

stimmung des Chlors im Tetrachlorchinon in Form von Chlornatrium. Die Gefässe zeigten hierbei keinerlei Gewichtsabnahme oder erwiesen sich irgendwie beschädigt.

Ganz ausgezeichnet liess sich schliesslich — im Speciellen bei unlöslichen Platinsalzen der Chinolinreihe — Chlor neben Platin bestimmen, wenn man nämlich die abgewogene Menge Substanz mit einer concentrirten Lösung des Superoxyds in einer Platinschale zur Trockne verdampft, dann kurze Zeit weiter erhitzt und die übrig bleibende Schlacke nochmals mit Natriumsuperoxydlösung auskocht.

Nach dem Filtriren bestimmt man in dem mit verdünnter Salpetersäure anzusäuern den Filtrat das Chlornatrium und verascht alsdann das Filter sammt Inhalt in der nämlichen Schale, in welcher die Reaction vorgenommen wurde. Man erhält hierbei vorzüglich stimmende Resultate sowohl für Chlor- wie Platinegehalt.

Die eingehende Veröffentlichung der diesbezüglichen Versuche wird demnächst erfolgen.

Freiburg i. Br., Universitätslaboratorium, im Februar 1895.

94. Richard Meyer: Zur Constitution des Fluoresceins.

(Eingegangen am 8. März.)

Die interessanten Erörterungen, durch welche C. Graebe¹⁾ kürzlich die Fluoresceinfrage von einem neuen Gesichtspunkte beleuchtet hat, geben mir Anlass zu einigen Bemerkungen.

Bis vor etwa sechs Jahren war die von Knecht vertheidigte Ansicht, nach welcher der Phtalsäurerest bei der Fluoresceinbildung zu den Sauerstoffatomen der beiden Resorcinmoleküle in Metastellung tritt, unter den Chemikern die herrschende²⁾. Dem gegenüber habe ich damals die Ansicht ausgesprochen, das Fluorescein sei ein *o-p*-Derivat³⁾. Als Folgerung dieser Auffassung ergab sich die Annahme eines Pyronringes im Fluoresceinmolekül und die weitere Vermuthung, die von Baeyer als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenolphtaleins beobachtete, von ihm als Phenolphtaleinanhydrid bezeichnete, später Fluoran genannte Verbindung sei die Mutter-

¹⁾ Diese Berichte 28, 28.

²⁾ s. z. B. Baeyer, Ann. d. Chem. 212, 348; G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers II 525.

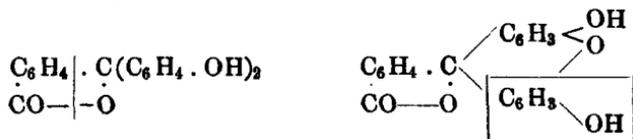
³⁾ Diese Berichte 21, 3376. Bald nach dieser Abhandlung erschien die erste Auflage von R. Nietzki's Chemie der organischen Farbstoffe (Berlin 1889), in welcher S. 117 dieselbe Anschauung angedeutet aber nicht weiter ausgeführt wurde.

substanz der Fluoresceingruppe. Dieser Körper musste dann gleichfalls den Pyronring enthalten und also durch *o*-Condensation entstanden sein.

Es gelang nun, den experimentellen Nachweis für die vermuthete Beziehung zwischen Fluorescein und Fluoran sowie für die angenommene Constitution des letzteren zu führen. Für die *p*-Stellung der Fluoresceinhydroxyle gegenüber dem Phtalsäurerest schien mir damals ein besonderer Nachweis nicht erforderlich. Ich muss aber die Berechtigung der Graebe'schen Bemerkungen, welche sich hauptsächlich auf damals nicht bekannte, übrigens meist negative Thatsachen stützen, anerkennen¹⁾. Nach diesen ist die *p*-Stellung der beiden Hydroxyle zwar nicht ausgeschlossen; Graebe hält es indessen für wahrscheinlicher, dass beide, oder mindestens eines von ihnen die *o*-Stellung zu dem Phtalsäurereste einnimmt.

Ganz kürzlich hat nun L. Matras²⁾ in der Genfer chemischen Gesellschaft mitgeteilt, dass bei der Zersetzung des Dinitrofluoresceins durch Kalilauge das flüchtige, bei 85° schmelzende Nitroresorcin entsteht, welchem wahrscheinlich die Formel $\text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = 1 : 2 : 3$ zukommt. Hiernach müsste wenigstens das eine der beiden Hydroxyle die *p*-Stellung einnehmen. (Ist inzwischen durch die Versuche von G. Heller bewiesen.)

