

zwei in fast chemisch reinem Zustande zur Untersuchung übergeben. Der eine ist gebildet durch Paarung des diazotirten Amidoazobenzols mit Naphtholdisulfosäure, der andere durch Einführen der Amidoazobenzolsulfosäure an Stelle des Amidoazobenzols in dieselbe Reaktion.

Die Untersuchung wurde wesentlich beschleunigt durch die Mittheilung des Hrn. Pfaff, dass das schon seit Monaten in hiesiger Anilinfabrik fabrikmässig dargestellte, von ihm gefundene Ponceaux S der Einwirkung von diazotirtem Säuregelb auf Naphtholdisulfosäure seine Entstehung verdanke.

Berlin im März 1880.

148. H. Schwarz: Ueber einen neuen Farbstoff aus dem Orcin, das Homofluorescein und Derivate desselben.

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Schon im December des Jahres 1878 machte ich die Beobachtung, dass Orcin beim Erwärmen seiner Lösung mit Aetzkalkien und Chloroform sich purpur- dann feuerroth färbt, und dass die Flüssigkeit beim Verdünnen ungemein stark grüngelb fluorescirt. Die Reaktion ist so empfindlich, dass man sich ihrer nicht allein als Nachweis von sehr geringen Orcinmengen, sondern auch sehr vortheilhaft zum Erkennen derjenigen Flechtensäuren bedienen kann, welche bei ihrer Zersetzung Orcin liefern. Man braucht in der That nur ein kleines Bruchstück einer solchen Flechte, z. B. einer Lecanora- oder Roccellaart mit verdünnter Kalilauge und einem Tröpfchen Chloroform längere Zeit in einem Wasserbade zu erwärmen, um beim Verdünnen die grüngelbe Fluorescenz hervortreten zu sehen. Am sichersten geschieht dies, wenn man die Flechte in einem Reagenzrohr mit 5 procentiger Kali- oder Natronlauge einige Minuten kocht, um die Orcinbildung zu vollenden, die klare Flüssigkeit in ein anderes Reagenzrohr abgiesst, das Chloroform zusetzt und das Rohr dann etwa 10 Minuten in ein gelinde kochendes Wasserbad eintaucht und endlich mit Wasser verdünnt.

Bei der Neutralisation und dem Zusatze von Bromwasser bildete sich aus dem fluorescirenden Farbstoffe eine dem Eosin nahestehende Verbindung, deren alkalisch-alkoholische Lösung kirschroth durchsichtig erschien und gelb fluorescirte. Es lag daher nahe, an die Bildung des bekannten Fluoresceins auf diesem Wege zu denken, obwohl der Reaktionsvorgang nur schlecht mit der Formel desselben in Einklang zu bringen war. Ich machte im Januar 1879 Hrn. A. W. Hofmann brieflich Mittheilung, um mir deren Priorität zu sichern. Diè HH. F. Tiemann und E. Helkenberg haben später im 8. Hefte des XII. Jahrganges dieser Berichte S. 999 eine ausge-

zeichnete Arbeit über die Produkte der Einwirkung von Kalihydrat und Chloroform auf Orcin veröffentlicht und darin auch des auftretenden Farbstoffes und seiner Fluorescenz Erwähnung gethan, ohne indessen näher darauf einzugehen, wohl weil bei dem von ihnen angewendeten grossen Ueberschuss an Alkali nur sehr geringe Mengen sich bilden. Da ich damals schon ziemlich weit mit dessen Untersuchung vorgeschritten war, reklamierte ich diese Untersuchung bei Hrn. Tiemann für mich, und bin den betreffenden Herren für die Loyalität, mit der sie dieser Bitte entsprachen, aufrichtig verpflichtet. Ich hatte auf der Naturforscherversammlung in Baden-Baden Gelegenheit, einige vorläufige Mittheilungen zu machen, die ich hiermit vervollständige.

Die Darstellung des Homofluoresceins als Natrium- verbindung.

Die Fluorescenzerscheinung dieses Körpers ist so intensiv, dass man sich leicht über die Menge des durch die eine oder andere Methode erzeugten Farbstoffes täuschen kann. Ich habe ziemlich viel Orcin verbraucht, ehe ich zu einer nur einigermaßen befriedigenden Darstellungsart gelangte. Ich wandte zuerst Kalihydrat, Chloroform und Orcin in alkoholischer Lösung an. Beim Erwärmen der in einem Kolben befindlichen Mischung im Wasserbade trat eine lebhafte Reaktion ein, und es schied sich viel Chlorkalium aus, das abfiltrirt und lange mit starkem Alkohol ausgewaschen wurde.

