

ganz insbesondere biologischem¹⁾ Interesse, insofern daraus folgt, daß eine gleich konzentrierte Lösung desselben Salzes zu beiden Seiten einer Membran nur dann im osmotischen Gleichgewichte ist, wenn nicht einseitig Stoffe zugegen sind, welche den Haftdruck des Salzes vermindern.

323. Gustav Heller: Über das asymmetrische Dibromfluorescein.

[Mitteilung aus dem Labat. für angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]
(Eingegangen am 2. Juni 1909.)

Der früher beabsichtigte Versuch²⁾, ein isomeres Eosin mit zwei verschiedenen Dibromresorcin-Resten darzustellen, ließ sich nicht verwirklichen, weil es bisher nicht gelang, das 1.2- oder 1.4-Dibromresorcin zu bereiten³⁾; dagegen wurde durch Kombination der Dibromdioxybenzoylbenzoesäure⁴⁾ mit Resorcin bei Gegenwart von Chlorzink ein unsymmetrisches Dibromfluorescein erhalten und dieses der Alkalischmelze unterworfen. Hierbei resultierte aber nur eine einzige Säure, nämlich die dibromierte, was auf die Veränderung des Schwerpunktes des Moleküls durch die beiden Bromatome zurückzuführen ist. Wenn auch vielleicht in anderen Fällen das Ergebnis der Alkalischmelze bei Verbindungen der Fluorescein-Reihe ein anderes sein wird, so folgt doch, daß für die Konstitutionsbestimmung die alkalische Spaltung nur insoweit herangezogen werden darf, als sie sich auf den in der entstehenden Ketonsäure verbleibenden Rest bezieht.

Bezüglich des Eosins kommt also R. Meyer das Verdienst zu, die Anordnung des zweiten Resorcinrestes aufgeklärt zu haben⁵⁾.

Experimenteller Teil. (Mit Heinrich L. Meyer).

Das asymmetrische Dibromfluorescein wurde schon von Baeyer⁶⁾ durch Kondensation von Dibromdioxybenzoylbenzoesäure mit Resorcin erhalten, aber nicht rein dargestellt und nicht näher untersucht. Der Versuch zeigte, daß selbst bei längerem Erhitzen des molekularen Gemisches auf 170° ohne Kondensationsmittel nur sehr unvollkommene

¹⁾ Näheres hierüber demnächst in der Biochem. Ztschr.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **72**, 197. ³⁾ Siehe die folgende Abhandlung.

⁴⁾ Diese Berichte **28**, 315 [1895]. ⁵⁾ Diese Berichte **28**, 1576 [1895].

⁶⁾ Ann. d. Chem. **183**, 57.

Farbstoffbildung erfolgt, leichter indessen auf Zugabe von Chlorzink (20% des angewandten Gemenges), wobei Verflüssigung und intensive Rotfärbung auftritt. Nach zweistündigem Erhitzen auf die angegebene Temperatur war die Schmelze völlig fest geworden. Sie wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, die Verbindung dann mit Soda gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Das auf Ton getrocknete Produkt wurde in der eben dazu ausreichenden Menge Aceton gelöst, mit etwas alkoholischer Salzsäure versetzt und einige Tage stehen gelassen, um geringe Mengen von Fluorescein als salzsaures Salz zu entfernen. (Die Bildung desselben ist so zu erklären, daß sich die Dibromdioxybenzoylbenzoesäure teilweise spaltet und die zurückgebildete Phthalsäure mit zwei Molekülen Resorcin zusammentritt¹⁾). Das aus dem Filtrat durch Eingießen in Wasser wiedergewonnene Dibromfluorescein wurde mit Natriumacetatlösung erwärmt und dadurch die Hauptmenge krystallinisch erhalten. Dieses reinere Produkt wurde dann aus Alkohol, worin es mäßig schwer löslich ist, umkrystallisiert; es scheidet sich daraus in tiefroten, flächenreichen, glänzenden Krystallen, die ein Molekül Alkohol enthalten, ab. Schmelzpunkt gegen 300°.

