

291. C. Liebermann und F. Wölbling: Ueber einige Dioxyfluoresceine und Dioxyeosine.

(Eingegangen am 1. Mai 1902; vorgetragen in der Sitzung von
Hrn. C. Liebermann.)

Eine Anzahl Dioxyfluoresceine und Dioxyeosine haben wir in der Absicht dargestellt, um neues Material zur Aufstellung von Regeln über die Abänderung von Farbentönen¹⁾ mit der Aenderung gewisser Nebenbestandtheile bei Farbstoffen derselben Gruppe zu gewinnen. Hierfür schien uns die genannte Verbindungsklasse besonders geeignet, weil von ihren Gliedern zu erwarten war, dass sie alle, wie dies für das unlängst beschriebene Dioxyfluorescein²⁾ gezeigt worden ist, hervorragende Beizenfarbstoffe sein mussten, bei welchen man den Vortheil hat, von demselben Farbstoff nicht nur eine, sondern gleich eine Anzahl Farbenreactionen neben einander zu erhalten. Unterschiede nach der erwarteten Richtung der Farbentöne hin, z. B. durch Halogen-Einführung, von Gelb nach Roth, bezw. von weniger blauen zu blauerem Tönen, haben wir auch vielfach constatiren können, manche sogar sehr deutlich, andere allerdings so schwach, dass sie nur bei feinerer Beobachtung wahrnehmbar sind.

Zum Vergleich mit dem Dioxyfluorescein aus Phtalsäureanhydrid und Oxyhydrochinon wurden mittels Oxyhydrochinon und den Anhydriden folgender Säuren, der:

1. Hemipinsäure,
2. Naphtalin-1.2-dicarbonsäure,
3. Chinolinsäure,
4. Diphenyltetrendicarbonsäure,

die zugehörigen Dioxyfluoresceine aufgebaut, sodass also gegenüber der Vergleichssubstanz sich im Phtalsäurerest befanden: bei

1. 2 Methoxyle für 2 Wasserstoffe,
2. Naphtalin statt Benzol,
3. Pyridin statt Benzol,
4. Diphenyltetren statt Benzol.

Auch wurden die Bromirungsproducte dieser Farbstoffe dargestellt.

Ferner sind wir in der Lage, in färberischer Hinsicht³⁾ hier zwei weitere Dioxyfluoresceine in Betracht zu ziehen, welche Hr. Dipl.-Ing. N. Osorovitz im Laboratorium des Einen von uns aus Tetrachlorphtalsäure- und aus Dibromphtalsäure-Anhydrid dargestellt hat, die also im Phtalsäurerest tetrachlorirt bezw. dibromirt sind.

¹⁾ C. Liebermann, diese Berichte **34**, 1040 [1901].

²⁾ C. Liebermann, diese Berichte **34**, 2300 [1901].

³⁾ Das Weitere über diese Verbindungen wird Hr. Osorovitz später selbst mittheilen.

