

Notiz über Fluorescin, Gallein und Aurin

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 7. April 1892.)

Die Bildung farbloser Acetylderivate aus Quercetin, Äthylquercetin u. s. w. lässt es als möglich erscheinen, dass diese ungefärbten Verbindungen nicht Acetylderivate der ursprünglichen Farbstoffe, sondern von Körpern sind, die zu diesen in demselben Verhältnisse stehen wie bei den anderen Classen von Farbstoffen die Leukoverbindungen zu ihren Muttersubstanzen. Eine solche Möglichkeit ist schon deshalb nicht ganz ausgeschlossen, als nach Graebe und Caro¹ Rosolsäure mit Acetanhydrid — allerdings erst bei 160—200° im Rohr — in Acetylleukorosolsäure übergeht. Der Übergang dieser Verbindungen in ihre Leukoformen lässt sich bei dem hohen Moleculargewicht dieser Körper aus den Ergebnissen der Elementaranalyse nicht ableiten, und so musste ich denn vorerst nach analogen Fällen suchen.

Mit Rücksicht auf die vielen Beziehungen der Quercetin-Gruppe zu den Phtaleinen, die ich seinerzeit² schon anzuführen Gelegenheit hatte, wird es begreiflich erscheinen, dass mir die fast gleichen, von Baeyer angegebenen Schmelzpunkte des Acetylphenolphtaleins (143°) und Acetylphenolphthalins (146°) aufgefallen sind. Vorläufige Versuche zeigten ausserdem, dass die Schmelzpunkte des Acetylfluoresceins [200—201° (Baeyer 200°)] und des Acetylfluorescins (200—202°) wieder fast bei derselben Temperatur liegen. Ich vermuthete daher begreiflicher-

¹ Ann. Chem. Pharm. 179, S. 198.

² Monatshefte für Chemie XII, S. 161.

weise, dass auch Phenolphtalein und Fluorescein bei der Einwirkung von Essigäthydrat nicht bloss acetyliert, sondern auch reducirt würden, so dass die entstehenden Essigester mit dem Acetylphthalin, respective Acetylfluorescin identisch wären.

Diese meine Vermuthung hat sich bei eingehender Untersuchung nicht bestätigt. Hingegen haben sich einige andere, vielleicht mittheilenswerthe Beobachtungen ergeben, über welche ich im Folgenden berichten will. Daran schliessen sich noch einige Bemerkungen über Gallein und Hydrogallein, sowie über Acetylaurin, deren Untersuchung von denselben Gesichtspunkten aus unternommen wurden.

Das Fluorescin beschreibt v. Baeyer¹ als Syrup, der nach dem Abdestilliren des Äthers zurückbleibt. Wenn man aber diesen Syrup mit Eisessig anrührt, so erhält man das Fluorescin in schönen weissen Nadeln, welche sich sowohl feucht als trocken an der Luft gelblich färben. Das Fluorescin schmilzt, so lange es noch ganz weiss ist, constant bei 125 bis 127°. Je öfter man dasselbe aus Eisessig umkrystallisirt, desto mehr tritt die gelbe Färbung auf, und desto geringer ist der bei dieser Temperatur schmelzende Antheil. Doch war nach sechsmaligem Umkrystallisiren noch immer ein ganz deutliches theilweises Schmelzen bei 125—130° zu beobachten.

Zum Behufe der Acetylierung wurde der Syrup mittelst Essigsäure zu einem Krystallbrei angerührt, und dieser sofort auf eine Thonplatte gestrichen. Nach einigen Minuten wurde die Substanz, welche ganz rein weiss war und den Schmelzpunkt 125—127° besass, direct in Essigsäureanhydrid eingetragen und damit am Rückflusskühler unter Zugabe von Natriumacetat gekocht. Das so erhaltene Acetylfluorescin zeigte aus Alkohol umkrystallisirt das gleiche Aussehen wie das entsprechende Derivat des Fluoresceins. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 200—202° (uncorr.).

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten.

- I. 0.3182 g Substanz gaben 0.8053 g Kohlensäure und 0.1204 g Wasser.
- II. 0.2546 g Substanz gaben 0.6448 g Kohlensäure und 0.0960 g Wasser.

