

fluss eines Gemenges von Benzol, Alkohol und Chlorzink bildeten sich, wenn auch nur in geringen Mengen, höher siedende Kohlenwasserstoffe.

Ich habe weiter auch untersucht, ob Methylalkohol und Amylalkohol auf Benzol einwirken. Ersterer reagirt selbst bei langem Erhitzen nur sehr wenig, Amylalkohol hingegen mit grosser Leichtigkeit.

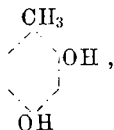
Die beschriebenen Versuche zeigen, dass der Wasserstoff des Benzols direkt durch die Radikale darauf einwirkender Alkohole ersetzbar ist, und dass also zur Erklärung der Alkylierung von Phenolen etc. die Annahme der Bildung intermediärer Produkte nicht erforderlich ist.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

210. Edmund Knecht: Zur Kenntniss der Fluoresceinreaktion.

(Eingegangen am 26. April.)

In Folge meiner neulich publicirten Mittheilung über das Cresorcin¹⁾, ein Isomeres des Orcins von der Formel



welches dem Resorcin in Eigenschaften und Reaktionen äusserst ähnlich ist, liessen die HHrn. Henninger und Vogt²⁾ vor der Pariser Akademie ein pli cacheté eröffnen, aus welchem hervorgeht, dass dieselben im Jahre 1875 auf ganz anderem Wege eine Substanz erhalten haben, welche sie Lutorcin nannten, und welche mit dem Cresorcin die grösste Aehnlichkeit hat. In ihrer interessanten Mittheilung sprechen die HHrn. Henninger und Vogt die Vermuthung aus, dass das Lutorcin mit dem Cresorcin identisch sei. Auch ich halte dies für höchst wahrscheinlich, und zwar, ganz abgesehen von der Aehn-

¹⁾ Diese Berichte XV, 298.

²⁾ Comptes rendus 94, 650, vom 6. März dieses Jahres; Hr. Henninger hatte die Güte, mich wissen zu lassen, dass er diese Beobachtung im Jahre 1877 der französischen Naturforscherversammlung zu Havre mitgetheilt habe, und dass diese Mittheilung in das Protokoll der betreffenden Sitzung aufgenommen sei. Da mir dies Protokoll nicht zugänglich ist, waren mir die Versuche der HHrn. Henninger und Vogt unbekannt.

V. Meyer.

lichkeit der beiden Stoffe, aus folgendem Grunde: Das Lutorein entsteht aus Paracressol und enthält daher jedenfalls die Gruppierung



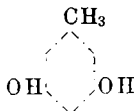
Die Stellung der zweiten Hydroxylgruppe (welche durch Bromiren und Erhitzen mit Kali eingeführt wird) ist zwar a priori nicht gegeben, aber da der Körper beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäure ein dem gewöhnlichem Fluoresceïn vollkommen gleichendes Phtaleïn giebt, so kann wohl nicht bezweifelt werden, dass er ein Homologes des Resorcins ist und also die beiden Hydroxylgruppen in der Meta-stellung enthält. Dies führt aber zu der gleichen Formel, welche dem von mir erhaltenen Cresorein zukommt.

In meiner ersten Abhandlung beschrieb ich die Fluoresceïnreaktion des Cresoreins und deren völlige Uebereinstimmung mit der des Resorcins. Ich habe seither das homologe Fluoresceïn in etwas grösserer Menge dargestellt und kann nur anführen, dass es von gewöhnlichem Fluoresceïn in seinen Eigenschaften und in der Farbe und Fluorescenz seiner alkalischen Lösung nicht zu unterscheiden ist; nur die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid daraus entstehende Verbindung ist vom Diacetylfluoresceïn Baeyer's, das ich zum Vergleiche darstellte, wesentlich verschieden. Während letzteres bei 200° schmilzt, bleibt die aus dem homologen Farbstoff erhaltene Verbindung (welche lebhaft glasglänzende, farblose Kryställchen bildet) bei dieser Temperatur noch unverändert und schmilzt erst gegen 260° unter Zersetzung, indem sie sich in eine schwarze, schellackähnliche Masse verwandelt. Das aus dem Cresorein erhaltene und bei 150° getrocknete Fluoresceïn ergab bei der Analyse:

