

aus, das nach Sublimieren und einmaligen Umkrystallisieren den Schmp. 75—76° zeigt.

0.3178 g Subst.: Verbr. 46.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. Ber. 47.60.

0.2842 » : » 42.0 ccm » » 42.70.

Verbrennung: 0.2984 g Subst.: 0.3019 g CO₂, 0.0242 g H₂O.

C₆H₂NCl₃. Ber. C 27.14, H 0.75.

Gef. » 27.59, » 0.91.

361. Hans von Liebig:

Studien über Oxonium- und Alkalisalze von Fluoronen.

[I. Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. August 1913.)

Durch die Überführung des von Kehrman und Dengler¹⁾ entdeckten Chlorids des Fluorescein-trimethyläther-esters in die Fluoresceinverbindung und seine Darstellung durch Oxydation der Fluoresceinverbindung war die Trimethyläther-ester-Natur des Chlorids bewiesen worden²⁾. Wie aber die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts ergab³⁾, konnte das nach der Kehrman'schen Methode erhaltene Chlorid kein einheitlicher Körper sein und entsprach keinesfalls der von ihm und seinen Schülern auf Grund der Chlorbestimmung angenommenen Formel C₂₃H₁₉O₃Cl. Da wegen der Wasserlöslichkeit des Chlorids die Zusammensetzung von einiger Wichtigkeit ist, wurde das Verhalten des Chlorids weiter verfolgt.

20 g des nach meiner Vorschrift⁴⁾ durch Aussalzen erhaltenen Rohchlorids wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung in geschlossenem Gefäß 5 Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war eine beträchtliche Menge reinen Fluorescein-dimethyläthers (Schmp. 198°) in feinen Nadeln auskrystallisiert. Das Filtrat wurde mit Äther versetzt, bis eben eine Trübung bestehen blieb. Das über Nacht auskrystallisierte Chlorid schmolz, wie alle mit Äther aus alkoholischer Lösung ausgefällten Chloride des Trimethyläther-esters, zwischen 110° und 125° unter lebhaftem Schäumen; das Schmelzen und Schäumen setzt an einem beliebigen Punkt des Fadens ein und erfolgt dann innerhalb eines Grades; doch ist der Einsetzungsgrad verschieden.

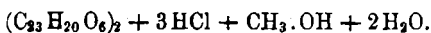
0.133, 0.177 g Subst.: 0.2862, 0.2518 g CO₂, 0.0677, 0.0617 g H₂O. —
0.1487 g Subst.: 0.0676 g AgCl.

¹⁾ B. 42, 878 [1909]; Kehrman und Scheunert, A. 372, 327 [1910].

²⁾ H. v. Liebig, J. pr. [2] 88, 33 [1913].

³⁾ Ebenda S. 44.

⁴⁾ J. pr. [2] 88, 44 [1913].

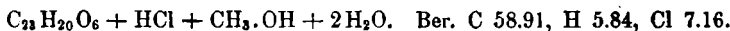


Ber. C 58.65, H 5.30, Cl 11.07.

Gef. » 58.68, 58.69, » 5.66, 5.85, » 11.24.

Von diesem Chlorid wurden 5 g in 15 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst. Über Nacht krystallisiert ein anders zusammengesetztes Chlorid aus.

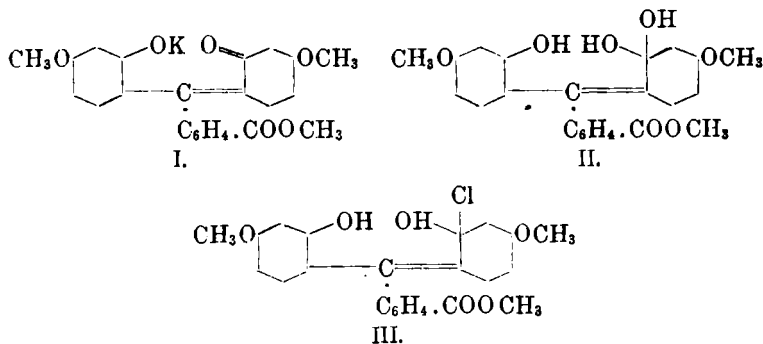
0.1335 g Sbst.: 0.2864 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1551 g Sbst.: 0.0447 g Ag Cl.



