

**85. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber
Fluoresceïnäther.**

(Eingegangen am 28. Februar.)

Durch die Entdeckung des farblosen Fluoresceïnanilids¹⁾, sowie durch dessen Ueberführung in farblose Aether des Fluoresceïns²⁾ ist die Frage nach der Constitution dieses Körpers in ein neues Stadium getreten. Wir haben schon vor einem Jahre die nach dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft einzig mögliche Erklärung für die Constitution dieser Körper gegeben, indem wir das Anilid von der alten Lactonformel des Fluoresceïns ableiteten, während dessen gefärbten Abkömmlingen die von Bernthsen, Friedländer und Dehnst befürwortete Chinonformel zukommen müsse. Als wir dann vor fünf Monaten aus dem Anilid die farblosen Aether des Fluoresceïns aufanden, musste unsere Anschauung nothwendigerweise zu einer Neuuntersuchung der Aether des Fluoresceïns, welche bei Behandlung dieses Farbstoffs mittels Alkylen entstehen, führen. Wir haben daher auch am Schlusse unserer letzten Abhandlung bemerkt, dass wir den von v. Baeyer entdeckten gefärbten Diäthyläther näher untersuchen würden. Diese Versuche wurden sofort aufgenommen und führten zu einer willkommenen Bestätigung unserer Anschauungen über das Fluoresceïn. Wir wurden aber in der Publication eines Theils unserer Versuche durch die drei Monate später erschienene Abhandlung von R. Nietzki und Paul Schröter³⁾, von deren Arbeiten wir nichts wussten, überholt. Da unsere Versuche über die Aethyläther des Fluoresceïns mit den Resultaten von Nietzki und Schröter im Wesentlichen übereinstimmen und auch diese genannten Forscher sich unserer Anschauung über die Constitution der beiden Classen von Fluoresceïndiäthern vollkommen anschliessen, so bleibt uns nur noch übrig, unsere Erfahrungen über die Methyläther des Fluoresceïns hier mitzutheilen.

Fluoresceïndimethyläther (gefärbter). Fluoresceïn lässt sich sehr leicht in den gefärbten Dimethyläther nach gewöhnlichem Verfahren überführen. 30 g Fluoresceïn wurden in Methylalkohol mit 10 g Kalihydrat gemengt und durch kurzes Sieden das Kalisalz in Lösung gebracht, man gab jetzt 30 g Jodmethyl zu und kochte 6—8 Stunden am Rückflusskühler unter Quecksilberschluss. Man giebt nun zweckmässig nochmals etwas Kalihydrat (2—3 g) zu und kocht unter Zugabe von etwa 5 g Jodmethyl abermals 5—7 Stunden weiter. Unter diesen Umständen ist der Process ein beinahe quantitativer. Die Lösung wurde nun in Wasser gegossen, noch etwas Alkali zugegeben

¹⁾ Diese Berichte 26, 2236.

²⁾ Diese Berichte 27, 2790.

³⁾ Diese Berichte 28, 44.

und filtrirt. Der hell orangefarbige Niederschlag ist dann frei von Fluorescein, sowie von dessen Monomethyläther. Der getrocknete Niederschlag wurde aus Essigäther umkrystallisirt und so in orangegelben, zu Büscheln vereinigten Aggregaten gewonnen, die im reinen Zustande bei 208° schmelzen. Auch aus einem Gemenge von Benzol und Holzgeist lässt sich die Substanz sehr schön erhalten und zwar scheidet sie sich aus diesem Lösungsmittel, je nachdem man arbeitet, in zwei verschiedenen Formen ab, entweder in orangegelben Nadelbüscheln oder bei sehr langsamer Krystallisation in derben tiefrothen, metallglänzenden Krystallen, welche letzteren jedoch ebenfalls bei 208° schmelzen.

Analyse: (Ber. für $C_{23}H_{16}O_5$).

Ber. Procente: C 73.3, H 4.4.

Gef. » » 73.1, » 4.5 (Subst. bei 140° getrocknet).

Nach diesem Verfahren bildet sich keine Spur des von uns entdeckten farblosen Dimethyläthers (s. l. c.), welcher bei 198° schmilzt. Man kann sich hiervon leicht überzeugen. Der gefärbte Dimethyläther wird nämlich durch Kochen mit verdünnter Natronlauge glatt in den Monomethyläther übergeführt, welcher sich in dem Alkali auflöst, während etwa vorhandener farbloser Dimethyläther, welcher viel schwerer spaltbar ist, zurückbleiben müsste.

Fluoresceinmonomethyläther. Derselbe fällt aus der heissen alkalischen Lösung des Dimethyläthers von Schmp. 208° mittelst Salzsäure in hellgelben Flocken aus. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, scharfkantigen, tafel- oder prismenförmigen Aggregaten, welche nach gütiger Mittheilung von Dr. von Elterlein triklin sind. Aus Holzgeist krystallisirt der Aether in fast farblosen, bei 262° schmelzenden Täfelchen, welche nur einen ganz schwachen Stich ins Gelbe besitzen. An der Luft, die Ammoniak enthält, färbt er sich gelb. In Alkalien ist er mit tiefgelber Farbe löslich und besitzt diese Lösung eine schöne grüne Fluorescenz, während der Dimethyläther vom Schmp. 208° nur in neutraler Lösung z. B. in Alkohol eine grüne Fluorescenz zeigt und der farblose Dimethyläther Schmp. 198° nur in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure fluorescirt.

Analyse: (Ber. für $C_{21}H_{14}O_5$).

Procente: C 73.8, H 4.04.

Gef. » » 72.5, » 4.2.