	Berechn. f. C ₂₂ H ₁₆ O ₅	Gefunden
C	73.33	72.62 pCt.
H	4.44	4.48 »

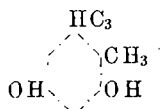
Eine daraus erhaltene Bromverbindung zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Eosin, und färbt Seide rosa mit gelblicher Fluorescenz.

Aus der Thatsache, dass das Orcin

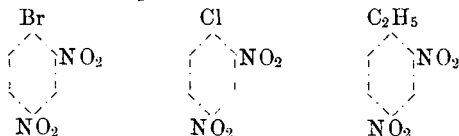


der Fluoresceïnbildung unfähig ist, das Cresorein aber dieselbe mit derselben Leichtigkeit zeigt, wie das Resorein, folgt, dass in den

Phtaleinen der Metadioxyverbindungen der Phtalsäurerest eine ganz bestimmte Stellung einnehmen muss, wenn dieselben die Eigenschaften der Fluoresceine zeigen sollen, und ich habe (l. c.) die Ansicht ausgesprochen, dass dies der zu den beiden Hydroxylgruppen in der Metastellung befindliche Platz sei. Ist dies richtig, so werden offenbar nicht nur das Orcin, sondern alle substituirten Resorcine, bei welchen sich ein Substituent in der Metastellung zu den beiden Hydroxylgruppen befindet, unfähig sein, Fluoresceine zu bilden. Ob dies allgemein der Fall ist, gedenke ich durch Untersuchung weiterer substituirter Resorcine von bekannter Constitution zu prüfen. Vorläufig kann ich eine Beobachtung mittheilen, welche für die Frage vielleicht einiges Interesse hat. Ich verdanke der Güte des Hrn. Groves eine kleine Probe des von Stenhouse und Ihm untersuchten Betorcinsols (β -Orcins, Methylorcins) eines Körpers, dem mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitution



zukommt¹⁾. Ich erwartete daher, dass das Betorcinsol kein Fluorescein zu bilden im Stande sei. Dies ist in der That der Fall. Beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäure giebt es keinen dem Fluorescein ähnlichen Körper. Wird es mit Phtalsäure und Schwefelsäure einige Zeit auf 135° erhalten, so liefert es ein vom Fluorescein verschiedenes Phtalein, welches dem von E. Fischer beschriebenen Orcin-Phtalein entspricht und zumal in Farbe und Eigenschaften seiner alkalischen Lösung demselben ganz ähnlich ist. Für die angeregte Frage wird es von Interesse sein, Körper wie:



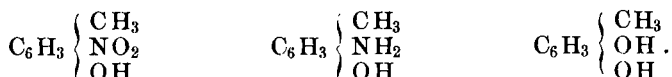
und namentlich Dinitromesitylen in die Dioxyverbindungen zu verwandeln und auf ihr Verhalten gegen Phtalsäure zu prüfen. Ich bin mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

Es lage nahe zu versuchen, ob nicht in ähnlicher Weise die speciellen Bedingungen geprüft werden können, welche zur Bildung der stickstoffhaltigen, fluorescirenden Farbakkömmlinge des Resorcins nöthig sind. Solche Farbstoffe wurden bekanntlich von Weselsky,

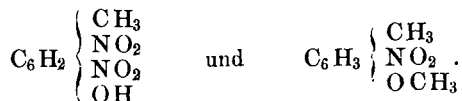
¹⁾ Vgl. Stenhouse und Groves. Ann. Chem. Pharm. 203, p. 301.

