

Das für diese Versuche erforderliche 3,3'-Dichlor-fluoran wurde durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *p*-Chlorphenol, und zwar durch mehrstündiges Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 150—160°, dargestellt. Die Schmelze wurde dann in Wasser eingegossen und der ausfallende Niederschlag, nachdem etwas unverändertes *p*-Chlorphenol durch Destillieren im Wasserdampfstrom entfernt war, mittels verdünnter Kalilauge ausgezogen und schließlich aus Pyridin umkrystallisiert.

Die auf diese Weise erhaltenen farblosen Krystalle schmolzen bei 256—258° und gaben bei einer Halogenbestimmung nach Carius:



Die Substanz unterscheidet sich von dem isomeren 4,4'-Dichlorfluoran (Fluoresceinchlorid) durch die geringere Beweglichkeit ihrer Halogenatome: Weder beim Erwärmen mit Alkalien, noch mit alkoholischer Dimethylamin-Lösung konnte ein Austausch des Chlors erzielt werden.

Zum Schluß möchten wir auch an dieser Stelle der Firma E. Merck in Darmstadt unseren Dank für die Liebenswürdigkeit aussprechen, mit welcher sie uns reines Fluoran zur Verfügung stellte.

Abteilung für Färberei-Chemie der Universität Leeds.

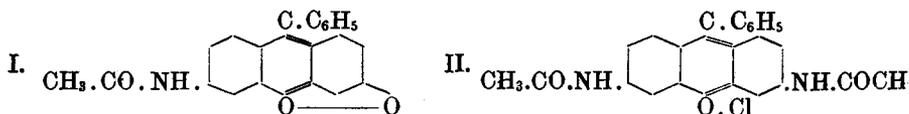
549. F. Kehrmann und O. Dengler: Über das Chromogen des Fluoresceins und das einfachste Rosamin.

I. Vorläufige Mitteilung über Carboxonium-Farbstoffe.

(Eingeg. am 1. Oktober 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

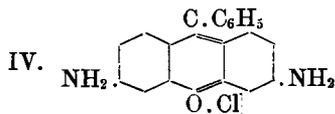
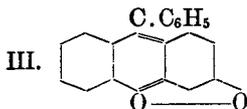
Allgemeiner Teil.

Wir haben durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Acetyl-*m*-aminophenol¹⁾, neben großen Mengen bisher nicht untersuchter farbloser Substanzen, die beiden folgenden Körper in reinem Zustande mit etwa 10% vom Gewicht des angewandten Aminophenols erhalten (Formel I und II):



¹⁾ Vergl. Heumann und Rey, diese Berichte 22, 3001 [1889].

Aus dem Körper der Formel I läßt sich zunächst die Acetylgruppe und dann die Aminogruppe ohne Schwierigkeit entfernen und es resultiert ein Produkt der Formel III, welches als das Chromogen des Fluoresceins und der übrigen ringförmigen Phthaleine anzusehen ist.

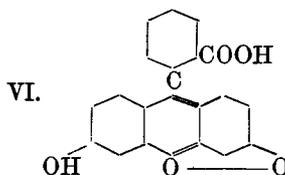
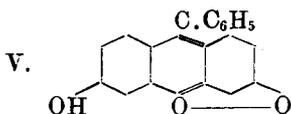


Der Körper zeigt völlig das Verhalten seiner lange bekannten stickstoffhaltigen Analogen, nämlich der Aposafranone, Azoxone und Azthione. Er bildet orangefarbene, in Laugen unlösliche Krystalle von schwach basischem Charakter.

Die Verbindung der Formel II ist das Chlorid des einfachsten Rosamins in acetyliertem Zustande. Dieses Salz ist in heißem Wasser fast ohne Hydrolyse mit gelber Farbe löslich und wird durch Alkalien in eine fuchsinrote, unbeständige Farbbase verwandelt, welche sich von selbst in eine farblose, beständige Form umwandelt. Letztere liefert mit Säuren wieder das gelbe Salz. Entfernt man aus diesem die Acetylgruppen, so resultiert das einfachste Rosamin, ein gelblichroter, äußerst stark fluorescierender, tannierte Baumwolle bläulich-orangerot färbender, intensiver Farbstoff.

Desgleichen fluoresciert der aus Substanz I durch Abspaltung des Acetyls entstehende Farbstoff sehr stark. Er ist als Base dunkelrot, als Salz orangerot und färbt tannierte Baumwolle ähnlich wie Phosphin an.