Die vier ersten, nicht halogenirten Verbindungen sind einander sehr ähnlich. In Alkohol sind sie mit bräunlich-gelber Farbe und stark grünlicher Fluorescenz löslich, die durch alkoholisches Ammoniak verstärkt, aber nicht besonders stark verändert wird. Dagegen lösen sie sich in stark überschüssigem, wässrigem Ammoniak mit rother Farbe. Ein viel intensiveres, schönes und tiefes Kirschroth zeigt die Lösung in wässrigem Alkali. Diese beim Dioxyfluoresceïn von dem Einen von uns bereits hervorgehobene Farbenabweichung vom Fluoresceïn, das sich in Alkali gelb löst, ist also eine Klasseneigenthümlichkeit der Dioxyfluoresceïne und die Steigerung des Farbentons von Gelb zu Roth der Effect der in den Dioxyfluoresceïnen hinzugekommenen beiden Hydroxyle. Die alkalischen Lösungen zeigen einen Absorptionsstreifen zwischen D und E, nahe dem Letzteren, und zwar sind die vier Farbstoffe so gleichartig, dass Unterschiede nur bei genauerer Messung sich feststellen lassen. Alle vier sind ausgezeichnete, schön und intensiv färbende Beizfarbstoffe. Sie färben unter sich und mit dem Dioxyfluoresceïn sehr ähnlich; beim Färben unter sonst gleichen Bedingungen erkennt ein geübtes Auge aber sehr wohl feinere Unterschiede; so färbt der Naphtalindicarbonsäure-Abkömmling Thonerde rothstichiger, Eisenchlorid blauer, der Chinolinsäure-Abkömmling Thonerde mehr nach braunroth im Vergleich zum Dioxyfluoresceïn ¹⁾; bei den beiden anderen Farbstoffen geht die Wirkung anscheinend, aber noch schwächer, in gleicher Richtung. Wir hatten hier eine beträchtlich grössere Differenzirung erwartet; offenbar dominirt bei den Dioxyfluoresceïnen die farbbildende Gruppe zu sehr über die Nebengruppen. Man hätte dies vielleicht schon aus der Allgemeinheit der Fluoresceïnreaction — der gleichen Fluorescenz beim Erhitzen von Resorcin mit heliebigen Orthodicarbonsäuren — schliessen können, aber bei unserer viel geringeren Kenntniss der Fluorescenz gegenüber den Farbenercheinungen konnte man auch wohl annehmen, dass die Erstere gegen Varianten viel weniger empfindlich oder sinnfällig sein möchte als die Farbentönung, deren oft weitgehende Modificirbarkeit ja aus so vielen Bei-spielen bekannt ist. Uebrigens sind die Farbenunterschiede zwischen Alizarin und den Purpurinen keineswegs grössere, und doch ist es bekannt, dass diese Unterschiede in der Färberei eine beachtenswerthe Rolle spielen.

Sehr viel deutlicher sind die Verschiedenheiten der Farbstoffe aus Tetrachlor- und aus Dibrom-Phtalsäure. Die Farbenunterschiede des Letzteren liegen ziemlich in der Mitte zwischen dem nicht halogenirten und dem tetrachlorirten Farbstoff. Diese halogenirten Farbstoffe gleichen übrigens wieder sehr denen, welche wir durch Bromiren unserer obigen Dioxyfluoresceïne erhalten haben, und die wir, ohne Rück-

¹⁾ Es wurden überall die gewöhnlichen Beizen benutzt.

sicht auf die verschiedene Zahl der eingetretenen Bromatome, als Dioxyeosine bezeichnen wollen. Der hervorragendste Unterschied dieser halogenirten Farbstoffe, die wieder ungemein kräftige und schön färbende Beizenfarbstoffe sind, gegenüber den nicht halogenirten, liegt in dem Farbenton, mit dem sie die Beizen anfärben. Die Färbung der Thonerdebeize ist hier statt des Orange des Dioxyfluoresceïns prächtig rosa (eosinroth), die der Eisenbeize rein blauviolett geworden, sodass die Gesamtfärbung der Beizproben sich sehr der der Cochenille nähert. Es hat also durch die Einführung der Halogene ganz allgemein eine starke Verschiebung nach dem blauerem Ende der Farbenscala hin stattgefunden¹⁾. Zwischen den einzelnen halogenirten Farbstoffen bestehen wieder den bei den nichthalogenirten ähnliche, feinere Unterschiede. Die Farbe der alkalischen Lösungen ist roth, aber etwas blautichiger als bei den nichthalogenirten, desgleichen ist deren Spectralstreifen etwas nach D verschoben.

Experimentelles.

Dioxyfluoresceïn der 1.2-Naphtalindicarbönsäure, $C_{24}H_{14}O_7$.

