

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 ¹⁾.

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- β -carbonsäure und deren Ester, welche durch die schönen Arbeiten von v. Pechmann und v. Krafft ²⁾ 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 ³⁾ 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 ⁴⁾ über Dioxyfluoresceïn, auch unsere Resultate mitzu-

¹⁾ 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.

²⁾ Diese Berichte **34**, 423 [1901].

³⁾ Diese Berichte **31**, 1247 [1898].

⁴⁾ Diese Berichte **34**, 2299 [1901].

theilen, soweit sie nicht durch Liebermann's Publication überholt sind.

Dioxyfluoresceïn.

Zur Darstellung verfahren wir wie Liebermann. Zur Reinigung des Rohproductes ist es aber vortheilhafter, nicht wie Liebermann aus verdünntem Alkohol zu krystallisiren, sondern die Schmelze mit 30-procentiger Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure auszukochen, aus der sich das Dioxyfluoresceïn beim Erkalten als hellbraunes Pulver abscheidet. Man zieht zur Entfernung von Schwefelsäure mit kochendem Wasser aus, wobei die Substanz dunkelbraun wird und etwas Cantharidenglanz annimmt. Durch Trocknen bei 105° wird der Körper ganz wasserfrei und rothbraun.

0.1926 g Sbst: 0.4658 g CO₂, 0.0577 H₂O.

C₂₀H₁₂O₇. Ber. C 65.93, H 3.29.

Gef. » 65.96, » 3.33.

Ammoniumsalz, C₂₀H₁₂O₇.NH₃. Lufttrocknes Dioxyfluoresceïn verwandelt sich neben Natronkalk und Chlorammonium in einigen Stunden vollständig in eine dunkelgrüne Masse des Ammoniumsalzes, während trocknes Dioxyfluoresceïn in der Hauptsache unverändert bleibt.

0.1617 g Sbst.: 5.4 ccm N (12°, 722 mm.)

C₂₀H₁₅O₇N. Ber. N 3.67. Gef. N 3.76.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich mit rothbrauner Farbe und prachtvoll dunkelgrüner, sehr starker Fluorescenz. Dioxyfluoresceïn löst sich in Natriumacetat zu einer gelbbraunen fluorescirenden Lösung, die aussieht wie die des Ammoniumsalzes und wohl das entsprechende Natriumsalz enthält.

Beide Lösungen werden durch Alkali fuchsinroth unter Verschwinden der Fluorescenz. Offenbar fluoresciren nur die Salze mit einem Aequ. Basis. Die anderen Eigenschaften des Dioxyfluoresceïns fanden wir wie Liebermann.

Dioxyfluoresceïntetraacetat. Dasselbe wurde dargestellt durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte, oder durch Kochen mit Anhydrid. Die Eigenschaften fanden wir wie Liebermann, doch tritt schon von 200° ab Rothfärbung ein.

0.1676 g Sbst.: 0.3872 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1959 g Sbst.: 0.4519 g CO₂, 0.0679 g H₂O.

C₂₈H₂₀O₁₁. Ber. C 63.15, H. 3.75,

Gef. » 63.00, 62.91, » 3.88, 3.86.

Dibromdioxyfluoresceïn.

Dioxyfluoresceïn, in der vierfachen Menge Eisessig suspendirt, wird mit 4 Atom-Gew. Brom in 20-procentiger Eisessiglösung eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die dunkelbraune Lösung scheidet beim Erkalten einen grossen Theil des Dibromdioxyfluoresceïns in braun-

schwarzen Krusten aus, durch Wasserezusatz fällt noch eine erhebliche Menge. Das trockne Rohproduct wird in wenig Alkohol heiss gelöst, dann versetzt man mit heissem Wasser bis zur leichten Trübung, filtrirt und lässt erkalten. Man erhält so ein rothes Pulver, das beim Trocknen grellroth wird und sich über 200°, ohne zu schmelzen, zersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure, in Eisessig und Essigester. Leicht löslich in Alkohol.

0.1350 g Sbst.: 0.0968 g AgBr.

$C_{20}H_{10}O_7Br_2$. Ber. Br 30.65. Gef. Br 30.51.

In Natriumacetat löst sich das Dibromderivat zu einer schwach grün fluorescirenden, eosinrothen Flüssigkeit, die auf Alkalizusatz ohne Fluorescenz fuchsinroth wird.

