

**402. C. Liebermann und F. Wiedermann: Ueber Farbstoffe der Aesculetinreihe.**

(Eingegangen am 30. Juli 1901.)

Unstreitig eine der schönsten Fluorescenzerscheinungen zeigt die Lösung des Farbstoffes, welchen Rochleder<sup>1)</sup> durch Behandlung der Bisulfitverbindung des Aesculetins (Paraäsculetins) mit Ammoniakdämpfen erhalten und wegen einer gewissen Aehnlichkeit seiner Bildung mit dem Orcein als Aescorcein bezeichnet hat.

Trotz seiner Farbenpracht hat weder dieser Farbstoff selbst noch seine Bildungsweise durch Rochleder oder später genügende Aufklärung erfahren; ja abgesehen von einigen mehr beiläufigen Beobachtungen des Einen von uns mit Knietsch<sup>2)</sup> und mit Mastbaum<sup>3)</sup> liegen überhaupt Arbeiten über den Gegenstand nicht vor. Der Grund für diese grosse Zurückhaltung der Chemiker liegt wohl hauptsächlich in den ausserordentlichen Schwierigkeiten, diesen Verbindungen, bei noch dazu schwer zugänglichem Material beizukommen; weiss man doch selbst über das so leicht zugängliche Orcein wenig und über den nahe verwandten Lakmusfarbstoff so gut wie Nichts. Im Anschluss an Arbeiten des Einen von uns über andere fluorescirende Substanzen<sup>4)</sup> schienen uns aber einige neue Versuche, zu einer näheren Kenntniss der Aesculetinfarbstoffe zu kommen, erwünscht. Dabei sind wir allerdings von einer endgültigen Aufklärung derselben weit entfernt geblieben, haben aber doch einige Erfahrungen gesammelt, die uns mittheilenswerth scheinen.

Zunächst war die Verbindung aus Aesculetin und Natriumbisulfit genauer zu untersuchen, aus welcher Rochleder<sup>5)</sup> mittels Ammoniakdampf das Aescorcein erhielt. Rochleder giebt ihr die Formel  $C_9H_6O_4 + NaHSO_3 + \frac{1}{2} aq.$  und nimmt, da er aus ihr unverändertes Aesculetin nicht mehr erhalten konnte, an, dass bei ihrer Bildung Aesculetin zunächst in das isomere »Paraäsculetin« übergehe, welches Letztere ein Aldehyd sei und deshalb die Bisulfitverbindung bilde. Aus Letzterer will er durch eine nicht näher angegebene Spaltung Paraäsculetin isolirt und es der Formel  $C_9H_6O_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$  entsprechend zusammengesetzt gefunden haben. Später hat noch Hugo Schiff<sup>6)</sup> Paraäsculetin in ähnlicher Weise dargestellt, analysirt und als  $C_9H_6O_4$  befunden. Der Beschreibung nach war übrigens Schiff's Substanz

<sup>1)</sup> Wiener Akad. Ber. 55, 819; Journ. f. prakt. Chem. 101, 415 [1867].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 1595 [1880].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 14, 477 [1881].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 33, 573 [1900] und 34, 1543 [1901].

<sup>5)</sup> Wiener Akad. Ber. 48 (II), 236 [1864] und Wiener Akad. Ber. 55 (II), 829 [1867].

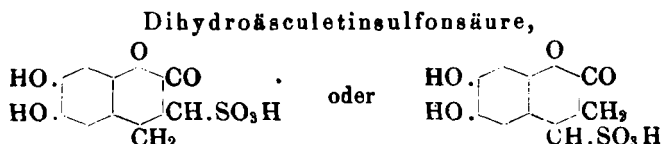
<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 161, 84.

keineswegs rein. Uns ist es, trotz wiederholter Versuche auch mit Zuhülfenahme von Schiff's Angaben, nicht gelungen, eine analysirbare Substanz von den Eigenschaften des »Paraäsculetins« zu gewinnen, und wir müssen daher dessen Existenz vorläufig in Zweifel ziehen.