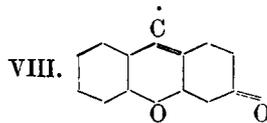
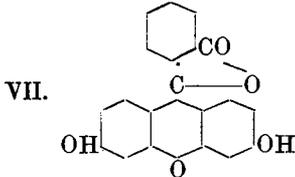
Durch Verseifen, Diazotieren und Kochen mit Wasser endlich erhält man aus dem Körper der Formel I das entsprechende Hydroxyderivat (Formel V):



Dasselbe ergab sich als identisch mit dem von Doebner¹⁾ studierten, offenbar in unreinem Zustande erhaltenen Resorcin-Benzoin, dem Kondensationsprodukt von Benzotrichlorid mit Resorcin und zeigt weitestgehende Ähnlichkeit mit Fluorescein, welches daher als dessen Carbonsäure anzusehen ist, also der Formel VI entsprechen muß.

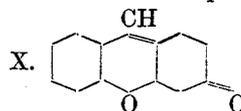
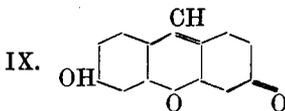
¹⁾ Ann. d. Chem. 217, 234 [1878].

Dioxy-Fluoran (Formel VII), wie Richard Meyer¹⁾ glaubte, kann das gewöhnliche Fluorescein deswegen nicht sein, weil es farbig ist. Es ist aber wahrscheinlich, daß eine farblose Form desselben existiert, welche mit Dioxy-Fluoran identisch sein muß.



Wir bemerken zum Schluß, daß wir uns bezüglich der Nomenklatur im wesentlichen einem früher gemachten Vorschlage von R. Möhlau und P. Koch²⁾ anschließen, indem wir ihm eine etwas praktischere Form geben; welche es gestattet, hierhergehörige Körper eindeutig zu benennen.

Möhlau und Koch nennen Substanzen mit dem Komplex (VIII)



sehr zweckmäßig »Fluorone«, wenden diese Nomenklatur jedoch unserer Auffassung nach etwas unglücklich so an, daß sie beispielsweise den Körper (IX) als »Formaldehyd-oxyfluoron« bezeichnen. Wir möchten daher vorschlagen, das Wort »Formaldehyd« wegzulassen und kurz Oxy-Fluoron zu sagen. Dann wäre die noch unbekannte Substanz (Formel X) »Fluoron« und die nachstehend beschriebenen Körper Derivate des Phenyl-Fluorons (Formel III). Das Resorcin-Benzoin von Doebner ist dann »Oxy-Phenyl-Fluoron« und das Fluorescein wird Oxy-Phenyl-Fluoron-Carbonsäure. Wir ziehen jedoch aus Gründen, welche später darzulegen sind, die *o*-chinoiden Formeln, z. B. für Phenyl-Fluoron die in der Einleitung gegebene Formel III vor und werden uns derselben in der Folge bedienen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung der beiden Farbbasen.

Je 50 g Monacetyl-*m*-aminophenol, dargestellt aus *m*-Aminophenol³⁾ durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und partielles Ver-

¹⁾ Diese Berichte **21**, 3376 [1888]; **24**, 1412, 2600 [1891]; **25**, 1385 [1892].

²⁾ Diese Berichte **27**, 2887 [1894].

³⁾ Ein größeres Quantum sehr reinen *m*-Aminophenols erhielten wir von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, welcher wir an dieser Stelle unsern besten Dank zu sagen, nicht unterlassen möchten.

