



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.

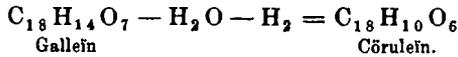
Die Gallerythrosäure von Wackenroder oder Blaugallussäure von Berzelius ist nicht, wie ich l. c. vermuthet habe, mit dem Gallein identisch, das letztere ist eine viel beständigere und schönere Substanz.

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 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. 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 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 langsamen in grossen Krystallen ab; in Alkohol ist es sehr leicht löslich. Das Zerfallen und Trübwerden der Krystalle erinnert an das Verhalten des Hämatoxylin, ebenso der Geschmack der zuerst angenehm, hinterher adstringirend ist. Gebeitztes Zeug färbt es wie Gallein.

#### Cörulein und Cörolin.

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° 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 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 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 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 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 Cörolein identisch ist, so ist es diesem doch so ähnlich, dass man hier eine Verwandtschaft vermuthen 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.

#### Fluoresceïn 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 Fluoresceïn 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 Fluoresceïn färbt Seide und Wolle ohne Mordant schön gelb. Ammoniak und Zinkstaub führen es in das Fluorescin über, welches durch Chromsäure wieder in Fluoresceïn verwandelt werden kann.

Aus der Bildung des Fluoresceïns ergibt sich, dass das Phtalsäureanhydrid nicht blos mit Pyrogallussäure, sondern auch mit andern Hydroxytderivaten 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 Wahrscheinlichkeit für sich, dass durch Anwendung stärker 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 un erworfen. Es stellte sich dabei heraus, dass erst bei der Temperatur zwischen 240—250° C. eine Reaction stattfindet, die sich nach sechsständigem 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 Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Bei 105° C. getrocknet gab diese Substanz