

Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen.

Von Adolf Baeyer.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 457, 555, 658.)

I. Ueber Gallein. Erhitzt man Pyrogallussäure mit Phtalsäure, oder besser mit Phtalsäureanhydrid, so färbt sich die anfangs farblose Flüssigkeit roth und wird nach kurzer Zeit beinahe undurchsichtig. Die Schmelze löst sich in heissem Wasser zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten kleine, körnige Krystalle eines neuen Farbstoffes, den Verf. Gallein nennen will, absetzt. Zur Darstellung im grösseren Massstabe hat es sich zweckmässig gezeigt, 1 Th. Phtalsäureanhydrid mit 2 Th. Pyrogallussäure einige Stunden auf 190—200° bis zum Dickwerden der Masse zu erhitzen. Man löst die Schmelze dann in heissem Alkohol, filtrirt und verdünnt mit Wasser, wobei sich ein sehr reichlicher, aus beinahe reinem Gallein bestehender Niederschlag abscheidet, der nur noch einmal aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht. Der ganze Vorgang hat im Aeussern die grösste Aehnlichkeit mit der Bildung des Anilinroths.

Das Gallein ist in auffallendem Lichte braunroth, in durchfallendem blau, beim Eintrocknen einer Lösung zeigt es einen grüngelben Metallglanz. Beim Erhitzen verkohlt es ohne begleitende Erscheinungen, in heissem Wasser ist es mit rother Farbe schwer, in kaltem beinahe unlöslich, in Alkohol leicht mit dunkelrother Farbe; in Aether ist es schwer löslich, ohne demselben eine Färbung zu ertheilen. Kalilauge löst es zu einer prachtvoll blauen Flüssigkeit, die nach einiger Zeit missfarbig wird, Ammoniak mit violetter Farbe. Mit Thonerde und Eisenoxyd gebeiztes Zeug färbt sich damit ähnlich wie mit Rothholz, nur etwas blauer, an. Die Farben stehen in der Mitte zwischen denen des Rothholzes und Blauholzes, in Beständigkeit und Schönheit gleichen sie aber ersteren mehr. Vergleicht man nun die Eigenschaften des Galleins mit denen des Hämateins $C_{16}H_{12}O_6$, so zeigt sich die grösste Uebereinstimmung. Beide verkohlen ohne Sublimat, beide lösen sich in Kalilauge mit blauer, bald schmutzig werdender Farbe, in Ammoniak mit violetter. Gallein wird auf synthetischem Wege aus Pyrogallussäure erhalten, Hämatein giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat nach Franz Reim Pyrogallussäure. Wie das Hämatein endlich durch Reductionsmittel in Hämatoxylin übergeführt wird, welches durch Oxydationsmittel von Neuem Hämatein giebt, so verwandelt sich auch das Gallein in einer sauren Reduktionsflüssigkeit in das farblose Gallin, einen schön krystallisirenden Körper, der mit Ammoniak übergossen, in Gallein übergeht. Das Gallein enthält aber etwas weniger Wasserstoff als das Hämatein. Ausser der Phtalsäure geben auch Trimesin-, Pyromellith-, Prehnitsäure und Bittermandelöl beim Schmelzen mit Pyrogallussäure dem Gallein ähnliche Verbindungen, während Terephtal-, Benzoe-, Oxal- und Bernsteinsäure

ohne Wirkung sind. Das Gallein, Phtalein der Pyrogallussäure wird beim Umkrystallisiren entweder als braunrothes Pulver, oder in kleinen metallisch grünen Krystallen erhalten. Bei der Analyse ergab es Zahlen, die genau mit der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_7$ übereinstimmen und die also die Entstehung der Verbindung nach folgender Gleichung wahrscheinlich machen: $C_6H_4O_3 + 2C_6H_6O_3 = C_{20}H_{12}O_7 + 2H_2O$. Das Gallein liefert bei Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Phtalsäure.

Die Gallerythrossäure von Wackenroder oder Blangallussäure von Berzelius ist nicht mit dem Gallein identisch, das letztere ist eine viel beständigere 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 Abscheiden von Oeltropfen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstaren. Nach mehreren Tagen ist eine beträchtliche Menge von grossen braunrothen Krystallen entstanden, die aus mit Gallein verunreinigtem *Gallin* bestehen. Uebergiesst man diese Krystalle mit trockenem 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 krystallisirt 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 Verbindung stimmt ungefähr mit der Formel $C_{20}H_{12}O_7$ 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 langsamen 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.

