

### 135. K. Vierordt: Zur quantitativen Spectralanalyse.

(Antwort an Hrn. Prof. Preyer; eingegangen am 13. Mai.)

In meinem in der Gesellschaft unlängst gehaltenen Vortrag über die Anwendung der Spectralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen verfehlte ich nicht, die von Hrn. Prof. Preyer angewandte und vor 5 Jahren in Liebig's Annalen beschriebene Methode zur Bestimmung des Blutfarbstoffes mittelst des Spectralapparates gebührend zu erwähnen, wie Hr. Preyer von seinem Collegen, Hrn. Prof. Geather, der in jener Sitzung anwesend war, erfahren kann. In dem kurzen Resumé, das ich über meinen Vortrag in dieser Zeitschrift gab, habe ich mich auf das Wesentlichste beschränkt. Unsere beiderseitigen Verfahrensweisen haben nur das mit einander gemein, dass sie den Spectralapparat zu Hüffe nehmen; die denselben zu Grunde liegenden Principien und Technicismen sind aber, wie ich nicht näher auseinanderzusetzen brauche, durchaus verschieden.

Tübingen, 11. Mai 1871.

### 136. Adolf Baeyer: Ueber das Gallein.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

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 ich 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 Roth-

holz, 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, 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 Reduktionsmittel 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.

Ueber die Formel des Galleins will ich mich erst in der nächsten Mittheilung mit grösserer Bestimmtheit aussprechen, hier will ich nur angeben, dass es etwas weniger Wasserstoff als das Hämatein enthält. Franz Reim hat l. c für das Hämatein die Gerhardt'sche Formel  $C_{16}H_{12}O_6$  bestätigt gefunden. Wenn man nach den Resultaten dieser offenbar mit grosser Sorgfalt ausgeführten Arbeit auch nicht an der Richtigkeit der procentischen Zusammensetzung dieses Körpers zweifeln kann, so scheint es mir jetzt doch wahrscheinlicher, dass seine Formel um die Hälfte vergrössert werden muss. Die Zusammensetzung  $C_{24}H_{18}O_9$  entspricht nämlich der Gleichung  $4 C_6H_6O_3 - 3 H_2O = C_{24}H_{18}O_9$ , und steht mit der Beobachtung, dass beim Schmelzen mit Kali Pyrogallussäure gebildet wird, sowie mit der Entstehung des Galleins, im Einklang. Auch der Farbstoff des Rothholzes, das Brasilein, scheint eine ähnliche Formel zu besitzen, etwa  $(3 C_6H_6O_3 - 3 H_2O) = C_{18}H_{12}O_6$ , es ist indessen ebenso wie das Brasilin zu wenig untersucht, um mehr wie eine Vermuthung darüber zu äussern.

Nach alle dem ist es kaum zweifelhaft, dass das Gallein wirklich zu der Familie der Farbstoffe des Roth- und Blauholzes gehört, und dass es der erste künstlich dargestellte Farbstoff dieser Gruppe ist.

Die Natur der Reaction, bei der das Gallein gebildet wird, muss erst durch weitere Versuche aufgeklärt werden. Bemerkenswerth ist in dieser Beziehung der Umstand, dass ausser der Phtalsäure auch Trimesin-, Pyromellith-, Prehnitsäure und Bittermandelöl beim Schmelzen mit Pyrogallussäure Gallein geben, während Terephtal-, Benzoe-, Cxal- und Bernsteinsäure ohne Wirkung sind. Jedenfalls ist hierdurch die Möglichkeit ausgeschlossen, dass die Phtalsäure mit zur Bildung des Galleins verwendet wird, und es kann daher die

\*) Diese Berichte IV, 329.

Reaktion nur auf Wasserentziehung und vielleicht auf Oxydation beruhen. Andere wasserentziehende und oxydirende Mittel wie Schwefelsäure, Chlorzink, Arsensäure, Nitrobenzol gaben beim Schmelzen mit Pyrogallussäure wohl rothbraun bis schwarz aussehende farbstoffähnliche Substanzen, aber kein Gallein. Hingegen scheint die Gallerythrossäure von Wackenroder und die Blaugallussäure von Berzelius, welche durch Behandlung der Gallussäure mit Alkalien erhalten worden, nach der allerdings nur oberflächlichen Beschreibung mit dem Gallein identisch zu sein.

Die weitere Untersuchung des Galleins und die Verfolgung der beschriebenen Reaktion behalte ich mir vor.

### 137. V. v. Richter: Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate sind von wesentlichem Interesse für die chemische Constitutionstheorie, da aus denselben wahrscheinlich neue Gesichtspunkte über die Lagerung der Atome sich werden ableiten lassen. Obgleich in letzter Zeit Gegenstand mehrfacher Untersuchungen, sind dieselben jedoch noch lange nicht definitiv festgestellt. Unsere heutige Theorie der Benzolverbindungen beruht auf der symmetrischen Constitution des Benzols, dargestellt durch das regelmässige Sechseck; die factische Grundlage dazu besteht in der Existenz dreier isomeren Reihen für die Derivate mit zwei substituierenden Gruppen. Auf Grundlage der Sechseck-Theorie ergibt sich nun die Aufgabe, für alle Benzolderivate (zunächst für die mit zwei Gruppen) die Stellung der Gruppen im Benzolkern nachzuweisen.

Es scheint mir, dass diese Aufgabe häufig etwas voreilig entschieden worden ist. So wird gewöhnlich angenommen, häufig sogar als bewiesen betrachtet, dass im Chinon die beiden Sauerstoffatome benachbarte Stellungen einnehmen; diese Annahme ist jedoch von C. Graube offenbar nur aus geometrischen Rücksichten gemacht worden, — ein Beweis hierfür existirt durchaus nicht.

Als einzige Grundlage zur Bestimmung der chemischen Orte im Benzol dienen bis jetzt die drei Phtalsäuren. Um daher die Constitution der Benzolderivate zunächst mit zwei Gruppen zu bestimmen, muss man für dieselben einen directen oder indirecten Uebergang zu einer der Phtalsäuren nachweisen. Jedoch darf ein derartiger Uebergang noch nicht als entscheidend angesehen werden, da bei den mannigfaltigen Reactionen eine Umsetzung eines Körpers in den einer andern Reihe stattfinden kann. Dass derartige Umsetzungen, welche in der Fettgruppe häufiger beobachtet sind, auch in der Benzolgruppe