Gef. » 58.50, » 5.75, » 7.12.

Beide Chloride lösen sich schon in kaltem Wasser; die Lösung des ersten ist ziemlich beständig, die des zweiten trübt sich beim Stehen und Erwärmen rasch.

Wie durch diesen Versuch gezeigt wird, beweisen die Analysenzahlen bei einem derartigen Chlorid überhaupt nichts; es hängt lediglich, wie der Vergleich mit den früheren Analysen zeigt, von der zufälligen Zusammensetzung des ausgefällten Rohchlorids, der Dauer des Stehenlassens und des Auskrystallisierens ab, welche Zahlen man erhält. Es wurden daher die Versuche fortgesetzt, die dem Chlorid zugrunde liegende Verbindung näher zu erforschen. Wie ich gezeigt habe¹⁾, liefern die Chloride mit 33-proz. Kalilauge ein rein blaues Kaliumsalz, dem wahrscheinlich die Konstitution I zukommt. Die



dazugehörige Säure²⁾ besitzt die Zusammensetzung $C_{23}H_{20}O_6 + H_2O$; da das Wasser erst bei 173° abgespalten wird, ist es vermutlich konstitutiv gebunden, vielleicht nach Formel II. Die Säure löst sich in konzentrierter Säure mit schön roter Farbe; die rote Farbe ist hier einige Zeit beständig; da das Kaliumsalz schon in ganz verdünnter Essigsäure die rote Färbung gibt, allerdings nur einen Augenblick; liegt hier wohl keine Säureverbindung, sondern das freie Chinon

¹⁾ J. pr. [2] 88, 35 und 46 [1913]. ²⁾ Ebenda S. 48.

(Formel I, K durch H ersetzt) vor. Nach einiger Zeit 'verschwindet' auch in den konzentrierten Säuren die rote Farbe und macht der goldgelben des wasserlöslichen Chlorids (nach meiner Hypothese von der Formel III) Platz, in der die chinolide Gruppe $\text{HO}-\text{C}(\text{Cl})$ die Wasserlöslichkeit bedingt, mit oder ohne Mitwirkung des zweiten Brückenhydroxyls.

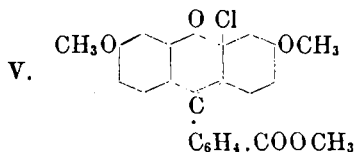
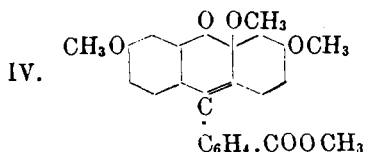
Behandelt man das Kaliumsalz statt mit Säuren nur mit Wasser, so erhält man eine von mir als freien Fluorescein-trimethyläther-ester¹⁾ angesprochene Verbindung $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6$, die bis jetzt nur als Rohprodukt analysiert wurde. Der Körper löst sich leicht in kaltem Methylalkohol — mit heißem geht er in den Fluorescein-dimethyläther über — und krystallisiert daraus beim allmählichen Verdunsten in feinen, weißen Nadelchen, die bei $105-110^\circ$ zu sintern anfangen, bei spätestens 126° ein erstes Mal, kurz über 180° ein zweites Mal schäumen. Denselben Körper erhält man, wenn man das blaue Kaliumsalz selbst mit Methylalkohol behandelt; die ausgeschiedenen Krystalle müssen in diesem Fall mit Wasser gewaschen werden.

0.137 g Subst.: 0.3548 g CO_2 , 0.0646 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Ber. C 70.40, H 5.10.