II. *Cörulein* und *Cörolin*. Erhitzt man Gallein mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 200° , 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° getrocknet gab das *Cörulein* Zahlen, die sich mit der Formel $C_{20}H_{10}O_7$ vereinigen lassen und auf folgende Gleichung führen: $C_{18}H_{14}O_7 - H_2H - H_2 = C_{18}H_{10}O_6$. 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 krystallisirt 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 indigoblauer 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 indigoblau. 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 wetteifern.

Durch Reductionsmittel wird das *Cörulein* in *Cörolin* übergeführt, das sich mit gelber Farbe in Aether löst und in dieser Lösung eine schön grüne Fluorescenz zeigt. Das *Cörolin* scheint übrigens auch direct aus dem Reductionsproduct des Galleins, aus dem Gallin, erhalten zu werden, da dieses bei 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.

III. Ueber die Phenolfarbstoffe. Die weitere Verfolgung der Reaction, welche zu der Bildung des Galleins Veranlassung giebt, bestätigt, dass die Phtalsäure nicht, wie Verf. zuerst angenommen, bloss wasserentziehend wirkt, sondern dass sie selbst mit in das Molekül eintritt. Da nun einerseits alle Phenole und andererseits eine grosse Reihe organischer

Säuren und Aldehyde dasselbe Verhalten zu einander zeigen, so ergibt sich, dass die Zahl der auf diese Weise entstehenden Körper eine beinahe unbegrenzte ist. Die Phenole verbinden sich mit einer Reihe mehrbasischer Säuren und mit dem Bittermandelöl unter Wasseraustritt, wenn man das Gemisch entweder für sich allein oder unter Zusatz von Glycerin oder von Schwefelsäure erhitzt. Die dabei entstehenden Verbindungen sind keine Aetherarten; einige davon sind indifferente Verbindungen, andere sind in Kali löslich und zwar mit intensiver Farbe, die durch Reduction verschwindet. Die farbigen Körper wird Verf. mit der Endung —in, die reducirten mit —ein bezeichnen und die indifferenten als Anhydride der ersteren betrachten. Einige von den in Kali mit Färbung löslichen Körpern geben mit Schwefelsäure erhitzt neue gefärbte Körper, die sich von der ersten Klasse, soweit sie bis jetzt untersucht sind, dadurch unterscheiden, dass sie in alkalischer Lösung zwar reducirt, aber nicht entfärbt werden. 1. *Phenol*. Phtalsäureanhydrid wirkt beim Erhitzen bis zum Kochen nicht auf Phenol ein, bei höherer Temperatur bildet sich zuerst eine kleine Menge einer in Kali mit violetter Farbe löslichen Verbindung, bei 300 bis 400° endlich werden daneben indifferente Verbindungen erzeugt. Es gelingt indessen die Reaction in demselben Sinne, in dem sie begonnen, weiter zu führen, wenn man beim Erhitzen etwas concentrirte Schwefelsäure zusetzt. Bei mehrstündigem Erwärmen auf 120—130° eines Gemenges von 10 Theilen Phenol, 5 Theilen Phtalsäureanhydrid und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure erhält man eine rothe Masse, die nach dem Auskochen mit Wasser ein Harz liefert, das sich mit Benzol ausgekocht in ein gelblich weisses Pulver verwandelt. In Kali gelöst und mit Salzsäure gefällt, wird es als flockiger harzartiger Niederschlag von beinahe weisser Farbe erhalten, der körnig zusammensinkt. Bei 100° getrocknet zeigte der Körper die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_4$.