Nach dem Bekanntwerden der Abhandlung Graebe's habe ich einige Versuche begonnen, um womöglich neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage zu gewinnen. Es schien mir von Interesse, die Einwirkung schmelzenden Alkalis auf das Fluoresceinchlorid zu untersuchen. Nach den bisherigen Erfahrungen können die Phtaleine durch diese Operation in zwei verschiedenen Richtungen gespalten werden. Während Phenolphtalein dabei in Benzoësäure und Dioxybenzophenon zerfällt, giebt Fluorescein Resorcin und Dioxybenzoylbenzoësäure:



Das Fluoran spaltet sich bei der Destillation mit Kalk im Sinne des ersten Schemas in Benzoësäure und Xanthon³⁾. Die Benzoësäure zerfällt dabei natürlich weiter in Kohlensäure und Benzol. — Schmilzt man dagegen das Fluoran mit Kali, so wird die letztere Spaltung, wie ich bereits vor längerer Zeit beobachtet habe,

¹⁾ Die interessante Abhandlung von G. Heller in No. 4 der Berichte (S. 312) war mir bei Abfassung der vorliegenden Mittheilung noch nicht bekannt.

²⁾ Chem.-Ztg. 19, 408.

³⁾ Diese Berichte 25, 2118.

vermieden. Es hat sich aber gezeigt, dass die Reaction in zwei Phasen verläuft, welche sich ziemlich scharf von einander trennen lassen¹⁾.

1) 3 g Fluoran wurden mit 15 g Aetzkali unter Zusatz von etwas Wasser im Silbertiegel auf einer kleinen Flamme gelinde erwärmt. Die Masse nahm zuerst eine schwach röthliche, später eine schmutzig-grüne Färbung an. Bei weiterer Steigerung der Temperatur schied sie sich in zwei Schichten, die untere war durchsichtig und nur schwach gelb gefärbt, die obere dunkelbraun und zähflüssig. Schliesslich wurde die ganze Masse homogen.

Die Schmelze löste sich in Wasser mit rothbrauner Farbe; Salzsäure fällte aus dieser Lösung ein zuerst zähflüssiges, allmählich erstarrendes Harz. Durch die weitere Untersuchung ergaben sich als Reactionsproducte: Benzoësäure, Salicylsäure und Phenol. Hiernach zerfällt das Fluoran beim Schmelzen mit Kali zunächst — ebenso wie bei der Destillation mit Kalk — in Benzoësäure und Xanthon; letzteres aber wird dann, wie auch schon Graebe²⁾ beobachtete, zunächst in *o*-Dioxybenzophenon übergeführt und dieses dann weiter in Salicylsäure und Phenol gespalten.

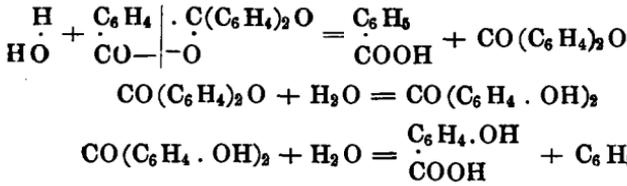
2) 5 g Fluoran und 25 g Aetzkali wurden mit Wasser angefeuchtet und dann ebenso wie vorher verschmolzen, die Schmelze aber unterbrochen, nachdem die Masse sich in zwei Schichten getheilt hatte. Die untere, klar und schwach gelb gefärbt, liess sich abgiessen und erwies sich als nahezu reines Aetzkali. Die obere, rothbraune Schicht haftete in der Schale und erstarrte beim Erkalten zu einer festen Masse. Sie löste sich in Wasser unter Zurücklassung einer kleinen Menge unangegriffenen Fluorans. Die nähere Untersuchung zeigte, dass die Reaction in demselben Sinne verlaufen war, wie bei dem ersten Versuche; nur war das aus dem Xanthon entstandene *o*-Dioxybenzophenon bei der mässigeren Temperatur nicht weiter zerlegt, sondern konnte als solches isolirt und charakterisirt werden. Mit Eisenchlorid gab es eine braunrothe Färbung; in alkoholischem Kali gelöst schied es auf Zusatz von Aether das, von Graebe und Feer³⁾ beobachtete gelbe, krystallinische Kalisalz aus. Die aus dem Reactionsproducte isolirte Benzoësäure schmolz nach geeigneter Reinigung bei 120—121°. Ihr Silbersalz ergab bei der Analyse 47.7 pCt. Silber, berechnet 47.2.

¹⁾ Die Versuche sind in der Inaug.-Dissertation des Herrn H. Hoffmeyer (Rostock 1893) eingehend beschrieben.

²⁾ Graebe und Ebrard, diese Berichte 15, 1675.

³⁾ Diese Berichte 19, 2906.

Demnach spielen sich bei der Einwirkung schmelzenden Alkalis auf Fluoran nach einander die folgenden Reactionen ab:



Wenn das Fluoresceïnchlorid sich in der Kalischmelze analog verhält, so war als Reactionsproduct neben Benzoësäure und Resorcin eine oder auch zwei Dioxybenzoësäuren zu erwarten, deren Natur vielleicht einen Schluss auf die schwebende Frage erlauben konnte.