Für die oben erwähnte Bisulfitverbindung lassen es Liebermann und Knietsch ihren Analysen nach unentschieden, ob ihr die Formel  $C_9H_6O_4 \cdot NaHSO_3$  oder  $C_9H_6O_4 \cdot NaHSO_3$  zukomme. Gegen letztere Formel spricht, dass Hydroäsculetin direct keine analoge Bisulfitverbindung giebt. Das Folgende zeigt, dass der Verbindung die erstere Formel zukommt.

Eine gewöhnliche Doppelverbindung ist aber, wie unsere neueren Versuche zeigen, die Bisulfitverbindung keinenfalls. Uebergießt man nämlich die reine Verbindung mit verdünnten Mineralsäuren, so entwickelt sie keine schweflige Säure, ja sie lässt sich mit schwacher Salzsäure durchfeuchtet auf dem Wasserbade abdampfen, ohne dass Spaltung eintritt. Der Abdampfrückstand enthält auch keine Schwefelsäure, aber noch reichlich eine schwefelhaltige organische Verbindung. Ers mit starker Salzsäure oder bei kurzem Aufkochen mit 50-procentiger Schwefelsäure entwickelt die Verbindung schweflige Säure, und es entsteht nun reichlich Aesculetin, das sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz von Blutkohle, leicht reinigen lässt. Hydroäsculetin entsteht dabei nicht<sup>1)</sup>. Hiermit ist indessen noch keineswegs bewiesen, dass die Verbindung Hydroäsculetin nicht enthält, da ja auch die Schwefelsäure auf Letzteres oxydirend wirken und dann dieselben Erscheinungen hervorrufen könnte.

Wir haben deshalb die Bisulfitverbindung mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu acetyliren versucht. Dabei gelangten wir glatt zum Diacetyläsculetin, das durch seine Eigenschaften und den Schmelzpunkt  $133-134^\circ$  identificirt wurde. Es war nun näher zu bestimmen, wie das Natriumbisulfit mit dem Aesculetin verbunden ist.



Diese Beständigkeit der Verbindung führte uns zu dem Versuch, die der Natriumbisulfitverbindung zu Grunde liegende Säure zu isoliren.

<sup>1)</sup> Beide Verbindungen lassen sich dadurch leicht unterscheiden, dass über Ammoniak Aesculetin lediglich sein gelbes Ammoniumsalz bildet, während Hydroäsculetin unter denselben Bedingungen einen tief dunkelvioletten Farbstoff giebt, der sich mit blauer Farbe in Wasser löst (s. w. u.).

Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt Bleiacetat amorphe, weisse Flocken des Bleisalzes, die man durch häufiges Anschlännen mit Wasser, nicht ohne Verluste, reinigt, da das Bleisalz in Wasser nicht völlig unlöslich ist. Das noch feuchte Bleisalz wird dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei im kräftigen Schwefelwasserstoffstrom stark eingedampft, da es sich sonst an der Luft dunkel färbt. Dann lässt man im Vacuum-exsiccator verdunsten, bis man einen nur schwach grau gefärbten, krystallinischen Brei der Säure erhält, den man auf Porzellan absaugt und dann aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt. Will man die Säure ganz aschefrei haben, so muss man mit ganz kalkfreiem Bleiacetat arbeiten, das ziemlich schwer zu beschaffen ist. Unsere Säure gab, mit Schwefelsäure abgeraucht, noch 0.3—0.35 pCt. Ascherückstand.

Die Säure ist ungemein hygroskopisch. Ihr Wassergehalt lässt sich nicht direct bestimmen, da sie schon bei 70° zwar langsam, aber dauernd unter schwacher Bräunung an Gewicht verliert.

0.1918 g Sbst.: 0.2703 g CO<sub>2</sub>, 0.070 g H<sub>2</sub>O. — 0.2053 g Sbst.: 0.1650 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 38.85, H 3.60, S 11.51.  
Gef. » 38.56, » 4.09, » 11.05.