Das *Phtalein des Phenols* entsteht daher nach folgender Gleichung, die der Bildung des Sulfobenzids aus wasserfreier Schwefelsäure und Benzol entspricht: $C_6H_4O_3 + 2C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$. Hiernach wäre die einfachste Annahme, dass die Phtalsäure in zwei Phenole eingreift und eine Verbindung liefert, die dem Sulfobenzid entspricht: $C_6H_4(CO \cdot C_6H_4OH)_2$. Wenn dieser Vorgang vielleicht dabei auch stattfindet, so ist er doch aller Wahrscheinlichkeit nach nicht der einzige, weil das Phtalein sich in Kalilauge mit prachtvoller Fuchsinfarbe löst und durch Zinkstaub in alkalischer Lösung entfärbt wird. Nach obiger Formel könnte diese Erscheinung nur durch das Verhalten der Acetongruppe hervorgerufen werden; nach den bisherigen Erfahrungen ist es aber wahrscheinlicher, dass eine chinonartige Gruppe dazu Veranlassung giebt. Das Phtalein ist isomer mit dem Phtalsäureäther des Phenols. Erhitzt man Phenol mit Phtalsäurechlorid und fügt dann Kali hinzu, so bleibt ein Oel ungelöst, das höchst wahrscheinlich Phtalsäurephenoläther ist, während die Flüssigkeit die dem Phtalein eigenthümliche rothe Farbe annimmt.

Hier laufen also beide Reactionen neben einander her. Erhitzt man das Phtalein mit Zinkstaub und Kalilauge, so entfärbt sich die Flüssigkeit beinahe sofort und Salzsäure scheidet daraus das *Phtalin des Phenols* in weissen Körnern ab. Das Phtalin besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_4$, es haben sich also zwei Wasserstoffatome zum Phtalein hinzuaddirt. Es löst sich in Kalilauge ohne Färbung und diese Lösung färbt sich an der Luft nur langsam, wahrscheinlich unter Rückbildung von Phtalein. Dies letztere bildet sich auch daraus beim Erhitzen an der Luft, wobei es erst ohne Färbung schmilzt und nachher roth wird.

Mellithsäure und Pyromellithsäure wirken ähnlich wie die Phtalsäure auf Phenol ein, am interessantesten ist aber die Wirkung der Oxalsäure, welche bekanntlich Veranlassung zur Entstehung der Rosolsäure giebt. Dale und Schorlemmer (Dt. chem. Ges. 4. 574.) haben kürzlich aus der rohen Rosolsäure das Aurin isolirt und demselben eine Formel mit 24 Atomen Kohlenstoff beigelegt. Nach den Thatsachen, welche jetzt vorliegen, ist es aber viel wahrscheinlicher, dass dieser Körper 25 Atome enthält, weil sonst die Elemente der Oxalsäure nicht füglich eine Rolle bei der Bildung der Rosolsäure spielen könnten. Die Ergebnisse der Analyse stimmen sehr wohl mit dieser Formel überein:

		gef.	$C_{24}H_{18}O_8$	$C_{25}H_{20}O_8$
Aurin	C	66,9	66,6	66,9
	H	4,5	4,2	4,4
		gef.	$C_{24}H_{22}O_{10}$	$C_{25}H_{24}O_{10}$
Aurin mit Krystallwasser . .	C	61,8	61,3	62,0
	H	5,3	4,7	5,4
		gef.	$C_{24}H_{20}O_4$	$C_{25}H_{20}O_4$
Leukoaurin	C	77,7	77,5	78,1
	H	5,6	5,4	5,2

Wenn man nun annimmt, dass bei der Reaction zunächst Leukoaurin gebildet wird — und dafür sprechen die Zahlen, welche Kolbe und Schmitt (Ann. Chem. u. Pharm. 119. 169.) für die rohe Rosolsäure gefunden haben, nämlich 75% C und 5% H — so würde der Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt sein: $CO_2 + 4C_6H_6O = C_{25}H_{20}O_4 + 2H_2O$, welche der Bildung des Phtaleins analog wäre. Man könnte danach das Leukoaurin so formuliren, dass die Kohlensäure in vier Phenole eingreift, wie die Schwefelsäure bei der Bildung der Phenolsulfosäure in ein Phenol: $C \equiv (C_6H_4 \cdot OH)_4$. Das Aurin entstünde daraus durch Aufnahme von 4 Atomen O. Die Beobachtung, dass die Rosolsäure mehrere Substanzen enthält, erklärt sich leicht, weil die Kohlensäure auch nach folgender Gleichung wirken könnte: $CO_2 + 2C_6H_6O = C_{13}H_{10}O_3 + H_2O$, weil ferner Oxalsäureverbindungen entstehen könnten, und weil endlich Reductionen und Condensationen denkbar sind.

αNaphthol verbindet sich noch leichter mit Säuren und giebt zum

Theil ausgezeichnet schön krystallisirende Verbindungen. Julian Grabowsky aus Warschau hat dieselben untersucht.