Es hat sich nun bei den ersten Vorversuchen gezeigt, dass der Process wenigstens theilweise in der gewünschten Richtung verläuft. Zwar bildete sich gleich zu Anfang etwas Fluoresceïn, von welchem zu erwarten ist, dass es weiter in Resorcin und Dioxybenzoylbenzoësäure zerfallen wird. Aber in dem Reactionsproducte liessen sich auch erhebliche Mengen von Benzoësäure nachweisen. Zugleich gab sich die Gegenwart von Oxyssäuren durch die Eisenchloridreaction zu erkennen. Einheitlicher scheint die Reaction zu verlaufen, wenn statt des Kalis Aetznatron angewendet wird; ich hoffe über das Ergebniss der in diesem Sinne angestellten Versuche bald berichten zu können.

Bei diesem Anlasse sei auch eine Bemerkung zu der im zweiten Hefte der Berichte erschienenen Notiz von Br. Pawlewski über »Isophenolphthaleïn« und »Allofluoresceïn«¹⁾ gestattet. Mit ersterem Namen belegt der Verfasser einen aus Phtalylchlorid und Phenol erhaltenen Körper, C₂₀H₁₄O₄, welcher nach Bildung und Eigenschaften nichts anderes ist als der längst bekannte Phtalsäurephenyläther. Ueber die Natur der von ihm aus Phtalylchlorid und zweiwerthigen Phenolen erhaltenen Verbindungen will ich keine Hypothesen aufstellen.

Schliesslich seien hier noch einige, zur näheren Charakteristik der durch Reduction des Fluorans entstehenden Hydrofluoransäure²⁾

COOH · C₆H₄ · CH < $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \rangle$ O ermittelten Daten angeführt³⁾. Die Salze, selbst die der Alkalien, zeichnen sich durch grosse Schwerlöslichkeit aus. Das Natriumsalz scheidet sich aus seinen Lösungen in farblosen, naphtalinähnlichen Blättchen ab; das Baryum- und Magnesiumsalz sind mikrokristallinische, das Strontium-, Zink-, Kupfer- und Silbersalz amorphe Niederschläge. Letzteres lieferte bei der Analyse 26.0 pCt. Silber; berechnet für C₂₀H₁₃AgO₃: 26.4.

¹⁾ Diese Berichte 28, 108.

²⁾ Diese Berichte 25, 1386, 2118.

³⁾ H. Hoffmeyer, Inaug.-Dissertation.

Der Methyl- und Aethylester wurden durch Einleiten von Salzsäure in die methyl- bezw. äthylalkoholische Lösung der Säure erhalten. Ersterer krystallisirt aus Methylalkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 123—125°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{13}O_3 \cdot CH_3$.
 Procente: C 79.75, H 5.06.
 Gef. » » 80.14, » 5.27.

Der Aethylester schießt aus Alkohol in Blättchen an. Schmelzpunkt 99—101°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{13}O_3 \cdot C_2H_5$.
 Procente: C 80.00, H 5.46.
 Gef. » » 80.41, » 5.77.

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

95. C. Blacher: Synthesen mittels Natramidverbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. März.)

Die leichte Ersetzbarkeit einiger charakteristischer, am Kohlenstoff sitzender Wasserstoffatome durch Metalle hat zu den fruchtbarsten Synthesen in der organischen Chemie geführt; ebenso hat die Ersetzbarkeit der an einem Stickstoffatom befindlichen Wasserstoffatome durch Metalle schon zu einzelnen Versuchen, analoge Synthesen auszuführen, Veranlassung gegeben, jedoch ist es bei den einzelnen Versuchen geblieben und eine Untersuchung dieser Synthese im Allgemeinen fehlt noch.

Die von mir unternommene Arbeit soll nun der Anfang einer systematischen Untersuchung dieses Gebietes sein.

Was die Ersetzbarkeit der in Rede stehenden Wasserstoffatome anbetrifft, so ist sie nicht überall die gleich leichte. Im Allgemeinen lassen sich die Amidwasserstoffe leichter durch Metalle ersetzen wie die Aminwasserstoffe. Auf das Diphenylamin wirkt das Natrium erst bei dessen Siedetemperatur (310°)¹⁾; Kalium wirkt auf Anilin schon leichter ein²⁾; ein Säureradical wirkt jedoch immer günstig; das Natracetanilid lässt sich bekanntlich darstellen durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Acetanilid und Abdestilliren des Alkohols im Vacuum, und das Dibenzamid löst sich sogar in Natronhydrat zu dem

¹⁾ Heydrich, diese Berichte 18, 2156.

²⁾ Mertz, Weith, diese Berichte 6, 1514.