Gef. » 70.63, » 5.23.

Mit der Konstitution eines Fluorescein-trimethylätherester-carbinols ist die zweimalige Dampfentwicklung beim Schmelzen nicht zu vereinigen; vermutlich handelt es sich um einen Körper der Formel IV, entstanden durch Methylalkohol-Anlagerung an das Carbonyl der Formel I unter



Brücken-Rückbildung; der durch bloßes Waschen mit Wasser erhaltene Körper ist dann das dazu gehörige Hydrat. Die Brücken-Rückbildung wird bestätigt durch das Verhalten gegen Alkalien, mit denen keine blauen Salze mehr entstehen.

Hydrat wie Methylat lösen sich leicht in lauwarmer, 10—15-prozentiger Salzsäure mit goldgelber Farbe; aus konzentrierten Lösungen krystallisiert ein Chlorid aus, das in seinem Äußern durchaus den anderen Chloriden gleicht. Es verhält sich aber nicht wie diese,

¹⁾ Ebenda S. 48.

sondern wie die normalen Chloride des Fluoresceins und seiner Mono- und Dimethyläther bezw. -ester, d. h. es ist nur mehr zum kleinsten Teil in reinem Wasser löslich, löst sich allerdings auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure wieder völlig. Beim Erhitzen tritt über 150° eine Gasentwicklung unter sofortigem Wiedereerstarrten ein, über 205° erfolgt ruhiges Schmelzen. Wahrscheinlich entspricht dieses Chlorid der nach meiner Hypothese den normalen Oxoniumsalzen zukommenden Formel V, wenn auch die Analysen vorläufig wie bei den wasserlöslichen Chloriden schwankende, und zwar hier zu niedrige Chlorzahlen ergeben haben. Mit Alkalien werden die blauen Salze zurückgebildet; es kann also noch nicht Verseifung zu einem Dimethyläther eingetreten sein.

In früheren Arbeiten¹⁾ habe ich einen Dimethyl- und -diäthyläther des Fluoresceins vom Schmp. 255° und 234° beschrieben. Während die über die andren Äther und Ester des Fluoresceins noch schwebenden Fragen durch diese Arbeiten²⁾ und die Arbeit von O. Fischer und Hepp³⁾ beantwortet wurden, harrten diese Äther noch der Aufklärung. Sie wurden erhalten durch Schütteln der Alkylierungsrohprodukte mit Ammoniak und Äther, und es wurde schon in der ersten Mitteilung die Vermutung ausgesprochen⁴⁾, die Muttersubstanz sei das Chlorid einer Trimethylverbindung des Fluoresceins. Es lag also auf der Hand, das oben beschriebene Kehrmannsche Chlorid mit Ammoniak — es wurde konzentriertes verwendet — und Äther durchzuschütteln; tatsächlich ergab das Verfahren glatt den vermeintlichen Dimethyläther vom Schmp. 255° ; der Schmelzpunkt wurde dabei etwas höher — $256\text{--}257^{\circ}$ — gefunden. Zur Reinigung wurde mit Alkohol gekocht, das dabei Ungelöste in heißem Benzol aufgenommen, das Benzol mit der gleichen Menge Alkohol versetzt und die Lösung auf die Hälfte eingengt. Die gefundenen Analysenzahlen stimmten, wie die früher gefundenen, gut mit den auf den Dimethyläther passenden überein; der Körper erwies sich aber als stickstoffhaltig.

0.1414 g Sbst.: 0.3813 g CO_2 , 0.0649 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 73.53, H 4.73.

Gef. » 73.54, » 5.09.

