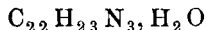
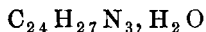


so wie das durch Methylierung aus dem Anilin gebildete Cumidin¹⁾ für sich bei der Einwirkung vom Sublimat, keine Spur von rothem Farbstoff liefert, dass aber augenblicklich die Bildung einer prachtvoll carmoisinrothen Substanz erfolgt, wenn ein Gemenge von Mesidin und reinem Anilin mit Quecksilberchlorid erhitzt wird.

Die Bildung dieser Farbstoffe, ebenso wie desjenigen, welcher beim Erhitzen von Xylidin und Anilin mit Oxydationsmitteln entsteht²⁾, ist in den letzten Jahren des Oefteren, Gegenstand meiner Versuche gewesen. Die Annahme lag nahe, dass in diesen Fällen Homologe des Rosanilins gebildet würden, dass also mit Xylidin ein Farbstoff



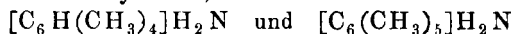
mit Cumidin ein Farbstoff



entstehen werde.

Die rothen Farbstoffe, welche unter Mitwirkung des Xylidins und Cumidins entstehen, gleichen aber dem gewöhnlichen Rosanilin so vollständig in allen Eigenschaften und auch in der Zusammensetzung — einige von Hrn. Nietzki mit dem Cumidinderivat ausgeführten Analysen haben fast genau die Zusammensetzung des Rosanilins gegeben —, dass ich zu der Annahme geneigt bin, dass bei der Oxydation kohlenstoffreicherer Amine als das Toluidin eine oder mehrere Methylgruppen verbrannt werden, so dass schliesslich ein und derselbe rothe Farbstoff entsteht. Die Zusammensetzung dieser hochgegliederten Körper weicht aber so wenig von einander ab, dass sich der endgültigen experimentalen Feststellung dieser Identität sehr grosse Schwierigkeiten in den Weg stellen, und es daher vielleicht zweckmässig erscheint die Frage zunächst noch offen zu halten.

Schliesslich will ich bemerken, dass ich auch die quadri- und quintimethylirten Phenylamine, die Basen



untersucht und bei Gegenwart von Anilin aus denselben ebenfalls prachtvolle rothe Farbstoffe gewonnen habe.

18. A. W. Hofmann: Ueber das Eosin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXVII.)

Vor Kurzem machte mich mein Freund Hr. Dr. Martius auf einen schönen, rothen Farbstoff aufmerksam, welcher seit letztem Sommer auf dem Markte erscheint und dessen reiche Tinte an das Rosanilin erinnert, aber doch mehr in's Granatrothe überspielt. Hr. Dr.

¹⁾ Vergl. diese Berichte V, S. 717.

²⁾ Vergl. diese Berichte II, 379.

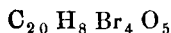
Martius hatte die Güte, mir eine Probe dieser merkwürdigen Substanz zur Untersuchung zu überlassen, wofür ich ihm zu bestem Dank verpflichtet bin.

Anfangs wurde der Körper einfach als neues Scharlachroth bezeichnet; später erfuhr ich durch Hrn. Martius, dass die Verbindung im Handel auch unter dem Namen Eosin gehe. Die tinctorialen Industrien haben bisher in der Namenbildung keine grossen Leistungen aufzuweisen; hier ist aber wirklich einmal ein guter Name (von *ἑως* die Morgenröthe) zu Tage gefördert worden.

Der Farbstoff, den ich erhielt, ist ein braunrothes Pulver, in welchem hier und da metallisch grün schillernde Flächen glitzern. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol löslich und die eigenthümliche Fluorescenz, welche die verdünnte Lösung zeigte, erinnerte mich lebhaft an den unter dem Namen Magdalaroth gehenden Naphtalinfarbstoff, welchen ich vor einigen Jahren untersucht¹⁾ und dem Rosanilin¹ nahe verwandt gefunden hatte. Beim Verdampfen der Lösungen erschien auch der metallisch grüne Schiller, der für die Theerfarbstoffe so charakteristisch ist. Aber wenige Versuche waren hinreichend, die Auffassung zu beseitigen, dass hier ein Naphtalinfarbstoff von analoger Constitution, möglicher Weise durch Association von Naphtylamin mit anderen Aminen gebildet, vorliege. Das Eosin enthält keinen Stickstoff. Erhitzt man dasselbe, so entwickeln sich Ströme von Bromwasserstoffsäure und im Rückstand bleibt Kohle, gemischt mit Bromkalium.

Es war zunächst von Interesse, einigen Aufschluss über die Gruppe zu gewinnen, der der neue Farbstoff angehört. Zu dem Ende wurde er mit Zinkstaub destillirt, wodurch reichliche Mengen von Benzol entstanden.

