

sowie das an dem Aufbrausen erkennbare kohlen saure Silber in Chlorsilber verwandelt waren. Die filtrirte Lösung wurde destillirt und das Destillat mit kohlen saurem Silber neutralisirt. Es lieferte hierauf beim Verdunsten im Vacuum 0.5 g essigs aures Silber:

0.3344 g Salz hinterliessen beim Glühen 0.2786 g Silber.

Ber. für $C_2H_3O_2Ag$	Gefunden.
Ag 64.59	64.13 pCt.

Die bei der Destillation zurückbleibende Flüssigkeit war frei von Glycolsäure.

Nach den früheren Erfahrungen bei den Saccharinen darf man hieraus schliessen, dass die Digitalonsäure sicher ein Methyl an Kohlenstoff gebunden enthält, höchst wahrscheinlich aber kein Oxymethyl ( $CH_2OH$ ) besitzt.

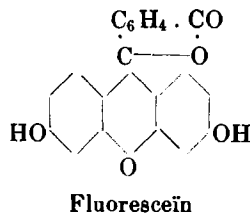
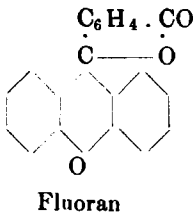
Alsdann wurden 3 g des Digitalonsäurelactons der Einwirkung von kochender Jodwasserstoffsäure unterworfen. Leider entstehen aber hierbei mindestens drei, wahrscheinlich sogar vier verschiedene Producte: ein durch Kali nicht angreifbares Oel (vermuthlich ein Kohlenwasserstoff), ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Lacton (Heptolacton?) und eine Säure von gleicher Eigenschaft (Heptylsäure?); endlich scheint noch in geringer Menge ein jodhaltiges Oel aufzutreten. Bei dieser Sachlage konnte natürlich wegen der kleinen Quantität, in welcher jedes einzelne dieser Producte erhalten wurde, von einer sicheren Identificirung derselben keine Rede sein. Der Versuch soll wiederholt werden, sobald mehr Material vorliegt.

### 306. Richard Meyer und Hermann Hoffmeyer: Zur Kenntniss der Fluoresceingruppe.

(Eingegangen am 25. Juni.)

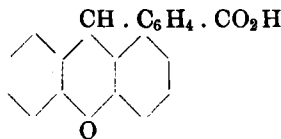
Vor Kurzem haben wir einige Versuche mitgetheilt, durch welche der Nachweis geführt wurde, dass die, von Baeyer entdeckte, und von ihm Phenolphthaleinanhydrid genannte Verbindung als die Muttersubstanz der Fluoresceingruppe zu betrachten sei<sup>1)</sup>. Die muthmassliche Constitution dieses Körpers, welchen wir mit dem Namen Fluoran belegt haben, und seine Beziehung zum Fluorescein drückten wir durch die folgenden Formeln aus:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 1385. [Die Formel des Dibromfluorans ist in dieser Abhandlung S. 1387 durch einen Druckfehler irrig angegeben; sie lautet  $C_{20}H_{10}Br_2O_3$ ]. — S. auch diese Berichte XXI, 3376; XXIV, 1412; 2600.



Die Richtigkeit der Formel für das Fluoran war aber noch durch das Experiment zu erhärten, und erst wenn es gelang, sie zu begründen, konnte auch die Frage nach der Natur des Fluoresceins und der ihm verwandten Körper als endgültig gelöst betrachtet werden.

Als ein geeigneter Ausgangspunkt für die dahin zielende Untersuchung erschien uns die, von Baeyer und auch von uns durch Reduction des Fluorans erhaltene Säure  $C_{20}H_{14}O_3$ , welche man wohl zweckmässig als Hydrofluoransäure bezeichnen kann, und welcher aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel



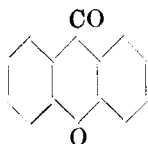
zu ertheilen war. Diese Säure dachten wir durch Abspaltung von Kohlensäure abzubauen, und dann weiter zu Verbindungen zu gelangen, von deren Bildungsweise und Constitution wir die endliche Lösung der von uns studirten Frage erwarteten. Es wurde deshalb 1 Theil Hydrofluoransäure mit 3 Theilen gebranntem Kalk destillirt. Wir erhielten dabei ein braunes öliges, z. Th. erstarrendes Destillat, welchem durch kalten Aether eine schmierige Masse entzogen werden konnte, während eine krystallinische Substanz zurückblieb. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, anfangs gelben, schliesslich farblosen Nadeln erhalten. Ihre Untersuchung führte zu dem überraschenden Ergebniss, dass sie aus Xanthon bestand.

Es wurde nun auch das Fluoran selbst der Destillation mit Kalk unterworfen. 1 Theil Fluoran und 4 Theile gebrannter Kalk wurden entweder in Verbrennungsröhren, oder in schwer schmelzbaren Glasretorten erhitzt. Das Destillat glich ganz dem im vorherigen Falle erhaltenen; es erstarrte z. Th. direct in langen, spiessigen Krystallnadeln. Auch hier wurde durch Waschen mit kaltem Aether, und mehrmaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus kochendem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, leicht reines Xanthon erhalten. Dasselbe bildete lange, dünne, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $173^\circ$ . In concentrirter Schwefelsäure lösten sie sich mit hellgelber Farbe

und der, für das Xanthon so überaus charakteristischen, hellblauen Fluorescenz. Die Elementaranalyse führte zur Formel des Xanthons,  $C_{13}H_8O_2$ .