Um das überschüssige Kali zu beseitigen, wurde Kohlensäure eingeleitet. Auch das niederfallende Kaliumcarbonat riss viel Farbstoff nieder und machte langdauerndes Waschen mit Alkohol nöthig. Wurden nun Filtrat und Waschalkohol abdestillirt, der Rückstand fast zur Trockne gebracht und dann mit wenig kaltem Wasser aufgeweicht, so blieb schliesslich ein ziegel-mennigerrothes Pulver, unreines Homofluoresceinkalium zurück, es löste sich eine dunkelbraune Verbindung, welche beim Zusatz von Säuren, einen flockigen, braunen Niederschlag, ähnlich dem Eisenoxydhydrat, ergab. Dieser braune Körper widerstand bisher allen Bemühungen, daraus eine krystallirbare Substanz zu isoliren. Er schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem braunschwarzen Harze, das im trocknen Zustande einen metallisch-grünen Oberflächenreflex zeigt. Es besitzt nur schwach sauren Charakter und wird aus einer alkalischen Lösung schon durch Zusatz von Chlorammonium gefällt. Beim Erhitzen in einer Retorte bläht er sich stark auf, es destillirt etwas Orcin über, und es hinterbleibt viel glänzende, aufgeblähte Kohle. Durch Zinkstaub wird die alkalische Lösung beim Kochen entfärbt, zieht aber mit grösster Begierde unter Braunfärbung wieder Sauerstoff aus der Luft an, worin sie kaum von pyrogallussaurem Kali übertroffen wird. Lässt

man die ursprüngliche Lösung an der Luft stehen oder eindampfen, so färbt sie sich immer dunkler, was sich auch in den Nuancen der Fällung durch Säure zeigt.

Ich war lange der Meinung, es sei dieser Substanz noch Homofluoresceïn beigemischt, weil die Lösung beim Verdünnen noch grünlich fluorescirt, und suchte auf die verschiedenste Art, durch Lösen in Alkali oder Eisessig, durch Fällen der alkalischen Lösung mittelst Chlorcalcium, Bleizucker, Bleiessig etc. eine Trennung zu erzielen, erhielt indessen meist nur Spuren von Homofluoresceïn. Wenn wirklich erheblichere Mengen Homofluoresceïn dem Säureniederschlag beigemischt sind, was sich dann durch röthere Farbe des Niederschlags und geringere Neigung, harzartig zusammenzubacken, zu erkennen giebt, verfährt man zur Trennung zweckmässig auf folgende Art.

Man fügt zu der alkalischen Lösung Salmiak, filtrirt den entstehenden braunen Niederschlag ab, und dampft das helle, stark fluorescirende Filtrat im Wasserbade ab, wobei sich unter Verflüchtigung von Ammoniak das etwa vorhandene Homofluoresceïn abscheidet (s. u.). Als ich der alkoholischen eine wässrige Kalilösung substituirt, erhielt ich ebenfalls nur eine unbedeutende Ausbeute an Homofluoresceïn. Ein viel günstigeres Resultat lieferte eine verdünnte Lösung von Natronhydrat. Es bildet sich dann bei richtiger Durchführung des Processes ein gut krystallisirendes Natronsalz, das in überschüssigem Natron und in der durch die Reaktion entstehenden Chlornatriumlösung fast unlöslich ist. Selbst wenn man der mit Kalihydrat erhaltenen Reaktionsflüssigkeit nachträglich Chlornatriumlösung zusetzt, krystallisirt die Natronverbindung heraus, ein dem Aussalzen der Kaliseife analoger Vorgang.

Trotz mannigfacher Modificationen auch dieser Natronmethode habe ich nicht mehr als 20—25 pCt. des angewendeten Orcins an Homofluoresceïnnatrium erhalten können. Der Grund hiervon liegt wohl darin, dass bei längerer Dauer der Operation und energischerer Einwirkung der Reagentien sich jener braune Körper auf Kosten des Homofluoresceïns bildet, dass etwa von letzterem nahezu so viel zerstört wird, als sich andererseits aus dem Orcin bildet, und dass daneben alle die Produkte entstehen, welche durch Tiemann und Helkenberg aufgefunden wurden. Durch Berührung mit der Luft scheint die Bildung des braunen Körpers, durch Natronüberschuss und concentrirte Lösungen die Tiemann und Helkenberg'sche Reaktion befördert zu werden. Mit viel starker Natronlauge und durch heftiges Kochen erhält man nur Spuren von Homofluoresceïn.

In dem braunen Filtrat, welches auch beim längeren Erwärmen mit Chloroform kein Homofluoresceïn mehr bildet, ist immer noch unverändertes Orcin vorhanden, das durch Ansäuren, Abfiltriren des

braunen Körpers und Ausschütteln mit Aether, eventuell auch durch Abdampfen des Filtrats zur Trockne und trockne Destillation wiedergewonnen und von Neuem verwendet werden kann.

