

VIII.

353. E. Fischer: Ueber Fluorescöin und das Phtalëin des Orcins,

Das Fluorescöin wurde von Hr. Prof. Baeyer analog dem Gallëin durch Erhitzen von Resorcin und Phtalsäureanhydrid auf 195° erhalten und dafür die Formel $C_{20}H_{12}O_5$ ermittelt ¹⁾.

Obschon sich bei weiterer Untersuchung zeigte, dass die Bildung des Fluorescöins, ebenso wie die der übrigen Phtalëine, leichter unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel, namentlich concentrirter Schwefelsäure, erfolgt, empfiehlt sich doch wegen der bei letzterer Reaction entstehenden, secundären Producte zur Darstellung im Grösseren nur obige Methode. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von 2 Mol. destillirten Resorcins und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 195 — 200° tritt die Reaction bald unter Entweichen von Wasserdämpfen ein und ist beendet, wenn die Masse vollständig fest geworden ist. Unzersetztes Resorcin und Phtalsäure entfernt man durch Auskochen der zerriebenen, dunkelrothen Schmelze mit Wasser. Die weitere Reinigung der Substanz durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Holzgeist bietet grosse Schwierigkeiten und wurde deshalb auf indirecte Weise bewerkstelligt durch Ueberführung in die unten beschriebene Acetylverbindung; letztere ist leicht zu reinigen und zerfällt, mit alcoholischem Kali gekocht, in Essigsäure und Fluorescöin, das aus der alkoholischen Lösung durch Essigsäure in hellgelben Flocken gefällt wird und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein ziegelrothes Pulver bildet.

Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz bestätigt obige Formel:

Gefunden.	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_5$.
C = 72.03	72.29
H = 3.81	3.61.

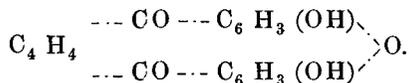
Das reine Fluorescöin bildet ein krystallinisches, rothes Pulver, nicht flüchtig und nicht schmelzbar, in Wasser, Aether, Benzol fast unlöslich, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton; krystallisirt wurde es nur beim langsamen Verdunsten einer Lösung in Holzgeist, in hellgelben, sternförmig vereinigten Nadeln erhalten. Charakterisirt ist es besonders durch die prachtvoll grüne und äusserst intensive Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung, welche die geringsten Spuren der Substanz leicht erkennen lässt und in der Ueberführung in Fluorescöin ein bequemes und sehr empfindliches Reagens für Resorcin bietet.

Es genügt zur Prüfung auf Resorcin, eine kleine Menge der zu untersuchenden, trocknen Substanz mit etwas Phtalsäureanhydrid

¹⁾ Diese Berichte IV, 558, 662.

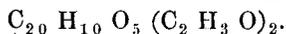
$\frac{1}{2}$ Stunde auf 200° zu erhitzen; nach Zusatz von Ammoniak lässt die eventuell auftretende Fluorescenz keinen Zweifel über das Vorhandensein von Fluorescëin. Selbst die Anwesenheit grosser Mengen anderer Phenole (Orcin, Phenol, Hydrochinon, Naphtol) beeinträchtigt die Reaction nicht, da die Bildung der betreffenden Phtalëine (mit Ausnahme des Gallëins) bei dieser Temperatur nicht stattfindet.

Die Constitution des Florescëins ist nach allen bis jetzt bekannten Thatsachen ausgedrückt durch das Schema:



Das Vorhandensein von nur 2 Hydroxylen wurde constatirt durch die Zusammensetzung der Acetyl- und Benzoylverbindung.

Das Diacetylfluorescëin wird erhalten durch Kochen von Fluorescëin (Rohprodukt) mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid. Die dunkelrothe Lösung wird mit überschüssigem Alkohol versetzt, wodurch die Acetylverbindung langsam, aber vollständig in gelben Blättchen ausgeschieden wird. Durch Umkrystallisiren aus Aceton erhält man die Substanz in farblosen Blättchen von der Formel:



(Gefunden C = 69.09, H = 3.88; berechnet C 69.2, H 3.87). Sie ist in Alkalien unlöslich, wird aber von alkoholischem Kali leicht zerlegt, schmilzt bei 200° (uncorr.) und verkohlt beim stärkeren Erhitzen.

Das der Acetylverbindung sehr ähnliche Dibenzoylfluorescëin entsteht beim Erhitzen von Fluorescëin mit Benzoylchlorid auf 140° und wird durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aceton gereinigt. Schmelzpunkt 215° .

Einwirkung von PCl_5 auf Fluorescëin.

1 Mol. Fluorescëin und 2 Mol. PCl_5 innig gemengt wirken schon bei 70° energisch aufeinander ein unter lebhafter HCl -Entwicklung.