Das nöthige 1.2-Naphtalindicarbönsäureanhydrid wurde nach Cleve²⁾ aus der Naphtylaminsulfosäure des D. R.-P. No. 56563, welche wir den Elberfelder Farbwerken vormals Bayer & Co. verdanken, dargestellt. Zur Gewinnung des zugehörigen Dioxyfluoresceïns wurden 2.5 g dieses Anhydrids mit 3.5 g Oxyhydrochinon 2—3 Std. im Paraffinbade auf 205—210° erhitzt. Die anfangs gelbe, dünnflüssige Schmelze wird allmählich rothbraun und verdickt sich schliesslich zu einer cantharidengrün schimmernden Masse. Sie wird durch wiederholtes Auskochen mit kleinen Mengen Wasser von den Ausgangsmaterialien befreit, der Rückstand mit siedendem Benzol, in welchem der Farbstoff unlöslich ist, ausgezogen, und das rückständige Dioxyfluoresceïn in wenig heissem Alkohol gelöst und mit siedendem Wasser wieder gefällt. Die letztere Reinigung wird mehrmals wiederholt. Man erhält die Verbindung so in Gestalt eines rothbraunen, krystallinischen Pulvers (1.8 g), das bei der Analyse die richtigen Zahlen ergab:

0.1693 g Sbst.: 0.4308 g CO_2 , 0.0554 g H_2O .

$C_{24}H_{14}O_7$. Ber. C 69.57, H 3.39.

Gef. » 69.40, » 3.64.

¹⁾ Beiläufig haben wir auch die Beizfärberei von Galleïn und Dibromgalleïn verglichen. Die gebromte Verbindung färbt auch hier ein beträchtlich blauerer Violet als die nichtgebromte.

²⁾ Diese Berichte **24**, 3472 [1891] und **25**, 2475 [1892].

Der reine Farbstoff ist in siedendem Wasser sehr schwer, etwas leichter nach Zusatz von Mineralsäuren löslich, leicht in Eisessig und Alkohol, in Letzterem mit gelbgrüner Fluorescenz. Alkali löst die Verbindung kirschroth ohne Fluorescenz, kohlensaures Ammonium mit gelbgrünlicher Fluorescenz. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelber Farbe, die bei längerem Stehen oder kurzem Erwärmen schön blau wird, worauf Wasser einen blauen, in Alkali mit blauer Farbe löslichen Niederschlag, vielleicht ein Cörolein, fällt.

Dioxydibromfluorescein (Dioxyeosin) der 1.2-Naphtalindicarbonsäure, $C_{24}H_{12}Br_2O_7$.

Ein gebromtes Naphtalindicarbonsäuredioxyfluorescein erhält man durch Lösen des Farbstoffs in wenig Eisessig und Zusatz von Brom in geringem Ueberschuss. Der hiernach schön krystallinisch ausgeschiedene, braune, gebromte Farbstoff wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Aceton unter Zusatz von Wasser in der Kälte umkrystallisirt. Weisse Nadeln vom Schmp. 85° . Er ist in Alkohol, Eisessig löslich, in Aceton sehr leicht löslich, in Ligroin unlöslich; Kali löst ihn mit blautichiger, rother Farbe. Seine Färbeeigenschaften sind oben angegeben.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt dieser Farbstoff gegen Aceton. Aus der Lösung in diesem Mittel krystallisirt er nach Wasserzusatz in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche sich, abfiltrirt und auf Porzellanthon abgesaugt, alsbald schwachrosa färben und nach 24-stündigem Liegen an der Luft schön tieforange gelb geworden sind, ohne ihren Glanz zu verlieren. Die farblosen Nadeln lösen sich verhältnissmässig leicht in siedendem Wasser und färben die Beizen genau ebenso wie der orangebraune Farbstoff. Die farblosen Nadeln sind offenbar eine lose Krystallverbindung; im Trockenschrank werden sie bei 60° sofort tieforange goldglänzend und schmelzen dann erst bei $220-230^{\circ}$ unter Zersetzung.

0.1395 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0888 g AgBr.

$C_{24}H_{12}Br_2O_7$. Ber. Br 27.97. Gef. Br 27.07.

Dioxyfluorescein der Hemipinsäure
(Dimethoxydioxyfluorescein), $C_{22}H_{16}O_9$.