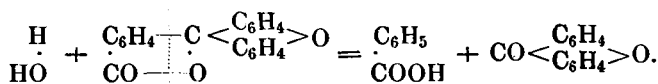
	Berechnet	Gefunden
C	79.59	79.59 pCt.
H	4.08	4.15 "

Auf die nahen Beziehungen zwischen der angenommenen Formel des Fluorans und derjenigen des Xanthons



ist bereits an anderer Stelle hingewiesen worden<sup>1)</sup>. Wir haben deshalb auch schon früher Versuche zur Synthese des Fluorans mit Hilfe des Xanthons gemacht, welche aber nicht zu dem gewünschten Ziele führten<sup>2)</sup>. Die Abspaltung von Xanthon aus dem Fluoran beweist indessen, dass in letzterem der Atomcomplex des ersteren enthalten ist, vor allem jener, aus einem Sauerstoff und 5 Kohlenstoffatomen bestehende, sechsgliedrige Ring, welcher offenbar bei beiden Körpern als der Träger ihrer starken Fluorescenz erscheint. Hiernach aber kann die Formel des Fluorans und der Hydrofluoransäure, sowie diejenige des Fluoresceins, zu deren Begründung die vorliegenden Versuche angestellt wurden, als bewiesen betrachtet werden.

Die Ueberführung des Fluorans in Xanthon kann nicht wohl anders, als unter gleichzeitiger Abspaltung von Benzoesäure erfolgen:



Es ergab sich also noch die Aufgabe, die Bildung der Benzoesäure bei diesem Prozesse experimentell zu beweisen. Da die Reaction durch Erhitzen mit Kalk erfolgt, war aber anzunehmen, dass

<sup>1)</sup> Jahrbuch der Chemie, herausgegeben von Richard Meyer, I, 455.

<sup>2)</sup> Das Xanthon bereiteten wir sowohl aus Salol, als aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid. Perkin sen., welcher die letztere Darstellungsmethode entdeckt hat (diese Berichte XVI, 339), nimmt an, dass dabei zunächst das Anhydrid der Salicylsäure entsteht, welches erst bei der Destillation in Kohlensäure und Xanthon zerfällt. Wir haben eine Beobachtung gemacht, welche für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht: bei der Destillation des Reactionproductes tritt, nachdem Essigsäure und Essigsäureanhydrid übergegangen sind, bei weiterer Temperatursteigerung starkes Schäumen ein, und das in reichlicher Menge entweichende Gas erwies sich in der That als Kohlensäure.

man an Stelle der Benzoësäure Benzol im Destillate finden würde. Diese Erwartung hat der Versuch denn auch bestätigt. Schon in einem Producte, welches ohne besondere Vorsichtsmaassregeln aufgefangen worden war, konnte die Anwesenheit von Benzol ohne Schwierigkeiten nachgewiesen werden. Um aber ganz sicher zu gehen, wurde die Destillation des Fluorans mit Kalk noch einmal in einer, mit Kühler verbundenen Röhre vorgenommen. Der Inhalt der Vorlage wurde dann aus dem Wasserbade destillirt, und so eine Flüssigkeit erhalten, welche mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, alle Eigenschaften des Benzols zeigte. Sie siedete zwischen 80 und 83°. In einem Kältegemisch erstarrte sie vollständig; reines, thiophenfreies, von Kahlbaum bezogenes Benzol zeigte in derselben Kältemischung dasselbe Verhalten. — Ein Theil des Kohlenwasserstoffs wurde dann noch in Nitrobenzol, und weiter in Anilin übergeführt, und letzteres durch die Chlorkalk- und Fichtenspahnreaction, sowie durch die Schwerlöslichkeit des Sulfates identificirt.

Wie die obige Gleichung zeigt, kann die Spaltung des Fluorans in Xanthon und Benzoësäure nur unter Aufnahme von Wasser erfolgen. Dies mag auffallen bei einem Processe, der unter dem Einflusse erhitzten Aetzkalkes vor sich geht. Es ist aber zu bemerken, dass immer ein Theil der Substanz zerstört wird — die Ausbeuten sind deshalb auch nur mässige — und so die Elemente des Wassers zur Verfügung stehen. Die Bildung des Xanthon aus der Hydrofluoransäure setzt offenbar eine, im Laufe der Reaction stattfindende Oxydation voraus.

Destillirt man Hydrofluoransäure, statt mit Kalk, mit Baryt oder Natronkalk, so wird kein Xanthon erhalten, sondern ein, bei etwa 145° schmelzender, in farblosen Nadeln krystallisirender Körper; derselbe entsteht auch bei der Destillation von Fluoran mit Natronkalk und Zinkstaub. Er wird gegenwärtig näher untersucht, und kann darüber hoffentlich bald berichtet werden.

Braunschweig, Herzogl. techn. Hochschule. Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.