Die Säure ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Durch überschüssiges Barytwasser wird ein gelbes, basisches Baryumsalz ausgefällt; ausser diesem und dem Bleisalz wurden Salzfüllungen nicht beobachtet. Ueber Ammoniak gestellt, färbt sich die Säure prächtig violett metallglänzend, ganz wie ihr Natriumsalz. Sehr merkwürdig ist die Gewichtsabnahme beim Erwärmen der Säure. Bei 70° verläuft sie sehr langsam, erreicht aber nach 3 Wochen den Betrag von 31.5 pCt. Demnach konnte nicht Wasser allein, sondern musste auch schweflige Säure ausgetreten sein, was der auf 3 pCt. herabgegangene Schwefelgehalt bestätigte. Bei etwas höherer Temperatur geht übrigens die Reaction viel lebhafter. Bei 120° entwickelt die Dihydroäsculetinsulfonsäure unter Blasenbildung und Erweichen lebhaft Wasser und schweflige Säure. Wir zogen es vor, zur Beurtheilung des Vorganges mit dem Trocknen bei 70° zu beginnen, und vom zweiten Tage ab die Temperatur auf 95° zu steigern; so kamen wir nach 4—5 Tagen zur Gewichtsconstanz mit einem Gewichtsverluste von 36.8 pCt. unter mässigem Braunwerden der Masse. Der Rückstand lässt sich durch Lösen in wenig Alkohol, Kochen mit Wasser und Blutkohle unter Verjagen des meisten Alkohols in glitzernden Blättchen, welche bei 268° unt. Zers. schmelzen, krystallisirt erhalten und besitzt ganz die Eigenschaften des Aesculetins. Dies bestätigte auch die Analyse.

0.1718 g Sbst.: 0.3818 g CO<sub>2</sub>, 0.0568 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60.57, H 3.37.

Gef. » 60.61, » 3.67.

Die Gleichung:



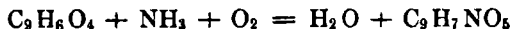
erfordert einen Gewichtsverlust von 36.0 pCt., der dem gefundenen sehr nahe kommt und drückt daher den Vorgang richtig aus.

Aus dem Aesculetin und Natriumbisulfit entsteht das hydroäsculetinsulfonsaure Natrium daher, indem die Elemente des Bisulfits sich an die doppelte Bindung im Cumarinkerne des Aesculetins anlagern, wobei es unbestimmt bleibt, an welches der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome der Wasserstoff und an welches die Sulfurylgruppe tritt. Mit den Eigenschaften der Verbindung stimmt diese Constitutionsannahme sehr gut überein.

Bei der Behandlung mit stärkerer Schwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (s. o.) spalten sich die Elemente des Schwefligsäurehydrats ohne Ersatz wieder ab.

Sehr auffallend ist es, dass es uns nicht gelang, Umbelliferon Daphnetin, Diäthyläsculetin und Triäthyläsculetinsäure in analoge Sulfonsäuren überzuführen.

Aescorceïn: Rochleder lässt diesen Farbstoff aus Paraäsculetin nach der Gleichung:



entstehen. Für die Gewinnung desselben ist er aber, allem Anschein nach, garnicht von freiem Paraäsculetin ausgegangen, da er angiebt<sup>1)</sup>, dass dessen Darstellung unnöthig sei, die Bisulfitverbindung vielmehr direct benutzt werden könne. Auch hat er nicht den Farbstoff selbst, sondern nur eine Bleifällung desselben analysirt, für welche er das eine Mal die Formel 3 (C<sub>18</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>10</sub>, HO) + 10 PbO<sup>2)</sup>, das andere Mal die Formel C<sub>18</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>10</sub>.7 PbO<sup>2)</sup> findet, wobei noch beide Male die Stickstoffbestimmung fehlt.

