

### 343. Josef Schreder: Ueber eine Fluorescein-Carbonsäure.

[Der kaiserl. Academie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 14. Mai 1878.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Die schöne Methode von Baeyer: Condensationsprodukte aus Phtalsäure und Phenolen zu erzeugen, ist wesentlich bedingt durch die Fähigkeit der Phtalsäure, ein Anhydrid zu bilden, und dieses letztere nachher in Wechselwirkung mit Hydroxylobenzolen treten zu lassen. Es war von vorneherein anzunehmen, dass Säuren mit benachbarten Carboxylen sich ähnlich verhalten werden, und in der That hat sich dies bei der Oxyphtalsäure und Pyromellithsäure bewährt, ohne dass im ersten Falle die Oxygruppe die Reaction beeinträchtigt hätte. Es war nun interessant zu erfahren, ob Trimellithsäure, welche nach den Untersuchungen von G. Krinos<sup>1)</sup> die schon längst vermuthete Stellung 1, 2, 3 besitzt, sich analog verhalten werde.

Ich habe zu diesem Zwecke eine Quantität von Trimellithsäure, die ich von einer früheren Versuchsreihe her noch besass, und die nach der von mir gefundenen Methode<sup>2)</sup> aus Colophonium dargestellt war, mit Resorcin bei 200<sup>0</sup> zusammengeschmolzen und daraus in der That eine dem Fluorescein sehr ähnliche Substanz erhalten, die sich nur durch das Plus einer Carboxylgruppe von demselben unterscheidet, weshalb ich dieselbe auch mit Fluorescein-Carbonsäure benennen will.

Durch wiederholte Destillation der Trimellithsäure wurde das von Baeyer<sup>3)</sup> beschriebene Anhydrid erhalten, und dieses im Paraffinbade und im Wasserstoffstrome mit der berechneten Menge Resorcin 2 bis 3 Stunden auf 200<sup>0</sup> erhitzt. Das Produkt der Reaction stellte eine trockene, rothbraune Masse von muscheliger Bruche dar. Um sie von etwa noch vorhandenem Anhydrid oder Resorcin zu befreien, wurde dieselbe fein gepulvert, wiederholt mit Wasser ausgekocht, dann zur weiteren Reinigung in Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich ist, aufgenommen und nun zunächst durch partielle Fällung mit Wasser eine geringe Menge eines theerartigen Nebenproduktes entfernt. Die von diesem durch Abgiessen getrennte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade von dem grössten Theile des Alkohols befreit und nun mit Wasser das neue Produkt vollständig ausgefällt. Getrocknet, stellt dasselbe ein lichtockergelbes, amorphes Pulver dar. Bei 150<sup>0</sup> getrocknet, gab es, analysirt, folgende Zahlen:

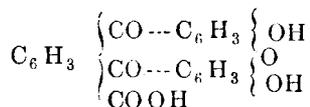
	Berechnet f. C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	Gefunden	
C	67.00	67.27	67.15
H	3.19	3.07	3.24.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1491.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 172, p. 97.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 166, p. 325.

Es ist daher diese Substanz nichts anderes als ein carboxylirtes Fluoresceïn:



Der neue Körper ist in siedendem Wasser und Eisessig sehr schwer, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Zur Controle der Formel wurde das Barium und Calciumsalz dargestellt. Ich hatte zunächst die Absicht, durch Kochen mittels der kohlensauen Salze dieser Basen nur den Wasserstoff des Carboxyls durch Metall zu ersetzen, fand aber durch analytische Bestimmungen, dass auch statt der beiden Hydroxylwasserstoffe Metall eingetreten war.

**Bariumsalz.** Durch längeres Kochen der Fluoresceïn-Carbonsäure mit überschüssigem kohlensauren Barium wurde eine blutrothe Flüssigkeit erhalten, die auch bei starkem Einengen nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Zum Behufe der Reinigung wurde die concentrirte wässrige Lösung mit Alkohol gefällt und das Bariumsalz in Form eines schön orangerothern, amorphen Pulvers erhalten, das nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 200° der Analyse unterworfen wurde. Ich erhielt folgende Zahlen:

	Berechnet f. $\text{C}_{21}\text{H}_9\text{Ba}_3\text{O}_7^1)$	Gefunden
Ba	35.52	34.89 35.47.

**Calciumsalz.** Dasselbe wurde wie das Bariumsalz erhalten und stellt ebenfalls ein braunrothes, amorphes Pulver dar, das bei 280° getrocknet und analysirt folgende Zahlen gab:

	Berechnet f. $\text{C}_{21}\text{H}_9\text{Ca}_3\text{O}_7^2)$	Gefunden
Ca	13.85	13.26 13.61.

Beide Salze sind in Wasser unngemein löslich und werden durch Eindampfen der Lösung als kantharidengrün schildernde, amorphe Massen erhalten.