Anilid des Fluoresceinmonomethyläthers. In derselben Weise wie Fluorescein lässt sich auch dessen Monomethyläther in ein farbloses Anilid überführen. Die Umwandlung geschieht durch 3- bis 4stündiges Kochen mit 2 Theilen salzsaurem Anilin und 4 Theilen Anilin. Die gefärbte Masse wurde mit Wasserdampf vom Anilin befreit, darauf in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Thierkohle behandelt und der durch Zusatz von Wasser abgeschiedene graugefärbte Körper

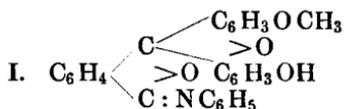
mehreremale aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Man erhält so farblose, unter dem Mikroskop prismatisch erscheinende Kryställchen, welche bei ca. 280° schmelzen. Diese Substanz löst sich farblos in Alkalien und zeigt diese Lösung keine Spur von Fluorescenz. Gerade so, wie aber der farblose Dimethyl- oder Diäthyläther des Fluoresceïns sich in conc. Schwefelsäure oder in alkoholischer Salzsäure gelb mit grüner Fluorescenz lösen, zeigt auch dieser Körper die genannte Reaction.

Analyse: (Ber. für $C_{27}H_{19}NO_4$).

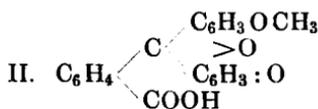
Procente: N 3.32.

Gef. » » 3.47.

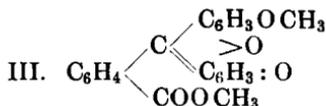
Nach dem geschilderten Verhalten kommen den 3 beschriebenen Substanzen folgende Constitutionsformeln zu:



Fluoresceïn-anilidmonomethyläther



Fluoresceïnmonomethyläther
vom Schmp. 262°.

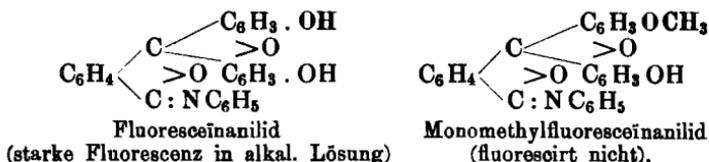


gefärbter Fluoresceïndimethyläther.

Das Verhalten dieser Substanzen stimmt befriedigend mit der früher entwickelten Theorie von zwei verschiedenen Formeln des Fluoresceïns überein. Die Abkömmlinge der Lactonformel sind farblos, die der Chinonformel gefärbt, wobei es immerhin möglich ist, dass dem Fluoresceïnmonomethyläther im freien Zustande, da die Substanz in diesem Zustande kaum gefärbt ist, die Lactonformel und nur in alkalischer Lösung die Chinonformel zukommt (Aehnlich wie beim Phenolphthaleïn).

Bezüglich der Fluorescenzerscheinungen von Fluoresceïnabkömmlingen ist die interessante Thatsache zu constatiren, dass bei den Aniliden derselben die Fluorescenz von einer bestimmten Hydroxylgruppe abhängig ist. Das von uns früher beschriebene Fluoresceïn-anilid zeigt eine schöne grüne Fluorescenz in alkalischer Lösung, das Dimethylanilid zeigt sie weder in neutraler noch alkalischer Lösung, wohl aber in Lösung von conc. Schwefelsäure oder Salzsäure, mit welchen es gelbe Verbindungen giebt. Aber auch das Monomethyl-anilid, welches noch eine Phenolhydroxylgruppe enthält, fluorescirt nicht in alkalischer Lösung. Es ist also nur eine Hydroxylgruppe, welche dem Fluoresceïn-anilid die Fähigkeit zu fluoresciren verleiht, und zwar diejenige, welche auch in den chinoïden Abkömmlingen als

Phenolhydroxyl vorhanden ist. Wird diese Gruppe alkylirt, so hört die Fluorescenz auf.



Zum Schlusse noch einige Bemerkungen zu der jüngst erschienenen Abhandlung von Graebe (diese Berichte 28, 28). Graebe ist gegen die chinonartige Natur des Fluoresceïns und hält es für wahrscheinlicher, dass die Färbung des Fluoresceïns sowie seiner Salze auf den Fluoranring zurückzuführen sei.

Obschon das Fluoran selbst farblos sei, könnten doch die Hydroxylderivate gefärbt sein. Graebe übersieht hierbei, dass das Fluoresceïnänilid sowohl den Fluoranring als auch die beiden Hydroxyle des Fluoresceïns enthält und trotzdem farblos ist.

86. Eug. Bamberger:

Zur Kenntniss der Nitrirung organischer Basen.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Ich sprach vor einiger Zeit¹⁾ die Vermuthung aus, dass die Nitrirung aromatischer Basen in zwei Phasen verlaufe, deren erste der Eintritt der Nitrogruppe in die Seitenkette, deren zweite der Transport des Substituenten in den Kern sei. In der That gelang es, die Nitrirung des Anilins in diese zwei Phasen zu zerlegen, indem diese Base mittels Stickstoffpentoxyd zunächst in Diazobenzolsäure (Phenylnitramin) und letztere darauf mittels Mineralsäuren in Ortho- (und Para-)nitranilin übergeführt wurde:



Inzwischen habe ich mich überzeugt, dass das Stickstoffpentoxyd ein allgemeiner anwendbares Mittel ist, um aromatische Basen in der Seitenkette zu nitriren. Hr. E. Hoff hat auf diesem Wege folgende Diazosäuren dargestellt:²⁾

¹⁾ Diese Berichte 27, 586.

²⁾ Hr. Hoff und ich werden später an anderem Ort über die in dieser Notiz nur angedeuteten Versuche ausführlicher berichten. Dann soll auch der verschiedenen Nebenreactionen gedacht werden, welche hier garnicht erwähnt sind.