

Die drei isomeren Reihen wären demnach nach meinen Ueber-  
gängen:

$C_6H_4\left\{Br\atop NO_2\right. \text{ bei } 125^\circ$	$C_6H_4\left\{Br\atop NO_2\right. \text{ bei } 56^\circ$	$C_6H_4\left\{Br\atop NO_2\right. \text{ bei } 37^\circ$
Orthonitrophenol	Dinitrobenzol	flücht. Nitrophenol
Chinon	Resorcin	Pyrocatechin
Orthooxybenzoësäure	Salicylsäure	Paraoxybenzoësäure

Ich habe versucht, den Zusammenhang der dritten Reihe auch direct nachzuweisen. Flüchtiges Nitrophenol wurde in Amidophenol verwandelt und dessen Diazoverbindung mit HJ-Säure zerlegt. Das ausgeschiedene Jodphenol, ein dickes Oel, wurde mit Jodmethyl und Natron erhitzt und das erhaltene Jodanisol mit Natrium und Kohlensäure behandelt; es gelang aber hierbei nicht, eine Säure zu erhalten.

Um weiter den Zusammenhang zwischen den substituirten Benzöesäuren und den Phtalsäuren definitiv festzustellen, habe ich begonnen die isomeren Bromnitrotoluole mit CNK zu behandeln, um die entsprechenden Toluylsäuren zu erhalten; ich erwähne hier nur, dass die Reaction ebenso wie mit den Bromnitrobenzolen stattfindet.

Die Metabrombenzoësäure betreffend, finde ich Ann. Chem. Pharm. Aprilheft, dass es H. Hübner nicht gelungen, dieselbe aus der Anthraniläure darzustellen. Derselbe hat aber auch nicht die Diazosalylsäure erhalten können, von welcher er meint, „dass sie sich selbst bei niedrigen Temperaturen augenblicklich zu zersetzen scheint“. Ich bemerke hierzu nur, dass die Diazosalylsäure schon vor 10 Jahren von Griess (Jahresber. 1861) analysirt worden und auch im Lehrbuch von Limprecht ausführlich besprochen ist.

184. Adolf Baeyer: Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen.

(Vorgetr. vom Verf.)

### Gallein und Gallin.

Das Gallein, dessen Bildung beim Schmelzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäure und anderen Substanzen ich kürzlich \*) beschrieben habe, wird beim Umkristallisiren entweder als braunrothes Pulver, oder in kleinen metallisch grünen Krystallen erhalten. Bei der Analyse ergab es Zahlen, die genau mit der Zusammensetzung  $C_{18}H_{14}O_7$ , übereinstimmen und die also die Entstehung der Substanz nach folgender Gleichung wahrscheinlich machen:



Bei der Schwierigkeit auf directem Wege die Moleculargrösse zu

<sup>2)</sup> Diese Berichte IV, S. 452.

bestimmen, will ich übrigens vorläufig keinen besonderen Werth auf die Formel des Galleins und seiner Derivate legen, hoffe indessen binnen Kurzem mich darüber mit Bestimmtheit aussprechen zu können.

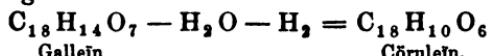
Die Gallerythrosäure von Wackenroder oder Blaugallussäure von Berzelius ist nicht, wie ich l. c. vermutet habe, mit dem Gallein identisch, das letztere ist eine viel beständiger und schönere Substanz.

