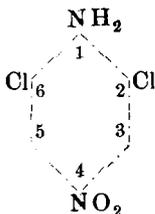


Berechnet für  $C_6 H_2 Cl_2 (NH_2)_2$ .  
Cl = 40.11

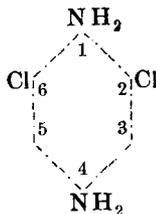
Gefunden.  
40.06.

Was nun die Strukturformeln der oben beschriebenen Verbindungen anbelangt, so dürften dieselben kaum einem Zweifel unterliegen. Dieselben sind:

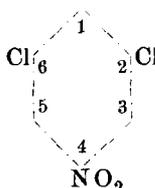


Dichlornitroanilin.

daraus

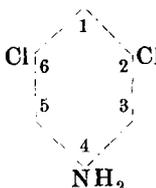


Dichlorphenylendiamin.



Dichlornitrobenzol.

daraus



Dichloranilin.

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen fortzusetzen.  
Zürich, 5. Februar 1857.

#### 44. Adolf Baeyer: Zur Geschichte des Eosins.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Untersuchung der Phtalsäurefarbstoffe, welche ich im Jahre 1871 begonnen und zum Theil mit meinen Schülern, HH. F. Grimm und E. Fischer, zum Theil mit meinem Freunde, Hrn. Heinrich Caro in Mannheim <sup>1)</sup>, weitergeführt habe, hat in Folge des verschiedenartigen Verhaltens der in Anwendung gekommenen Substanzen aus der Phenolgruppe solche Dimensionen angenommen, dass ich trotz des besten Willens bisher nicht im Stande gewesen bin, den Abschluss herbeizuführen. Ich bin indessen, soweit es die geringe Zahl der mit mir vereinten Kräfte erlaubt hat, unausgesetzt daran thätig

<sup>1)</sup> A. Baeyer, diese Ber. IV, 457. 555. 658.

F. Grimm, diese Ber. VI, 506.

A. Baeyer und H. Caro, diese Ber. VII, 968.

E. Fischer, diese Ber. VII, 1211. Ausführlicher in dessen Inauguraldissertation. Selbstverlag des Verfassers.

gewesen, und würde es den Fachgenossen Dank wissen, wenn sie mir wie bisher dieses Feld noch einige Zeit zur alleinigen Bearbeitung überlassen wollten.

Der Gedanke, diese Farbstoffe der technischen Anwendung zugänglich zu machen, hat mich begreiflicher Weise von Anfang an beschäftigt, indessen waren die Eigenschaften des Gallëins, Cörlëins, Fluorescëins und Chinizarins nicht ausgezeichnet genug, um bei den hohen Darstellungskosten ernsthaft daran zu denken. Erst als bei Gelegenheit der mit Hrn. Caro gemeinschaftlich angestellten Versuche ein Farbstoff von so seltener und eigenthümlicher Schönheit, wie das Tetrabromfluorescëin, an den Tag kam, konnte man den Versuch wagen, den grossen Schwierigkeiten, welche sich der fabrikmässigen Darstellung entgegenstellten, Trotz zu bieten. Hr. Caro hat diese Aufgabe mit unermüdlichem Eifer verfolgt, und wie bekannt bringt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik das Tetrabromfluorescëin seit vorigem Sommer unter dem Namen Eosin in den Handel.

Die auffallenden Eigenschaften dieses Farbstoffes, welche schon von Hrn. Gnehm <sup>1)</sup> geschildert sind, lenkten bald die Aufmerksamkeit der Techniker darauf hin, und so ist es gekommen, dass Hr. A. W. Hofmann durch Vermittelung des Hrn. Martius zur Untersuchung dieses Körpers <sup>2)</sup> veranlasst wurde.

