

**382. G. Lunge und R. Burekhardt: Ueber Fluoresceine der Maleinsäure.**

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

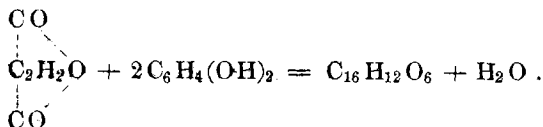
Folgendes soll nur als vorläufige Mittheilung über die Reaktionsprodukte ungesättigter zweibasischer Säuren auf Phenole dienen, welches Arbeitsfeld wir uns vorbehalten möchten.

Fumarsäure wirkt auf Phenole nur bei Anwendung von Condensationsmitteln ein. Dabei geht die Reaktion leicht zu tief und es scheinen z. B. bei Anwendung von Schwefelsäure schwefelhaltige Produkte zu entstehen, welche die weitere Untersuchung compliciren. Es wurde deshalb zur Untersuchung der Wirkung eines leichter zugänglichen Säureanhydrids aus jener Reihe geschritten, wobei die Einwirkung von Condensationsmitteln in geringerem Grade erforderlich ist, oder auch ganz entbehrt werden kann.

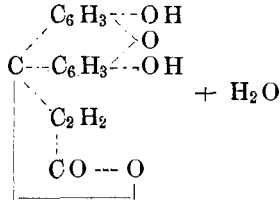
Durch Schmelzen von 1 Molekül Maleinsäureanhydrid mit 2 Molekülen Resorcin während zwei Stunden bei 150° erhält man ein braunes Harz, das sich in Alkalien mit gelbgrüner Farbe löst. Die Schmelze wurde in kaltes Wasser ausgegossen und mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der Lösung fiel ein gelbrother, flockiger Körper aus, der mit kaltem Wasser ausgewaschen und bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Er stellte dann ein gelbrothes Pulver vor, das unter dem Mikroskop sich als aus kleinen Nadelchen bestehend erwies. Der Körper zersetzt sich über 240° ohne zu schmelzen. Er ist durch Krystallisation aus den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht gut zu reinigen; am besten noch aus einer Mischung von Aether und Alkohol, die ihn in der Wärme reichlich aufnimmt und beim Erkalten in Nadelchen auskrystallisiren lässt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ergab die Analyse (a) von bei 60° getrockneter Substanz (b) von bei 100° getrockneter:

	a	b	Theorie für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
C	63.98	64.23	64.00 pCt.
H	5.03	4.26	4.00 »
O	—	—	32.00 »

Hiernach scheint dieser Körper, welcher mit dem wasserfreien Hämatein isomer ist, durch Zusammentreten von zwei Molekülen Resorcin und einem Molekül Maleinsäureanhydrids unter Austritt von Wasser zu entstehen.

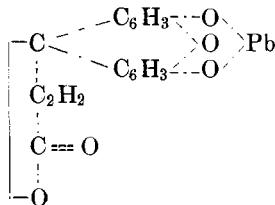


Aus der Analyse des gleich zu beschreibenden Bleisalzes kann man schliessen, dass die Verbindung  $C_{16}H_{12}O_6$  noch ein Molekül Krystallwasser enthält und dass demselben die Formel



zukommt.

Dieses Resorcin-Fluorescein der Maleinsäure ist schon in Wasser, aber ziemlich schwer, löslich, besser in Alkohol und den meisten anderen indifferenten Lösungsmitteln. Seine Lösung in Alkohol ist gelbröthlich mit grünlicher Fluorescenz; mit Natronlauge oder Ammoniak versetzt entsteht eine prachtvoll fuchsinrothe Farbe mit stark grüner Fluorescenz. Durch Bleiacetat erhielt man einen rothbraunen Niederschlag, welcher mit warmem Wasser sehr lange ausgewaschen wurde. Bis zum Verschwinden der Bleireaktion in den Washwässern kann man es nicht bringen, da das Bleisalz des Fluoresceins in Wasser nicht ganz unlöslich ist; krystallisirt konnte dasselbe nicht erhalten werden. Die Bleibestimmung (als Sulfat) ergab im Mittel zweier Analysen 42.54 pCt. Blei. Ein Verbindung von der Formel  $C_{16}H_8O_5Pb$  würde 42.50 pCt. Blei erfordern; diese könnte folgendermaassen substituirt sein:



Es wäre also bei der Bildung des Bleisalzes ein Molekül Wasser ausgetreten. Es wurde versucht, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff das Fluorescein zu regeneriren, doch ohne Erfolg, da es sich dabei grossentheils zersetzte. Dabei scheint nicht etwa ein Fluorescein zu entstehen, wenigstens konnte man durch Behandlung der Lösung mit den verschiedensten Oxydationsmitteln kein Fluorescein regeneriren.

Auch ein Barytsalz erhält man als Niederschlag vermittelst Baryumacetats, aber ebenfalls unkrystallisirbar. Ein Silbersalz war durch Silbernitrat nicht zu erhalten, da dabei die Substanz zersetzt wurde. Thonerdesalze geben einen rosarothern, Eisenoxydsalze einen braunrothen Lack. Es sollen noch weitere Versuche zur Darstellung

von Salzen gemacht werden. Brom in Eisessig gelöst und zu der Lösung des Körpers in Eisessig gesetzt giebt damit ein Produkt, das beim Eingiessen in Wasser sich ausscheidet. Dasselbe wird noch näher untersucht werden.

Anderweitige Produkte der Einwirkung von Maleïnsäureanhydrid auf Resorcin sind bis jetzt nicht isolirt worden.

Es sind dann noch Versuche mit einigen anderen Phenolen gemacht worden, von denen vorläufig nur Folgendes erwähnt sei.

Maleïnsäureanhydrid mit  $\alpha$ -Naphthol ohne Condensationsmittel geschmolzen scheint kein Fluoresceïn zu geben. Mit Chlorzink oder Schwefelsäure geschmolzen entsteht ein wasserlöslicher Körper, dessen alkoholische Lösung hellgelb mit dunkelgelber Fluorescenz ist; die ammoniakalische Lösung ist prachtvoll fuchsinroth mit starker, gelbrother Fluorescenz.

$\beta$ -Naphthol giebt unter gleichen Umständen ein Fluoresceïn, dessen alkalische Lösung braun mit grünblauer Fluorescenz ist; Orcin eine braune Lösung mit moosgrüner Fluorescenz.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, namentlich auch in der Richtung, ob den Holzfarbstoffen analoge Körper erhaltbar sind.

Zürich, Techn.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

### 383. A. G. Ekstrand: Einige Derivate der Naphtoësäuren.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Anschliessend an meine früher <sup>1)</sup> mitgetheilten Versuche über die Darstellung einiger Mononitronaphtoësäuren habe ich jetzt versucht, die Naphtoësäuren womöglich höher zu nitriren und erlaube mir, nachstehend die diesbezüglichen Hauptresultate wie auch die einiger Chlorirungsversuche kurz darzulegen.

Um die Ausbeute an rohem Naphtonitril zu steigern, wurde zur Destillation des Gemenges von naphthalinsulfosaurem Kalium und Ferrocyankalium eine flache, gusseiserne Pfanne benutzt von 75 mm Höhe 240 mm innerem Durchmesser und oben gleich unter dem Deckel mit einem Abzugsrohre versehen. Der Deckel hatte denselben Durchmesser wie die Pfanne und konnte durch einen Bügel fast luftdicht aufgeschraubt werden, eine Anordnung, die das Reinigen des Gefässes nach dem Gebrauche sehr erleichterte. Die Erhitzung geschah durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1393.