Das relativ günstigste Resultat erhielt ich bei genauer Einhaltung folgender Verhältnisse. 10 g Orcin werden in einem Kolben in 20 ccm gesättigter Kochsalzlösung gelöst, 80 ccm einer zehnpromcentigen Aetznatronlösung und 6—8 ccm Chloroform zugesetzt und auf dem Wasserbade bei kleiner Flamme zum gelinden Sieden erwärmt. Der Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen. In die eine Durchbohrung passt das Rohr des Rückflusskühlers, durch die andere geht ein Gasleitungsrohr bis auf den Boden des Kolbens, mittelst dessen man Wasserstoff durch den Apparat leitet. Dies ist zwar nicht absolut nöthig, doch scheint bei Luftzutritt rascher eine Dunkelfärbung einzutreten. Der Zusatz von einigen Kubikcentimetern Ligroin, das auf der Flüssigkeit schwimmt, scheint ebenfalls die rasche Bräunung zu verhindern. Man regelt die Flammen unter dem Wasserbade so, dass nur ein gelindes Sieden unterhalten wird und das im Kühlrohr condensirte Chloroform regelmässig zurücktropft. Die Flüssigkeit färbt sich rasch kirschroth, dann allmählig feurigroth und beginnt endlich nach 10—15 Minuten sich durch die Bildung feiner rothen Nadeln zu verdicken. Wenn dieser Absatz nicht mehr merklich zunimmt, unterbricht man die weitere Wärmezufuhr, lässt rasch erkalten und filtrirt mit Hülfe einer Saugpumpe ab. Wenn man den Rückstand auf dem Filter zuerst mit einer reinen, concentrirten Chlornatriumlösung, dann mit wenig kaltem Wasser wäscht, so erhält man den Körper nahezu rein. Wenn man das Filtrat in den Kolben zurückbringt, noch etwas Natronlösung und Chloroform zusetzt und längere Zeit erwärmt, so erzielt man meist noch eine zweite und dritte Krystallisation; die letztere ist meist dunkelroth gefärbt, erscheint körniger und ist sehr unrein. Durch Auflösen in wenig heissem Wasser und Erkalten erhält man die Krystalle vollkommen rein und von schön rother Farbe. Bei langsamer Ausbildung erscheinen sie dunkler, derber, und zeigen besonders unter der Flüssigkeit stahlblaue Reflexe. Beim Trocknen in höherer Temperatur nimmt die Substanz unter Verlust von Krystallwasser eine fast schwarzrothe Färbung an. Bringt man aufs Neue Wasser hinzu, so tritt wieder die zinnberrothe Färbung ein. Wenn man diese reinen, getrockneten Krystalle nachträglich wieder in Wasser zu lösen versucht, so erscheint die Flüssigkeit etwas trübe, klärt sich aber sofort nach Zusatz weniger Tropfen sehr verdünnter Natronlauge. Durch einen stärkeren Zusatz von letzterer, ebenso durch Kochsalzlösung werden selbst verdünntere Lösungen der Krystalle zur Krystallisation gebracht. Zur Erkennung dieser und anderer feiner Krystalle der weiter unten zu erwähnenden Derivate und zur Unter-

scheidung von ähnlich gefärbten, amorphen Niederschlägen zeigte sich ein Polarisationsmikroskop (von Zeiss in Jena) sehr geeignet, indem selbst undeutliche Krystalle im Gesichtsfelde aufleuchten, wenn man dasselbe durch Drehen des mit dem Okular verbundenen Analysatornicols verdunkelt, was bekanntlich eintritt, wenn die Schnittebenen des Nicols sich kreuzen. Diese Krystalle des Homofluoresceïn-Natriums und vieler der übrigen Derivate gehören zu den hübschesten Präparaten für das Polarisationsmikroskop.

Bei mässiger Vergrösserung schon erscheinen die Krystalle des Homofluoresceïnnatriums als feine, oft ziemlich lange, gelbrothe Nadeln, die oft zu Zwillingen in Form eines Andreaskreuzes verwachsen sind, sich auch in der Form eines Federbusches gruppiren.

Die einigermassen concentrirte, wässrige oder alkoholische Lösung des Salzes ist feurig rothgelb gefärbt. Die gelbgrüne, vollkommen an Uranglas erinnernde Fluorescenz tritt am besten bei sehr starker Verdünnung hervor. 1 mg genügt, um 1—2 l Wasser stark fluoresciren zu lassen. In dieser Verdünnung erscheint die Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte hellgelb. Treibt man die Verdünnung noch weiter, so fällt die gelbe Durchschnittsfarbe weg und die immer noch bestehende Fluorescenz wird ins rein Grüne nuancirt. Sie wird von allen löslichen Salzen des Homofluoresceïns getheilt. Das Silber-salz z. B., welches beim Vermischen einer Lösung des Natriumsalzes mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber in dunkeln, röthlichen Flocken herausfällt, ist immerhin löslich genug, um das Waschwasser andauernd grün fluoresciren zu lassen.

Das Homofluoresceïnnatrium diene als Rohstoff für die folgenden Körper.

Homofluoresceïn.

Wenn eine nicht allzuverdünnte Lösung des Natriumsalzes mit irgend einer Säure, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure versetzt wird, so tritt eine feinpulvrige Fällung ein, deren Farbe bei selbst viel Essigsäure immer roth, bei starkem Ueberschuss von starker Salz- oder Schwefelsäure dagegen gelb ist. Es bildet sich dann eine lockere Verbindung von Homofluoresceïn mit der betreffenden Säure, die indessen durch Verdünnen und Erwärmen zerlegt wird, wobei die gelbe in eine dunkelrothe Farbe übergeht. Trocknes Natriumsalz, mit concentrirter Salzsäure erwärmt, giebt beim Erkalten glänzend gelbe Nadelchen und Flitter, welche indessen beim Trocknen Säure verlieren und bräunlichroth werden. Vom Dioreinphtaleïn ist es bekannt, dass es mit Säuren rothe Verbindungen giebt, während die reine Substanz hellgelb erscheint. Hier findet also gerade das Umgekehrte statt. Um das Fluoresceïn zu erhalten, wendet man zur Zersetzung Essigsäure an und krystallisirt es auch aus einem grossen Ueberschuss