2. *aNaphtol*. Kocht man Naphtol und Phtalsäureanhydrid, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und es entweicht ziemlich viel Wasser. Die erkaltete Masse hinterlässt beim Ausziehen mit Alkohol eine weisse Verbindung, die aus heissem Benzol in prachtvoll glasglänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallen auskrystallisirt. In Kalilauge ist die Verbindung nicht löslich, mit alkoholischem Kali erhitzt, verwandelt sie sich in einen grünen Körper. Die Analyse führt zu der Formel $C_{28}H_{16}O_3$, die sich in folgender Weise ableitet: $C_8H_4O_3 + 2C_{10}H_6O = C_{28}H_{16}O_3 + 2H_2O$. Die Constitution könnte

demnach sein: $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot C_{10}H_6 \\ \text{CO} \cdot C_{10}H_6 \end{array} \cdot O$. Die Verbindung enthält also

ein Wasser weniger wie der Phtalsäurenaphtoläther und wie das damit isomere Phtalein des Naphtols, man kann sie daher vorläufig als *Anhydrid des Phtaleins des Naphtols* bezeichnen. Mit Schwefelsäure erhitzt giebt dies Anhydrid einen schön rothen Körper, der aber kein Farbstoff ist und grosse Aehnlichkeit mit der Carminaphte von Laurent besitzt. Er scheint die Zusammensetzung $C_{28}H_{16}O_3$ zu haben und ist daher ein Oxydationsprodukt. Beim Erhitzen verkohlt er zum Theil und giebt ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid und von einem dem Alizarin ähnlich sehenden, sich aber ganz anders verhaltenden Körper. Naphtol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf 120—130° erhitzt, verhält sich ganz ähnlich. Ausser einer grünen, in Kali löslichen Verbindung bildet sich eine indifferente weisse, die aus Benzol in Warzen krystallisirt und ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint. Mellith- und Pyromellithsäure geben bei schwachem Erhitzen Verbindungen, die in Kali mit grüner Farbe löslich sind, in höherer Temperatur indifferente Körper.

Phtalsäurechlorid mit Naphtol auf 100° erwärmt, giebt einen indifferenten, einen in Kali mit blauer und einen mit grüner Farbe löslichen Körper. Unter diesen letzteren ist höchst wahrscheinlich das eigentliche Phtalein des Naphtols zu suchen.

3. *Resorcin*. Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid auf 195°, so entsteht das Phtalein des Resorcins (Fluorescein). Das Phtalein krystallisirt aus Alkohol in kleinen dunkelbraunen, zu Krusten vereinigten Krystallen; in Kali gelöst und durch Säuren gefällt, erscheint es als ziegelrothes Pulver. Das gefällte zeigte die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_6$, das aus Alkohol krystallisirte $C_{20}H_{12}O_5$; das Phtalein entsteht also folgendermassen: $C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O$. In alkalischer Lösung wird es durch Zinkstaub in das farblose Phtalin übergeführt. Mit Schwefelsäure stark erhitzt, giebt es nach Wasserezusatz einen rothen Körper, der sich in Alkalien mit blauer, durch Zinkstaub roth werdender Farbe löst. Mit dieser rothen reducirten Flüssigkeit kann man, wie mit Indigküpe, blau färben, die Farbe ist aber weder schön noch ächt. Im Ganzen zeigt diese Sub-