Nach 1—2stündigem Erhitzen auf 100° ist die Reaction beendet. Durch Digestion der dunkelrothen Schmelze mit verdünnter Natronlauge werden alle Phosphorverbindungen und unzersetztes Fluorescëin entfernt; das durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Toluol gereinigte Product bildet farblose, kleine Prismen, welche die Zusammensetzung $\text{C}_{20} \text{H}_{10} \text{O}_3 \text{Cl}_2$ haben. (Gefunden C 64.99, H 2.9, Cl 19.32 berechnet C 65.04, H 2.71, Cl 19.24.

Es sind also die beiden OH des Fluorescëins durch Cl ersetzt und es kann die Substanz als Dichlorphtalëinphenolanhydrid bezeichnet werden. Sie schmilzt bei 252° (uncorr.) und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen. Von wässriger oder alkoholischer Kalilauge wird sie nicht verändert; auch durch Schmelzen mit Kali gelang es nicht, die beiden Cl wieder durch OH zu erhitzen, da die Zer-

setzung eine tiefergehende ist; dagegen erfolgt diese Umwandlung in Fluorescëin glatt durch Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck bei 230°.

Alle Versuche, das aus 2 OH der beiden Resorcine durch Anhydridbildung herstammende und in obiger Formel des Fluorescëins an beide Resorcine gebundene O-Atom ebenfalls mittelst PCl_5 durch Cl zu ersetzen, führten zu keinem Resultate; ebenso wenig gelang es beim Fluorescëin, dasselbe durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure bis 250° zu einer OH-Gruppe zu reduciren. Diese ausserordentliche Beständigkeit rechtfertigt die obige Annahme einer ätherartigen Bindung der beiden Resorcine in dem durch seine Beständigkeit gegen Reductionsmittel ebenfalls so ausgezeichneten Diphenyläther.

Reduction des Dichlorphtalëinphenolanhydrids.

Mit rauchender Jodwasserstoffsäure 5—6 Stunden auf 150° erhitzt wird das Dichlorphtalëinphenolanhydrid unter Aufnahme von 2 H zu der Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Cl}_2$ reducirt. Durch Auskochen des Röhreninhalts mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhältman die Substanz in farblosen, rhomboederähnlichen Blättchen (gefunden C 64.71, H 3.4, berechnet C 64.69, H 3.23). Sie ist in verdünnten Alkalien löslich; dies beweist das Vorhandensein von Hydroxylen, deren Anzahl noch nicht constatirt wurde; dieselben können nach allen Eigenschaften der Verbindung nur durch Reduction der CO-Gruppen entstanden sein, so dass dieselbe wahrscheinlich ein Abkömmling des nur in alkalischer Lösung bekannten und nicht zu isolirenden Fluorescins¹⁾ ist. Schmelzpunkt 229—230° (uncorr.).

Verbindung von Fluorescëin mit SO_3 .

Dieser eigenthümliche Körper entsteht durch Erwärmen von Fluorescëin mit H_2SO_4 auf dem Wasserbade und wird aus der Lösung in Holzgeist beim langsamen Verdunsten in hellrothen, prismatischen Krystallen erhalten. (Gefunden S 7.88, berechnet S 7.77.)

Er ist dem Fluorescëin sehr ähnlich und wird durch Kochen mit Wasser oder Basen leicht in letzteres umgewandelt. Seine Constitution ist noch nicht mit Sicherheit festgesetzt; die Analogie mit der unten erwähnten Verbindung Phtalëinorcin + HCl macht jedoch eine Anlagerung von SO_3 an die CO-Gruppen wahrscheinlich.

Rauchende Salpetersäure löst das Fluorescëin schon in der Kälte unter heftiger Reaction. Der durch Zusatz von Wasser entstehende, hellgelbe Niederschlag enthält neben Phtalsäure Tetranitrofluorescëin, das durch Auskochen mit wenig Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig in schwach gelben, kleinen Prismen erhalten wurde. (Gefunden C 47.07, H 1.93, N 10.76; berechnet C 46.87, H 1.56, N 10.95)

¹⁾ Diese Berichte IV, 558, 662.

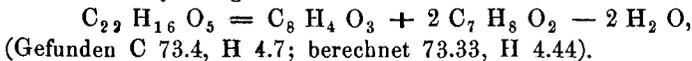
Seine rothe, wässrige Lösung färbt Wolle intensiv und echt rothgelb; beim Erhitzen verpufft er heftig.

Actzkali zersetzt das Fluorescëin erst bei hoher Temperatur; in der Schmelze waren nur Benzoësäure (Schmelzpunkt 121⁰) und Resorcin (Schmelzpunkt 100⁰ und Ueberführung in Fluorescëin) nachzuweisen.

Phtalëinorcin.