Dieses merkwürdige Verhalten der beiden Hydroxylwasserstoffe bestimmte mich auch, das Baeyer'sche Fluoresceïn nach dieser Richtung zu untersuchen. Baeyer hat in seiner ausführlichen Abhandlung<sup>3)</sup> die Verbindungen des Fluoresceïns mit alkalischen Erden nur nebenher erwähnt, indem er anführt, dass sich dasselbe in Kalk und Barytwasser mit rother Farbe auflöse. Das Fluoresceïn zerlegt aber, wie ich gefunden habe, die kohlensauen Salze des Bariums und Calciums und liefert Verbindungen, in welchen beide Hydroxylwasserstoffe durch Metall ersetzt sind. Ich will hier besonders hervorheben,

<sup>1)</sup> Ba = 68.5.

<sup>2)</sup> Ca = 20.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 183, p. 1.

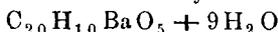
obwohl es sonderbar erscheint, dass das Fluoresceïn trotzdem es keine Carboxylgruppe enthält, entschieden leichter diese salzartigen Verbindungen liefert als der neue Körper. Weil dieselben noch nicht dargestellt sind, so führe ich hier ihre Eigenschaften und Analysen kurz an.

**Bariumsalz.** Wie die Bariumverbindung der Fluoresceïn-Carbonsäure dargestellt, wurde es nach dem Füllen mit Alkohol als carmoisinrothes Pulver erhalten, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in schönen, drusenförmig vereinigten, blätterigen Krystallen erhalten wurde.

Zur Analyse wurden dieselben bei 180° getrocknet:

	Berechnet f. $C_{20}H_{10}BaO_5$	Gefunden
Ba	29.33	29.09 29.44.

Die Krystalle enthalten 9 Mol. Krystallwasser. Die Formel:



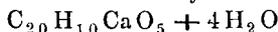
verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Verlust	25.75	25.79.

**Calciumsalz.** Fluoresceïn längere Zeit mit fein geschlämtem kohlensauren Calcium gekocht, löst sich mit rother Farbe. Die Lösung vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt und am Wasserbade eingeeengt, schied das Calciumsalz des Fluoresceïns in Form feiner Nadelchen aus, die sich an den Wandungen des Concentrationsgefäßes anlegten. Dieselben sind, einmal herausgefallen, ziemlich schwer löslich. Die Krystalle sind von rothbrauner Farbe mit grünem Reflex. Zur Analyse wurde das Salz bei 280° getrocknet.

	Berechnet f. $C_{20}H_{10}CaO_5$	Gefunden
Ca	10.81	10.61.

Die Krystalle enthalten 4 Mol. Krystallwasser. Die Formel:



verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Verlust	16.29	16.02.

Diese Versuche wurden sowohl mit käuflichem Fluoresceïn als auch mit einem Präparate, das nach Baeyers Vorschrift aus Phtalsäure und Resorcin von mir dargestellt worden war, ausgeführt.

Von der Fluoresceïn-Carbonsäure habe ich noch zur weiteren Bestätigung der Formel, und um seine Analogie mit dem Baeyer'schen Körper vollständig zu constatiren, das Acetylprodukt und das Di- und Tetrabromprodukt dargestellt.

**Acetylprodukt.** Fluoresceïn-Carbonsäure wurde mit der 5fachen Menge Essigsäure-Anhydrid 2—3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, das Reactionsprodukt mit Alkohol versetzt und etwa

12 Stunden sich selbst überlassen. Dabei hatten sich an den Wänden der Schale braune, ölige Tropfen ausgeschieden, von welchen die Flüssigkeit abgegossen wurde. Dieselbe wurde dann mit Wasser versetzt, und das Acetylprodukt in Form von hellgelben Flocken herausgefällt. Bei 120° getrocknet, erhielt ich folgende Zahlen:

	Berechnet f. $C_{25}H_{16}O_9$	Gefunden
C	65.21	65.41
H	3.47	3.60.

Ein Salz des Acetylproductes darzustellen misslang, da sogleich Fluoresceïn-Carbonsäure regenerirt wurde.

**Dibromfluoresceïn - Carbonsäure.** In der 5-fachen Menge Eisessig vertheilte Fluoresceïn-Carbonsäure wurde mit der berechneten Menge Brom versetzt. Ohne Temperaturerhöhung löst sich dieselbe augenblicklich zu einer braunrothen Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle, auf der Bunsen'schen Wasserpumpe von der Mutterlauge getrennt, wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt und in Form schöner, ziegelrother Nadeln erhalten, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Zur Analyse wurden dieselben bei 120° getrocknet.

	Berechnet f. $C_{21}H_{10}Br_2O_7$	Gefunden
Br	29.96	29.35.

