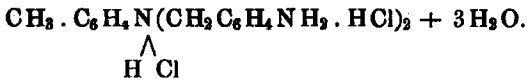


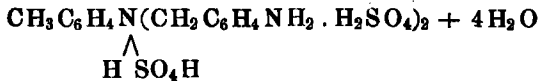
Das Chlorhydrat besitzt die Formel:



	Berechnet		Gefunden	
Cl	22.08	22.31	21.28	21.22 pCt.

Eine Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da das Salz beim Erwärmen neben Wasser auch Salzsäure verliert.

Dem Sulfat kommt die Formel



zu, allerdings gab die Wasserbestimmung auch in diesem Falle kein scharfes Resultat:

	Berechnet		Gefunden	
H ₂ O	18.50	17.08	pCt.	
H ₂ SO ₄	15.71	15.49	›	[Für wasserfreies Salz.]

584. Richard Meyer und Erich Saul: Zur Kenntniss der Fluoresceingruppe.

Fortsetzung.

(Mitgetheilt von Richard Meyer.)

[Eingegangen am 10. December.]

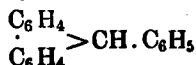
Am Schlusse einer im verflossenen Sommer publicirten Abhandlung¹⁾, durch welche die Constitution des Fluorans und des Fluoresceins festgestellt wurde, ist mitgetheilt worden, dass durch Destillation von Hydrofluoransäure mit Baryt oder Natronkalk, sowie von Fluoran mit Natronkalk und Zinkstaub, ein in farblosen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmp. 145° erhalten wird, über dessen Natur weitere Mittheilungen in Aussicht gestellt wurden.

Ich habe inzwischen diese Reaction in Gemeinschaft mit Hrn. stud. Saul einem näheren Studium unterworfen, wobei wir zu folgenden Ergebnissen gelangt sind.

Beispielsweise wurden 20 g Fluoran mit 120 g Zinkstaub und 120 g Natronkalk in schwer schmelzbaren Glasretorten destillirt. Aus mehreren Operationen, in welchen im Ganzen 50 g Fluoran verarbeitet wurden, resultirten so etwa 12 g eines gelbrothen krystallinischen Destillates. Aus demselben wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, die nadelförmige Sub-

¹⁾ Richard Meyer und Herm. Hoffmeyer, diese Berichte XXV, 2118.

stanz vom constanten Schmelzpunkt 145° erhalten. — Der Schmelzpunkt, die Reactionen, sowie die Elementaranalyse zeigten uns, dass wir das Diphenylenphenylmethan



in Händen hatten:

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}$	Gefunden
C	94.2	93.99 pCt.
H	5.8	5.85 >

Dieser Kohlenwasserstoff ist den Chemikern schon mehrfach durch die Hände gegangen¹⁾.

Vor Allem ist zu erwähnen seine Bildung beim Erhitzen der Monochlor-²⁾ und Monobromverbindung³⁾ des Triphenylmethans, sowie seine Synthese aus Fluorenalkohol und Benzol⁴⁾. Durch letztere ist seine Constitution unzweideutig bestimmt worden.

Die Eigenschaften unserer Verbindung stimmen mit denen der früheren Beobachter vollkommen überein. Insbesondere zeigt sie auch eine, von H. Schwarz angegebene Reaction in ausgezeichneter Weise: Löst man den Kohlenwasserstoff in rauchender Salpetersäure und setzt dann Wasser hinzu, so fällt ein Nitroproduct in gelben Flocken aus. Diese lösen sich in Alkohol; einige Tropfen Ammoniak bringen dann in der alkoholischen Lösung eine grünblaue Färbung hervor. — Schwarz erwähnt ferner einer »wenig intensiven« Violettfärbung, welche eintritt, wenn die heisse alkoholische Lösung des Nitroproductes mit Zink und Salzsäure versetzt wird. Auch diese konnten wir beobachten; freilich zeigte sie sich erst nach längerer Zeit und recht schwach.

Zur weiteren Charakterisirung des Diphenylenphenylmethans wurde noch ein Oxydationsversuch durchgeführt. Hemilian erhielt durch Einwirkung der Kaliumchromat-Schwefelsäuremischung auf seinen Kohlenwasserstoff *o*-Benzoylbenzoesäure. Wir konnten dieses Verhalten vollkommen bestätigen. Die aus dem Oxydationsgemisch isolirte Säure krystallisirte aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche lufttrocken bei 92 — 94° schmolzen; durch Erhitzen auf dem Wasserbade verloren sie Krystallwasser und schmolzen dann bei 126 bis 128° .

