

Nach meinen Versuchen¹⁾ ist diese letztere immer vorhanden und oft zeigen sich bedeutende Mengen derselben erst nach wochenlangem Stehen dadurch, dass der anfängliche Syrup theilweise oder fast ganz fest wird. Enthält aber das *o*-Nitroacetophenon zu viel Metaverbindung, so wird durch die Zersetzungsproducte des letzteren die geringe Menge Indigblau verdeckt, vielleicht auch zerstört. Directe Versuche mit reinem *o*- und *m*-Nitroacetophenon haben ergeben, dass, wenn mehr als etwa die Hälfte des letzteren beigemischt ist, die deutlichen Indigo-Sublimate verschwinden. Es kann aber auch zu lange und zu stark erhitzt und dabei der Indigo verbrannt worden sein. Dafür sprechen wenigstens die nachgewiesenen Zinksublimate. Möglich auch, dass ganz geringe Mengen Indigo durch das mit-sublimirte Zink in der Kùpe zu weit reducirt und zersetzt worden sind, oder endlich, dass der Zinkstaub nicht die richtige Beschaffenheit hatte.

In Anbetracht der Zweifel, welche über die Richtigkeit unserer Indigo-Synthese obwalteten, habe ich die vorstehenden Versuche etwas detaillirter als üblich beschrieben, glaube aber damit auch den Beweis erbracht zu haben, dass Emmerling und ich im Jahr 1870 thatsächlich schon Indigblau synthetisch dargestellt haben, wenn auch nur in kleinen Mengen. Dass es Baeyer war, welcher später auf Grund seiner klassischen Synthesen und der Erkenntniss des Imidcharakters unsere jetzige Indigoformel aufgestellt hat, ist allgemein bekannt.

Ich beabsichtige, die beschriebene Indigo-Synthese in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Diamand, welcher mich schon bei der Durchführung der vorstehend beschriebenen Versuche aufs Werthvollste unterstützt hat, nach einigen Richtungen noch etwas weiter zu verfolgen.

Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe.

67. Gustav Heller: Ueber die Constitution des Fluoresceins und Eosins.

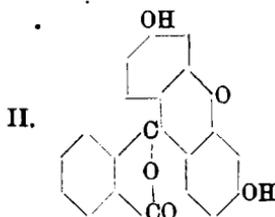
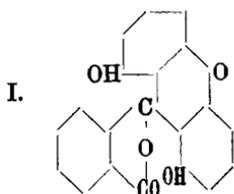
(Eingegangen am 7. Februar.)

C. Graebe²⁾ theilt im vorletzten Heft dieser Berichte mit, dass es ihm nicht gelungen sei, die Dioxybenzoylbenzoësäure (Monoresorcincphtaleïn) noch auch deren Ester zu Anthrachinonderivaten zu condensiren und kommt infolgedessen zur Vermuthung, dass das zweite Hydroxyl dieser Säure und demnach auch die Hydroxyle des Fluoresceins nicht in Parastellung zur Ketongruppe resp. zum Methankohlen-

¹⁾ Diese Berichte 18, 2238.

²⁾ Diese Berichte 28, 28.

stoffatom stehen. Für das Fluorescein würde sich daraus nachstehende Formel I ergeben, Formel II ist die bisher angenommene. Die etwas abweichende Schreibweise zeigt deutlich die Möglichkeit des Ueberganges in ein Anthrachinonderivat bei Formel II, welche bei Formel I ausgeschlossen ist.



Ich habe schon vor einiger Zeit verschiedene substituirte Benzoylbenzoësäuren, unter anderen auch die hydroxylirten, auf ihre Condensationsfähigkeit hin untersucht und bin dabei zu einem Resultat gelangt, welches die von Graebe vermuthete Fluoresceinformel ausschliesst und einen weiteren positiven und entscheidenden Beweis für die Stellung der Hydroxyle des Fluoresceins, wie sie schon von Baeyer wahrscheinlich gemacht worden ist, giebt und zugleich die Lage der Bromatome im Eosin kennzeichnet.