stanz grosse Aehnlichkeit mit Lackmus. Malin (Ann. Chem. Pharm. 138. 79.) hat bei seiner Untersuchung über das Resorcin durch Einwirkung des Succinylchlorids ein gelbes Harz erhalten, das der Beschreibung nach dem Phtalein sehr ähnlich sieht. Verf. hat den Versuch mit Bernsteinsäureanhydrid wiederholt und eine dem Fluorescein ausserordentlich ähnlich sehende Verbindung erhalten, so dass man nicht daran zweifeln kann, dass sie das *Succinein* des *Resorcins* ist und vermuthlich nach folgender Gleichung entsteht: $C_4H_4O_3 + 2C_6H_6O_2 = C_{16}H_{13}O_5 + 2H_2O$. Vor einiger Zeit hat Verf. (Ann. Chem. Pharm. 155. 257.) ferner gezeigt, dass dem Euxanthon wahrscheinlich die Formel $C_{13}H_8O_4$ zukommt, es würde danach das Carbonein des Resorcins sein: $CO_2 + 2C_6H_6O_2 = C_{13}H_8O_4 + 2H_2O$. Erhitzt man nun Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure, so bekommt man eine gelbe Verbindung, deren Lösung nicht fluorescirt, wie die des Phtaleins und des Succineins, und die sich dem Euxanthon ganz ähnlich verhält, nur dass sie sich nicht sublimiren lässt. Bedenkt man aber, dass bei der Verbindung der Rosolsäure und bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Naphthol verschiedenartige Körper entstehen, so ist es mehr als wahrscheinlich, dass in der gelben Masse Euxanthon enthalten ist, oder dass es wenigstens auf ähnliche Weise gebildet werden kann, zumal da Euxanthon bei der Behandlung mit Salpetersäure Trinitroresorcin liefert.

Mellithsäure, Pyromellithsäure und Phtalsäurealdehyd geben dem Phtalein ähnliche Verbindungen.

4. *Hydrochinon*. Hydrochinon mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhitzt, giebt ein rothes Phtalein, das in Kali mit violetter Farbe löslich ist. Mit Eisenoxyd und Thonerde gebeiztes Zeug färbt es ungefähr wie Rothholz.

5. *Brenzcatechin*. Erhitzt man Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so bekommt man auf Wasserzusatz eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung zeigt. Diese noch nicht näher untersuchte Verbindung scheint daher dem Blauholz ähnlich zu sein.

6. *Pyromellithsäure* giebt eine von Gallein verschiedene Verbindung, obgleich ihr Färbevermögen ganz mit dem des Galleins übereinstimmt. Eine grosse Anzahl organischer Säuren geben übrigens mit Pyrogallussäure ähnliche Farbstoffe, die aber meistens weniger gute Eigenschaften besitzen und entweder harzig oder leicht löslich in Wasser sind. So liefert z. B. *Bernsteinsäureanhydrid* mit Pyrogallussäure geschmolzen einen ähnlichen, aber unreinen Farbstoff; bei Anwendung von *Oxalsäure* muss man Glycerin zusetzen, die Flüssigkeit färbt sich dann beim Erhitzen schön roth. Auch andere organische Verbindungen, *Bittermandelöl*, *Aceton* u. s. w. lassen sich, wie es scheint, nach demselben Verfahren mit der Pyrogallussäure verbinden.

7. *Phloroglucin*. Phloroglucin aus Morin dargestellt, giebt bei

Zusatz von Schwefelsäure mit Phtalsäureanhydrid einen gelben, Morin einen rothen Körper.

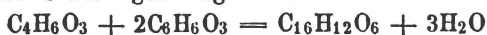
Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die besprochene Reaction bei allen Phenolen und wahrscheinlich auch bei allen ähnlichen Körpern stattfindet. Bei den bisher untersuchten Verbindungen kann man die Bestandtheile in zwei Gruppen theilen, in die Phenole einerseits und andererseits in die Gruppen, welche jene zusammenhalten. Die Gegenwart der Phenole ist offenbar der Grund, weshalb die Körper gefärbt sind, da die Natur des zusammenhaltenden Körpers in der Regel die Farbe wenig oder gar nicht verändert.

Chromogener Bestandtheil.

Bindesubstanz	Chromogener Bestandtheil.				
	Phenol	Naphtol	Resorcin	Pyrogallussäure u. s. w.	
	Phtalsäure . Phtalein des Phenols	—	Fluorescein	Gallein	
	Bernsteinsäure	—	Malin's Substanz	—	
	Kohlensäure Rosolsäure	—	Euxanthon	—	

u. s. w.