Aus diesen Daten hat er dann die Formel des Farbstoffs C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>5</sub> abgeleitet. Dass einer so gefundenen Formel heute kein Werth mehr beigelegt werden kann, liegt auf der Hand. Wir stellten den Farbstoff immer aus möglichst reinem hydroäsculetinsulfonsaurem Natrium dar. So prächtig aber auch die Farbenerscheinung, so schwierig ist es, den Farbstoff in analysirbare Form zu bringen, da er, in Wasser löslich, weder durch Säuren gefällt, noch von Aether aufgenommen wird. Wir entschlossen uns daher dazu, das gereinigte Natriumsalz zu analysiren, für dessen Herstellung wir folgendermaassen verfahren:

<sup>1)</sup> Wiener Akad.-Ber. 55 [2], 829.

<sup>2)</sup> Alte Atomzeichen.

Reines hydroäsculetinsulfonsaures Natrium<sup>1)</sup>, das mit Wasser eben durchfeuchtet ist, setzt man auf einem weiten Uhrglase unter einer Glasglocke den Dämpfen von starkem wässrigem Ammoniak aus. Die bald dunkelnde Masse wird täglich mehrmals gut durchgekrückt, um alle Theile dem Ammoniak zugänglich zu machen. Nach mehreren Tagen ist die Masse tief violett metallglänzend; man setzt aber den Versuch 5—7 Tage fort, um vollständige Umwandlung zu bewirken. Die Masse wird dann in ganz wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure eben angesäuert und mit ihrem 50—100-fachen Volumen absoluten Alkohols versetzt, über Nacht stehen gelassen, wobei sich anorganische Substanz, nebst allerdings ziemlich viel Farbstoff, abscheidet. Zur Gewinnung des analysirbaren Farbstoffes benutzt man aber nur das alkoholische Filtrat, indem man dasselbe mit einer frisch bereiteten kohlenstofffreien Lösung von Natriumäthylat in geringem Ueberschuss und unter Vermeidung jeder Kohlensäureanziehung fällt. Das ausfallende Natriumsalz des Farbstoffs bildet rothviolette Flocken, die man zuerst vollständig mit absolutem Alkohol und dann mit absolutem Aether auswäscht.

Die Verbindung wurde zur Analyse bei 110° getrocknet; letztere stimmt annähernd zur Formel  $C_{18}H_{12}N_2S_2Na_6O_{16}$ .

0.1349 g Sbst.: 0.0763 g  $Na_2SO_4$ . — 0.1894 g Sbst.: 0.2149 g  $CO_2$ , 0.0452 g  $H_2O$ . — 0.1981 g Sbst.: 5.7 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{18}H_{12}N_2S_2Na_6O_{16}$ . Ber. C 30.29, H 1.74, Na 19.33, N 3.92.

Gef. » 30.95, » 2.65<sup>2)</sup>, » 18.32, » 3.25.

Die Verbindung ist also, entgegen den Angaben Rochleder's über das Aescorkein, mit dem sie sonst alle Eigenschaften (Färbung, Fluorescenzerscheinungen) theilt, stark schwefelhaltig, d. h. noch ein sulfonsaures Salz. Die Verbindung dürfte also als äscorkein-sulfonsaures Natrium zu bezeichnen sein. Bemerkenswerth ist, dass Dihydroäsculetinsulfonsäure über Aethylamin ganz ähnliche Farben und Fluorescenzerscheinungen zeigt wie über Ammoniak, sodass am Stickstoff der Aescorkein-sulfonsäure sich noch ein durch Alkyl ersetzbares Wasserstoffatom befinden dürfte. Aescorkein-sulfonsaures Natrium wird durch concentrirte Schwefelsäure schön blau gelöst; durch Wasser wird die Lösung braun ohne Fluorescenz, aber beim Uebersättigen mit Alkali wird die Lösung wieder blau mit prachtvoll blutrother Fluorescenz. Bleizuckerlösung fällt aus der Lösung des äscorkein-sulfonsauren Natriums das zugehörige Bleisalz in blauen Flocken. Das

<sup>1)</sup> Ueber die Reindarstellung siehe Liebermann und Knietsch, diese Berichte 13, 2595 [1880].

