

Das Baryumsalz, $C_{13}H_{18} \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ba}$, erhält man, wenn man die freie Säure in Barytwasser löst, den Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure entfernt und die concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol versetzt. Die weisse, amorphe Fällung wurde im Vacuum getrocknet. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser; auf 120—130° erhitzt verliert es nicht an Gewicht und bleibt völlig weiss.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

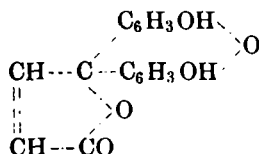
	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{18}O_4Ba$
	I.	II.	
Ba	33.70	33.89	34.33 pCt.

551. Rud. Burckhardt: Ueber Fluoresceine der Maleinsäure. (Eingegangen am 26. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung von G. Lunge und mir (diese Berichte XVII, 1598) wurde die Einwirkung der Maleinsäure resp. ihres Anhydrids auf verschiedene Phenole besprochen und die bis zu jenem Punkt erhaltenen Resultate mitgetheilt. Ich bin nun im Fall über jene Versuche ausführlicher berichten zu können.

Es wurde am angeführten Orte (diese Berichte XVII, 1598) gezeigt, dass sich Maleinsäureanhydrid ähnlich dem Phtalsäureanhydrid mit Resorcin zu einer krystallisirten Verbindung vereinigt, welche ähnliche Eigenschaften wie das Fluorescein besitzt, indem sie in Alkalien aufgelöst, intensiv gelbgrüne Fluorescenz zeigt.

Diese Verbindung, welche man Maleinfluorescein nennen kann, wurde nun näher untersucht, und aus ihrer empirischen Zusammensetzung, sowie den Analysen des Bleisalzes und mehrerer anderer Derivate folgende Constitutionsformel abgeleitet:

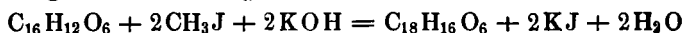


Ein Dimethylmaleinfluorescein wurde gebildet, indem das Maleinfluorescein in Methylalkohol aufgelöst, mit etwas alkoholischem Kalihydrat versetzt und mehrere Stunden am Rückflusskühler mit

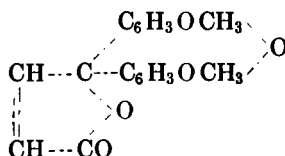
Jodmethyl erwärmt wurde. Das Reactionsproduct wurde darauf in Wasser gegossen, worin sofort eine reichliche Ausscheidung eines braunen Harzes stattfand. Das Harz wurde abfiltrirt, wieder in Methylalkohol aufgelöst und von neuem in kaltes Wasser gegossen. Nachdem der Alkohol durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbad entfernt worden, setzte ich zu dem in Wasser suspendirten sehr fein vertheilten Niederschlag einige Tropfen Essigsäure, wodurch derselbe sich flockig zusammenballte und nun abfiltrirt werden konnte. Es gelang mir, denselben aus Aether, Methylalkohol und Eisessig in Form rother Nadelchen krystallisirt zu erhalten, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren ein analysenreines Product lieferten.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{16}O_6$
C	65.89	65.85 pCt.
H	4.59	4.88 »
O	29.52	29.27 »

Dieses Resultat stimmt auf die Formel $C_{18}H_{16}O_6$; die Reaktionsgleichung ist demnach folgende:



und die Constitutionsformel dieses Dimethylmaleinfluoresceïns:



Die Aehnlichkeit dieses aus Maleïnsäureanhydrid dargestellten Fluoresceïns mit dem aus Phtalsäure dargestellten liess erwarten, dass dasselbe durch Bromirung ein dem Eosin entsprechendes Derivat liefern werde. Allein alle Versuche, eine solche Verbindung darzustellen, schlugen fehl. Die Analysen der durch die Einwirkung von Brom auf Maleïnfluoresceïn erhaltenen Producte ergaben immer abweichende Resultate und lagen in der Mitte zwischen dreifach und einem vierfach bromirten Fluoresceïn.