Liebermann, Bindschedler und Busch, Heinr. Brunner u. A. untersucht. Bei hierauf abzielenden Versuchen habe ich eine Beobachtung gemacht, die als ein sehr charakteristisches Unterscheidungs- mittel für Resorcin und Cresorcin (die sonst von einander kaum zu unterscheiden sind), Erwähnung verdient. Erhitzt man in der von Brunner angegebenen Weise ein Körnchen Resorcin mit ein Paar Tropfen Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure, giesst die dick- lich gewordene blaue Schmelze in Wasser und macht alkalisch, so erhält man, wie es Brunner beschrieben hat, eine prachtvoll zinnober- roth fluorescirende Lösung. Wird der gleiche Versuch mit Cresorcin ausgeführt, so tritt keine Farbstoffbildung oder Fluorescenz ein.

Bei diesem Anlasse sei mir noch ein Nachtrag zu meiner ersten Abhandlung gestattet. Ich habe, wie damals angegeben, das Cresorcin aus Dinitrotoluol dargestellt, indem ich dessen Nitrogruppen nach ein- ander durch OH ersetzte. Dieser Weg führte zu den folgenden Substanzen:



Nebenbei wurden erhalten und untersucht:



Ich habe beim weiteren Arbeiten mit einigen dieser Körper ge- gentlich noch die folgenden Beobachtungen gemacht:

Wird das von mir erhaltene Nitrocressol $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{cases}$ in wässe-

riger Lösung mit Bromwasser versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der gesammelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Bei der Analyse erwies er sich als Bibromnitrocressol.

Berechnet für C_6H_3	$\begin{cases} \text{Br}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{cases}$	Gefunden
Br	51.45	51.54 pCt.

Der Körper bildet gelbe Nadeln, die bei 83° schmelzen. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, in heissem sehr schwer, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Im Ferneren habe ich den von mir erhaltenen Aether $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$

in etwas grösserer Menge dargestellt und der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Das so erhaltene Homologe des Meta-Anisidins

$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \text{ (1)} \\ NH_2 \text{ (2)} \\ OCH_3 \text{ (4)} \end{array} \right.$ ist eine schön krystallisirende Base. Es bildet, aus

Wasser umkrystallisirt, seidenglänzende Nadeln von eigenthümlichem honigartigem Geruch, die bei 47° schmelzen. Der Körper ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, in heissem Wasser ziemlich-, in Aether leicht löslich. Eine Stickstoffbestimmung desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	10.21	10.10 pCt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

211. W. H. Perkin: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Im vorigen Herbste veröffentlichte ich die Resultate einiger Versuche in dieser Richtung¹⁾ und erklärte, dass bei einer Temperatur von 100° C. reines Acetylchlorid ohne Einwirkung auf Fumarsäure ist; dass jedoch beim Hinzusetzen von Eisessig zu dem Gemisch die Fumarsäure langsam gelöst wird unter Bildung von Maleinsäureanhydrid. In derselben Mittheilung zeigte ich, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Aepfelsäure Acetyläpfelsäureanhydrid entsteht und dass dieser Körper bei der Destillation sich unter Bildung von Maleinsäureanhydrid und Essigsäure zersetzt.

Anschütz²⁾, der gleiche Resultate erhielt, suchte den angeführten Einfluss der Essigsäure in der Weise zu erklären, dass die Essigsäure sich zunächst der Fumarsäure addire und dass die dadurch entstehende Acetyläpfelsäure unter der Einwirkung des Acetylchlorides sich in Acetyläpfelsäureanhydrid umwandle, welches sich dann bei der Destillation in Maleinsäureanhydrid und Essigsäure spalte.

In meiner Abhandlung aber habe ich nicht gesagt, dass die Bildung des Maleinsäureanhydrides allein durch sein Vorkommen im Destillat des Einwirkungsproduktes nachgewiesen wurde, und gewiss wäre ich durch einen solchen Beweis nicht befriedigt gewesen. Das Verfahren, welches ich anwandte, war folgendes: Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasser verdünnt — um entstandenes Maleinsäureanhydrid in Malein-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2546; Journ. Chem. Soc. 1881, 560.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2792.