**Tetrabromfluoresceïn - Carbonsäure.** Die Darstellung derselben ist analog der des Dibromproductes, nur dass die doppelte Menge von Brom in Anwendung kam. Es wurde so eine dunkelrothbraune Flüssigkeit erhalten, die selbst nach dem Einengen keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Das Bromprodukt wurde nun mit Wasser herausgefällt, abfiltrirt, ausgewaschen und abermals in Eisessig, in dem es sehr leicht löslich ist, aufgenommen. Nochmals mit Wasser gefällt, ausgewaschen und getrocknet, stellt dasselbe ein dunkelorange-rothes, amorphes Pulver dar, das mit Alkalien Farbenerscheinungen zeigt, die von jenen des Eosins nicht zu unterscheiden sind.

Zur Analyse wurde dasselbe bei 120° getrocknet:

	Berechnet f. $C_{21}H_8Br_4O_7$	Gefunden
Br	46.24	46.13.

**Kaliumsalz.** Ueberschüssige Tetrabromfluoresceïn-Carbonsäure wurde mit Kalilauge behandelt, eingeengt und die concentrirte Lösung mit dem mehrfachen Volum Alkohol versetzt, wobei das Kaliumsalz in Form von kantharindenartig glänzenden Nadelchen erhalten wurde. Es ist im Aeussern dem Eosinkalium zum Verwechslu ähnlich und färbt wie dieses die Zeuge echt. Zur Analyse wurde dasselbe bei 150° getrocknet.

	Berechnet f. $C_{21}H_5Br_4K_3O_7$	Gefunden.
K	14.54	14.76 14.84.

Reduction der Fluoresceïn - Carbonsäure mit Natrium-amalgam. Der Versuch wurde ausgeführt, um auch in diesem Falle die Analogie mit dem Baeyer'schen Fluoresceïn nachzuweisen. Bekanntlich hat Baeyer dieses Reductionsprodukt bis jetzt nicht rein darstellen können. Ebenso gelang es auch mir nicht, dasselbe in einer zur Analyse tauglichen Form zu erhalten. Nach etwa einstündigem Kochen am Rückflusskühler entfärbt sich die dunkelblutrothe Flüssigkeit vollständig. Mit Schwefelsäure abgesättigt und mit Aether ausgeschüttelt, erhielt ich eine lichtgelb gefärbte, firnissartig erstarrende Masse, die in Alkohol leicht löslich ist, und mit Alkalien zusammen gebracht, sich sogleich oxydirte und die ursprüngliche Substanz regenerirte. Dieselbe Oxydation findet auch schon zum Theile beim Eindampfen der Lösung am Wasserbade statt.

Wien, Laborat. des Prof. v. Barth.

#### 344. G. Ciamician: Ueber die Reductions-Produkte des Elemiharzes durch Zinkstaub.

[Aus dem 77. Bd. II. Abth. d. Sitzb. d. Wiener Akad., im Auszuge mitgeth. v. Verf.]  
(Eingegangen am 25. Juni.)

Als Fortsetzung meiner vorjährigen Untersuchungen <sup>1)</sup>, und um zu erfahren, ob die verschiedenen Terpenharze bei der Reduction mit Zinkstaub gleiche oder wenigstens ähnliche Produkte liefern <sup>2)</sup>, habe ich das Elemiharz dieser Reaction unterworfen. Meine Wahl fiel auf dieses Harz; weil dasselbe auf leichte Weise in vollkommen reinem, krystallisirtem Zustande erhalten werden kann.

Käufliches Elemiharz wurde durch Ausziehen mit kaltem Alkohol vom nicht krystallisirbaren Antheil befreit, der schwerlösliche Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dadurch in schönen, sehr langen, wavelitartig gruppirten Nadeln erhalten.

Die weiteren Operationen sind dieselben wie jene, die bei der Destillation der Abietinsäure beschrieben wurden, und die Reductionsprodukte des Elemiharzes stimmen auch zum grossen Theile mit jenen der Abietinsäure überein, ein Umstand, der das Wiedererkennen dieser Substanzen sehr erleichterte.

<sup>1)</sup> Sitzber. d. Wiener Akademie Bd. 76, II. Abth. — Diese Berichte XI, 269.

<sup>2)</sup> Ich habe in meiner früheren Abhandlung (I. c.) erwähnt, dass Bruylants bei der Destillation von Colophonium mit gelöschtem Kalk nur Substanzen der Fettreihe erhalten habe; im fünften Hefte der Berichte dieses Jahres pag. 477, bemerkt Hr. Bruylants, dass er in einer zweiten Abhandlung (Bull. de l'acad. de Belgique, 2. Série, tome 61 et tome 62) auch der Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen Erwähnung gethan habe. Da diese Bulletins mir nicht zugänglich waren und auch in keinem Jahresberichte diese Beobachtung angegeben wurde, so erklärt sich mein Citat sehr einfach.