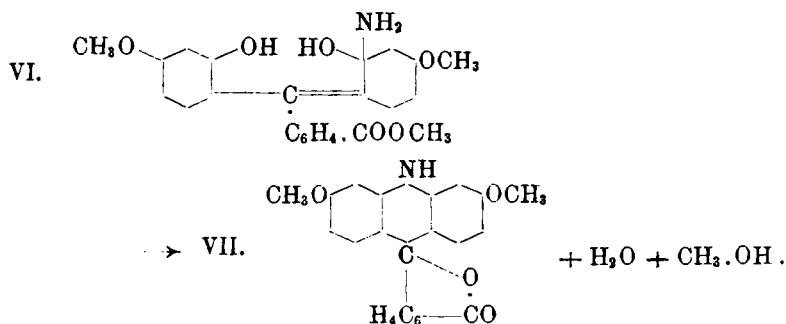
Die Bildung dieses Körpers läßt sich auf Grund meiner Oxoniumformel III leicht erklären; es wird das Chloratom durch die Amino-

¹⁾ J. pr. [2] 85, 276; 86, 502 [1912].

²⁾ J. pr. [2] 85, 97; 86, 472 [1912]; 88, 26 [1913].

³⁾ B. 46, 1951 [1913]. ⁴⁾ J. pr. [2] 83, 277 [1912].

gruppe ersetzt (VI), worauf Umlagerung zum Carbinol und Wasserabspaltung erfolgt (VII).



Die Reaktion entspricht genau der Bildung des 2.4.6-Trimethylpyridins aus dem Perchlorat des Trimethyl-pyroxoniums, die A. v. Baeyer und Piccard beobachtet¹⁾ haben, nur daß hier das Carbinolhydroxyl nicht zur Lactonring-Schließung, sondern für die Pyridinring-Doppelbindung verwendet wird.

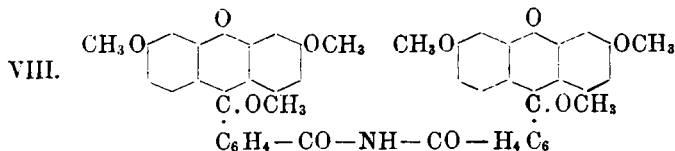
Kocht man den Körper mit Zinkstaub und Eisessig, so krystallisiert aus dem Eisessig ein Körper mit etwas höherem Wasserstoffgehalt, aber gleichem Schmelzpunkt und gleichen Eigenschaften aus; es ist daher zweifelhaft, ob wirklich Reduktion eingetreten ist.

0.1341 g Sbst.: 0.3602 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₂₂H₁₉O₄N. Ber. C 73.13, H 5.25.

Gef. • 73.25, > 5.24.

Inzwischen haben Kehrman und Loth²⁾ auf Grund meiner Angaben auf die methylalkoholische Lösung des Chlorids gasförmiges Ammoniak einwirken lassen und dabei einen ebenfalls bei 257° schmelzenden Körper erhalten, den sie für identisch mit dem von mir beschriebenen Dimethyläther halten. Kehrman und Loth fanden aber bei ihrer Verbindung 72.41 % C, 5.13 % H und 1.89 % N, also ganz andre Zahlen, und sie erteilen ihr infolgedessen die Formel VIII.



Daß ein Körper dieser Konstitution in der von mir beschriebenen Verbindung nicht vorliegen kann, beweisen nicht nur die Analysenergebnisse für C, H, N und die Methylbestimmung (C₂₂H₁₇O₄N:2CH₃:

¹⁾ A. 384, 208 [1911]. ²⁾ Dissertation Loth, Lausanne, Ende Juli 1913.

Ber. 8.35. Gef. 8.49)¹⁾, sondern auch das ganze Verhalten der Substanz. Sie wird z. B. durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure (20 ccm starke Salzsäure in 40 ccm Alkohol) nicht verändert.

0.145 g Sbst.: 0.3917 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.199 g Sbst.: 7.3 ccm N (24.5°, 717 mm).

C₂₂H₁₇O₄N. Ber. C 73.53, H 4.73, N 3.89.