¹ Ann. Chem. Pharm. 183, S. 26.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für Acetylfluorescein
	I	II	
C.	69·02	69·07	68·89
H	4·20	4·19	4·30

Die Analyse konnte selbstverständlich die Frage nach der Identität oder Verschiedenheit beider Substanzen nicht beantworten, und sie wurde überhaupt nur ausgeführt, weil diese Verbindung bisher noch nicht dargestellt und analysirt wurde. Trotz dem gleichen Aussehen und der identischen Schmelztemperatur konnte ich die Verschiedenheit beider Körper sehr leicht durch einen einfachen Versuch constatiren. Übergießt man Acetylfluorescein mit einem verdünnten Alkali, so löst sich dasselbe nur insoweit auf, als es sich verseift. Noch nach Stunden lässt sich durch Filtriren das ungelöste Acetylfluorescein wieder gewinnen. Acetylfluorescein hingegen löst sich sehr leicht in verdünnten Alkalien in der Kälte, und wenn man rasch ansäuert, kann dasselbe noch unverseift mit dem Schmelzpunkte 200—202° erhalten werden. Diese Eigenschaften beider Körper sind selbstverständliche Consequenzen ihrer Constitution und gerade deshalb hat wohl Baeyer es unterlassen, dieses Verhalten beim Acetylphenolphthalein, beziehungsweise Acetylphenolphthalin hervorzuheben. In der That findet aber das Gleiche bei Phenolphthalein, respective Phenolphthalin statt.

Ich habe auch mit Erfolg die Äthylester des Phenolphthalins und des Fluorescins darzustellen versucht. Das Phenolphthalin, respective das Fluorescein wurden in Alkohol gelöst, der Alkohol mit Salzsäure gesättigt und dann im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Ausfällen mit Wasser wurde der

Phenolphthalinäthylester

aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dabei fällt derselbe zuerst ölig aus und erstarrt dann zu langen glatten Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 150—152° uncorr. besitzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten.

I. 0·2301 g Substanz gaben 0·6392 g Kohlensäure und 0·1147 g Wasser.

II. 0·3677 g Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·2388 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	75·76	—	75·86
H	5·54	—	5·74
C ₂ H ₅ O ..	—	12·45	12·9

Beim Trocknen färbt sich die Substanz etwas gelblich, wird aber trotzdem gewichtsconstant.

In verdünntem Alkali löst sich dieser Ester schon in der Kälte und durch Ansäuern kann man die unverseifte Substanz wieder gewinnen.

Fluorescinäthylester.

Derselbe wurde genau so dargestellt wie der Ester des Phenolphthalins. Die mit Wasser ausgefällte Verbindung wurde aus Eisessig umkrystallisirt, wobei die Verbindung in langen Nadeln erhalten wird, welche den Schmelzpunkt 195—196° besitzen und sich äusserst leicht an der Luft gelblich färben.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

0·3106 g Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·1960 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C ₂ H ₅ O ..	12·10	12·4

Bekanntlich hat Buchka¹ beim Gallein zwischen demselben und dem Gallin noch ein Zwischenproduct, das Hydrogallein, constatirt. Vom Acetylgallin constatirt er selbst, dass es noch eine Säure sei und das Gallin würde daher in dem Verhältnisse zum Gallein stehen, wie Fluorescin zum Fluorescein. Hydrogallein soll hingegen dasselbe Acetylderivat liefern wie Gallein selbst, woraus dann der Schluss gezogen wird, dass im

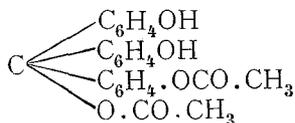
¹ Ann. Chem. Pharm. 209, S. 261.

Gallein noch ausserdem zwei Chinonsauerstoffe vorhanden sind. Bei der Wichtigkeit dieser Beobachtung für die Constitution des Galleins und mit Rücksicht auf den Umstand, dass Buchka das Verhalten beider Acetylproducte gegen verdünnte Alkalien nicht beschreibt, glaubte ich den Versuch wiederholen zu müssen, da ja hier ein ähnlicher Fall vorliegen kann, wie ich ihn oben beim Fluorescin beschrieben habe.