Ein grosser Theil der natürlichen Farbstoffe und besonders die Holzfarbstoffe werden gewiss ihren Platz in dieser Tabelle finden und die Synthese derselben dürfte kaum noch Schwierigkeiten darbieten, wenn die Natur der Bindesubstanz und des chromogenen Bestandtheils festgestellt ist. Die Untersuchung des letzteren ist in den meisten Fällen durch Schmelzen mit Kali oder Behandlung mit Salpetersäure ausführbar, das Studium der Bindesubstanz wird wohl aber grössere Schwierigkeiten machen, da in den natürlichen Farbstoffen wenig beständige Gruppen aus der Zucker- oder Pflanzensäurefamilie diese Rolle zu spielen scheinen. Betrachtet man z. B. das Hämatein, so weiss man nach Franz Reim's (Dt. chem. Ges. Berlin, 4. 329.) Untersuchungen, dass es Pyrogallussäure beim Schmelzen mit Kali liefert. Dies ist nun zwar kein Beweis, dass es wirklich ein Abkömmling dieser Substanz ist und nicht etwa des Hydrochinons oder des Brenzcatechins, die durch das Schmelzen erst in Pyrogallussäure verwandelt werden könnten, indessen wird man doch nur unter diesen drei Verbindungen zu wählen haben. Die Bindesubstanz kann, wenn die Formel $C_{16}H_{12}O_6$ richtig ist, nur 4 Atome Kohlenstoff haben, die Synthese des Blauholzfarbstoffes wird also nach einer von den folgenden Gleichungen möglich sein:



Äpfelsäure.



Bernsteinsäure.

Auch die Familie des Rosanilins wird sich bei genauerer Untersuchung wohl dieser Klasse von Farbstoffen anschliessen, da das Methyl des Toluidins in ihnen die Rolle der Bindesubstanz zu spielen und der Stickstoff ebenso Farbe erzeugend zu wirken scheint, wie

der Sauerstoff in den Phenolfarbstoffen. Die Umstände, unter denen das Rosanilin und die Phenolfarbstoffe gebildet werden, sind ja auch einander ganz ähnlich, nur dass bei den einen Wasserstoff, bei den andern Wasser entzogen wird.

Ausser der Bildung der Rosolsäure ist übrigens noch eine Reaction bekannt, die mit den beschriebenen Aehnlichkeit zu haben scheint, dies ist die Bildung der Salicylsäure aus Phenol, Kohlensäure und Natrium: $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6\text{O} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$. Es scheint dieser Vorgang in ähnlicher Beziehung zu der Entstehung der Phenolfarbstoffe zu stehen wie die Bildung der Benzolsäure zu der des Sulfobenzids, wenn auch der eine verwickelter ist wie der andere.

Ueber Benzophenonsulfosäuren.

Von W. Staedel.

Meines Wissens ist die Darstellung einer Benzophenonsulfosäure noch nicht versucht worden. Ueber das Verhalten des Benzophenons zu Schwefelsäure liegt nur eine Notiz vor, nämlich die des Entdeckers des Benzophenons, Eugen Peligot, welche besagt, dass Benzophenon selbst in der Kälte beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure braun gefärbt und zersetzt werde. In verschiedenen Lehrbüchern ist angegeben, dass Benzophenon in der Kälte in Schwefelsäure löslich sei, aus dieser Lösung aber durch Wasser unverändert gefällt werde. Ich kann diese letztere Angabe bestätigen. Erwärmt man dagegen Benzophenon mit Schwefelsäure einige Zeit nur ganz gelinde, so wird aus der entstandenen Lösung durch Wasser nur wenig oder gar kein Benzophenon gefällt. Rascher findet diese Veränderung bei Anwendung rauchender Schwefelsäure statt.

Zur Darstellung der Sulfosäure verwandte ich meistens ganz reines farbloses gross krystallisiertes Benzophenon, bei dessen Auflösung in rauchender Schwefelsäure jedoch stets eine schwache Braunfärbung eintrat. Die Lösung des Benzophenon in Schwefelsäure wurde so lange gelinde (nicht bis zur Wassersiedehitze) erwärmt, bis eine herausgenommene Probe durch Wasser nicht merklich getrübt wurde, alsdann wurde mit Wasser verdünnt, die saure Flüssigkeit mit kohlen-saurem Baryt gesättigt, abfiltrirt und die Lösung eingedampft. Es schied sich aus der stark eingeengten Flüssigkeit beim Stehen eine weisse undeutlich krystallinische Masse aus, die auf ein Filter gebracht mit Hilfe der Bunsen'schen Pumpe von der Mutterlauge möglichst vollständig befreit wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren gelang es mir, schöne isolirte nadelförmige Krystalle, die vollkommen rein aussahen, zu erhalten. Es waren diese das Barytsalz einer *Benzophenondisulfosäure*. Aus diesem Barytsalz habe ich Kali- und Natronsalz darge-