Gef. • 73.67, • 4.80, • 3.98. „

In kochender, 10-prozentiger, alkoholischer Kalilauge löst sie sich, um beim Erkalten unverändert wieder auszukristallisieren.

0.2045 g Sbst.: 7.4 ccm N (24.5°, 717 mm).

C₂₂H₁₇O₄N. Ber. N 3.89. Gef. N 3.92.

Eine Erklärung für die verschiedenen Befunde bietet vielleicht folgende Beobachtung: Bei der Darstellung der Dimethylverbindung entsprechenden Diäthylverbindung vom Schmp. 234° nach meinem direkten Verfahren²⁾ wird gleichzeitig ein sich ähnlich verhaltender, durch größere Löslichkeit in Alkohol abzutrennender Körper vom Schmp. 221° erhalten, der, wie die Kehrmannsche Methylverbindung, nur ein halbes Atom Stickstoff auf das einfache Molekül enthält.

0.1411 g Sbst.: 0.3832 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.1341 g Sbst.: 2.5 ccm N (25.5°, 709 mm).

C₂₄H₂₁O₄N. C₂₄H₂₀O₃. Ber. C 74.32, H 5.27, N 1.80.

Gef. • 73.89, • 5.33, • 1.99.

Da diese Verbindungen ebenfalls ziemlich schwer löslich in Alkohol sind, fällt die Dimethylverbindung mit dem halben Stickstoffgehalt vielleicht beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Chloridlösung sofort aus und entzieht sich dadurch der weiteren Einwirkung des Ammoniaks. Wahrscheinlich wird die Verbindung auch bei meiner Methode gebildet, aber durch die Behandlung mit kaltem und heißem Alkohol von der andren getrennt.

Kocht man das Fluorescein-trimethylätherester-chlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so scheidet sich aus dem mit Wasser versetzten Reaktionsprodukt lediglich Dimethyläther vom Schmp. 198° ab; die wäßrige Lösung enthält noch ziemlich viel unverändertes Esterchlorid. Anders verhält sich das wasserlösliche Dichlorid des Resorcinbenzein-dimethyläthers³⁾.

5 g Dichlorid, 60 ccm Essigsäureanhydrid, 10 g Natriumacetat werden 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die mit Wasser ausgefällte Schmiere wird in Äther aufgenommen, der Äther mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, mit Benzol vermischt und verjagt. Die aus dem Benzol aus- und um-

¹⁾ J. pr. [2] 85, 276 [1912]. ²⁾ J. pr. [2] 86, 502 [1913].

³⁾ J. pr. [2] 85, 280 [1912].

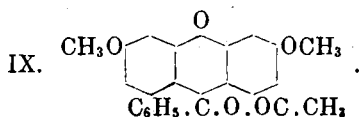
krystallisierten feinen, farblosen Blättchen geben über 110° Krystallbenzol ab, erstärren wieder und schmelzen von neuem bei 178°

0.1359 g Sbst.: 0.3795 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₅ + C₆H₆. Ber. C 76.65, H 5.72.

Gef. » 76.21, » 6.10.

Es ist offenbar Acetylierung des Carbinolhydroxyls eingetreten (IX). Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Alkohol; die Lösung hinterläßt beim Verdunsten einen Lack.



Durch anhaltendes Kochen mit Äthylalkohol wird die Acetylgruppe durch Äthyl ersetzt und der bekannte Äthyläther vom Schmp. 158° gebildet. Während aber Methyl- und Äthyläther beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure glatt die Alkylgruppe abspalten und das Dimethyläther-chlorid zurückbilden, verliert die Acetylverbindung merkwürdigerweise, ohne in Lösung zu gehen, lediglich das Benzol und liefert die reine, bei 178° schmelzende Acetylverbindung; man könnte daraus den Schluß ziehen, daß im Dichlorid eines der Chloratome am Mittelkohlenstoffatom säße und die »saure« Sättigung mit dem Acetylrest die Sättigung mit dem Salzsäurerest verbindere.