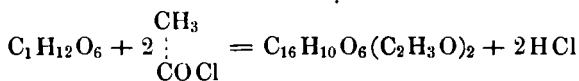
Diacetylfluoresceïn. Eisessig wirkt auf Maleïnfluoresceïn nur lösend und nicht substituierend ein. Wird dagegen Maleïnfluoresceïn in Eisessig aufgelöst, diese Lösung mit Acetylchlorid versetzt und das Gemenge am Rückflusskühler erwärmt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr auftreten, so werden zwei Wasserstoffatome des Maleïnfluoresceïns durch Acetylreste ersetzt. Bei Anwendung von einem Gramm Maleïnfluoresceïn dauert die Reaction drei Stunden. Das dunkel gefärbte Reactionsproduct wurde hierauf in kaltes Wasser gegossen, aus welchem sich dasselbe alsbald als gelbes Harz ausschied. Dieses wurde

abfiltrirt und in siedendem Eisessig aufgelöst, aus welchem die neue Verbindung nach einiger Zeit in gelblich weissen Nadeln auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt blieb nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 157° constant.

Die Verbrennung der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₂₀ H ₁₆ O ₈
C	62.75	62.50 pCt.
H	4.55	4.15 »
O	32.70	33.36 »

Die Reaktionsgleichung ist folgende:



Maleinfluorescein.

Wie das Diacetylderivat des Fluoresceins, so hat auch das entsprechende Diacetylderivat des Maleinfluoresceins seinen Charakter als Farbstoff durch das Eintreten der beiden Acetylgruppen vollständig verloren. Es bildet weisse Nadeln, welche schwer in Alkohol, leicht in Eisessig, besonders siedendem, löslich sind. Es ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Lässt man eine Lösung des Maleindiacetylfluoresceins in Eisessig längere Zeit an der Luft stehen, so wird die anfangs schwach gelblich gefärbte Lösung nach und nach roth, und scheidet sich ein rothes Harz, wahrscheinlich ein Oxydationsproduct, aus.

Einwirkung der Naphtole auf Maleinsäureanhydrid.

Die beiden Naphtole reagiren mit Maleinsäureanhydrid bei weitem nicht so leicht als Resorcin; es war mir unmöglich ohne Anwendung von Condensationsmitteln mit Maleinsäureanhydrid Fluoresceine oder isolirbare Verbindungen mit färbenden Eigenschaften darzustellen. Die Anwendung solcher hat aber wieder den Nachteil, dass die Reaction nicht so glatt von statten geht und die Bildung von Harzen eine ziemlich bedeutende ist.

Als Condensationsmittel wandte ich Chlorzink und Schwefelsäure an, jedoch vorzugsweise das erstere, da die Anwendung von Schwefelsäure tiefer gehende Reactionen zur Folge hat und unter andern auch schwefelhaltige Verbindungen lieferte.

Gegenüber Maleinsäureanhydrid verhält sich α -Naphtol ganz anders wie β -Naphtol, indem das erstere fluorescirende Verbindungen liefert, dem letztern dagegen diese Eigenschaft nicht zukommt.

α -Naphthol mit Maleinsäureanhydrid.

Es gelang mir nicht ohne Anwendung von Condensationsmitteln mit α -Naphthol und Maleinsäureanhydrid fluorescirende Verbindungen darzustellen, weshalb ich in der Folge stets Chlorzink anwandte.

Auf ein Molekül Maleinsäureanhydrid wandte ich zwei Moleküle α -Naphthol an mit einer dem angewandten Anhydrid gleichen Menge Chlorzink. Dieses Gemenge erhitzte ich im Paraffinbad während vier Stunden auf 160° , bei welcher Temperatur unter ziemlich lebhaftem Aufschäumen die Reaction eintrat. Das geschmolzene Gemisch färbte sich dunkel violett und liess Dämpfe von scharfem brenzlichem Geruch entweichen. Die erkaltete Schmelze stellte eine harte, pechartige Masse von violetter Farbe und muschligem Bruch dar, welche gepulvert und mit möglichst wenig heissem Alkohol extrahirt wurde. Nach dem Filtriren und Erkalten wurde die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen. Es schied sich wenig eines dunkeln Harzes aus, das auf der Oberfläche des Wassers schwamm und leicht durch Abschöpfen mit Filtrirpapier entfernt werden konnte. Daneben schied sich im Wasser ein violetter, feinflockiger Niederschlag aus, der auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sich zusammenballte und abfiltrirt wurde. Das Filtrat hatte eine stark weingelbe Farbe, die auf Zusatz von Ammoniak in Rosaroth mit intensiv scharlachrother Fluorescenz überging.

