durch die weitergehende Einwirkung der bei der Darstellung zugesetzten Schwefelsäure; denn er kann auch durch vorsichtiges Erwärmen des Dioxyfluoresceïns mit conc. Schwefelsäure direct erhalten werden.

Ungebeizte Wolle und Seide färbt das vorstehend beschriebene Dioxyfluoresceïn orange. Vor allem erweist es sich aber auf Baumwolle als ein ausgezeichneter Beizenfarbstoff, sowohl was die Schönheit der Farbentöne, als ihre Echtheit anbetrifft. Thonerde giebt hier ein leuchtendes Orange, Eisenbeize ein lebhaftes Violet, Chrombeize rosenroth. Die Fluorescenzerscheinungen des Farbstoffs kommen bei dieser Färberei nicht zur Geltung. Gegen Seife halten die Farben sehr gut. Wäre das Oxyhydrochinon billiger herzustellen, — was keineswegs ausser dem Bereich der chemischen Möglichkeit liegt, — so würde sich die Färbetechnik dieses schönen Farbstoffs wohl sicher bemächtigen.

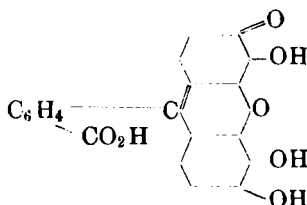
Auffallend ist das grosse Anfallvermögen des Dioxyfluoresceïns auf Beizen, in Folge dessen die Färberei desselben schon in der Kälte ziemlich weit fortgeschritten. In Folge dessen färbt das Dioxyfluoresceïn bei Siedehitze auch den weissen Grund des Stoffs sehr stark ein, und man darf daher nicht bei höherer Temperatur als 50—60° färben. Das Gleiche gilt übrigens für das Galleïn. Diese ausgeprägte Färbekraft lässt sich bei Annahme der obigen lactonartigen Formel des Dioxyfluoresceïns dadurch verstehen, dass in demselben zwei Paar orthoständiger Hydroxylgruppen vorhanden sind. Brauchbarer als die »lactoiden« erscheinen mir aber in dieser Farbstoff-

gruppe die neuerlich aufgekommenen »chinoïden« Formeln, wonach die Verbindung als



zu schreiben wäre.

Interessant erscheint ein Vergleich der Färbeeigenschaften des Dioxyfluoresceïns mit denen des Galleïns und des Phloroglucinphtaleïns. Namentlich beim Galleïn ist man zu einem solchen Vergleich jetzt berechtigt, da nach den neueren Arbeiten von Orndorff und Brewer¹⁾ die Rohformel des Galleïns doch die gleiche wie die des Dioxyfluoresceïns nämlich $C_{20}H_{12}O_7$ zu sein scheint, wie sie auch Baeyer²⁾ bei der Entdeckung des Galleïns annahm und die erst später durch die Arbeiten von Buchka³⁾ durch $C_{20}H_{10}O_7$ ersetzt worden ist. Obwohl die Arbeiten von Orndorff und Brewer für die endgültige Beurtheilung noch nicht ausführlich genug vorliegen, scheint mir ihre Formel des Galleïns:



doch von grosser Wahrscheinlichkeit. Dann erscheint der abgeänderte Farbenton der Beizfärbung des Galleïns (Thonerde rothviolett, Eisenoxyd dunkelblauviolett) als eine Folge der andersartigen (gehäuften) Hydroxylstellung⁴⁾, womit vielleicht auch das Fehlen der — ja sehr diffilen — Fluorescenz im Galleïn in Beziehung steht.

Vom Phloroglucinphtaleïn ist es mir fraglich, ob Link⁵⁾ es im reinen Zustand in Händen hatte. Die scharfe Trennung von der Phthalsäure und endgültige Reinigung ist hier recht schwierig, und ich bin noch mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt. Festgestellt

¹⁾ Am. Chem. Journ. 23, 429 [1900].

²⁾ Diese Berichte 4, 663 [1871].

³⁾ Ann. d. Chem. 209, 249 [1881].

⁴⁾ Ein ähnliches Verhältnis der Verschiedenheit der Beizfarben besteht zwischen Purpurin (Thonerdebeize roth) und Anthragallol (Thonerdebeize braun).

⁵⁾ Diese Berichte 13, 1652 [1880].

habe ich aber, dass das so entstehende Phtalein, das ja ebenfalls die Formel $C_{20}H_{12}O_7$ eines Dioxyfluoresceins besitzen soll, die oxydischen Beizen nicht anfärbt, ganz in Uebereinstimmung damit, dass in ihm, vom Phloroglucin her, kein Paar orthoständiger Hydroxyle vorhanden sein kann.

Von dem Dioxyfluorescein aus Oxyhydrochinon habe ich auch noch das Bromsubstitutionsproduct (Dioxyeosin) dargestellt. In Eisessiglösung bildet es sich nur langsam; durch seine viel schwerere Löslichkeit in Eisessig lässt es sich vom unveränderten Ausgangsmaterial trennen, indem es aus dem Eisessig zuerst in grüngoldigen, mikroskopischen Prismen auskrystallisirt. Der vorläufigen Analyse nach, die aber noch der Bestätigung bedarf, scheint es kein Tetrabrom-, sondern ein Dibrom-Dioxyfluorescein zu sein. Die Farbe seiner Alkalilösung ist von der des Dioxyfluoresceins nicht sehr verschieden. Die Beize färbt es, wie vorauszusehen, beträchtlich röther, doch ist der Unterschied weniger gross, als ich erwartet hatte.

Ich beabsichtige, nach den Ferien das Dioxyfluorescein einer etwas genaueren Durcharbeitung zu unterziehen¹⁾.

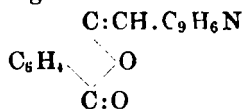
Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

356. A. Eibner und E. Simon: Zur Constitution des *p*-Toluchinophthalons.

[Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

Die Frage der Constitution des Chinophthalons ist durch eine vor Kurzem von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit O. Lange²⁾ veröffentlichte Abhandlung zu Gunsten der asymmetrischen Formel



gelöst worden. Die Art der Beweisführung für die Richtigkeit der-

¹⁾ Nachdem diese Arbeit an die Redaction der Berichte abgesandt war, theilte mir Hr. W. Feuerstein, Assistent an der Chemieschule zu Mülhausen i. Els., durch die Anzeige meines Vortrages über Dioxyfluorescein aufmerksam gemacht, unter Uebersendung von Färbeproben brieflich mit, dass auch er ein Dioxyfluorescein — aus Oxyhydrochinon (demnach dasselbe wie oben; Liebermann) — gewonnen habe. Die Arbeit des Hrn. Feuerstein wird voraussichtlich im nächsten Heft der »Berichte« erscheinen.

²⁾ Ann. d. Chem. 315, 305—356 [1901].