heissen Eisessigs. Freilich muss man auf 1 Thl. Homofluoresceïn-natriums mindestens 150 Thl. Eisessig anwenden. Man löst am besten das reine Natriumsalz in möglichst wenig heissem Wasser, setzt heissen Eisessig zu und kocht, bis Alles gelöst ist. Da leicht Spuren davon ungelöst bleiben, so filtrirt man durch ein Faltenfilter, das im Dampfe des Filtrats selbst erhitzt wird und lässt langsam abkühlen. Man erhält auf diese Art das Homofluoresceïn oder vielmehr eine lockere Essigsäureverbindung desselben in Gestalt dunkelrother, metallisch grün glänzender Nadeln und Blättchen, fast vom Aussehen des Murexids. Die exsiccatorrockene Substanz lässt bei 100° C. 32.0 pCt. Essigsäure entweichen, nimmt dabei eine dunklere, fast schwarzothe Farbe an und ist dann reines Homofluoresceïn. In dieser Farbe, ebenfalls rein, indessen in unscheinbareren, nur mikroskopischen Krystallen erhält man es auch, wenn das Natriumsalz mit Salmiak versetzt und die von Spuren des braungelben, amorphen Körpers abfiltrirte, hellrothgelbe Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft wird. Es bildet sich sicher zuerst Homofluoresceïnammonium, das aber an der Luft oder über Schwefelsäure, am raschesten aber beim Abdampfen Ammoniak verliert und das Homofluoresceïn am Rande der Schaale und an der Oberfläche in metallisch grün schillernden Häutchen ausscheidet, die unter dem Mikroskop derbe, rothbraun durchscheinende Krystallkörner darstellen. Das auf eine dieser Arten erhaltene Homofluoresceïn ist in Wasser, Alkohol und kaltem Eisessig wenig, in Aether, Ligroin, Chloroform, Benzol etc. gar nicht löslich. Die Alkalien und Erdalkalien lösen es unter Salzbildung ziemlich leicht mit starker Fluorescenz der Lösungen. Beim Erhitzen bläht es sich auf, giebt viel rückständige Kohle und wenig Destillat, das Orcin zu enthalten scheint. Wegen des kohligen Rückstandes ist die Elementaranalyse mit schliesslichem Sauerstoffstrom durchzuführen. Die Substanz wurde im Schiffchen ins Verbrennungsrohr eingeführt, mittelst starker Asbestpfropfen isolirt und das übrige Rohr mit gekörntem, fast glühendem Kupferoxyd gefüllt. No. I. und II. der Analyse wurde mit den Krystallen aus der Essigsäure, No. III. mit solchen der Ammonmethode ausgeführt. Die ersteren verloren exsiccatorrocken bei 100° 31.56 bis 31.75 pCt., letztere sehr wenig. Die Substanz war bei 100° C. bis zur Constanz getrocknet.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	nach $C_{23}H_{18}O_5$
C	73.49	73.50	73.37	C_{23} 73.74
H	4.83	4.95	4.75	H_{18} 4.81

Essigsäureverlust beim Trocknen, nach $C_{23}H_{18}H_5 + 3C_2H_4O_2$
 31.56 31.75 $3(C_2H_4O_2) = 32.45$

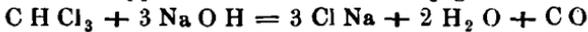
Die Formel $C_{23}H_{18}O_5$ repräsentirt ein Fluoresceïn, $C_{20}H_{12}O_5$, in dem 3 Wasserstoffatome durch 3 Methylgruppen substituirt sind.

Man sollte den Körper demnach Trimethylfluoresceïn oder vielleicht Diorcinmethylphtaleïn benennen, doch ziehe ich es vor, um vor allem für die complicirteren Derivate ein kürzeres Wort zu gewinnen, den Namen Homofluoresceïn anzuwenden.

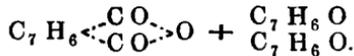
Die Substanz entsteht aus dem Orcin, indem sich zu 3 Mol. Orcin 2 CO-Gruppen addiren und 3 Moleküle Wasser abgeschieden werden.



Die 2 CO-Gruppen werden von 2 $CHCl_3$ geliefert.



Die rationelle Formel ist



Das erste Glied repräsentirt den Rest von Methylphtalsäureanhydrid, die beiden letzteren Glieder von 2 Mol. Orcin.

Es ist auffallend, dass durch diese Aufnahme von 3 Methylgruppen in das Molekül des eigentlichen Fluoresceïns die optischen Eigenschaften desselben so wenig verändert werden, während der Eintritt von nur 2 Methylgruppen Orcinphtaleïn die grüne Fluorescenz z. B. vollkommen vernichtet. Als ich, um das in der Reihe noch fehlende Glied Monomethylfluoresceïn zu erhalten und in Beziehung auf Fluorescenz zu prüfen, ein Gemenge von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, 1 Mol. Orcin und 1 Mol. Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure auf 180° erhitze, konnte Hr. Pastronich aus der Schmelze durch Auswaschen, Lösen in Alkali und fractionirtes Fällen mit Säure erst Orcinphtaleïn, dann gewöhnliches Fluoresceïn, aber kein charakterirtes Monomethylfluoresceïn darstellen.