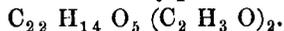
Diese Verbindung wird am Besten erhalten durch Erhitzen von 3 Theilen (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid, 5 Theilen (2 Mol.) destillirtem Orcin und 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 135⁰; bei dieser Temperatur verläuft die Reaction glatt und ohne Entwicklung von schwefliger Säure, die eigenthümlicher Weise bei niederen Hitzegraden immer in beträchtlicher Menge auftritt. Die nach 2 Stunden farbige, rothbraune Schmelze wird in verdünnter Kalilauge gelöst, kurze Zeit gekocht und mit Essigsäure gefällt. Durch weiteres Umkrystallisiren aus Aceton erhält man das Phtalëinorcin in farblosen, meist garbenförmig zusammengewachsenen Nadeln.

Die Analyse ergab die Formel:



Alkalien lösen es mit dunkelrother Farbe; beim Erhitzen zersetzt es sich; erhitzt man es mit concentrirter Schwefelsäure zum Sieden, so fällt auf Zusatz von Wasser ein dem Coerulëin¹⁾ sehr ähnlicher Körper in dunkelbraunen Flocken aus, der sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe löst und durch Baryt als schwarzer Lack gefällt wird.

Das Phtalëinorcin ist dem Fluorescëin analog constituirt, es enthält ebenfalls nur 2 Hydroxyle; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht nämlich das aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisirende, in Alkalien unlösliche Diacetylphthalëinorcin



(Gefunden C 70.12, H 5, berechnet C 70.27, H 4.53). Schmelzpunkt 219—220⁰ (uncorr.)

Phtalëinorcin + HCl.

Charakteristisch für das Phtalëinorcin ist sein Verhalten zu Mineralsäuren, womit es sich zu dunkelrothen, unbeständigen Körpern verbindet; am leichtesten rein zu erhalten ist die salzsaure Verbindung welche sich beim Abdampfen einer mit concentrirter HCl versetzten, alkoholischen Lösung des Phtalëins in dunkelrothen Flocken abscheidet.

Im Vacuum getrocknet haben dieselben die Zusammensetzung $\text{C}_{22} \text{H}_{16} \text{O}_5 + \text{HCl}$. (Gefunden Cl 9, berechnet Cl 8.95.)

¹⁾ Diese Berichte IV, 556, 663.

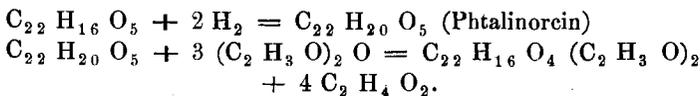
Die Bindung der Salzsäure in diesem Körper ist eine sehr lockere, dieselbe entweicht schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, rascher beim Erhitzen oder Kochen mit Wasser unter Rückbildung des reinen Phtalëins; in ihrem ganzen Verhalten zeigt die Substanz überhaupt vollständige Analogie mit der Verbindung Fluorescëin + SO³.

Brom wirkt substituierend auf Phtalëinorcïn; in siedender essigsaurer Lösung entsteht Tetrobromphtalëin (gefunden Br 47.44, berechnet Br 47.38), in kalter, alkoholischer Pentabromphtalëinorcïn (gefunden Br 53.57, berechnet 53.25). Beide Körper sind schwach gelbe, krystallinische Pulver, in fast allen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich, verdünnte Alkalien lösen sie leicht mit schwarzbrauner Farbe.

Phtalinorcïn.

Die Lösung des Phtalëinorcïns in verdünnter Natronlauge wird durch Erwärmen mit Zinkstaub rasch entfärbt; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt das hierbei durch Aufnahme von 4 H gebildete Phtalin in weissen Flocken aus; dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig; beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich rasch zu Phtalëin, dieselbe Umwandlung erfolgt durch Zusatz von concentrirten Mineralsäuren zu der heissen, alkalischen Lösung. Das Phtalin selbst konnte in keine zur Analyse geeignete Form gebracht werden; seine Zusammensetzung wurde deshalb indirect ermittelt durch Ueberführung in die gut krystallisirende und sehr beständige Acetylverbindung. Letztere entsteht beim Kochen des Phtalins mit Essigsäureanhydrid; aus der essigsauren Lösung mit Alkohol gefällt und aus Benzol umkrystallisirt bildet sie farblose, würfelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 211° (uncorr.) und der Formel: C₂₂ H₁₆ O₄ (C₂ H₃ O)₂. (Gefunden C 72.26, H 4.88, berechnet C 72.55, H 5.11).

Diese Formel resultirt aus der des Phtalëinorcïns in folgender Weise:



Beide Reactionen finden eine einfache Erklärung, wenn man sich das Phtalinorcïn und seine Acetylverbindung folgendermassen constituirt denkt:

