

Das Acetanilid liefert das schon von Remmers¹⁾ durch Bromirung in Eisessiglösung mittels Brom erhaltene, bei 167—168° schmelzende Acetparabromanilid und Acetparatoluid das schon von Wroblewsky²⁾ durch Einwirken von Brom auf in Wasser suspendirtes Toluid dargestellte Aceto-*m*-brom-*p*-toluidin.

Die Absicht, die Verallgemeinerung dieser Art der Bromirung durch ihre Anwendung auf die Nitro- und einige Chlor- und Bromderivate der Anilide und Toluide zu prüfen, muss ich nun aufgeben.

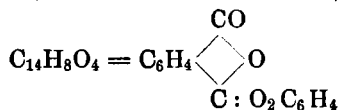
Riga. Juli 1895.

Chemisches Laboratorium am Polytechnicum.

469. Br. Pawlewski: Ueber Allofluoresceïn.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechend.)

Wie ich bereits früher berichtet habe, entsteht bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Resorcin ein in alkalischen Lösungen stark fluorescirender Körper, welcher in seinen Eigenschaften von Fluoresceïn verschieden ist. Die Reinigung dieses Productes bereitete mir viele Schwierigkeiten, so dass es mir erst nach vielen Versuchen gelang, einen genügend reinen, oder auch absolut reinen, der Formel



entsprechenden, von Fluoresceïn sich sowohl durch Zusammensetzung, als auch Eigenschaften unterscheidenden Körper zu erhalten. Diesem Körper lege ich den Namen Allofluoresceïn bei.

Beim Erwärmen von Phtalylchlorid mit Resorcin auf dem Wasserbade mit Lösungsmitteln, oder auch ohne dieselben, erhält man eine mehr oder weniger rothe, nach der Reinigung mehr oder weniger gelbe, zwischen 130—140° schmelzende, in alkalischer Lösung stark fluorescirende, amorphe Masse, welche bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate giebt. Durch Erwärmen des rothen oder gelben Reactionsproductes während einiger Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 150—170°, Abdampfen der Masse bis zur Trockne und mehrmaliges Auskochen derselben mit Alkohol, Essigsäure, erhält man eine amorphe, dem Schellack ähnliche Masse, welche nach Zerreiben kaum schwach gelblich ist und bei der Analyse folgende Resultate liefert.

Analyse: Ber. Procente:	H	3.64,	3.88,	3.74,	3.87,	3.69,	3.85.		
»	»	»	C	69.83,	70.10,	69.51,	69.55,	69.63,	69.67.

¹⁾ Diese Berichte 7, 346.

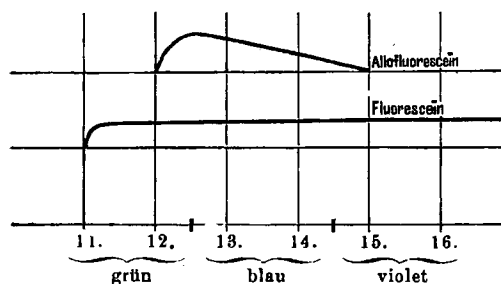
²⁾ Ann. d. Chem. 168, 153.

Während der Körper von der Formel $C_{14}H_8O_4$ für H 3.33 pCt. und C 70.00 pCt. verlangt.

Ein einziges Mal nur gelang es mir diesen Körper als vollkommen weisses, amorphes Pulver zu erhalten. Dieses Pulver schmilzt bei 140° , fluorescirt stark in alkalischen Lösungen und giebt bei der Analyse Resultate, welche vollkommen der Formel $C_{14}H_8O_4$ entsprechen.

Die Eigenschaften des Allofluoresceins sind folgende: Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlöslich; in sehr kleinen Mengen löst es sich in siedender Essigsäure, etwas mehr in siedendem Essigsäureanhydrid und Aethylacetat. Es scheidet sich aus diesen Lösungen amorph aus. Der frisch erhaltene Körper löst sich ziemlich leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten und giebt eine starke Fluorescenz; der trockne oder geschmolzene Körper löst sich selbst in concentrirten (1 : 2) Alkalien sehr schwer; die Lösungen in Ammoniak und Barytwasser fluoresciren grün, jedoch bedeutend schwächer.

Zum Vergleich wurden gleichprocentige alkalische Lösungen in Alkohol von gewöhnlichem und Allo-Fluorescein hergestellt. Diese Lösungen unterscheiden sich in Folgendem: 1. Das Fluorescein löst sich leicht, Allofluorescein schwer und braucht zur vollkommenen Lösung entweder längere Zeit oder Erwärmen der Flüssigkeit. 2. Die Farbe des Fluoresceins ist mehr mild und mehr gelb, die des Allofluoresceins mehr dicht, stärker grün und im durchgehenden Lichte mehr braunroth. 3. Die Absorptionsspectren beider Lösungen unterscheiden sich: Das Absorptionsspectrum des gewöhnlichen Fluoresceins umfasst den grösseren Theil der grünen Strahlen und reicht in Lösungen von 0.03732 pCt. bei einer 4.5 mm dicken Schicht bis zu den violetten Strahlen, während das Allofluorescein ein Spectrum giebt, das weniger von den grünen und violetten Strahlen einnimmt.



Die beigegebene Skizze veranschaulicht besser die Unterschiede der Absorptionsspectren beider Körper. 4. Die gleichprocentigen Lösungen beider unterscheiden sich qualitativ und quantitativ in der Intensität der Fluorescenz gleich nach der Be-

reitung der Lösung und beim Verdünnen mit Wasser: das Allofluorescein giebt eine Lösung von mehr grüner, dichter Fluorescenz, welche bei der Verdünnung aber eher verschwindet, wie beim gewöhnlichen Fluorescein. Das Allofluorescein giebt bei der Verdünnung = 0.000 01866 pCt. noch eine deutliche grüne Fluorescenz, welche

erst bei der Verdünnung = 0,000001866 pCt. verschwindet, während bei gewöhnlichem Fluorescein bei der Verdünnung = 0,000001866 pCt. die Fluorescenz auf schwarzem Hintergrunde noch sichtbar ist.

Die Ursachen der hier auftretenden Fluorescenz kann ich bisher nicht erklären, das werden erst weitere experimentelle Untersuchungen thun können.

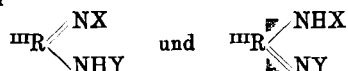
L e m b e r g. Chem.-techn. Laboratorium der k. k. Technischen Hochschule.

470. H. v. Pechmann: Ueber gemischte Amidine und Tautomerie¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. k. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Als »virtuelle Tautomerie« habe ich diejenigen Fälle der Tautomerie bezeichnet, in welchen die tautomeren Verbindungsformen der nämlichen Körperklasse angehören und daher identisch functioniren, während bei der häufiger beobachteten »functionellen Tautomerie« die desmotropen Formen in verschiedene Körperklassen fallen, wie früher ausführlich auseinandergesetzt wurde.

Die virtuelle Tautomerie ist bisher in der Gruppe der Diazoamidoverbindungen, der Amidine und der Formazylderivate am eingehendsten studirt worden, d. h. in Fällen, welche sich durch die allgemeinen Typen



veranschaulichen lassen, worin R = N (Diazoamidokörper), = CH (Amidine), = N:CH.N (Formazylderivate) ist und X und Y zwei verschiedene einwerthige Kohlenwasserstoffradicale repräsentiren. Verbindungs-paare, welche nach diesen Formeln zusammengesetzt sind, zeigen übereinstimmende physikalische und chemische Eigenschaften und existiren demnach nur in einer einzigen Form, während ihre Entstehung und obige Formeln je zwei verschiedene Substanzen erwarten lassen.

Zur Feststellung, ob eine der bezeichneten Verbindungen nach einer fixirten Structurformel zusammengesetzt oder ob sie tautomer ist, kann weder ihre Bildungsreaction — wie unten gezeigt wird —, noch die Natur ihrer Spaltungsproducte herangezogen werden. Die angewendete Methode besteht in der Substitution des labilen Wasser-

¹⁾ Vergl. die frühere Mittheilung, diese Berichte 28, 869.