0.3796 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 8.61% Gewichtsabnahme. — 0.2425 g Sbst.: 0.1705 g AgBr.

$C_{20}H_{10}O_5Br_2 + C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 8.59, Br 29.83.
Gef. » 8.61, » 29.92.

Die Verbindung wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwierig aufgenommen; sie ist etwas leichter mit gelber Farbe löslich in heißem Aceton, Eisessig und Methylalkohol, das beste Krystallisationsmittel ist aber Äthylalkohol. Die Fluoreszenz der alkalischen Lösung steht in der Mitte zwischen der des Eosins und des Fluoresceins; ebenso ist es mit den Färbeeigenschaften. 2½% Farbstoff zogen in essigsaurem Bade auf Schappeseide mit gelber Färbung ohne Fluoreszenz auf, während Eosin unter gleichen Bedingungen rosa mit Fluoreszenz anfärbte, Fluorescein dagegen nur schwach gelb.

Diacetyl-dibromfluorescein.

Da sowohl Eosin als auch Fluorescein gut krystallisierende Acetylverbindungen geben, wurde zur weiteren Charakterisierung das Derivat der dibromierten Verbindung dargestellt.

Man kann hierzu das gereinigte, noch nicht umkrystallisierte, alkoholfreie Präparat verwenden und erhitzt mit 6 Teilen Essigsäureanhydrid und ½ Teil geschmolzenem Natriumacetat 1 Stunde unter Rückfluß; beim Behandeln mit Wasser schied sich die Acetylverbindung ölig ab und wurde allmählich krystallinisch. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Toluol wurde das Pro-

¹⁾ Vgl. R. Meyer und Pfotenhauer, diese Berichte **38**, 3958 [1905].

dukt farblos und bildete flache Tafelchen, welche Krystalltoluol enthalten und gegen 173° unter Gasentwicklung schmelzen, während Diacetylfluorescein bei $208-210^{\circ}$, Diacetyleosin bei 278° zerfließt.

0.1795 g Sbst.: 0.3642 g CO_2 und, 0.0519 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{Br}_2 + \text{C}_7\text{H}_8$. Ber. C 55.84, H 3.34.
Gef. » 55.34, » 3.24.

Die Substanz ist in Aceton, Essigester, Chloroform kalt, in Toluol in der Hitze leicht löslich, schwer in Ligroin.

Alkalischmelze des Dibrom-fluoresceins.

Da als Produkte der Alkalischmelze ein Gemisch von Dibromdioxycbenzoylbenzoesäure und Dioxycbenzoylbenzoesäure sich erwarten ließ, wurde zuerst ein aus gleichen Molekülen dieser Säuren hergestelltes Gemenge zu trennen gesucht. Löst man in heißem Eisessig, so scheidet sich beim Erkalten der größte Teil der Dibromsäure aus und zeigt nach weiterem einmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel den richtigen Schmelzpunkt 224° . Das Filtrat wird in Wasser gegossen und die abgeschiedene und getrocknete Masse mit wenig Methylalkohol verrieben, wodurch die geringen Reste der noch vorhandenen bromierten Säure in Lösung gehen. Der Rückstand, aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert, liefert bereits reine Dioxycbenzoylbenzoesäure.

Es wurden dann 4 g reines krystallisiertes Dibromfluorescein mit 50-prozentiger Natronlauge erwärmt, wobei die Farbe über violett bei $130-135^{\circ}$ nach gelb hinübergang. Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt. Die Menge der nach eintägigem Stehen abfiltrierten, krystallisierten Säure betrug 2.7 g. Nach dem Lösen in heißem Eisessig krystallisierte 1.9 g Dibromdioxycbenzoylbenzoesäure aus. Das Filtrat wurde in beschriebener Weise behandelt und gab nur noch 0.3 g Säure, die sich in wenig kaltem Methylalkohol leicht löste. Es war demnach keine Dioxycbenzoylbenzoesäure entstanden.