Ein Tetrabromid wurde nicht erhalten.

Condensation des Dioxyfluoresceins mit concentrirter Schwefelsäure.

Man erhitzt Dioxyfluorescein mit dem 7- bis 8-fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure 2 Stunden auf 120° und fällt die tief dunkelviolette Lösung mit Wasser. Das je nach der mehr oder weniger feinen Vertheilung rothbraune bis violettschwarze Condensationsproduct wird zur Reinigung in das Acetat übergeführt (vergl. unten) und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wiedergewonnen. Dunkles, mit violetter Farbe in Nitrobenzol, Eisessig, Anilin etwas lösliches Pulver. Der Körper sei als Violeïn bezeichnet.

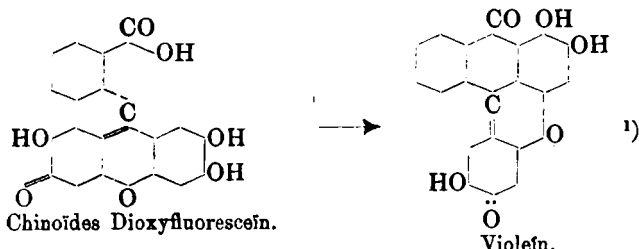
0.1513 g Sbst.: 0.3853 g CO_2 , 0.0407 g H_2O .

$C_{20}H_{10}O_6$. Ber. C 69.36, H 2.89.

Gef. » 69.45, » 2.99.

Mit Alkalien bildet der Körper indigoblaue, im Ueberschuss des Alkalis schwer lösliche Salze.

Das Condensationsproduct ist offenbar ein dem Cöruleïn ähnliches Anthrachinonderivat. Unter der wahrscheinlichen Annahme, dass bei der Bildung des Dioxyfluoresceins das eine zum Hydroxyl in *p*-Stellung befindliche H-Atom reagirt, entsteht das Violeïn nach der Gleichung:



¹⁾ Der Eingriff des Carboxyls könnte natürlich auch an dem chinoïden Benzolkern erfolgt sein.

Triacetat, $C_{26}H_{16}O_9$. Das rohe Anthrachinonderivat wird mit der zwanzigfachen Menge Essigsäureanhydrid 6 Stunden gelinde gekocht. Man giesst in viel Wasser, löst den dunkelbraunen Niederschlag in möglichst wenig Essigester und fällt ihn mit Aether wieder aus. Durch mehrmalige Umfällung erhält man das Acetat so als dunkel braunviolette Pulver.

0.1534 g Subst.: 0.3711 CO_2 , 0.0492 H_2O .

$C_{26}H_{16}O_9$. Ber. C 66.10, H 3.39.

Gef. » 65.96, » 3.56.

Das Acetat ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Essigester, Chloroform mit intensiv rothvioletter Farbe, sehr wenig löslich in Aether.

404. H. Ley: Ueber Oxyamidine.

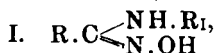
(Dritte Mittheilung über Acylhydroxylamine.)¹⁾

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

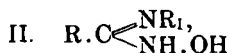
(Eingegangen am 5. Juli 1901.)

Einleitung.

Die hier näher charakterisirten Hydroxylaminderivate gehören zur Klasse der Acylhydroxylamine: $R.NH.OH$, wo R ein Säureradical darstellt. Die Körper leiten sich von der tautomeren Form der Amidoxime (II)



Amidoxime



tautomere Form

dadurch ab, dass das Wasserstoffatom der primären Hydroxylaminogruppe $NH.OH$ durch ein Radical, Alkyl, ersetzt ist. Ihre Constitution ist demnach durch das Schema



ausdrückbar.

Für diese Körperklasse schlage ich den Namen Oxyamidine vor.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Oxyamidine enthalten an Stelle des Radicals R_{II} sämmtlich die Benzylgruppe, während R und R_1 aromatische Radicale darstellen. Die Oxyamidine sind durch Einwirkung von β -Benzylhydroxylamin auf die betreffenden Imidchloride

¹⁾ Erste Mittheilung: diese Berichte 31, 240 [1900]; zweite Mittheilung: diese Berichte 31, 2190 [1900].