Versetzt man die Lösung des färbenden Kaliumsalzes in Wasser mit einer Säure, so fällt eine ziegelrothe Substanz, welche keine Spur von krystallinischer Textur zeigt. Diese Substanz, offenbar die Säure des Salzes, löst sich in Alkohol und Aether; die Lösungen krystallisiren aber nicht. Die Säure löst sich aber auch in Eisessig, obwohl spärlich, und aus dieser Flüssigkeit lassen sich Krystalle erhalten. Durch mehrfaches Umkrystallisiren der beim Erkalten der heissgesättigten Lösung gewonnenen Krystalle wurden schliesslich ziemlich wohl ausgebildete, nur noch schwach gelb gefärbte Prismen erhalten, welche bei 100⁰ getrocknet, nach der Formel:

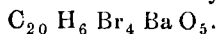


zusammengesetzt sind.

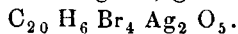
Diese Formel findet eine vollkommene Bestätigung in der Analyse einer prachtvollen Bariumverbindung, welche man bei der Behandlung

¹⁾ Hofmann, diese Berichte II, 374.

der rohen Säure mit Bariumcarbonat erhält. Die wohlausgebildeten, schwerlöslichen, goldgrün schimmernden Krystalle enthalten:



Das Silbersalz fällt als dunkelrothes, amorphes Pulver auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Ammoniums Salzes. Alle Versuche, dasselbe krystallisirt zu erhalten, scheiterten. Indessen liess die Analyse, obwohl der Schärfe ermangelnd, gleichwohl keinen Zweifel über die Formel:



Angesichts dieser Resultate liess sich kaum bezweifeln, dass hier ein Glied der wunderbaren Gruppe von Verbindungen vorliege, mit welchen Hr. Baeyer¹⁾ die Wissenschaft vor Kurzem bereichert hat. Der oben für die Säure gegebene Ausdruck ist die Formel eines vierfach gebromten Fluorescins, des Bromderivats eines Körpers also, welchen er durch Verschmelzung von Resorcin mit Phtalsäureanhydrid gewonnen hat; und mit dieser Auffassung stimmen auch die eigenthümlichen Fluorescenzerscheinungen, welche das Eosin bietet.²⁾

Zunächst mögen nun hier einige Versuche erwähnt werden, welche zur experimentalen Bethätigung obiger Auffassung angestellt wurden.

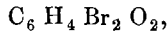
Die Kaliumverbindung wird durch Natriumamalgam, überhaupt durch Reductionsmittel rasch entfärbt. Das Reductionsproduct ist aber nicht einfacher Art, insofern neben der Wasserstoffaddition gleichzeitig ein theilweiser Ersatz des Broms durch Wasserstoff erfolgt. Die durch Säuren aus der alkalischen Lösung ausgefällte Substanz zeigte keine Neigung zum Krystallisiren und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Versetzt man die tiefroth gefärbte Lösung der Kaliumverbindung mit Kaliumhydrat, so geht die Farbe beim Erhitzen in schwarzviolett, in schwarzgrün und endlich in schwarzbraun über; man glaubt eine Lösung von Pyrogallussäure vor sich zu haben. Zusatz von Säure zu der Lösung nach längerem Kochen fällt eine gelbbraune Substanz aus, welche die ursprüngliche Säure nicht mehr enthält. Sie ist, da sie gleichfalls nicht krystallisirt erhalten werden konnte, als solche auch nicht näher untersucht worden. Dagegen giebt das saure Filtrat derselben an Aether einen krystallisirbaren Körper ab. Der nach dem Verdampfen des Aethers bleibende syrupartige Rückstand erstarrt nach einiger Zeit zu einer strahligen Krystallmasse. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gelingt es, schöne Krystallnadeln von dem unveränderlichen Schmelzpunkte 92—93° zu erhalten. — Die Substanz besitzt einen entfernt an Phenol erinnernden Geruch; sie ist löslich in Ammoniak und Natriumhydrat und wird durch Säuren aus diesen Lösungen wieder ausgefällt. Mit Eisenchlorid giebt sie eine

¹⁾ Baeyer, diese Berichte IV, 658.

²⁾ In einer Note zu seiner Correspondenz vom 11. Dec. v. J. bemerkt bereits Hr. Gnehm von dem Eosin: es scheint mit den Baeyer'schen Farbstoffen verwandt zu sein.

schmutzig rothe Färbung. Die Analyse derselben (Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Brombestimmung) führte genau zu der Formel:

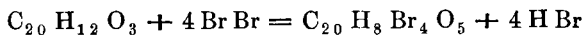


welche ein dibromirtes Resorcin darstellt. Es ist dies wahrscheinlich eine neue Substanz, wenigstens habe ich keine Angabe über dieselbe Verbindung finden können.