0.1229 g Sbst.: 0.3321 g CO₂, 0.0605 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₅. Ber. C 73.40, H 5.31.

Gef. » 73.64, » 5.46.

Beim Schütteln des Resorcinbenzein-dimethyläther-dichlorids mit Äther und Ammoniak wird wie beim Trimethyläther-esterchlorid des Fluoresceins Stickstoff aufgenommen; aus dem Äther krystallisieren beim Stehen schöne, schwach gelbe (wohl nur angefärbte) Krystalle der Zusammensetzung C₂₁H₁₉O₃N aus. Schmp. 112—113°.

8.505 mg Sbst.: 23.635 mg CO₂, 4.5 mg H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 5.4 ccm N (25°, 717 mm).

C₂₁H₁₉O₃N. Ber. C 75.67, H 5.70, N 4.20.

Gef. » 75.79, » 5.86, » 4.52.

In der Konstitution entspricht der Körper wohl der Fluoresceinverbindung VII; doch scheint hier der Stickstoff weniger fest zu sitzen.

Mit fixen Alkalien konnte aus dem Dichlorid weder ein Alkalisalz erhalten werden, noch wurde eine Blaufärbung beobachtet.

Die zum blauen Kaliumsalz des Fluorescein-trimethyläther-esters gehörige freie Säure ist ein 2-faches Hydrat, C₂₃H₁₃O₅ + 2 H₂O; die

zu den blauen Salzen¹⁾ des 4.5-Dinitro-fluoresceins gehörige Säure ist ein einfaches Hydrat ($C_{20}H_{10}O_5(NO_2)_2 + H_2O$); die zu den blauen Salzen des Tetrabrom-fluoresceins gehörige Säure ist merkwürdigerweise überhaupt kein Hydrat.

Die Blaufärbung einer stark alkalischen Eosin-Lösung beim Kochen hat bereits A. v. Baeyer²⁾ beobachtet; doch gelang es ihm nicht, die dazugehörige Säure zu isolieren. Zu ihrer Darstellung wurde ausgegangen von einem auf folgende Weise erhaltenen Eosin.

40 g Fluorescein wurden in einem Rundkolben mit einer wasserbad-warmen Mischung von 70 ccm starker Salzsäure und 130 ccm Alkohol geschüttelt. Das nach einiger Zeit abgesaugte Chlorid wurde in 200 ccm Alkohol suspendiert und 30 ccm Brom zugegeben. Extrahiert man das am nächsten Tage abgesaugte rote Eosin im Soxhlet-Apparat mit Methylalkohol, so sind die ersten Auszüge dunkelbraunrot gefärbt und liefern dunkelrotes bis rotes Eosin. Die späteren sind hellrot; aus ihnen scheidet sich matt fleischfarbenes bis rötlich-weißes Eosin aus. Das Ungelöste in der Hülse ist dann rötlichweiß, manchmal rötlichorange. Die aus einer der späteren Fraktionen ausgeschiedene, reine Substanz wird im Schmelzpunktröhrchen über 200° rot, dann kommt vor 300° ein Punkt, wo sie auf kurze Zeit fast wieder weiß wird, um dann wieder rot zu werden und bei 304–305° zu schmelzen.

0.1103 g Sbst.: 0.1499 g CO_2 , 0.0162 g H_2O .

$C_{20}H_8O_5Br_4$. Ber. C 37.03, H 1.23.

Gef. » 37.06, » 1.63.