Nach dem Erkennen des Bildungsvorganges habe ich noch andere Wege zur Gewinnung des Homofluoresceïns eingeschlagen, ohne indessen bisher günstige Resultate zu erhalten. Um die CO-Gruppe zuzuführen und Wasser zu entziehen, löste ich Orcin in concentrirter Ameisensäure und fügte unter Abkühlung Phosphorsäureanhydrid zu. Es sollte folgende Umsetzung eintreten: $2 C H_2 O_2 + 3 C_7 H_8 O_2 = C_{23} H_{18} O_5 + 5 H_2 O$. Es entstand eine braune Färbung, und setzte sich beim Verdünnen mit Wasser ein brauner Niederschlag ab, der sich in der That mit gelbgrüner Fluorescenz in Alkali löste, aber nicht krystallinisch war und auch nicht das charakteristische Natronsalz lieferte. Als concentrirte Ameisensäure und Orcin in ein Glasrohr eingeschmolzen und auf 130° C. erhitzt wurden, sprang das Rohr bei zwei Versuchen. Die Bruchstücke waren gelb gefärbt und gaben mit Alkali die grüngelbe Fluorescenz. Es konnte die Addition von der CO-Gruppe auch mittelst Oxalsäure zu erzielen sein.

$3 (C_7 H_8 O_2) + 2 (C_2 H_2 O_4) = C_{23} H_{18} O_5 + 2 C O_2 + 5 H_2 O$. Es wurden daher 2 Thl. Orcin, 4 Thl. getrocknete Oxalsäure und 8 Thl. concentrirte Schwefelsäure gemischt und im Oelbad auf 150° C. erhitzt.

Es trat starkes Aufschäumen ein und durch Wasser wurden dann braungelbe Flocken gefällt, die sich mit violetter Farbe in Alkali lösten. Die Lösung fluorescirte nur schwach grün; durch Brom wurde kein Eosin gebildet. Ich behalte mir vor, diese Versuche weiter zu verfolgen.

Die Salze des Homofluoresceïns.

Um die Grösse des Moleküls des Homofluoresceïns zu bestimmen, lag es nahe, die Salze desselben der Analyse zu unterwerfen.

Obwohl einige derselben gut krystallisiren, lieferte die Bestimmung der basischen Bestandtheile meist zu niedrige Zahlen, weil selbst die aus alkalischer Lösung krystallisirten Salze, wegen der schwach sauren Beschaffenheit des Homofluoresceïns schon beim Auswaschen in ein Gemisch von sauren und basischen Salzen zerfallen, resp. Homofluoresceïn abscheiden. Die Verbindungen des Homofluoresceïns mit Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium, Calcium, Barium, Strontium und Magnesium sind sämmtlich löslich und krystallisirbar in feinen, rothen, rothgelben, beim Barium rothbraunen Nadeln mit gelbem, metallischem Reflex. Die Lösungen fluoresciren sämmtlich mehr oder weniger grüngelb. Sie wurden grösstentheils durch directes Zusammenbringen der Bestandtheile, theilweise auch durch Vermischen der Lösung des Natriumsalzes mit Barium-, Strontium- und Calciumchlorid und Magnesiumsulfat erhalten. Das Barytsalz wurde übrigens auch direct aus Orcin, Barytwasser und Chloroform dargestellt. Das Ammonsalz konnte nur durch Stehenlassen einer Lösung des Homofluoresceïns in wenig starker Ammoniakflüssigkeit über Aetzkalk krystallisirt erhalten werden, ging aber beim Stehen über Schwefelsäure, beim Erwärmen, endlich besonders leicht beim Abdampfen der verdünnten Lösung unter Entweichen von Ammoniak in die freie Säure zurück. Man konnte übrigens auch das Ammonsalz aus seiner Lösung durch Salmiak fällen.

Die Verbindungen des Homofluoresceïns mit Blei, Zink, Eisen, Kupfer u. s. w. wurden durch Zusatz der entsprechenden neutralen Metallsalze zur Lösung des Natriumsalzes als rothe, flockige Niederschläge erhalten. Die Silberverbindung wird in dunkelrothen, voluminösen Flocken gefällt; das Filtrat und das Waschwasser zeigen indessen immer noch die grüne Fluorescenz, was auf eine, wenn auch geringe Löslichkeit deutet. Als das Waschwasser in einer blanken Platinschaale vorsichtig abgedampft wurde, schied sich die gelöste Silberverbindung an der Oberfläche der Flüssigkeit und am Rande als schwarzrothes Pulver aus; der Boden der Schaale aber erschien nach dem Ausspülen wie galvanisch verkupfert, was von einer unendlich dünnen, fest adhärenenden Schicht des Silbersalzes herrührte.

Das Kaliumsalz ist bedeutend löslicher als das Natriumsalz; es krystallisirt beim langsamen Verdampfen der Lösung in etwas dunkleren und ärderberen Krystallen heraus, wird durch Kaliüberschuss ebenfalls gefällt, geht aber durch Zusatz von Aetznatron und Chlornatrium in das bekannte Natriumsalz über.