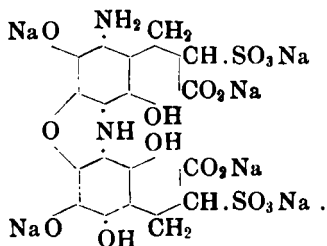
<sup>2)</sup> Dass der Wasserstoff hier und im Folgenden immer etwas zu hoch gefunden ist, dürfte sich aus der grossen Hygroskopicität aller dieser Verbindungen erklären.

letztere Verhalten suchten wir zu benutzen, um durch Fällung des Bleis mit Schwefelwasserstoff zur Analyse der freien Farbstoffsäure zu gelangen. Man erhält auch die Farbsäure durch Abdampfen des alkoholischen oder wässrigen Filtrats vom Schwefelblei, aber sie stellt eine dunkle, harzige, in Wasser und Alkohol spielend lösliche Substanz dar, die auch nicht ganz aschefrei erhalten werden konnte und keine Garantie für Analysenreinheit bot. Wir verfahren daher, um auf einem zweiten Wege zu einem Salz des Farbstoffs zu gelangen, so, dass wir zur Verwandlung in den Farbstoff von der freien Dihydroäsculetinsulfonsäure ausgingen, das Farbproduct dann über Schwefelsäure vollständig eintrockneten, in wenig Wasser lösten und nun mit viel Alkohol und kohlensäurefreiem Natriumalkoholat versetzten und sonst wie früher verfahren. Der so erhaltene Farbstoff gab nicht ganz dieselben Zahlen, wie der auf dem ersten Wege gewonnene.

0.1660 g Sbst.: 0.0779 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1781 g Sbst.: 0.0836 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1924 g Sbst.: 7.6 ccm N ( $19^\circ$ , 769 mm). — 0.1935 g Sbst.: 0.2312 g  $\text{CO}_2$ , 0.0431 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1829 g Sbst.: 0.1263 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_5\text{O}_{18}$ . Ber. Na 16.66, C 31.28, H 1.82, S 9.24, N 4.06.  
Gef. » 15.20, 15.21, » 32.58, » 2.47, » 9.48, » 4.59

Die gefundene Zusammensetzung lässt aber die Vermuthung zu, dass hier nur zwei verschieden basische Salze derselben Säure vorliegen, was bei der grossen Zahl von Metallatomen sehr leicht begreiflich wäre, zumal auch, wenn man die folgende Constitutionsformel als möglich zulässt, die aber bei den durchweg nur annähernden Analysenzahlen selbstverständlich nur mit dem grössten Vorbehalt gegeben wird:



Diese Formel findet durch ein Bromirungsproduct Bestätigung, welches man erhält, wenn man das zuletzt beschriebene Natriumsalz, sehr fein gepulvert mit trockenem Brom übergossen, 48 Stunden stehen lässt. Nach vollständigem Verjagen des unverbrauchten Broms, zuletzt im Vacuum über Natronkalk, löst man in sehr wenig Wasser und fällt mit viel Alkohol die anorganischen Salze, dann das Filtrat mit Natriumalkoholat, wie oben beschrieben.

0.1178 g Sbst.: 0.0516 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.0663 g Sbst.: 0.0282 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
 — 0.2176 g Sbst.: 0.0919 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1978 g Sbst.: 0.0326 g AgBr,  
 0.1228 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1841 g Sbst.: 3.8 ccm N ( $18^\circ$ , 763 mm). — 0.1910 g  
 Sbst.: 0.1860 g  $\text{CO}_2$ , 0.0327 g  $\text{H}_2\text{O}$ .



Ber. Na 13.54, C 25.44, H 1.33, N 3.28, S 7.65, Br 18.84.