Gallein wurde aus dem käuflichen Präparat mit Hilfe der Acetylverbindung rein dargestellt. Acetylgallein erhielt ich beim Umkrystallisiren aus Benzol in weissen Blättchen oder platten Nadeln vom Schmelzpunkt 234—237. Der Schmelzpunkt ist aber nicht sehr genau, weil schon früher eine schwache Zersetzung unter Rothfärbung wahrnehmbar ist. Buchka gibt den Schmelzpunkt bei 247—248° an und diese Differenz hat mich zur Wiederholung dieser Darstellung bewogen. Ich fand dabei wieder den früheren Schmelzpunkt 236—237°. Aus diesem Acetylproduct wurde durch Verseifung wieder Gallein dargestellt und dieses mit Kalilauge und Zinkstaub ganz nach der Vorschrift von Buchka ohne jede Erwärmung reducirt. Das so erhaltene Reductionsproduct hatte zwar das Aussehen und die Eigenschaften des Hydrogalleins, allein es lieferte beim Acetyliren kein Acetylgallein, sondern eine Substanz, welche beim Umkrystallisiren aus Benzol constant bei 210—213° schmolz. Ausserdem unterschied sie sich vom Acetylgallein schon dadurch, dass sie in Kalilauge ohne jede Verseifung löslich war, was natürlich beim Acetylgallein nicht der Fall ist. Es lag also hier das Tetraacetylgallin vor, welches nach Buchka bei 220° schmelzen soll. Auch hier ist eine kleine Differenz in den Schmelzpunktsangaben, und ich bemerke daher, dass der Naphtalinpunkt meines Thermometers bei 219° lag. Der Reductionsversuch wurde mit der grössten Vorsicht unter Vermeidung jeder Erwärmung wiederholt und zwar so, dass die ganze Reaction in einer Viertelstunde zu Ende war und erhielt ich wieder das bereits erwähnte bei 211—213° schmelzende Tetraacetylgallin. Buchka scheint nach seiner Beschreibung eine grössere Menge des Hydrogalleins in der Hand gehabt zu haben, und es können daher meine beiden negativen Befunde vorläufig die Existenz desselben nicht in Frage stellen. Allerdings

glaube ich, dass die Darstellung des Hydrogalleins nicht so einfach ist, wie sie Buchka beschreibt und dass noch andere Vorsichtsmassregeln nothwendig sind, die der genannte Autor entweder nur unbewusst eingehalten oder in seiner Arbeit zu erwähnen vergessen hat. Ebenso halte ich es vorläufig nicht für ausgeschlossen, dass die Identität der Acetylproducte des Galleins und Hydrogalleins nur auf Grund der Schmelzpunkte ausgesprochen wurde, während sie sich in Bezug auf die Löslichkeit in Alkalien von einander so unterscheiden können, wie Acetylfluorescein von Acetylfluorescin.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass mir auch das Acetylaurin und die Acetylrosolsäure einer neueren gründlichen Bearbeitung werth erschien. Es scheinen hier ganz besondere Verhältnisse obzuwalten. Caro und Graebe¹ haben zuerst beobachtet, dass sich zu Aurin Essigsäureanhydrid addirt unter Bildung eines Körpers, dem sie folgende Constitution



zuschreiben. Diese Constitution wird durch die leichte Überführbarkeit in Aurin begründet und ausserdem erwähnen die genannten Forscher, dass Rosolsäure sich ähnlich verhält. Dale und Schorlemmer² haben diese Substanz nachher dargestellt und scheinen derselben die gleiche Constitution zuzuschreiben wie Caro und Graebe, obwohl ihre Elementaranalysen mit der obigen Formel nicht sehr gut stimmen. Endlich hat auch Zulkowsky³ das Acetylaurin in Händen gehabt und die von ihm gefundenen Zahlen stimmen mit denen von Caro und Graebe ganz gut überein.

Dass hier in der That eine Addition von Essigsäureanhydrid stattfindet, ist nach den vorliegenden Daten zweifellos.

¹ Berl. Ber. XI, 1122.

² Ann. Chem. Pharm., Bd. 196, S. 84.

³ Ann. Chem. Pharm., Bd. 194, S. 131.

Andererseits schien es mir höchst merkwürdig, dass diese Addition stattfinden soll, ohne dass die vorhandenen Hydroxylwasserstoffe gleichzeitig acetyliert werden. Vorläufige Versuche mit dem Acetylaurin zeigten mir, dass dem Acetylaurin jedenfalls eine andere Constitution zukommen dürfte, als die bisher angenommene. Theilweise habe ich diese Versuche mit einem mir gütigst vom Herrn Professor Graebe überlassenen Aurin ausgeführt, für dessen Überlassung ich ihm hier meinen besten Dank abstatte.

Meine diesbezüglichen Versuche will ich noch nicht mittheilen, da sie nicht genügend weit gediehen sind. Ich werde aber, sobald ich die zu einer ausführlichen Untersuchung dieser Körper nothwendige Menge Aurins und Rosolsäure dargestellt habe, darauf zurückkommen, und möchte nur die Herren Fachgenossen hiemit ersucht haben, mir dieses Arbeitsgebiet vorläufig überlassen zu wollen.