Das Lithiumsalz aus Lithiumcarbonat und freiem Homofluoresceïn, krystallisirt bei langsamer Verdunstung in röthlich gelben Nadeln.

Das beim langsamen Erkalten heraus krystallisirende Barytsalz ist eine der schönsten Homofluoresceïnverbindungen. Es bildet glänzende Nadelchen und Schüppchen von braunrother Earbe mit goldigem Reflex. Beim scharfen Trocknen entweicht Krystallwasser, die Farbe wird dunkler und der Glanz ändert sich ins Kupferartige. Auch das Magnesiumsalz krystallisirt gut; das Calciumsalz erscheint flockig, ist aber immer noch mikrokrySTALLINISCH. Das Silbersalz nimmt beim Trocknen, wobei es sehr zusammenschumpft, ebenfalls eine metallisch grüne Oberflächenfarbe an.

Das Natrium-, Barium- und Silbersalz wurden der Analyse unterworfen. Das aus reinem Wasser umkrystallisirte, exsiccatorrockne Natriumsalz verlor bei 100° C. Krystallwasser, indem es dabei schwarzroth wurde. Um das Homofluoresceïn nicht zu verlieren, wurde es in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Homofluoresceïn abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht, scharf geglüht und gewogen. Das exsiccatorrockne Salz ergab so:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{46}H_{33}Na_3O_{10} + 6H_2O$
H ₂ O	11.35	11.02	—	11.71
Na	8.85	8.86	8.77	8.47

Es liegt demnach eine Verbindung des sauren mit dem neutralen Salze $C_{23}H_{17}NaO_5 + C_{23}H_{16}Na_2O_5$ vor.

Die von mir erwähnte, unklare Lösung des Salzes in Wasser hellte sich erst bei Zusatz von etwas verdünnter Natronlauge auf. 0.650 g Natriumsalz, bei 100° C. getrocknet, brauchten zur Klärung der Lösung 0.8 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Natronlösung.

Vorhanden im Salze . . .	0.057 Na
Zugesetzt zur Klärung . . .	0.0184 -
	<hr/>
	0.0754 Na.

Dies giebt:

	Gefunden	Berechnet für
		$O_{32}H_{16}Na_2O_5$
Na	11.60	11.00,

also genügende Uebereinstimmung.

Das Bariumsalz, bei 100° C. getrocknet, mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Weisswerden geglüht, für das exsiccatorrockne Salz:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{23}H_{16}BaO_5 + 3H_2O$
H ₂ O	10.72	10.88	9.56
Ba	20.92	21.24	22.18.

Das Silbersalz, bei 100° C. getrocknet, gab:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_{23}H_{16}Ag_2O_5$
Ag	34.34		36.73.

Es mochte dem Niederschlag etwas Homofluoresceïn beigemischt sein. Diese Analysen beweisen genügend, dass das Molekül des Homofluoresceïn die angegebene Grösse besitzt, aber 2H gegen 2R' oder R'' austauschen lässt, was den zwei darin enthaltenen, nicht an die CO-Gruppe gebundenen Orcinresten entspricht.

Derivate des Homofluoresceïns.

Das Homofluoresceïn giebt mit Brom und Jod auf's Leichteste dem Eosin ähnliche Brom- und Jodhomoeosine und deren Salze. Es lässt sich daraus auch eine Nitro-, Acetyl-, Nitrodiazamidoverbindung, eine Amidoverbindung und endlich eine der Isopurpursäure analoge Cyaminverbindung ableiten, die sämtlich weiter unten besprochen werden sollen.

Durch Reduktionsmittel in alkoholischer Lösung, wie Zinkstaub oder Natriumamalgam scheint ein farbloses Homofluoresceïn gebildet zu werden, wenigstens wird die Lösung des Natriumsalzes dadurch entfärbt, die gelbgrüne Fluorescenz verschwindet und bei der Uebersättigung mit Säure fällt ein heller, flockiger Niederschlag, der indessen schon beim Trocknen an der Luft durch Oxydation sich röthet und sich dann wieder mit grüner Fluorescenz in Alkali löst. Natürlich bewirkt der Zusatz von Oxydationsmittel, wie Chamäleonlösung, sofort die Rückverwandlung in Homofluoresceïn. Der Versuch, durch eine Elementaranalyse die Umwandlung in Homofluoresceïn zu verfolgen, unterblieb als aussichtslos.

Durch energisch eingreifende Oxydationsmittel wird das Homofluoresceïn bleibend zerstört. Setzt man zu einer Natronsalzlösung Kaliumdichromat, so erfolgt, indem sich die Chromsäure des Natriums bemächtigt, eine rothe Fällung von Homofluoresceïn. Fügt man dann verdünnte Schwefelsäure zu und erwärmt, so tritt Reduktion zu Chromoxyd ein, das Homofluoresceïn wird zerstört und eine Uebersättigung mit Alkali ruft die grüne Fluorescenz nicht wieder hervor. Aehnlich wirkt das übermangansaure Kali, das sowohl in saurer als in alkalischer Lösung entfärbt wird, indem auch hier die Fluorescenz verschwindet. Möglicherweise wird Orcin regenerirt. Durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung des Natronsalzes wird zuerst Homofluoresceïn gefällt, das bei weiterer Einwirkung des Chlors hellgelb

wird. Es löst sich dann in Alkali mit braunrother Farbe, ohne alle Fluorescenz. Das saure Filtrat ist farblos, der Niederschlag löst sich leicht in Alkohol, die Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Exsiccator harzartige, chlorhaltige Tröpfchen, von wenig versprechendem Aussehen. Ich muss eine nähere Untersuchung dieser Oxydationsprodukte auf eine spätere Zeit verschieben.