Gef. » 14.19, 13.78, 13.68, » 26.56, » 1.90, » 2.40, » 8.53, » 17.77, 17.65.

Annähernd stimmen die Analysen zu einem zweifach gebromten äsorceindisulfosaurem Natrium von der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_2\text{Br}_2\text{Na}_5\text{O}_{16}$ , ohne dass übrigens andere Formeln wegen der vorhandenen Analysendifferenzen ausgeschlossen wären. Der gebromte Farbstoff ist in Wasser und Alkohol mit gelbbrauner Farbe spielend löslich und bleibt beim Abdampfen der alkoholischen Lösung als braunes Harz zurück. Seine alkalische Lösung ist viel blauer als die des nicht bromirten Farbstoffs, die Fluorescenz ist schwächer. Wolle und Seide färbt dieser Farbstoff schön blau, Seide mit gleichzeitiger röthlicher Fluorescenz, Chrombeize auf Baumwolle vergissmeinnichtblau.

Haudlichere Verbindungen durfte man zu erhalten hoffen, wenn es gelang, als Ausgangsmaterial eine nicht sulfonirte Substanz zu benutzen. Während nun Aesculetin mit Ammoniak keinen hierher gehörigen Farbstoff liefert, thut dies, wie schon Rochleder<sup>1)</sup> angiebt, dessen mit Natriumamalgam erhaltenes Reductionsproduct, das Aescorcin. Wir haben daher zunächst das Verhalten dieser Verbindung gegen Ammoniak, dann aber und in Folge hiervon auch das noch anderer Derivate des Aesculetins nach derselben Richtung untersucht.

Rochleder<sup>2)</sup> unterscheidet von dem aus Aesculetin durch Einwirkung des Natriumamalgams im Kohlensäurestrom entstehenden Aescorcin<sup>3)</sup>, dem er die Formel  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$  beilegt, das Hydroäsculetin, welches man durch Reduction des Aesculins mit Natriumamalgam zu Hydroäsculin und Spaltung des Letzteren mit Säuren erhält. Dem Hydroäsculetin giebt er nach dem Trocknen bei  $150^\circ$  die Formel  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_{17}$ ; er ist aber der Meinung, dass es bei höherer Temperatur noch Wasser verlieren und die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$  besitzen könnte.

Nach unseren Erfahrungen sind Aescorcin und Hydroäsculetin identische Verbindungen. Die scheinbare leichtere Löslichkeit des Hydroäsculetins beruht nur darauf, dass es meist noch — nicht reducirtes — Aesculetin enthält, von welchem man es durch Auskochen

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Berichte 55, II, 833.

<sup>2)</sup> Wiener Akad. Berichte 57, (II), 697 [1868].

<sup>3)</sup> Die Ausbeute an Aescorcin ist übrigens recht mangelhaft (ca. 25 pCt. der Theor.). In der Mutterlauge befinden sich, allerdings etwas schwierig auszuäthernde, Verbindungen, die noch genauer untersucht werden sollen.

mit Alkohol befreien muss. Aescorcin und Hydroäsculetin sind dann so schwer löslich, dass sie sich aus den üblichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiren lassen, sie zersetzen sich beide bei circa 300° und geben dieselbe Acetylverbindung vom Schmp. 274° (unter Zersetzung).

Unsere Analysen sprechen mehr für die Formel  $C_{18}H_{14}O_8$  als für die Formel  $C_9H_8O_4$  <sup>1)</sup>.

0.1879 g Hydroäsculetin (bei 110° getrocknet): 0.4170 g  $CO_2$ , 0.0638 g  $H_2O$

$C_9H_8O_4$ . Ber. C 60.00, H 4.44.  
 $C_{18}H_{14}O_8$ . » » 60.34, » 3.91.  
 Gef. » 60.53, » 3.77.