Wahrscheinlich ist dieses hellfarbige Eosin an sich farblos. Krystallisiert man nämlich eine kleine Probe im Reagensglase aus Eisessig oder aus Benzol um, so bedecken sich beim Erkalten die Wände mit hübschen Prismen, von denen ein Teil unter dem Mikroskop völlig farblos erscheint, während, meistens gleichzeitig, ein Teil gelb, ein anderer rot gefärbt ist; nicht selten haben auch die farblosen Krystalle rote oder gelbe Einsprengungen. In Alkalien löst sich dieses Eosin mit der hellroten Eosinfarbe. Vermutlich entspricht dieses hellfarbige Eosin den von mir dargestellten hellfarbigen, monomolekularen, gelben Fluorescein-Krystallmodifikationen³⁾, das rote Eosin dem polymolekularen roten Fluorescein, das farblose der Lactonform.

Zur Darstellung des in Alkalien mit blauer Farbe löslichen Eosins werden 25 g hellfarbiges Eosin (am einfachsten in der Hülse ungelöst gebliebenes) mit 60 ccm Alkohol und 60 ccm 33-proz. wäßriger Kalilauge 10–15 Minuten am Rückflußkühler bis zur intensiven Violett- bis Blaufärbung gekocht; Braunfärbung würde völlige Zerlegung zur Dibrom-dioxy-benzoylbenzoesäure und Dibrom-resorcin bedeuten. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung wird ausgeäthert; der Äther hinterläßt einen braunen Lack,

¹⁾ J. pr. [2] 86, 499 [1912]. ²⁾ A. 183. 38 [1876].

³⁾ J. pr. [2] 85, 258; 86, 496 [1912].

der in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester kalt leicht löslich ist; sämtliche Lösungen hinterlassen beim Verdunsten wieder braune Lacke. Man verfährt am besten so, daß man den Äther mit Chloroform versetzt, ihn dann abdestilliert, die Chloroformlösung verdunsten läßt, den Lack nochmals mit kaltem Chloroform aufnimmt und nochmals verdunsten läßt. Ist nun noch nicht eine mit sandigen Krystallen durchsetzte, halbtrockne Masse entstanden — scheiden sich aus der Chloroformlösung selbst schön ausgebildete, größere Krystalle ab, so hat man es mit chloroformhaltigen Krystallen der Dibromdioxymethylbenzoesäure zu tun; die Behandlung mit Alkali war dann zu intensiv; doch stören die Krystalle wegen ihrer Leichtlöslichkeit in warmem Chloroform nicht weiter —, so wird auf dem Wasserbade getrocknet, bis die Masse fest oder halbfest geworden ist. Nun wird sie am Rückflußkühler 2 Stunden lang mit Chloroform gekocht; das Ungelöste wird abfiltriert und noch ein- bis zweimal mit frischem Chloroform gekocht; die ungelöste Substanz ist dann die gewünschte Eosinmodifikation.

Dieses Eosin stellt ein rötlich-, manchmal auch bläulichweißes, krystallinisches Pulver dar, das auf 2 Moleküle Eosin noch 1 Molekül Krystall(?) - Chloroform enthält; letzteres wird bei 185—186° unter Schäumen abgegeben.

0.1596 g Sbst.: 0.2021 g CO₂, 0.023 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 0.1828 g Hlg. Ag.

(C₂₀H₈O₂Br)₂ + CHCl₃. Ber. C 34.75, H 1.20, Hlg 52.73.

Gef. » 34.53, » 1.60, » 52.80.

Es läßt sich aus Benzol in kleinen Mengen umkrystallisieren und bietet dann dieselben Erscheinungen wie das hellfarbige Eosin. Die Substanz löst sich in Alkalien mit rein blauer Farbe und grüner Fluorescenz; die Lösungen in fixem Alkali bleiben auch bei beliebiger Verdünnung zunächst rein blau; bei längerem Stehen werden die Lösungen allmählich violett, dann rot; je reiner die Substanz ist, desto länger hält sie sich auch in verdünnten Lösungen blau. Die Lösungen in Soda und Ammoniak werden beim Verdünnen rasch violett, dann rot. Über 185—186° erhitzt — also nach Abgabe des Chloroforms — löst sich die Substanz nicht mehr blau in Alkalien, sondern rot; das Chloroform scheint also das Wasser bei den oben genannten Hydraten oder die Säure bei den Oxoniumsalzen zu ersetzen.