Den durch Wasser ausgefallten violetten, flockigen Niederschlag filtrirte ich von der gelb gefärbten Lösung ab, trocknete ihn etwas, löste ihn dann nochmals in warmem Alkohol auf und wiederholte die Fällung durch Ausgiessen in viel kaltes Wasser. Er stellte nun ein ziemlich hellviolettes Pulver dar, welches sich in Alkohol mit rother Farbe auflöst und auf Zusatz von Ammoniak eine intensiv grünrothe Fluorescenz annimmt. Beim Stehen an der Luft ist die Lösung nicht beständig, sie geht ziemlich bald in violett und schliesslich in schmutziges Braun über.

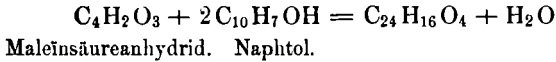
Aus Wasser ausgefällt, erscheint der Niederschlag unter dem Mikroskop als aus viereckigen, tafelförmigen Kryställchen bestehend. Er wurde durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser gereinigt.

Ausser in Alkohol ist diese Verbindung auch noch in Aether, Eisessig, Chloroform, Essigäther und Methylalkohol löslich, unlöslich dagegen in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen fängt sie bei 105° an braun zu werden und schmilzt bei $118-120^{\circ}$. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

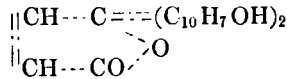
Aus 0.1859 g Substanz wurden 0.5346 g CO_2 und 0.0774 g H_2O erhalten, oder 0.1458 g Kohlenstoff und 0.0086 g Wasserstoff.

	Gefunden	Ber. für C ₂₄ H ₁₆ O ₄
C	78.43	78.26 pCt.
H	4.63	4.35 »
O	16.94	17.39 »

Eine Verbindung C₂₄H₁₆O₄ wird entstehen, wenn zwei Naphtolreste in den Kern von einem Molekül Maleinsäureanhydrid eintreten unter Austritt von einem Molekül Wasser nach der Gleichung:



Diese neue Verbindung, welche man als α -Naphtolmaleinfluorescein bezeichnen kann, wird dann folgende Constitution haben:



Dieser Körper ist also ein Analogon des Resorcin-Maleinfluoresceins und hat mit diesem auch die Eigenschaft gemein, dass die alkalische Lösung an der Luft nicht beständig ist.

Dass durch eine zweite von der eben beschriebenen verschiedene Reaction noch eine weitere Verbindung sich gebildet hatte, wurde durch die auffallende Fluorescenzerscheinung der vom Naphtolmaleinfluorescein abfiltrirten Lösung höchst wahrscheinlich gemacht. Um nun aus dieser Lösung die darin enthaltene Verbindung zu isoliren, concentrirte ich sie zunächst durch Eindampfen, wobei sich noch etwas Harz ausschied. Nach dem Abfiltriren hiervon extrahirte ich aus der angesäuerten Lösung die fluorescirende Verbindung durch Ausschütteln mit Aether. Letzterer wurde dann abdestillirt. So erhielt ich ein dunkel rothgelbes Harz, das sich in Alkohol mit grüngelber Farbe auflöst und auf Zusatz von Ammoniak den schon erwähnten Farbenschlag mit scharlachrother Fluorescenz zeigt. Aus siedendem Eisessig krystallisirt die neue Verbindung in kleinen und stark hygroskopischen Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 90° liegt.

Diese Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff löslich, ebenso in Salzsäure, in Wasser und in Ammoniak. Aus einer alkoholischen Lösung wird sie auf Zusatz von Wasser als gelber, flockiger Niederschlag gefällt, löst sich jedoch auf Zusatz von mehr Wasser wieder auf.

Die Verbrennung der fluorescirenden Verbindung ergab nach dem Trocknen bei 105° folgende Zahlen:

	I.	II.
C	69.12	69.08 pCt.
H	4.84	4.89 »
O	26.04	26.03 »

Für eine Formel $C_{14}H_{10}N_4$ berechnen sich folgende Verhältnisse:

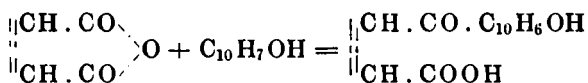
C	69.47 pCt.
H	4.13 »
O	26.45 »

Eine Verbindung mit dieser empirischen Zusammensetzung kann nach folgender Gleichung entstehen:



Maleinsäureanhydrid

und folgende Constitution haben:



Um nun zu ermitteln, ob wirklich zwei Hydroxylwasserstoffe in dieser Verbindung vorhanden seien, wurde ihr Bleisalz dargestellt und die Menge des darin enthaltenen Bleis bestimmt.