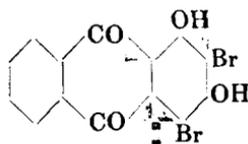
Es war mir ebenfalls nicht gelungen, die Dioxybenzoylbenzoësäure zu condensiren, um so in einfacher Weise zum Xanthopurpurin zu gelangen, aber auch die Monoxybenzoylbenzoësäure¹⁾, welche das Hydroxyl sicher in Parastellung zur Ketongruppe enthält, ist nach meinen Versuchen unfähig, die Anthrachinoncondensation zu erleiden. Die Beobachtung von Nourisson, dass der Methylester dieser Säure, die durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Anisol erhaltene *p*-Methoxy-*o*-benzoylbenzoësäure, einer Ringschliessung unter Bildung von Oxyanthrachinon fähig ist, steht damit nur in scheinbarem Widerspruch, da die Reaction offenbar in zwei Phasen verläuft; zuerst bildet sich Oxyanthrachinonäther, welcher aber bei der Temperatur, die zur Condensation erforderlich ist, sogleich verseift wird. Der Grund, weshalb die Ringschliessung nicht gelingt, ist darin zu suchen, dass diese Oxysäuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure sulfurirt werden und dann einer Condensation nicht mehr zugänglich sind. Daraus ergab sich die Vermuthung, dass eine Dioxybenzoylbenzoësäure, welche noch weiter substituirt ist durch eine die Möglichkeit der Ringbildung nicht beeinflussende Gruppe, der Condensirung jetzt wieder fähig ist. Dies ist in der That der Fall.

Die Dioxybenzoylbenzoësäure geht durch Einwirkung von Brom in eine Dibromsäure über, welche auf diesem Wege bereits in den

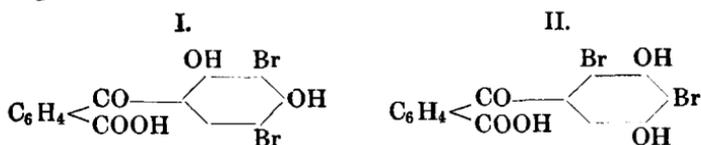
¹⁾ Diese Berichte 26, 176.

Farbenfabriken Elberfeld¹⁾ dargestellt wurde. Diese Säure ist nun, wie ich gefunden habe, identisch mit dem von Baeyer aus dem Eosin durch Erhitzen mit concentrirter Natronlauge erhaltenen Dibrommonoresorcinphtalein²⁾.

Das Verhalten der Substanz gegen Condensationsmittel ist von Baeyer nicht weiter untersucht worden; er giebt nur an, dass beim Erhitzen derselben mit concentrirter Schwefelsäure Zersetzungsproducte entstehen. Erwärmt man die Säure in schwefelsaurer Lösung auf 100°, so findet allmählich Condensation statt, dieselbe verläuft jedoch nicht normal und unter theilweiser Rückbildung von Phtaleinen und bei wenig höherer Temperatur findet tiefergehende Einwirkung unter Bromwasserstoffentwicklung statt; aber die Zersetzung ist veranlasst durch das in der Schwefelsäure enthaltene Wasser. Die Ringschliessung erfolgt leicht und glatt, wenn man die Einwirkung des Wassers ausschliesst und die Substanz, in schwach rauchender Schwefelsäure gelöst, auf den Wasserbade erhitzt³⁾; das entstehende Product erwies sich als identisch mit dem von Plath⁴⁾ beschriebenen Dibromxanthopurpurin, dem nur die folgende Constitution zukommen kann.



Für die Dibromdioxycarbonylbenzoesäure ergibt sich hieraus eine der folgenden Formeln:



Formel II ist aber ausgeschlossen, weil die Orthostellung des einen Hydroxyls zum Methankohlenstoff im Fluorescein und damit auch die analoge Anordnung in der Dioxycarbonylbenzoesäure und Dibromdioxycarbonylbenzoesäure sicher bewiesen ist.

Durch diesen zum ersten Male durchgeführten Uebergang eines Derivates des Fluoresceins in ein solches der Anthrachinonreihe ist

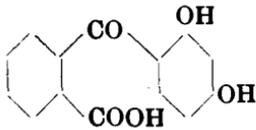
¹⁾ Vgl. Friedländer, II, 84.

²⁾ Ann. d. Chem. 183, 56.

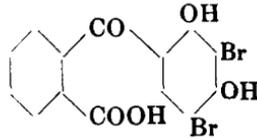
³⁾ Die Monooxycarbonylbenzoesäure lässt sich in der gleichen Weise bromiren und condensiren. Das erhaltene Product ist identisch mit dem Dibromoxanthochinon, welches Baeyer (Ann. d. Chem. 202, 137) aus dem Tetrabromphenolphtalein durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhielt.

⁴⁾ Diese Berichte 9, 1205.