4 g Hemipinsäureanhydrid und 5.2 g Oxyhydrochinon werden auf 200° erhitzt, bis eine entnommene Probe sich mit intensiver Rothfärbung in Alkali löst (etwa 4 Stunden). Die Schmelze löst man der besseren Vertheilung wegen erst in wenig Alkohol, fällt mit

Wasser, filtrirt und kocht mit kleinen Mengen Wasser aus, wobei die Substanz schmilzt, aber beim Erkalten zu einem grünen, glänzenden Harz erstarrt, das man erst mit Benzol, worin es unlöslich ist, auskocht, dann mehrfach in Alkohol löst und mit Wasser fällt. Hellrothes Pulver 3.5 g.

Eine vollständige Reindarstellung der Substanz ist uns, wie die Analyse und die Spectraluntersuchung zeigen, bisher nicht gelungen.

0.1717 g Sbst.: 0.3997 g CO₂, 0.0642 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₉. Ber. C 62.26, H 3.77.

Gef. » 63.48, » 4.13.

Die Eigenschaften sind denen der vorigen Verbindung sehr ähnlich.

Dioxyfluoresceïn der Chinolinsäure, C₁₉H₁₁NO₇.

Die Darstellung der Chinolinsäure geschah nach dem Verfahren von Graebe und Philips¹⁾ aus Alizarinindigblau, welches uns die Badische Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, speciell nach den etwas modificirten Angaben von Philips²⁾. Zur Gewinnung des Dioxyfluoresceïns erhitzt man je 3 g Chinolinsäureanhydrid mit 6 g Oxyhydrochinon in einem 50-cem-Kölbchen 3—4 Stunden auf 150°, wobei die Schmelze sich bald unter Gasentwicklung zu einer zähen, braunrothen Masse verdickt. Man kocht diese mit wenig Wasser aus, darf aber erst nach dem Erkalten filtriren, weil sonst zu viel Farbstoff mit in Lösung geht. Schliesslich löst man den Farbstoff in sehr viel siedendem Wasser, filtrirt vom Ungelösten ab und benutzt den nach einigen Stunden aus dem Filtrat krystallinisch metallglänzend sich ausscheidenden Farbstoff.

0.1294 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 6.25 cem N (18°, 757 mm).

C₁₉H₁₁NO₇. Ber. C 62.47, H 3.01, N 3.84.

Gef. » 62.18, » 3.88, » 4.48.

Bis auf die leichtere Löslichkeit in siedendem Wasser und in Essigsäure gleicht der Farbstoff den vorhergehenden in den meisten Eigenschaften.

Als Nebenproduct wurde eine kleine Menge eines schwerer löslichen Farbstoffs erhalten, der in Alkali, statt mit der rothen Farbe des Hauptfarbstoffs, mit rothvioletter Farbe löslich war. Er wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 33 [1893].

²⁾ Ann d. Chem. 288, 254 [1895].

Bei dem Dioxyfluoresceïn der Chinolinsäure hatten wir ein starkes Hinüberziehen des Orange nach Braunroth hin erwartet, in der Annahme, dass der basische Stickstoff des Pyridinkernes ähnlich wie beispielsweise eine Amidgruppe im Alizarin wirken würde. Diese Wirkung haben wir, wie oben angegeben, in der That, aber in nur sehr und unerwartet abgeschwächter Weise, beobachtet!).

Das Bromsubstitutionsproduct wurde wie oben dargestellt. Es ist in Aceton löslich, in Eisessig schwer löslich, in Ligroïn unlöslich. Kali löst es mit bläulichiger rother, Farbe.

Dioxyfluoresceïn der Diphenyltetrendicarbonsäure,
 $C_{30}H_{18}O_7$.

Das Diphenyltetrendicarbonsäureanhydrid, $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : \overset{\cdot}{C} \cdot CO$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : \overset{\cdot}{C} \cdot CO \rangle O$,
 wurde nach Lanser²⁾ und Halvorsen dargestellt. Das gewöhnliche Fluoresceïn (mittels Resorcin) dieses Anhydrids haben die genannten Chemiker bereits beschrieben. Für die Darstellung des Dioxyfluoresceïns wurden gleiche Gewichtstheile (je 3 g) Diphenyltetrendicarbonsäureanhydrid und Oxyhydrochinon im Paraffinbade auf 220—230° ca. 5 Stunden unter Probenziehen erhitzt, die Schmelze mit Wasser, dann mit Benzol, ausgekocht, in Aceton gelöst und mit Wasser gefällt. Ziegelrothes Pulver.