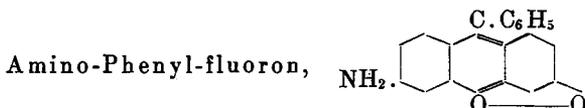
seifen mit kalter Natronlauge, 28 g Benzotrichlorid und 100 g Nitrobenzol wurden im Ölbad rasch auf 130° erhitzt und die Temperatur des Bades während 3 Stunden auf 150° bis höchstens 160° gehalten. Es entweicht viel Salzsäure, und die Schmelze färbt sich dunkel-orangerot. Sie wurde in siedendem Alkohol gelöst, mit 10 ccm Salzsäure versetzt, ungefähr 1 Stunde gekocht und dann mit Wasserdampf destilliert. Hierbei resultiert ein orangeroter, stark grün fluorescierender Auszug und ein noch viel Farbstoff enthaltendes Harz. Der Auszug wird mit kalter, überschüssiger Natronlauge gefällt und die rote Farbbase abfiltriert. Das Harz wird mit Alkohol, etwas Eisessig und Salzsäure heiß gelöst, nochmals mit Wasserdampf behandelt und der wäßrige Auszug mit Laugen gefällt. Mit dem zurückbleibenden Harz wird diese Operation so oft wiederholt, als die Extrakte mit Lauge noch nennenswerte Mengen roter Farbbase ausscheiden. Nach 4—5-maligem Extrahieren enthielt das zurückbleibende Harz nur noch Spuren von Farbstoff. Die vereinigten, mit Wasser gewaschenen Portionen der Rohbase wurden getrocknet, durch Erwärmen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat acetyliert, nach Zerstörung des Säureanhydrids durch wenig Wasser und Abkühlen durch Salzsäure-Zusatz in Chlorid verwandelt und die Lösung mit viel heißem Wasser verdünnt. Hierbei fiel ein noch etwas Farbstoff enthaltender, rotgrauer, flockiger Niederschlag eines Nebenproduktes aus, welcher von der orangegelben, fluorescierenden Lösung abfiltriert, in Eisessig gelöst, mit wenig verdünnter Salzsäure versetzt und durch Zusatz von viel Wasser nochmals ausgeschieden wurde. Wenn nötig, wurde dieses Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser noch ein drittes Mal wiederholt. Die vereinigten sauren, gelben, fluorescierenden Filtrate enthalten die beiden Farbbasen in acetyliertem Zustande als Chloride. Sie wurden mit Ammoniak unter Abkühlung gefällt, nach 2 Stunden abgesaugt, der Niederschlag getrocknet, zerrieben, in wenig kaltem Alkohol suspendiert, abgesaugt und etwas mit Alkohol gewaschen. Das alkoholische Filtrat enthält etwas von dem auf dem Filter bleibenden, nachstehend beschriebenen Körper, hauptsächlich aber die farblose Carbinol-Form des acetylierten, einfachsten Rosamins, welches in Abschnitt III beschrieben ist.

II. Phenyl-Fluoron und seine Derivate.

Acetamino-Phenyl-Fluoron (Formel I der Einleitung). Das auf dem Filter zurückbleibende rote, krystallinische Pulver verwandelt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol in schöne, chromrote, glänzende Nadelbüschel. Sie sind in Wasser und verdünnten Laugen unlöslich; gut löslich, besonders in der Wärme, in Alkohol,

Eisessig und Benzol mit orangegelber Farbe und starker, grünlich-gelber Fluorescenz, löslich in sehr verdünnten, warmen Mineralsäuren unter Bildung hellgelber, stark grün fluorescierender Salze, welche durch viel reines Wasser hydrolysiert werden. Der Schmelzpunkt liegt über 360° . Die rein gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert stark grün, und ihre Farbe wird durch Verdünnen mit viel Eis nicht geändert. Zur Analyse wurden die gepulverten Krystalle bei 120° getrocknet.

$C_{21}H_{15}NO_3$. Ber. C 76.59, H 4.56, N 4.25.
Gef. » 76.82, » 4.70, » 4.89.



Versetzt man die siedend heiße, alkoholische Suspension des Acetylderivats mit nicht zu viel konzentrierter Salzsäure, so geht zunächst alles mit goldgelber Farbe in Lösung, worauf bisweilen ein Teil des Chlorids als gelbes, krystallinisches Pulver ausfällt. Man kocht, bis dieses wieder in Lösung gegangen ist, und sich die gelblichrote Farbe der Flüssigkeit nicht weiter vertieft. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols versetzt man nun mit viel siedendem Wasser und noch etwas Salzsäure. Sofort krystallisiert das Chlorid des verseiften Aminokörpers in blauschimmernden, hellroten Blättchen fast völlig aus. In Wasser ist dieses Salz ziemlich leicht mit gelblichroter Farbe löslich. Versetzt man diese sehr stark grün fluorescierende Auflösung heiß mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht zunächst eine granatrote, milchige Trübung, aus der sich gleich darauf metallgrün glänzende, dunkelrote Nadelchen ausscheiden, welche die Trübung in wenigen Minuten aufzehren. Diese Erscheinung bietet einen außerordentlich schönen Anblick dar. Die Krystalle der Base schmelzen bei 305° und sind in Wasser so gut wie unlöslich. Wir haben sie zunächst nicht analysiert, sondern daraus die Aminogruppe entfernt.