Die Bromhomoeosine bieten durch die ihnen eigenthümlichen Farbenercheinungen eine weitere interessante Analogie mit den gleichen Derivaten des eigentlichen Fluoresceïn. Das Homofluoresceïn bildet auf das Leichteste zwei Eosine, indem es 6, aber auch 4 Atome Brom aufnimmt. Beide zeigen in alkoholischer, schwach alkalischer Lösung die kirschrothe Durchsichtsfarbe des Eosins, welche beim Verdürnen und in dünnen Schichten rein rosenroth erscheint, und eine hellgelbe Fluorescenz, welche indessen weniger intensiv ist, als die grüne der bromfreien Substanz. Zur Darstellung löst man das Natronsalz des Homofluoresceïn entweder in kochender Essigsäure oder in heissem, absoluten Alkohol und fügt dann die berechnete Menge Brom in Eisessig gelöst zu. Wendet man dabei einen Bromüberschuss an, so fällt das Hexabromhomoeosin heraus. Beschränkt man sich auf 8 Atome Brom, so erhält man das Tetrabromhomoeosin; geht man darüber hinaus, so erhält man Mittelprodukte mit schwankendem Bromgehalte. Es ist dies leicht erklärlich, da beide Verbindungen im Aussehen und Verhalten einander sehr nahe stehen, und da an eine Trennung und Reinigung durch Umkrystallisiren, wegen der Schwerlöslichkeit der freien Verbindungen in den sonst angewendeten Lösungsmitteln nicht zu denken ist.

Wenn man zu der kalten Homofluoresceïnlösung Brom zusetzt, so färbt sich die Flüssigkeit roth und fast augenblicklich fällt ein mehr oder weniger feurig roth gefärbter Niederschlag heraus, der unter dem Mikroskop sich aus äusserst feinen, mattrothen Nadeln bestehend zeigt, welche bei gekreuzten Nicols grünlich erscheinen und schön leuchten. Will man einigermaassen besser ausgebildete Krystalle erhalten, so muss man zur Lösung des Natriumsalzes sehr viel starke Essigsäure anwenden, dieselbe kochend filtriren, das Brom selbst in viel heisser Essigsäure lösen und nach raschem Mischen beider Lösungen sehr langsam abkühlen lassen. Man erhält dann rothbraune Blättchen mit metallischem Reflex, die dem Homofluoresceïn ähneln. Das von demselben abdestillirte Filtrat hinterlässt noch eine kleine Menge derselben. Als ich einmal mit ungenügender Menge Brom gefällt, erhielt ich bei weiterem Bromzusatz zu dem sehr verdünnten Filtrat ein Homoeosin in fast goldig erscheinenden Blättchen.

Zur Brombestimmung habe ich verschiedene Methoden angewendet, so die Verbrennung mit Aetzkalk im Glasrohr, das Eindampfen mit reinem Aetznatron (aus Natrium) und schliessliches Schmelzen mit

wenig Salpeter, die Vollhardt'sche Methode im Porcellantiegel mit Soda und Salpeter, die Carius'sche Methode, auch im offenen Kolben am Rückflusskühler, endlich die Methode von Schiff mit Soda und Kalk in zwei in einander gesetzten Platintiegeln. Die letztere Methode habe ich sehr bequem und genau gefunden. Meist wurde mit gemessenen Quantitäten von $\frac{1}{10}$ normaler Silberlösung gefällt, das Bromsilber gewogen und im Filtrat der Silberrest mittelst Rhodan- ammon zur Controle ermittelt. Ich gebe untenstehend die Analysen- resultate:

I. Hexabromhomoeosin.

- a) Das Homofluoresceinnatrium in Alkohol gelöst, Bromüberschuss in essigsaurer Lösung kalt zugesetzt, pulverförmig, Kalkverbrennung.
- b) Dieselbe Substanz nach Schiff.
- c) - - - Vollhardt.
- d) Aus viel kochender Essigsäure erhaltene Nadelchen, hochroth, Vollhardt.
- e) Glänzende Blättchen aus der Mutterlauge durch mehr Brom, Schiff.
- f) Organische Verbrennung mit chromsaurem Blei der Substanz a.
- g) - - - - - d.

	Gefunden						Berechnet für			
	a	b	c	d	e	f	g	$C_{23}H_{16}Br_6O_5$	$C_{23}H_{14}Br_6O_5$	
C	—	—	—	—	—	32.72	32.75	C_{23} 32.39	C_{23} 32.47	
H	—	—	—	—	—	1.85	2.14	H_{16} 1.87	H_{14} 1.65	
Br	56.52	56.93	57.25	56.33	56.78	—	—	Br_6 56.34	Br_6 56.47	
								O_6 9.38	O_5 9.41.	