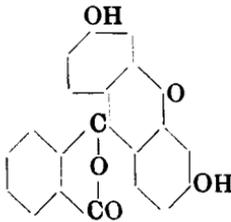
die Frage nach der Stellung des zweiten Hydroxyls in den vorhin genannten Verbindungen erledigt, aber zugleich ist auch für die Dibromdioxybenzoylbenzoëssäure und das Eosin die Stellung der Halogene ermittelt. Die Anordnung des zweiten Resorcinrestes im Fluoresceïn und Eosin ist offenbar symmetrisch zum andern, wenigstens liegt keine Thatsache vor, welche dagegen spräche. Demnach findet die Constitution der besprochenen Verbindungen (soweit die Stellung der Substituenten in Betracht kommt; von einer Discussion der Chinonformel sehe ich hier ab) in folgenden Symbolen ihren definitiven Ausdruck.



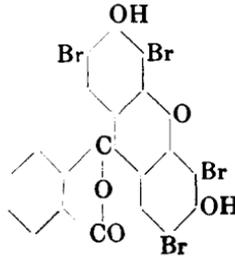
Dioxybenzoylbenzoëssäure
(Monoresorcinphthaleïn).



Dibromdioxybenzoylbenzoëssäure
(Dibrommono-resorcinphthaleïn).



Fluoresceïn.



Eosin.

Die Darstellung der Dibromdioxybenzoylbenzoëssäure wurde nach der Vorschrift der Farbenfabriken in Elberfeld durch Bromiren in Eisessig ausgeführt. Die erhaltene Substanz zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig und Ausspritzen mit Wasser den Schmelzpunkt 224° und stimmte in ihren Eigenschaften mit dem Dibrommono-resorcinphthaleïn von Baeyer überein.

Um die Ringschliessung zu bewirken, wurden 5 g der Säure mit 40 g Oleum von 20 pCt. Anhydridgehalt 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Eingiessen der Masse in Eiswasser schied sich das Condensationsproduct in orangefarbigem, krystallinischen Flocken ab. Die Ausbeute entspricht der theoretischen. Die Substanz wurde dann in heissem Eisessig gelöst und krystallisirte beim Erkalten in feinen, roth-orangefarbigem Nadeln, welche bei $227-30^{\circ}$ schmelzen und in ihren Eigenschaften mit dem von Plath durch directes Bromiren des Xanthopurpurins erhaltenen Dibromxanthopurpurin über-

einstimmen. Die Analyse von Dr. Hiepe ergab folgende Zusammensetzung:

Ber. für $C_{14}H_6Br_2O_4$.

Procente: C 42.21, H 1.51, Br 40.2.

Gef. » » 42.22, » 1.60, » 40.8.

Zum Vergleich wurde das Dibrommonoresorcinphtaleïn nach Baeyer dargestellt. Die aus reinem Eosin durch kurzes Erhitzen mit 8 Theilen 50 procentiger Natronlange auf 140° und Ansäuern der mit Wasser verdünnten alkalischen Flüssigkeit erhaltene Säure zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren ebenfalls den Schmelzpunkt 224° . Sie wurde dann in gleicher Weise condensirt und lieferte dasselbe Dibromxanthopurpurin mit den gleichen Eigenschaften.

Höchst a. M. Centrallaboratorium der Farbwerke vormals
Meister, Lucius & Brüning.

68. J. Bredt: Ueber Camphoronsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

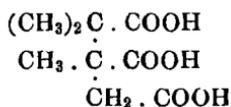
(Eingegangen am 21. Februar.)

Die vorläufige Notiz des Hrn. Aschan in Heft 1 dieser Berichte S. 20 über »Bromderivate der Camphoronsäure« veranlasst mich, einen kurzen Auszug aus einer grösseren, gemeinschaftlich mit Hrn. Arntz ausgeführten Arbeit zu geben, welche sich augenblicklich als Dissertationsschrift im Druck befindet.

Seit dem Jahre 1884 habe ich mich mit der Untersuchung der Camphoronsäure beschäftigt. Zunächst ¹⁾ habe ich dargethan, dass diese Säure nicht, wie damals allgemein angenommen wurde, zu den zweibasischen, dreiatomigen Verbindungen zu zählen ist, sondern dass sie drei Carboxyle enthält. In Gemeinschaft mit Dr. Helle habe ich dann gezeigt ²⁾, dass die Camphoronsäure bei der trockenen Destillation gespalten wird in:

1. Isobuttersäure, 2. Trimethylbernsteinsäure, 3. Kohlensäure,
4. Wasser, 5. Kohle;

Daraus wurde der Schluss gezogen, dass der Camphoronsäure wahrscheinlich die folgende Constitutionsformel zukommt:



¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 251.

²⁾ Diese Berichte 26, 3048.