Phenyl-fluoron (Formel III, S. 3441).

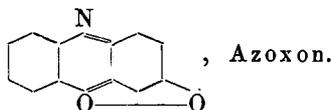
Zu diesem Zweck wurde 1 g Base oder auch Chlorhydrat in der 15—20-fachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure kalt gelöst, vorsichtig mit Eis versetzt, so lange sich keine dauernde Trübung durch ausgeschiedenes Sulfat einstellte, und hierauf unter Abkühlung auf 0° unter Vermeidung eines Überschusses von Nitrit mit dessen konzentrierter, wäßriger Lösung diazotiert. Die blutrot gewordene Auflösung des Diazosulfats wurde in das doppelte Volum kalten Al-

alkohols gegossen. Nach Verlauf einer Stunde ließ man den Alkohol in flacher Schale an der Luft abdunsten, verdünnte etwas mit heißem Wasser, filtrierte von geringen Mengen ausgeschiedener dunkler Flocken ab und fällte durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak die Base aus. In der ammoniakalischen Lauge bleibt etwas Resorcin-Benzoin. Der abgesaugte und getrocknete Niederschlag wurde im Soxhlet-Apparat mit Ligroin vom Sdp. 100—150° extrahiert, was ziemlich lange Zeit erfordert. Hierbei blieb ein in Chloroform lösliches, rotes Pulver ungelöst. Aus der geeignet konzentrierten Ligroinlösung schieden sich orangegelbe Krystallkrusten ab, welche schließlich nochmals aus wenig Benzol umkrystallisiert wurden. Die so erhaltenen orangegelben Kryställchen schmolzen bei 204° und erwiesen sich als frei von Stickstoff. Die Elementaranalyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung. Bei 110° getrocknet.

$C_{19}H_{12}O_2$. Ber. C 83.82, H 4.41.

Gef. » 84.10, » 4.70.

In Wasser und Laugen ist der Körper völlig unlöslich, ebenso in stark verdünnten Mineralsäuren. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rein gelb mit grüner Fluoreszenz. Eiszusatz bewirkt keine Änderung der Farbe, bringt aber die Fluoreszenz fast zum Verschwinden. Sehr viel Wasser fällt die freie Verbindung. Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig lösen den Körper sehr leicht mit goldgelber Farbe; diese Lösungen fluorescieren schwach grünlich. Der Körper zeigt also weitgehende Ähnlichkeit mit dem früher beschriebenen einfachsten Azoxon, was in den Strukturformeln zum Ausdruck kommt.



Letzteres enthält anstelle der Gruppe $\equiv C.C_6H_5$ ein Stickstoffatom.

Oxy-Phenyl-fluoron (Formel V, S. 3441)

erhält man, wenn man die diazotierte schwefelsaure Lösung von 1 g Aminokörper mit Wasser auf 1 l verdünnt und zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wird unter Aufschäumen rasch gelb und nimmt sehr starke, grüne Fluoreszenz an. Man erhält einige Minuten im Sieden, übersättigt dann mit Ammoniak und filtrierte von den ausgeschiedenen dunklen Flocken eines Nebenprodukts nach vorherigem Abkühlen ab. Durch Neutralisieren mit Essigsäure scheidet sich aus dem Filtrat der Oxykörper in kleinen, flimmernden, goldgelben Kryställchen völlig ab; er wird abgesaugt und aus einem Gemisch von Benzol + Alkohol ein-

mal umkrystallisiert. So wurden rote, bläulich-metallisch glänzende, kleine Prismen erhalten, welche genau wie ein zum Vergleich aus Benzotrichlorid und Resorcin dargestelltes, gut gereinigtes Präparat von Resorcin-Benzein erst in der Nähe von 400° sinterten, ohne völlig zu schmelzen. Auch sonst zeigte sich in allen Eigenschaften völlige Identität. Vom Fluorescein unterscheidet sich die Substanz, abgesehen von der Zusammensetzung nur durch die schwächere Fluorescenz ihrer alkalischen und die stärkere ihrer neutralen Lösungen. Die Farben dieser Lösungen sind fast identisch, und auch die Ausfärbungen auf Seide zeigen dieselbe gelblichrosa Nuance und zarte grüne Fluorescenz.