Kocht man Gallein mit viel Wasser unter Zusatz von Zink und verdünnter Schwefelsäure, so verwandelt sich nach einiger Zeit die dunkle Farbe der Flüssigkeit in eine hellrothgelbe. Nach dem Abfiltriren von etwas gebildetem Harz ist die Flüssigkeit ganz klar, trübt sich aber beim Erkalten durch Abscheidung von Oeltropfen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Nach mehreren Tagen ist eine beträchtliche Menge von grossen braunrothen Krystallen entstanden, die aus mit Gallein verunreinigtem Gallin bestehen. Uebergieast man diese Krystalle mit trocknem Aether, so lösen sie sich mit grosser Leichtigkeit, nach wenigen Minuten scheiden sich indessen aus der dunklen Flüssigkeit grosse, glänzende, farblose Krystalle ab, die nur noch schwierig in Aether löslich sind, leider aber an der Luft sofort porzellanartig werden und zu einem röthlichen Pulver zerfallen. Noch besser als Aether eignet sich eine wässrige Lösung von Pyrogallussäure zum Umkrystallisiren des Gallins. Es löst sich nämlich darin in der Wärme mit grosser Leichtigkeit und krystallisiert beim Erkalten sofort in schönen glänzenden Rhomboedern und Prismen, die beinahe ganz farblos sind, weil das Gallein durch die Pyrogallussäure in Lösung erhalten wird. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz stimmt ungefähr mit der Formel  $C_{18}H_{16}O_6$  überein. Das Gallin färbt sich sowohl in wässriger Lösung als in fester Form sehr leicht roth und ist unbeständiger als das Hämatoxylin, mit dem es sonst die grösste Aehnlichkeit besitzt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und scheidet sich daraus beim schnellen Abkühlen in Oeltropfen, die krystallinisch erstarren, beim langsamem in grossen Krystallen ab; in Alkohol ist es sehr leicht löslich. Das Zerfallen und Trübwerden der Krystalle erinnert an das Verhalten des Hämatoxylins, ebenso der Geschmack der zuerst angenehm, hinterher adstringirend ist. Gebeiztes Zeug färbt es wie Gallein.

### Cörulein und Cörulin.

Erhitzt man Gallein mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf  $200^{\circ}$ , so verwandelt sich die rothbraune Farbe der Lösung nach einiger Zeit in eine grünlichbraune. Nach Beendigung der Reaction, die daran erkannt wird, dass eine Probe mit Wasser erwärmt dunkle Flocken bildet ohne die Flüssigkeit zu färben, giesst man die Masse in viel Wasser und wäscht den sehr voluminösen, beinahe schwarzen

Niederschlag mit heissem Wasser aus. Dieser besteht aus reinem Cörulein und trocknet beim Erwärmen im Wasserbade zu einer spröden, bläulich schwarzen Masse ein, die beim Drücken etwas Metallglanz annimmt. Bei  $180^{\circ}$  getrocknet gab das Cörulein Zahlen, die sich mit der Formel  $C_{18}H_{10}O_6$  vereinigen lassen und auf folgende Gleichung führen:



Das Cörulein verkohlt beim Erhitzen unter Bildung eines äusserst geringen farblosen Sublimats, beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt es eine kleine Menge eines festen, gelben, dem Chrysen ähnlichen Kohlenwasserstoffs. Es löst sich in heisser concentrirter Schwefelsäure mit olivenbrauner Farbe und krystallisiert beim Erkalten daraus in harten Warzen. In Wasser, Alkohol und Aether löst es sich äusserst wenig, in Essigsäure leichter mit schmutzig grüner Farbe. In heissem Anilin ist es dagegen leicht und mit prachtvoll indigblauer Farbe löslich, die bei Zusatz von etwas Alkohol oder Essigsäure bestehen bleibt. Bei grösserer Verdünnung scheiden sich blaue Flocken ab. Eine solche mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung färbt Wolle indigblau. Das Cörulein löst sich in Alkalien mit schön grüner Farbe, die sich an der Luft nicht verändert, mit den Erden giebt es grüne Lacke. Mit Thonerde gebeiztes Zeug kann damit grün, mit Eisenoxyd gebeiztes braun gefärbt werden, die Farben vertragen das Seifen sehr gut und scheinen an Beständigkeit mit den Krappfarben zu wett-eifern.