Diese Beobachtungen sind in vollster Uebereinstimmung mit den Angaben von Hemilian.

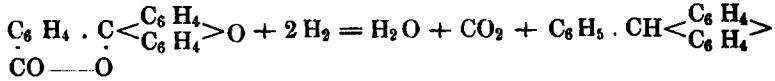
¹⁾ Beilstein, Lehrbuch II, 217.

²⁾ Hemilian, diese Berichte VII, 1208; E. and O. Fischer, Lieb. Ann. 194, 256.

³⁾ H. Schwarz, diese Berichte XIV, 1522.

⁴⁾ Hemilian, diese Berichte XI, 202, 837.

Die Bildung des Diphenylenphenylmethans bei der Destillation des Fluorans mit Zinkstaub und Natronkalk vollzieht sich im Sinne der folgenden Gleichung:



Durch diese Reaction wurde zum ersten Male der directe Nachweis für die Zugehörigkeit der Fluoresceinkörper zur Triphenylmethangruppe geführt. Diese war bisher nur für das Phenolphthalein bewiesen und wurde für das Fluorescein aus Analogie erschlossen. Bei der grossen Verschiedenheit der Fluoresceine von den übrigen Phtaleinen erscheint aber diese Thatsache nicht ohne Bedeutung, und darf als eine wesentliche Ergänzung der früheren Untersuchungen über die Constitution der wichtigen Körperklasse betrachtet werden.

Bemerkenswerth ist die Bildung des Diphenylenphenylmethans aus dem Fluoran noch ferner, weil bei dieser Reaction das dem 6-gliedrigen Ringe angehörige Sauerstoffatom entfernt und durch eine Diphenylbindung ersetzt wird, während bei der Destillation von Xanthon über Zinkstaub kein Kohlenwasserstoff, sondern Diphenylenmethanoxyd, $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{O}$, gebildet wird¹⁾, also das betreffende Sauerstoffatom unberührt bleibt. Dabei ist freilich zu berücksichtigen, dass eine Mischung von Zinkstaub und Natronkalk stärker reducierend wirken muss als Zinkstaub allein.

Wir haben deshalb ferner auch das Fluoran mit Zinkstaub allein destillirt. Die Operation wurde wieder in schwer schmelzbaren Glasretorten, mit je 20 g Fluoran und 200 g Zinkstaub ausgeführt. Dabei zeigte sich eine überraschende Erscheinung: als die Temperatur soweit gesteigert war, dass die Destillation in vollen Gang kam, leuchtete der obere, mit den Dämpfen der flüchtigen Producte gefüllte Theil der Retorte in lebhaft grüngelbem Fluorescenzlichte. — Es wurden etwa 10 g eines dunkelgelben krystallinisch erstarrenden Destillates erhalten, welches sich bald als eine Mischung von wenigstens 3 verschiedenen Körpern erwies. Die Trennung derselben bot erhebliche Schwierigkeiten und brachte bedeutende Substanzverluste mit sich, sodass bis jetzt erst eine theilweise Untersuchung möglich gewesen ist. Nachdem vielfache Umkrystallisationen aus Alkohol, zuerst unter Anwendung von Thierkohle, zu keinem constanten Schmelzpunkte geführt hatten, gelang es zunächst durch Anwendung von Ligroin (Siedepunkt 90—135°) eines der Reactionsproducte zu isoliren.

¹⁾ Gräbe, Lieb. Ann. 254, 282.

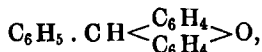
Dasselbe schoss beim Erkalten der heiss gesättigten Ligroïn-lösung in grossen Krystallen von rhomboëdrischem Habitus an. Doch war es nöthig, die Mutterlauge vor dem völligen Erkalten von den Rhomboëdern abzugliessen, da später sich aus derselben gelbe Krystallblättchen des zweiten Reactionsproductes ausschieden. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation gelang es so, die Rhomboëder rein zu erhalten. Dies erwies sich einmal durch den höchst charakteristischen und einheitlichen Habitus der Krystalle, sowie den constanten Schmelzpunkt, und weiter durch das Ausbleiben einer rothen Färbung, mit welcher sie sich im unreinen Zustande in conc. Schwefelsäure lösten, sowie der anfänglich gelbgrünen Fluorescenz ihrer ätherischen Lösung. Beide Erscheinungen kommen dem zweiten Reactionsproducte zu.

