

Bezieht man die oben angegebenen Condensationsproducte immer auf 3 Mol. Zucker plus 3 Mol. Phloroglucin, so ergibt sich folgende Regelmässigkeit.

3 Mol. Phloroglucin treten zusammen mit:

|                              |                                   |
|------------------------------|-----------------------------------|
| 3 Mol. Arabinose oder Xylose | unter Austritt von 6 Mol. Wasser, |
| 3 » Galactose » Mannose      | » » » 8 » »                       |
| 3 » Dextrose                 | » » » 9 » »                       |
| 3 » Lävulose                 | » » » 10 » »                      |

Es schien mir nicht unmöglich, dass auch ein Zucker existirte, von welchem 3 Mol. mit 3 Mol. Phloroglucin unter Austritt von 7 Mol. Wasser combinirt werden könnten; ich habe einen solchen aber nicht gefunden.

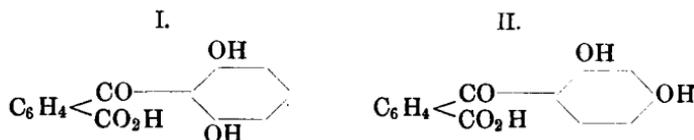
Alle im Vorstehenden beschriebenen Substanzen sind in der Kälte hergestellt und für die Analyse im Vacuum ohne jede Erwärmung bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden.

#### 6. C. Graebe: Ueber die Constitution des Fluoresceïns.

(Eingeg. am 7. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

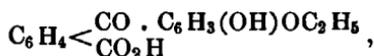
In den zahlreichen über Fluoresceïn in den letzten Jahren veröffentlichten Arbeiten wird entsprechend der Ansicht von R. Meyer angenommen, dass der Methankohlenstoff zu einem der Hydroxyle der beiden Resorcine in Para- und zu dem andern in Ortho-Stellung stehe. Durch die Untersuchung von R. Meyer ist bestimmt bewiesen, dass dieses Kohlenstoffatom je einem der Hydroxyle der Resorcine benachbart ist, was von Baeyer schon als wahrscheinlich hingestellt wurde. Dagegen ist die Stellung des zweiten Hydroxyls nie experimentell ermittelt worden, sondern wurde nach Analogie mit der Constitution des Phenolphtaleïns als para angesehen.

Aus Versuchen, die in meinem Laboratorium über das Bayerische Monoresorcinphtaleïn gemacht wurden, scheint mir nun mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dass diese aus Fluoresceïn durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene Säure nach Formel I und nicht nach Formel II

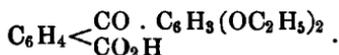


aufzufassen sei. Trotz einer grossen Zahl von Versuchen gelang es nicht, dasselbe durch wasserentziehende Mittel in ein Dioxyanthra-

chinon zu verwandeln. Es wurden dann von den HHrn. Kohn und Huguenin die verschiedenen Aether dieses Resorcinphtaleins dargestellt. Doch konnten weder aus der Monoäthylsäure,



noch aus der Diäthylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , die entsprechenden Anthrachinonderivate gewonnen werden. Um nun den Einwand zu beseitigen, dass das Resorcinphtalein nicht als ein Derivat der *o*-Benzoylbenzoësäure zu betrachten sei, habe ich die Diäthylsäure direct aus Phtalsäureanhydrid und dem Diäthyläther des Resorcins nach der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellt. Man erhält dieselbe Diäthoxy-*o*-benzoylbenzoësäure, welche bei 175—176° schmilzt, farblose Krystalle bildet, gut in Alkohol und Aether löslich ist. Die Zusammensetzung der ausführlich untersuchten Salze und Aether bestätigen die Formel:



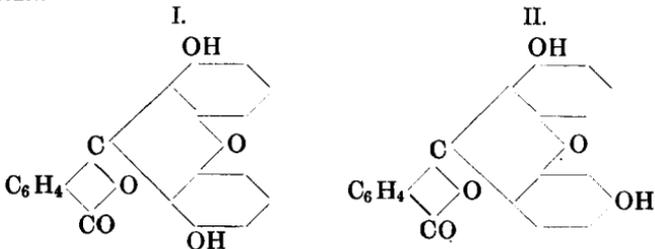
Wie das Resorcinphtalein selbst, liefert es mit Phenylhydrazin leicht ein Hydrazon. Auch mit der so dargestellten Säure war es nicht möglich zu einem Anthrachinonderivat zu gelangen. Wie schon Nourrisson vor mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium fand, geht die aus Anisol und Phtalsäureanhydrid erhaltene *p*-Methoxy-*o*-benzoylbenzoësäure leicht in Oxyanthrachinon über und Lagodzinski hat kürzlich, worüber er nächstens berichten wird, in analoger Weise aus Dimethylhydrochinon und Phtalsäure eine Dimethoxybenzoylbenzoësäure erhalten, welche beim Erwärmen mit Schwefelsäure sich leicht in den Methyläther des Chinizarins verwandelt.

Dass die vom Resorcin sich herleitende Dioxybenzoylbenzoësäure sich abweichend von den anderen Derivaten der *o*-Benzoylbenzoësäure verhält, erklärt sich nun in befriedigender Art, wenn man entsprechend der Formel I annimmt, dass das Carbonyl zwischen den beiden Hydroxylen steht. Sonst ist es unverständlich, warum man vom Resorcin ausgehend nicht ebenso gut wie vom Hydrochinon oder vom Phenol zu Anthrachinonderivaten gelangt. Dieses Resultat steht in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von St. v. Kostanecki, nach denen bei den Condensationen von Salicylsäure oder Hydrochinoncarbonsäure mit Resorcin besonders leicht der zwischen den Hydroxylen befindliche Wasserstoff ersetzt wird.