0.1670 g Sbst.: 0.4477 g CO₂, 0.0615 g H₂O.

$C_{30}H_{18}O_7$. Ber. C 73.47, H 3.63.

Gef. » 73.11, » 4.09.

Löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol. Fluorescenz der alkoholischen Lösung grüngelb, Lösung in Alkali schön kirschroth. Das Bromderivat krystallisirt gut, bei seiner Darstellung ist Erwärmung und ein zu grosser Bromüberschuss sorgfältig zu vermeiden.

Das spektroskopische Verhalten der obigen Farbstoffe hat Hr. Prof. Dr. A. Miethe zu untersuchen die Güte gehabt, und theilt uns darüber Folgendes mit:

¹⁾ Ruhemann, diese Berichte 26, 1559 [1893], hat ganz beiläufig angegeben, dass aus Dioxyppyridinen, mit den Hydroxylgruppen in *m*-Stellung, durch die Phtalsäureanhydrid-Schmelze Fluoresceïne entstanden, welche sich in Alkali mit rother Farbe und blaugrüner Fluorescenz lösten. Diese Veränderung des Farbentons würde mit meiner Theorie der Farbennuancirungen gut übereinstimmen; ich beabsichtige daher, diese Verbindungen genauer zu studiren.
 Liebermann.

²⁾ Diese Berichte 32, 2478 [1899]; s. auch diese Berichte 35, 1407 [1902].

	Hauptstreifen	Nebestreifen	Bemerkungen
Dioxyfluoresceïn der Phtalsäure	525 $\mu\mu$ (breit und stark)	487 $\mu\mu$	
» » »	520 $\mu\mu$	486 $\mu\mu$	Mutterlauge-subst. d. Vorigen
» » Naphtalindisäure	530 $\mu\mu$	—	
» » Chinolinsäure	535 $\mu\mu$	484 $\mu\mu$	
» » Diphenyltetrensäure	527 $\mu\mu$	488 $\mu\mu$	sehr schwach
» » Hemipinsäure	515 $\mu\mu$	486 $\mu\mu$	sehr schwach, Hauptstreifen verwaschen, Sbst. noch nicht rein
» » Dibromphtalsäure	538 $\mu\mu$	495 $\mu\mu$	schwach
» » Tetrachlorphtalsäure	541 $\mu\mu$	501 $\mu\mu$	schwach
Dioxyeosin der Naphtalindisäure	532 $\mu\mu$	490 $\mu\mu$	ganz verwaschen, bei 512 $\mu\mu$ schwach, Nebenstreif

Dioxyeosine

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

292. E. Knoevenagel und J. Fuchs:
Ueber die isomeren Dihydrolutidindicarbonsäureester
von R. Schiff und P. Prosio¹⁾.

(Eingegangen am 5. Mai 1902.)

Eine Untersuchung über den Dihydrolutidindicarbonsäureester, deren experimentelle Daten später im Zusammenhange mit Anderem mitgeteilt werden sollen, ergab, dass der Ester in Gegenwart ganz geringer Mengen Palladiummohr bei höheren Temperaturen sehr leicht verändert wird. Schon bei 120° (also schon unterhalb seines Schmp. 183—185°) spaltet er unter dem Einfluss von Palladiummohr mit deutlich erkennbarer Geschwindigkeit die beiden Hydrowasserstoffatome ab. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs erreicht bei der angegebenen Temperatur indessen die auf zwei Wasserstoffatome berechnete bei weitem nicht, und trotzdem ist nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung der gesammte Dihydroester (welcher in verdünnter Salzsäure unlöslich ist) verändert (nämlich in verdünnter Salzsäure löslich geworden): Er besteht dann aus einem Gemenge von dehydrirtem Ester (Lutidindicarbonsäureester) und hexahydrirtem Ester (Hexahydrolutidindicarbonsäureester), welche beide stark basische Eigenschaften haben.

¹⁾ Gaz. chim. 25 [2], 65 [1895].