In starker Schwefelsäure löst sie sich mit tiefvioletter Farbe; Eosin selbst löst sich darin mit gelber Farbe, ebenso 4.5-Dinitrofluorescein-hydrat, das Dihydrat des Fluorescein-trimethyläther-esters mit roter Farbe. Seide wird durch die blauen Alkalisalzlösungen des Eosins blau bis blauviolett gefärbt.

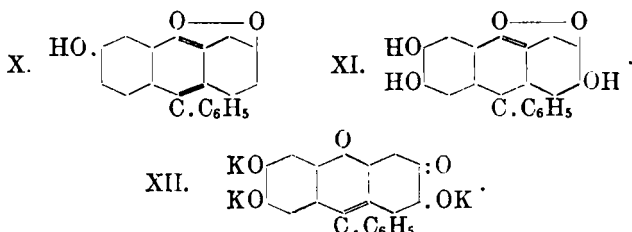
Das blaue Alkalisalz selbst darzustellen, gelang vorläufig nicht. Verreibt man das hellfarbige Eosin mit 33-proz. wäßriger Kalilauge und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Tiefblaufärbung, so bleiben braunrote Krystalle eines 3-basischen Kaliumsalzes ungelöst.

0.2038 g Sbst.: 0.0696 g K_2SO_4 .

$C_{20}H_5O_5Br_4K_3$. Ber. 15.35. Gef. 15.30.

Das Salz löst sich in kaltem Wasser mit dunkelbraunroter Farbe. Erhitzt man die Lösung, so wird sie hellrot; nimmt also die Farbe der Lösungen des bekannten 2-basischen Eosinkaliumsalzes an.

An dem Kaliumsalz eines andren Fluorons, des Resorcin-benzeins, wurde bereits gezeigt¹⁾, daß die Betainformel (X) Kehrmanns zum mindesten für die freien Farbstoffe sehr unwahrscheinlich ist; denn das Resorcin-benzein liefert beim Kochen mit 10–15-proz. wäßriger Alkalilauge Natrium- und Kaliumsalze, die auf 1 Mol nur 1 Atom



Metall enthalten; die salzartige Betainbindung müßte also entweder gegen kochende Kalilauge beständig sein oder es müßte in den Alkalisalzen eine Umlagerung zur parachinoiden Form erfolgen.

Wenn nun diese Salze auch schön krystallisieren, so sind sie doch wegen ihrer Hygroskopie schwer zu behandeln. Dagegen liefert das Oxyhydrochinon-benzein, dem Kehrman die Formel XI zuschreibt, ebenso schöne und weit weniger hygroskopische Alkalisalze.

5 g Oxyhydrochinon-benzein wurden in einer Lösung von 15 g Stangenkali in 20 ccm Wasser und 10 g Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und heiß filtriert. Im Exsiccator über Natronkalk und Kali aufbewahrt, scheidet sich alsbald das Kaliumsalz in braunroten Krystallen ab, die auf gehärtetem Filter scharf abgesaugt, zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt und über Kali und Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.2134 g Sbst.: 0.1138 g K_2SO_4 .

$C_{19}H_5O_5K_3 + C_7H_5.OH + H_2O$. Ber. K 23.49. Gef. K 23.24.

Es müßte also auch bei der Behandlung mit 33-proz. alkoholisch-wäßriger Kalilauge die Kehrmannsche Betainbindung im Oxyhydrochinon-benzein ungesprengt geblieben sein, da das Salz sonst 4 Atome Metall enthalten müßte, oder die Umwandlung in die parachinoide Form (XII) eingetreten sein; einfacher ist es wohl, von vornherein die letztere Form auch für die freie Verbindung anzunehmen.

¹⁾ J. pr. [2] 85, 120 [1912].