Durch Reductionsmittel wird das Cörulein in Cörulin übergeführt, das sich mit gelber Farbe in Aether löst und in dieser Lösung eine schön grüne Fluorescenz zeigt. Das Cörulin scheint übrigens auch direct aus dem Reductionsprodukt des Galleins, aus dem Gallin, erhalten zu werden, da dieses beim ganz gelinden Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Masse giebt, die nach dem Auflösen in Wasser und Schütteln mit Aether dieselbe Fluorescenz zeigt. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass auch bei der Bildung des Cöruleins aus dem Gallein eine ganz einfache, nicht tiefgreifende Reaction stattfindet. Am leichtesten wird das Cörulein durch Ammoniak und Zinkstaub reducirt; die grüne Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen gelbroth, oxydirt sich aber an der Oberfläche sofort wieder, so dass die rothe Flüssigkeit mit grünen Blasen bedeckt wird.

Die Chinesen besitzen einen grünen Pflanzenfarbstoff, das Lo-Kao, der in vielen Beziehungen dem Cörulein ähnlich sieht. Er ist auch blau, giebt einen grünen Thonerdelack und reducirt sich mit Ammoniak und Zinkstaub leicht zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die an der Luft wieder grün wird.

## Wenn der Unterschied in der Färbung der reducirten Substanz

es auch wahrscheinlich macht, dass das Lo-Kao nicht mit dem Cörulein identisch ist, so ist es diesem doch so ähnlich, dass man hier eine Verwandtschaft vermuten kann, wie die des Galleins mit dem Farbstoffe des Blauholzes.

Ob auch derartige Beziehungen zu den andern grünen Pflanzenfarbstoffen und besonders zu dem Chlorophyll existiren, kann erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

#### Fluorescein und Fluorescin.

Aehnlich wie auf Pyrogallussäure wirkt Phtalsäureanhydrid auch auf Resorcin. Die beim Erhitzen der beiden Substanzen gewonnene gelbrothe Masse löst sich in Alkohol, Wasser scheidet daraus das Fluorescein in gelben Flocken ab.

Bringt man diese Substanz mit Ammoniak zusammen, so bildet sich eine rothe Lösung, welche die prachtvollste grüne Fluorescenz zeigt, die auch bei sehr starker Verdünnung noch sichtbar bleibt. Das Fluorescein färbt Seide und Wolle ohne Mordant schön gelb. Ammoniak und Zinkstaub führen es in das Fluorescin über, welches durch Chromsäure wieder in Fluorescein verwandelt werden kann.

Aus der Bildung des Fluoresceins ergiebt sich, dass das Phtalsäureanhydrid nicht blos mit Pyrogallussäure, sondern auch mit andern Hydroxylderivaten der aromatischen Gruppe Farbstoffe erzeugen kann. Ich bin mit der Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung beschäftigt.

---

#### 165. K. Mizerski: Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Hydroptalsäure.

(Mitgetheilt von Hrn. A. Baeyer.)

Graebe und Born haben die Beobachtung gemacht, dass die Phtalsäure bei Behandlung mit Natriumamalgam sich mit 2 Atomen Wasserstoff vereinigt, und in die Hydroptalsäure übergeht. Es hatte nun einige Wabracheinlichkeit für sich, dass durch Anwendung starker wirkender Agentien die Reduction noch weiter gehen würde. In dieser Absicht habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Baeyer die Hydroptalsäure der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure unterworfen. Es stellte sich dabei heraus, dass erst bei der Temperatur zwischen 240—250° C. eine Reaction stattfindet, die sich nach sechsstündigem Erhitzen vollendet. Beim Oeffnen der Röhren entwich ziemlich viel Gas. Als Hauptproduct der Reaction wurde ein Körper erhalten, der durch Auspressen zwischen Fliesspapier und durch Auskochen mit Wasser von Jod befreit, durch mehrmaliges Umkristallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Bei 105° C. getrocknet gab diese Substanz