

326. Richard Meyer: Zwei vorläufige Mittheilungen.

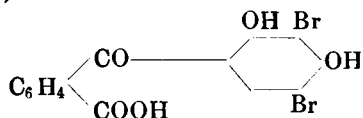
(Eingeg. am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

I. Ueber die Constitution des Fluoresceïns.

Die von C. Graebe neuerdings¹⁾ discutirte Frage nach der Stellung der Hydroxylgruppen im Fluoresceïn molekül ist durch G. Heller²⁾ inzwischen theilweise gelöst worden: er führte den Nachweis, dass mindestens eine der beiden Hydroxylgruppen dem Phtalsäurerest gegenüber die Parastellung einnimmt. Die Stellung der zweiten Hydroxylgruppe blieb unentschieden.

Ich habe kürzlich Versuche erwähnt, welche ich unternommen habe, um die Frage womöglich ihrer endgültigen Lösung zuzuführen³⁾. Dieselben sind noch nicht abgeschlossen, dagegen ist inzwischen im hiesigen Laboratorium gleichzeitig von Hrn. Heinrich Meyer ein anderer Weg mit Erfolg betreten worden.

G. Heller hat für die durch Spaltung des Eosins mittels Alkali entstehende Dibromdioxybenzoylbenzoësäure (Baeyer's Dibrommonoresorceïnphtaleïn⁴⁾) die Formel:



bewiesen. Erhitzt man diese Säure einige Zeit nur wenig über ihren Schmelzpunkt, so verhält sie sich genau so, wie es Baeyer an der bromfreien Verbindung beobachtet hat⁵⁾: es sublimirt Phtalsäureanhydrid und im Rückstande bleibt Eosin. Hierdurch aber ist für den bromirten Farbstoff die symmetrische Constitution, folglich die Parastellung auch der zweiten Hydroxylgruppe bewiesen; und dieser Schluss gilt selbstverständlich auch für das Fluoresceïn selbst.

Das auf diesem Wege wieder aufgebaute Eosin wurde einer Vergleichung mit dem auf die gewöhnliche Weise bereiteten Farbstoffe unterzogen, wobei ein Unterschied bisher nicht aufgefunden werden konnte. Nach passender Reinigung schoss der Körper aus wässrigem Alkohol in kleinen Krystallen an, welche unter dem Mikroskop genau dieselben äusserst charakteristischen Formen zeigten, wie ein auf gleiche Weise erhaltenes Präparat aus dem technischen Farbstoff. Eine Brombestimmung ergab den für Eosin berechneten Werth. Die Lösungen beider Präparate zeigten dieselbe Farbe und Fluorescenz, sowie dieselben Reactionen gegen Metallsalze⁶⁾; im Spectroskop wurden an beiden die gleichen Absorptionsstreifen beobachtet, deren

¹⁾ Diese Berichte 28, 28.

²⁾ Diese Berichte 28, 312.

³⁾ Diese Berichte 28, 428.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 183, 56.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 183, 25.

⁶⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 183, 43.

Grenze bei demselben Skalentheile lag. Auch die Färbungen auf Seide waren nicht zu unterscheiden. Doch sind wir noch mit weiteren Versuchen zur genauen Vergleichung bzw. Identificirung der beiden Producte beschäftigt. Es soll auch noch das durch Spaltung des Eosins mit Alkali neben der Dibromdioxybenzoylbenzoësäure entstehende Dibromresorcin mit Phtalsäureanhydrid zu Eosin verschmolzen und der zu erwartende Farbstoff mit dem gewöhnlichen Eosin verglichen werden.

II. Ueber Ester und gemischte Anhydride der Phtalsäure.

Die Frage ob durch Umsetzung von Phtalylchlorid mit Alkoholen einerseits und von phtalsaurem Silber mit Alkyljodiden andererseits identische oder isomere Verbindungen entstehen, ist durch die bekannten Untersuchungen von C. Graebe ¹⁾ nicht zweifellos entschieden worden. Bei dem erheblichen theoretischen Interesse, welches dieser Frage zukommt, schien es mir wünschenswerth, weitere Beiträge zu ihrer Lösung zu gewinnen.

Hr. A. Jugilewitsch hat deshalb im hiesigen Laboratorium einige dahin zielende Versuche angestellt.

Zunächst wurde der Benzyläther der Phtalsäure einerseits aus phtalsaurem Silber und Benzyljodid, andererseits aus Phtalylchlorid und Natriumbenzylat dargestellt. In beiden Fällen wurde derselbe Körper mit den gleichen Eigenschaften erhalten. Beide Producte schiessen aus Alkohol in grossen prismatischen Krystallen von demselben Habitus an und schmelzen übereinstimmend bei 42—44°. Analyse und Reactionen zeigten, dass phtalsaures Benzyl vorlag.

Ferner wurde auf analogem Wege das gemischte Anhydrid der Phtalsäure und Benzoësäure dargestellt: einerseits aus Phtalylchlorid und benzoësauerm Silber, andererseits aus phtalsaurem Silber und Benzoylchlorid.

Auch hier wurden in beiden Fällen identische Körper erhalten, sie krystallisirten in Nadeln und schmolzen bei 123—124°.

Die genauere Untersuchung dieser Verbindungen ist noch im Gange; auch sind wir damit beschäftigt, noch andere analoge Körper darzustellen, um ein möglichst umfassendes Material zur Beurtheilung der Frage zu gewinnen.

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

¹⁾ Diese Berichte 16, 860; Ann. d. Chem. 238, 325.