In wissenschaftlicher Beziehung hat ein Bromsubstitutionsprodukt der aromatischen Gruppe an und für sich in der Regel nur ein untergeordnetes Interesse und gewinnt es erst durch Vergleichung mit andern, ähnlichen Körpern. Dies ist der Grund, weshalb wir die noch nicht zum Abschluss gebrachte Untersuchung über das Eosin erst in einer in Vorbereitung begriffenen, ausführlichen Abhandlung niederzulegen Willens sind. Es wird den Chemikern durch diesen kleinen Aufschub um so weniger etwas entgehen, als durch die mit grosser Gründlichkeit ausgeführte Arbeit des Hrn. E. Fischer die Constitution des Fluorescëins festgestellt und sein Verhalten in allgemeinen Umrissen geschildert worden ist. Hr. Fischer, welcher übrigens schon vor einem Jahre das Eosin in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen — allerdings ohne etwas darüber zu veröffentlichen —, hat a. a. O. gezeigt, dass bei den Phtalëinen des Resorcins und des Orcins Tetra-substitutionsprodukte mit Vorliebe entstehen, z. B. das Tetranitrofluorescëin und Tetranitroorcinphtalëin, sowie das Tetrabromorcinphtalëin. Letzterer Körper, ein Homologes des Eosins, ist auffallender Weise ebenso wie das Phtalëin des Orcins ungefärbt.

Schliesslich will ich einen Versuch mittheilen, der erlaubt, in wenigen Minuten die Abstammung des Eosin festzustellen, und der

<sup>1)</sup> Diese Ber. VII, 1743.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VIII, 62.

wegen der dabei auftretenden, überraschenden Farbenercheinungen bemerkenswerth ist. Schüttelt man nämlich Eosin mit Wasser und Natriumamalgam unter gelindem Erwärmen, so entfärbt sich die rothe Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit, indem das Brom herausgenommen und farbloses Fluorescin, das Reductionsprodukt des Fluorescëins, gebildet wird. Verdünnt man nun mit Wasser und setzt einen Tropfen Chamäleonlösung hinzu, so wird die farblose Flüssigkeit im auffallenden Lichte undurchsichtig grün, weil das Fluorescin durch Oxydation sofort in Fluorescëin übergeht.

Strassburg, den 6. Februar 1875.

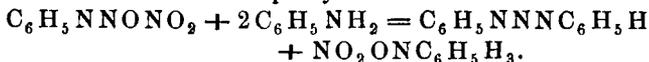
#### 45. Adolf Baeyer u. C. Jaeger: Ueber die Amide des Diazobenzols.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

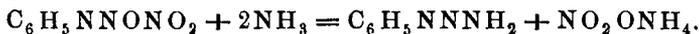
(Eingegangen am 10. Februar.)

Kekulé hat bekanntlich für das Griess'sche Diazoamidobenzol die Formel  $C_6H_5NNNC_6H_5H$  gegeben, wonach dieser Körper als das phenylirte Diazobenzolamid aufzufassen ist. In neuester Zeit ist nun Griess<sup>1)</sup> auf diese Substanz wieder zurückgekommen und hat auf einige neue Versuche gestützt die Richtigkeit dieser Formeln in Zweifel gezogen, indem er dafür die Formeln  $C_6H_4::NH::NH::NH.C_6H_4$  vorschlägt. Wir haben nun gelegentlich eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche diese Frage, wenigstens in Bezug auf die Rolle, die das Anilin bei der Bildung des Diazoamidobenzols spielt, endgültig entscheiden dürften, und zwar zu Gunsten der Kekulé'schen Theorie.

Bei der Einwirkung des Anilins auf ein Salz des Diazobenzols bildet sich nach Kekulé ein phenylirtes Amid:



Man sollte demnach erwarten, dass  $NH_3$  nach folgender Gleichung das Amid selbst bilden würde:



Nun weiss man aber nach Griess, dass diese letzte Reaction nicht in diesem einfachen Sinne verläuft, sondern Veranlassung zur Entstehung complicirter Produkte giebt. Es mag dieser Umstand dazu beigetragen haben, die Richtigkeit der Kekulé'schen Theorie in zweifelhaftem Lichte erscheinen zu lassen, indem man geneigt sein konnte, dem Phenyl des Anilins bei der Bildung des Diazoamidobenzols eine eigenthümliche Rolle zuzuschreiben. Dass dem nicht so ist, geht aus unseren Versuchen hervor, welche zeigen, dass man dem

<sup>1)</sup> Diese Ber. VII, 1618.