In Betreff des Resorcinphtaleins habe ich Versuche begonnen, um obige Ansicht über die Stellung der Hydroxyle, welche mir sehr wahrscheinlich erscheint, noch genauer auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Ich werde dann die erhaltenen Resultate im Zusammenhang mit den-

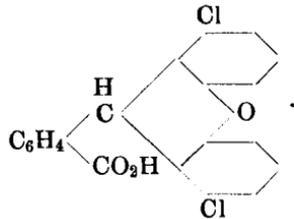
jenigen mittheilen, welche bisher nur in den Dissertationen der HHrn. Kohn und Huguenin veröffentlicht sind.

Aus der obigen Auffassung über die Constitution des Resorcinphtaleins ergibt sich nun auch eine neue Ansicht über die Stellung der Hydroxyle im Fluoresceïn. Bei der Bildung desselben muss also der Methankohlenstoff wenigstens in einen der beiden Resorcine zwischen die beiden Hydroxyle treten. Es bleibt daher noch zu entscheiden, ob die Paarung mit dem zweiten Resorcin in derselben Weise erfolgt oder ob bei diesem ein Hydroxyl die Parastellung einnimmt.



Die Formel II wäre besser mit der Berntsen'schen Ansicht der chinonartigen Constitution der Fluoresceïnsalze in Einklang zu bringen. Doch erscheint mir aus folgenden Gründen die symmetrische Formel I viel wahrscheinlicher.

Baeyer hat nachgewiesen, dass im Allgemeinen die Phtaleine durch Reduction sich in Phtaline, und Behandeln der letzteren mit concentrirter Schwefelsäure in Derivate des Phenylanthracens verwandeln lassen. Das Fluoresceïn macht auch hier eine Ausnahme. Weder das Fluoresceïn noch das von Baeyer genauer untersuchte Phtalin des Fluoresceïnchlorids<sup>1)</sup> gehen durch Schwefelsäure in Anthracenderivate über. Dies Verhalten ist selbstverständlich, wenn die dem Methankohlenstoff benachbarten Stellen besetzt sind und spricht dies für die erstere der beiden Fluoresceïnformeln. Die Structur des Phtalins des Fluoresceïnchlorids ergibt sich dann in folgender Weise:



Will man für das Fluoresceïn oder dessen Salze eine chinonartige Atomgruppierung annehmen, so würde dies nicht geradezu gegen Formel I sprechen; nur würde dieselbe dann sich von dem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 1884, 212, 351.

Orthochinon herleiten. Mir erscheint es aber wahrscheinlicher, dass die Färbung des Fluoresceins sowie seiner Salze auf den Fluoraning zurückzuführen ist. Obwohl das Fluoran selbst farblos ist, so können doch die Hydroxylderivate gefärbt sein, da ja bei dem Xanthon und dem Benzophenon einerseits und deren Oxyderivaten andererseits dieselbe Erscheinung auftritt. In Bezug auf Gefärbtsein ist zwischen Fluorescein und Phenolphtalein sowie der meisten Phtaleine ein grosser Unterschied. Der Uebergang des farblosen Phenolphtaleins in die intensiv gefärbten Salze findet durch Bernthsen's Ansicht eine befriedigende Erklärung und ist ja bei demselben eine chinonartige Atomlagerung möglich, da die Hydroxyle in Parastellung stehen. Die Färbung des Fluoresceins ist aber kaum von derjenigen der Salze verschieden. Auch die Beobachtungen von Friedländer<sup>1)</sup> über das Verhalten des Phenolphtaleins und des Fluoresceins in alkalischer Lösung gegen Hydroxylamin sprechen für eine Verschiedenheit der Constitution der Salze dieser beiden Phtaleine und gegen die chinonartige Natur des Fluoresceins.

#### 7. O. Wallach: Ueber Oxymethylenverbindungen einiger Ketone der Terpenreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

In seiner interessanten und wichtigen Arbeit<sup>2)</sup> über die Oxymethylenverbindungen und speciell den Oxymethylen-Campher zeigt Claisen, dass man Ketone, welche dem Carbonyl benachbartes Methylen — also die Gruppe  $\text{CH}_2\text{CO}$  — enthalten, leicht an ihrer Reactionsfähigkeit gegenüber dem Ameisenester erkennen könne: nur Substanzen, welche jene Gruppe aufweisen, lieferten ihm Oxymethylen-Verbindungen. Mit bereitwilliger Zustimmung des Hrn. Claisen, für welche ich ihm zu bestem Dank verbunden bin, sind nun hier einige Ketone der Terpenreihe auf ihr diesbezügliches Verhalten geprüft worden. Das Ergebniss dieser Versuche, welche ich gemeinsam mit meinem Privatassistenten Dr. Holste ausführte, soll im Folgenden kurz mitgetheilt werden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 172 und 2258.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1135, 1144; Ann. d. Chem. 281, 315.

<sup>3)</sup> Ueber die Resultate der Versuche habe ich in der chem. Gesellschaft in Göttingen am 11. December berichtet. Veröffentlicht sollten dieselben erst später in Zusammenhang mit anderen Arbeiten werden. Einer Notiz in der Chemiker-Zeitung vom 26. December entnehme ich aber, dass Hr. von Baeyer das Hydrocarvon auch auf sein Verhalten gegen Ameisenester geprüft hat und das veranlasst mich, entgegen meiner ursprünglichen Absicht, zu der vorstehenden Mittheilung.