Acetylhydroäsculetin ergab:

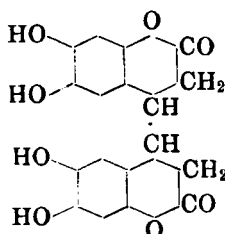
0.1746 g Sbst.: 0.3786 g  $CO_2$ , 0.0673 g  $H_2O$ .

Acetyläscorcin ergab:

0.1950 g Sbst.: 0.4203 g  $CO_2$ , 0.0784 g  $H_2O$ . — 0.1916 g Sbst.: 0.4141 g  $CO_2$ , 0.0723 g  $H_2O$ .

$C_9H_8(O.C_2H_3O)_2O_2$ . Ber. C 59.09, H 4.55.  
 $C_{18}H_{10}(O.C_2H_3O)_4O_4$ . » » 59.32, » 4.18.  
 Gef. » 59.14, 58.78, 58.94, » 4.28, 4.18, 4.18.

Die Formel  $C_{18}H_{14}O_8$  des Hydroäsculetins könnte möglicherweise der folgenden Constitution entsprechen:



welche seine Unlöslichkeit und Schwerschmelzbarkeit erklären würde.

<sup>1)</sup> Hierbei mag nicht unerwähnt bleiben, dass Hr. Favre-Brandt welcher unter unseren Augen unsere Versuche nacharbeitete, aus unbekannt gebliebenen Ursachen ein hydratisches Hydroäsculetin erhielt, welches sich in der Zusammensetzung mehr der Verbindung von Rochleder näherte, aber auch bei 150° sein Wasser nicht verlor. Dasselbe ergab bei allen Temperaturen zwischen 110—115° dieselben Zahlen:

Gef. C 57.31, 57.87, 57.86, H 4.61, 4.70, 4.47,

welche auf  $C_{18}H_{14}O_8 + H_2O$  stimmen (ber. C 57.45, H 4.26). In den Eigenschaften gleicht es unserem Hydroäsculetin und gab auch dieselbe Acetylverbindung:

$C_{26}H_{22}O_{12}$ . Ber. C 59.32, H 4.18.  
 Gef. » 59.16, » 4.22,

wie dieses.



Dehydroäscorcein,  $C_{18}H_{13}N_3O_7$ . Lässt man Hydroäsculetin, als feines Pulver in einer Uhrschale ausgebreitet, über Ammoniak stehen, so nimmt es bald tiefvioletten Metallglanz an. Auch hier sorgt man wie früher für möglichst vollständige Umwandlung des Farbstoffes, doch darf man die Einwirkung des Ammoniaks meist nicht über 2—3 Tage fortsetzen, da sonst die Reaction zu weit geht, was man aus dem weniger rein blauen Farbenton einer in Wasser gelösten Probe erkennt. In Alkohol ist dieser Farbstoff, als Ammoniumsalz, unlöslich. Man nimmt ihn mit wenig Wasser auf, worin er mit schön blauer Farbe ohne Fluorescenz sehr löslich ist. Essigsäure fällt ihn in gut auswaschbaren braunrothen Flocken. Diese werden analysenrein ausgewaschen, dann getrocknet<sup>1)</sup> und mit absolutem Alkohol ausgekocht, welcher für den Fall, dass das Hydroäsculetin noch äsculethinaltig war, Letzteres auszieht. Der getrocknete Farbstoff ist in den indifferenten organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Alkalien nehmen ihn mit schön blauer Farbe auf. Concentrirte Schwefelsäure löst blau. Wolle und Beizen färbt der Farbstoff nicht.

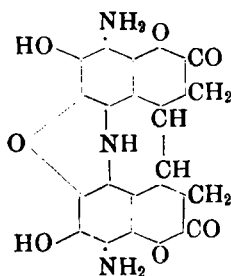
0.1885 g Sbst.: 0.3934 g  $CO_2$ , 0.075 g  $H_2O$ . — 0.1821 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 780 mm). — 0.1753 g Sbst.: 16.9 ccm N (19°, 768 mm). — 0.1632 g Sbst.: 0.3361 g  $CO_2$ , 0.0681 g  $H_2O$ .