III. Einige Beobachtungen über das einfachste Rosamin:

Diacetyl-Pheno-rosamin (Formel II der Einleitung).

Das im Kapitel I erwähnte alkoholische Filtrat schied nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur farblose Nadeln ab. Sie gaben mit verdünnter Salzsäure ein intensiv gelbes, grün fluorescierendes, in Wasser lösliches Salz. Zu dessen Gewinnung erwies es sich als vorteilhaft, das die farblose Substanz enthaltende alkoholische Filtrat mit einigen ccm kalter, 10-prozentiger Salzsäure zu versetzen. Alsbald erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei brauner Nadeln, welche abgesaugt wurden. Zur völligen Reinigung wurden sie in viel heißem Wasser gelöst, etwa 1 g im Liter, und die Flüssigkeit heiß mit etwas Ammoniak versetzt. Hierdurch fiel etwas beigemengtes Acetaminofluoron in roten Flocken heraus, während die Carbinol-Form der Diacetaminobase fast völlig gelöst blieb. Man filtriert siedend heiß und kocht den Rückstand noch zwei bis drei Mal mit je 200 ccm Wasser aus. Die vereinigten, fast ungefärbten Extrakte werden abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure eben angesäuert. Dieselben färben sich goldgelb und scheiden schnell feine, gelbe Nadelchen aus. Nach einigen Stunden wurden diese abgesaugt und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. So wurden gelbbraune, blauschimmernde Nadeln erhalten, welche in kaltem Wasser wenig, leichter in siedendem mit rein gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich sind. Auch die Lösung in Alkohol fluoresciert sehr stark gelblich grün. Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet.

$C_{23}H_{19}N_2O_3Cl$. Ber. Cl 8.73, N 6.88.

Gef. » 8.40, » 6.28.

Die gelbgrün fluorescierende Lösung in englischer Schwefelsäure erleidet durch Verdünnen mit Eis keine Farbänderung.

Sehr interessant ist das Verhalten dieses Salzes gegenüber verdünnten Alkalien. Versetzt man z. B. die gelbe, grün fluorescierende,

wäßrige, kalte Lösung mit etwas Ammoniak, so wird sie nicht momentan, aber doch sehr rasch fuchsinrot und scheidet bei genügender Konzentration ebensolche Flocken aus. Nach einigem Stehen in der Kälte oder nach dem Aufkochen verschwindet die rote Farbe; es entsteht eine fast farblose Lösung oder es fallen farblose Flocken aus, die sich in Äther leicht lösen und nach dessen Verdunsten in farblosen Nadelchen herauskommen. In verdünnten Säuren lösen sich diese farblosen Krystalle wieder unter Rückbildung der gelben Salze des Diacetyl-rosamins auf. Wir behalten uns vor, diese Vorgänge genau zu verfolgen und dann auf deren theoretische Bedeutung zurückzukommen.

Kocht man die mit überschüssiger Mineralsäure versetzte, wäßrige Lösung des Diacetyl-Phenorosamins kurze Zeit, so entstehen unter Abspaltung beider Acetyle die in Wasser sehr leicht löslichen, orangefarbenen Salze des einfachsten Rosamins, welches tannierte Baumwolle blautichig orange anfärbt. Auch diese Verbindung wird noch genauer studiert werden.

Mülhausen i. Els., 15. August 1908, Städt. Chemieschule.

550. A. Werner: Zur Kenntnis der organischen Metallsalze.

I. Mitteilung. Über Ameisensäure und Essigsäure Salze des Chroms.

[Experimentell bearbeitet von J. Jovanovits, G. Aschkinasy und J. Posselt.]

(Eingeg. am 1. Oktober 1908; mitget. in der Sitzung von Hr. R. J. Meyer.)

Während wir über die Fähigkeit anorganischer Salze zur Komplexbildung schon weitgehend orientiert sind, trifft dies für die Metallsalze organischer Säuren nicht zu. Ich habe deshalb eine systematische Untersuchung dieser Verbindungen begonnen und teile im Folgenden die bis jetzt bei der Untersuchung einiger Chromsalze gewonnenen Resultate mit.

In der Literatur finden sich verschiedene neutrale und basische Formiate und Acetate des Chroms beschrieben, deren Existenz wir nur zum Teil haben bestätigen können. Inwieweit die in der Literatur sich vorfindenden Angaben zuverlässig sind, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Die von uns dargestellten Verbindungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich a) normale Salze und b) komplexe Salze.