Die so gereinigte Substanz krystallisirt aus Ligroïn in den bereits angegebenen Formen; doch zeigte sich, dass die Krystalle nicht aus einzelnen Individuen bestehen, sondern regelmässig angeordnete Aggregate kleiner Rhomboëder darstellen. Der Schmelzpunkt ist 135 bis 137°. In Aether und Benzol sind sie ausserordentlich leicht löslich, mit schwach gelber Farbe und ohne Fluorescenz. Ligroïn löst sie in der Kälte nur wenig, bei Siedehitze dagegen reichlich. Aus kochendem Alkohol schiessen sie beim Erkalten in Nadeln an. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte kaum: beim Erwärmen leichter, mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Die Elementaranalysen führten zu Zahlen, welche nahezu gleich gut zu den Formeln $C_{20}H_{16}O$ und $C_{19}H_{14}O$ passen:

	Ber. f. $C_{20}H_{16}O$	$C_{19}H_{14}O$	Gefunden	
C	88.23	88.37	88.12	88.26 pCt.
H	5.88	5.42	5.96	5.65 »

Von verschiedenen Constitutionsformeln, welche man hiernach, und in Rücksicht auf die Bildungsweise des Körpers aufstellen kann, scheint uns diejenige eines Diphenylenphenylmethanoxydes,



welche der Bruttoformel $C_{19}H_{14}O$ entspricht, die wahrscheinlichste zu sein. Doch ist dieselbe einstweilen noch hypothetisch und bedarf zu ihrer Begründung weiterer Versuche. — Die rhomboëdrischen Krystalle erscheinen nach dieser Auffassung als ein erstes, auf pyrogenem Wege gebildetes Reductionsproduct des Fluorans, während das Diphenylenphenylmethan, welches durch die Einwirkung des energischeren Reductionsgemisches — Zinkstaub und Natronkalk — entsteht, aus jenem durch Entfernung des im Sechsring stehenden Sauerstoffatoms hervorgehen könnte.

Das zweite Reductionsproduct, welches bei der Destillation des Fluorans mit Zinkstaub entstanden war, liess sich aus der Mutterlauge der rhomboëdrischen Krystalle gewinnen, und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol rein erhalten. Es bildet goldgelbe, helianthinähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt 150 — 152°. Dieselben lösen sich in Aether ausserordentlich leicht mit einer überaus starken gelbg rünen Fluorescenz, welche auch nach oftmaligem Umkrystallisiren nicht verschwindet. Concentrirte Schwefelsäure löst sie kalt mit schön kirschrother Farbe. — Wird die Verbindung im Röhrchen sublimirt, so giebt sie einen stark grün fluorescirenden Dampf. Sie ist also die Ursache der schon bei der Destillation des Fluorans mit Zinkstaub beobachteten Erscheinung.

Nach der Reinigung war die Substanz so sehr zusammengeschmolzen, dass nur eine Verbrennung von ihr gemacht werden konnte. Dieselbe lieferte Zahlen, welche auf die Formel $C_{20}H_{12}O$ hinweisen. Hiernach könnte der Körper ein Phenylnthranol sein, in welchem, wie im Diphenylenphenylmethan, 2 Benzolkerne zu einem Diphenylcomplex zusammengetreten sind. Die starke Fluorescenz der ätherischen Lösung, sowie die Rothfärbung der Schwefelsäure sind dieser Auffassung günstig. Doch wollen wir es unterlassen, in nähere Erörterungen über die Natur der Blättchen einzutreten, bis es uns möglich sein wird, weiteres experimentelles Material herbeizuschaffen.

Das dritte Reactionsproduct wurde aus den letzten Mutterlauge in Nadeln erhalten, jedoch in so geringer Menge, dass eine nähere Untersuchung noch nicht möglich war.

Endlich sei noch erwähnt, dass im hiesigen Laboratorium schön krystallisirende Phenylhydrazinverbindungen des Fluorans und des Diphenylphtalids dargestellt worden sind, über welche nächstens berichtet werden wird.

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

535. C. Paal und E. Fritzweiler: Ueber die *o*-Nitrobenzyl-*m*-amidobenzoësäure und ihre Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. December.)

Lellmann und Stichel¹⁾ haben vor einigen Jahren zuerst gezeigt, dass *o*-Nitrobenzylchlorid mit Anilin und *p*-Toluidin unter Bildung der betreffenden mononitrobenzylirten Amine nach folgender Gleichung reagirt:

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1604.