Das aus 0.1029 g Substanz gewonnene Bleisulfat betrug 0.0449 g = 0.0306 g Blei oder 29.73 pCt. Ein Bleisalz von der Formel $C_{28}H_{18}PbO_4$ verlangt 30.05 pCt., während eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_8PbO_4$ 46.31 pCt. Blei erfordern würde.

β -Naphthol mit Maleinsäureanhydrid.

β -Naphthol verhält sich Maleinsäureanhydrid und Condensationsmitteln gegenüber beim Zusammenschmelzen durchaus anders als α -Naphthol. Es war mir überhaupt nicht möglich, mit β -Naphthol und Maleinsäureanhydrid ein fluorescirendes Product darzustellen. Jene Notiz (diese Berichte XVIII, 1598) über eine fluorescirende Verbindung mit β -Naphthol ist auf die Anwendung von Fumarsäure zu beziehen.

Bei jenem Versuche wurden zwei Moleküle β -Naphthol mit einem Molekül Fumarsäure erhitzt und dazu bei Anwendung von 5 g Säure 2 g concentrirte Schwefelsäure gegeben. Das auf 180° erwärmte Gemenge lieferte als Reactionsproduct eine rothbraune, dicke Flüssigkeit, welche in Wasser gegossen, sich klar auflöste. Die stark saure Lösung wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus dieser Lösung fiel durch Aufsichten von Aether ein hellgelbes Pulver. Seine alkoholische Lösung hatte eine gelbliche Farbe, welche auf Zusatz von Ammoniak intensiv moosgrüne Fluorescenz zeigte. Ich unterliess die quantitative Untersuchung dieser Verbindung.

Ebenfalls nur qualitative Versuche unternahm ich mit Phenol, Parakresol, Hydrochinon, Orcin, Pyrogallol und Thymol in Verbindung mit Maleinsäureanhydrid.

Die Leichtigkeit, mit der eine fluorescirende Verbindung gebildet wird, ist nicht bei allen diesen Phenolen die gleiche; im allgemeinen aber treten die, bei welchen im Benzolkern nur zwei Atome Wasserstoff substituirt sind, leichter in Reaction wie die andern.

Phenol giebt mit Maleïnsäureanhydrid eine Verbindung, welche in Alkohol gelöst eine gelbliche Farbe zeigte und auf Zusatz von Ammoniak in eine rothgelbe Fluorescenz umschlug, Kresol eine braungrüne. Hydrochinon und Pyrogallol liessen sich bei den verschiedensten Versuchsbedingungen mit Maleïnsäureanhydrid nicht in fluorescirende Verbindungen überführen. Das Orcinmaleïnfluoresceïn gab in ammoniakalischer Lösung eine gelb — bis rothgrüne und die Thymolverbindung eine schwach gelbgrüne Fluorescenz.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Lunge.

552. O. Hinsberg: Ueber Chinoxaline. III.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. October.)

Die bisherigen Mittheilungen über Chinoxaline¹⁾ haben gezeigt, mit welcher Leichtigkeit sich diese Basen aus aromatischen Orthodiaminen und Aldehyden, Säuren und Ketonen, welche die Gruppe ---CO---CO--- enthalten, bilden.

Aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen über die Einwirkung von Monochloressigester auf *m-p*-Toluyldiamin geht nun hervor, dass auch die Gruppe $\text{---CH}_2\text{Cl---CO---}$ unter Chinoxalinbildung auf Orthodiamine einwirken kann. Während aber bei der Bildung der Chinoxaline aus α -Dicarbonylverbindungen stets ein Molekül der letzteren auf ein Molekül Orthodiamin zur Einwirkung kommt, können hier, je nach den Mengenverhältnissen von Toluyldiamin und Chloroessigester ein oder zwei Moleküle des Esters mit einem Moleküle Diamin unter Ringschliessung zusammentreten.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1531; XVII, 318; XVIII, 1228.