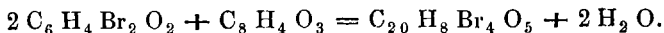
War das Eosin, wie es nach diesen Versuchen im hohen Grade wahrscheinlich geworden war, in der That das Phtalëin des dibromirten Resorcins, so musste die Phtalsäure in dem aus der alkalischen Lösung von der Säure ausgefällten, braunen, amorphen Körper enthalten sein. Beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure wird dieser Körper unter Entwicklung eines an Chlorpicrin erinnernden Geruchs rasch angegriffen, schliesslich hat sich bis auf kleine Mengen harziger Substanz die ganze Masse gelöst. Beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung scheiden sich grünlich weisse Flocken ab. Nimmt man dieselben sammt der in der Flüssigkeit gelösten Substanz mit Aether auf, so erkennt man in dem nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden krystallisirenden Rückstand unschwer die Anwesenheit verschiedener Körper. Nun ist es allerdings nicht gelungen, aus diesem Gemenge Phtalsäure darzustellen, wohl aber einen Körper, welcher die Eigenschaften der Nitrophtalsäure zeigt, was zuletzt auf dasselbe hinausläuft. Sie muss indessen durch die Analyse noch weiter identificirt werden.

Nach diesen Ergebnissen schien es nicht mehr zweifelhaft, dass der unter dem Namen Eosin im Handel vorkommende rothe Farbstoff wirklich das Phtalëin des Dibromresorcins ist, und es sind deshalb Spaltungsversuche mit Salzsäure, welche, soweit meine Beobachtungen reichen, vielleicht schneller zum Ziele führen dürften, nicht weiter verfolgt worden. Der Farbstoff zerfällt mit Salzsäure bei 150°.

Um jedoch diese analytischen Versuche noch durch eine Synthese zu vollständigen, musste das Eosin nach einem der aus der Untersuchung sich ergebenden Verfahren dargestellt werden. Dies schien um so mehr geboten, als die Formel des Resorcins noch zwei anderen isomeren Körpern angehört. Die Synthese liess sich ausführen durch Bromirung des Fluorescins:



oder aber durch die Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf das Dibromresorcin:



Das erstere Verfahren schien jedenfalls das einfachere und es wurde zu dem Ende das Fluorescin nach dem Verfahren des Hrn. Baeyer dargestellt. Ich hatte diese Körpergruppe bisher nicht in den Händen gehabt und war erstaunt über die Leichtigkeit und Schön-

heit der Reactionen, in denen sie sich bilden. Kein Wunder, dass die Industrie nicht gezögert hat, von dem neuerschlossenen Gebiet alsbald Besitz zu ergreifen.

Ich hatte nur kleine Mengen Resorcin und Phtalsäure zur Verfügung, allein sie waren hinreichend, um im Laufe weniger Stunden eine erhebliche Menge von Fluorescin mit allen Eigenschaften, wie sie Hr. Baeyer beschreibt, zu erhalten. Versetzt man eine Lösung von Fluorescin in Eisessig mit ein Paar Tropfen Brom, so wird letzteres augenblicklich fixirt. Wasser bringt nunmehr in dieser Lösung einen röthlichen Niederschlag hervor, welcher sich in Ammoniak und verdünnter Natronlauge mit der prachtvollen, das Eosin charakterisirenden, granatrothen Farbe löst. Auf Zusatz einer reichlichen Menge von Wasser zeigen sich die unverkennbaren Fluorescenzerscheinungen des Eosins, zumal die accessorische rosenrothe Tinte, welche dem nicht gebromten Körper abgeht. Die Lösung des röthlichen Niederschlags in heissen Eisessig liefert beim Erkalten genau dieselben gelblichen Prismen der Säure, welche aus dem Handelsprodukt erhalten worden waren.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne dankend der sehr werthvollen Hülfe zu gedenken, welche mir ein talentvoller junger Chemiker, Hr. Julius Uppenkamp, Assistent am hiesigen Universitäts-Laboratorium bei Anstellung der beschriebenen Versuche geleistet hat.

19. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Buchenholztheeröls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXVIII.)

Vor einiger Zeit bin ich bei der Untersuchung einiger hochsiedender Bestandtheile des Buchenholztheers auf einige phenolartige Verbindungen gestossen, welche sich durch die Leichtigkeit charakterisiren, mit der sie sich bei der Oxydation in krystallisirte Produkte verwandeln¹⁾. Die Fortsetzung dieser Untersuchung ist durch die Schwierigkeit der Beschaffung des geeigneten Materials für die Darstellung der Verbindungen verzögert worden. In letzter Zeit bin ich aber durch die Güte meines Freundes, des Hrn. Prof. Fresenius, sowie des Hrn. Dr. F. Rumpf in Frankfurt a. M. mit reichlichen Quantitäten der hochsiedenden Rohsubstanz versehen worden, so dass ich es unternehmen konnte, den Fragen, welche diese Körper anregen, weiter nachzugehen. Es sei gestattet, schon heute der Gesellschaft einige neuere Beobachtungen über diese Verbindungen vorzulegen.

Ich habe bereits früher angeführt, dass sich aus den hochsiedenden Antheilen des Buchenholztheers eine bei 270⁰ siedende Flüssigkeit isoliren lässt, welche sich mit Kaliumbichromat in den schönen Körper

¹⁾ Hofmann, diese Ber. VII, 78.