(Substanzen von 2 verschiedenen Darstellungen).

$C_{18}H_{13}N_3O_7$ . Ber. C 56.40, H 3.34, N 10.96.

Gef. » 56.92, 56.19, » 4.46, 4.57, » 10.53, 11.20.

Diese Zahlen führen zur Formel  $C_{18}H_{13}N_3O_7$ , welche man im Sinne der vorhergehenden Verbindungen vielleicht so interpretiren kann.



Obwohl die Formeln aller dieser Farbstoffe wohl noch nicht als definitiv feststehend gelten können, so stellen sie doch eine mit Rücksicht auf das schwierige Material erste Annäherung an ein Verständnis dieser Verbindungen dar.

Ihre Bildung dürfte sich dahin erklären lassen, dass in ihnen zunächst zwei Aesculetinreste durch die gleichzeitige Wirkung von Ammoniak und Luft durch Imid verkettet werden. In der hierdurch noch

<sup>1)</sup> Der nicht getrocknete Farbstoff ist in Alkohol löslich.

oxydabler gewordenen Verbindung würde alsdann der Luftsauerstoff alle noch freien Benzolwasserstoffe zu Hydroxyl oxydiren, wonach dann einerseits durch Wasserabspaltung Oxyazinbildung erfolgen, und ein oder zwei Hydroxyle noch durch Amid ersetzt werden würden. Allerdings liegt für diese Annahme bisher kein anderes als das vorstehend mitgetheilte Material vor <sup>1)</sup>.

Um weitere Stützen für unsere Betrachtungen zu gewinnen, haben wir eine Anzahl Aesculetinverbindungen für die Fortsetzung dieser Versuche heranzuziehen begonnen, so das Methyläsculetin, die Aesculetin- $\beta$ -carbonsäure und deren Ester, welche durch die schönen Arbeiten von v. Pechmann und v. Krafft <sup>2)</sup> auf synthetischem Wege zugänglich geworden sind. Hierbei hat sich die merkwürdige Thatsache ergeben, die auch schon in dem obigen Material zum Ausdruck kommt, dass keine der drei vorgenannten Verbindungen, ebenso wenig wie das Aesculetin selbst, mit Ammoniak Farbstoffe bzw. fluorescirende Farbstoffe liefert. Erst die Hydroproducte aller dieser Verbindungen, welche man mit nascirendem Wasserstoff oder Bisulfit erhält, zeigen wieder dieselben merkwürdigen Farben- bzw. Fluorescenz-Erscheinungen wie die Dihydroäsculetinsulfonsäure und das Hydroäsculetin. Wir gedenken, unsere Arbeit nach dieser Richtung hin demnächst fortzusetzen.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

#### 403. Johannes Thiele und Carl Jaeger:

##### Ueber Dioxyfluoresceïn.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 29. Juli 1901.)

Nachdem das Oxyhydrochinon durch seine Darstellung aus Chinon <sup>3)</sup> leicht zugänglich geworden war, haben wir dasselbe, wie es damals auch angekündigt war, genauer untersucht. Die Versuche sind seit einem Jahre beendet, äussere Gründe verzögerten die Publication; doch veranlasst uns die letztbin erschienene Mittheilung Liebermann's <sup>4)</sup> über Dioxyfluoresceïn, auch unsere Resultate mitzu-

<sup>1)</sup> Mit der Orceïnbindung hat die Bildung der vom Aesculetin sich ableitenden Farbstoffe die grösste Aehnlichkeit. Auch in den Orceïnen muss ein Stickstoffatom sicher als Imidstickstoff angenommen werden, da, wie ich gemeinsam mit Hrn. Paul Goldberger gefunden habe, die Orceïnbindung gerade so gut wie mit Ammoniak auch mit Aethylamin verläuft.

Liebermann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 423 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 1247 [1898].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 2299 [1901].