Beide Formeln sind Ableitungen des Tetrabromhomoeosins, $C_{23}H_{14}Br_4O_5$, zu dem sich bei der ersten Formel 2 Moleküle Bromwasserstoff, nach der zweiten 2 Bromatome addiren.

Ich möchte mich für die zweite Formel aussprechen, da dieses Hexabromprodukt sich nur bei einem gewissen Bromüberschusse bildet, während die Addition von 2 Molekülen Bromwasserstoff auch bei nur 8 Atomen Brom möglich ist.

II. Das Tetrabromhomoeosin liegt in den oben erwähnten braunrothen, dem Homofluorescein ähnlichen Blättchen vor.

Es wurde nun das Brom bestimmt a) mit Natriumhydroxyd und Kaliumnitrat, b) nach Schiff, c) war ein aus kälterer Eisessiglösung durch genau 8 Atome Brom gefälltes, krystallinisches, rothes Pulver.

	Gefunden			für $C_{23}H_{14}Br_4O_5$
	a	b	c	
Br	47.24	46.87	47.44	46.38 pCt.

Es ist schwer, einen kleinen Bromüberschuss zu vermeiden, so dass in anderen Präparaten 49—50 pCt. Brom gefunden wurden, was eben von einer Beimengung von Hexabromhomoeosin herrührt.

Das eigentliche Eosin liefert durch Bindung von Natron bekanntlich ein in Wasser mit dunkelrother Farbe lösliches, beim Verdunsten in grösseren, metallisch grün glänzenden Körnern (Würfel, Octaëder?) krystallisirendes Salz.

Bei den Homoeosinen stellen sich diese Verhältnisse wesentlich anders. Sowohl die Hexa- als die Tetrabromverbindung sind nur dann in Aetzkalki löslich, wenn man jeden Ueberschuss desselben sorgfältig vermeidet. Die Fällbarkeit des Homofluoresceïnatriums durch Alkaliüberschuss, durch Chlor- oder Bromnatrium zeigt sich bei den Homoeosinen in sehr verstärktem Grade. Die Natriumverbindung wird so als fahlrother, lockerer, flockiger Niederschlag erhalten, der unter dem Mikroskop als ein Conglomerat von feinen, hellrothen Nadelchen erscheint. Am besten verfährt man bei der Darstellung in folgender Art:

Das frisch gefällte, gut ausgewaschene Homoeosin wird in Alkohol suspendirt, mässig erwärmt und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Natronlösung die vorhandene Trübung aufgehellt. Es resultirt dann eine in dünnen Schichten kirschroth durchsichtige, schön gelb fluorescirende Flüssigkeit, aus der beim Erkalten das Natriumsalz in mikroskopischen, mattrrothen, beim Trocknen auf dem Filter sich verfilzenden Nadelchen herauskrystallisirt. Ihr Bild im Polarisationsmikroskop ist sehr elegant; bei parallelen Nicols sind sie mit grünlicher Farbe durchsichtig, bei gekreuzten Nicols hellroth glänzend. Sowohl aus der Hexa- als der Tetrabromverbindung konnte nur das Tetrabromhomoeosinnatrium erhalten werden.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{23}H_{13}NaBr_4O_5 + 4H_2O$
H_2O	9.41	9.60	9.18 pCt.

Im bei 100° getrockneten Salze:

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_{23}H_{13}NaBr_4O_5$	
Br	44.49 pCt.		Br ₄	44.93 pCt.
Na	3.05	-	Na	3.20 -

Aus der Lösung des Natronsalzes wird durch Säuren Tetrabromhomoeosin sofort als rothes Pulver gefällt. Wenn man die noch stark gefärbte Flüssigkeit, aus der sich das Natriumsalz abgeschieden, mit einem Ueberschuss von Natron versetzt, so fällt eine weitere Menge unreinen Homoeosinsalzes heraus. Wenn man schliesslich den Alkohol abdestillirt, so färbt sich der Rückstand bräunlich; es lässt sich ein Gehalt an Bromnatrium nachweisen, und es tritt sogar beim Verdünnen eine schwach grüne Fluorescenz auf, als ob Homofluores-

cein regenerirt wäre. Durch erneuten Bromzusatz wird wieder rothes Homoeosin gefällt. Man weiss vom gewöhnlichen Eosin, dass auch hier wechselnde Brommengen aufgenommen werden, und dass die Nuance desselben um so röther ist, je grösser sein Bromgehalt sich herausstellt.

Brombestimmungen mit den aus den Mutterlängen erhaltenen Präparaten gaben sehr wechselnde, zwischen 38.0—30.7—17.8 pCt. schwankende Brommengen. Durch Natriumamalgam war ebenfalls eine Entbromung, indessen nur langsam und unvollkommen, herbeizuführen.

Trijodhomoeosin.

Wenn eine wässrige Lösung des Homofluoresceïnatriums mit einer Lösung von Jod in Jodkalium in der Kälte versetzt wird, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel; es setzen sich schwärzliche Flocken ab, die unkrystallinisch erscheinen. Wird die Flüssigkeit nun erwärmt, so wandelt sich die Farbe vom Boden aus in Roth um, das um so brillanter erscheint, je mehr Jod zugesetzt wurde. Das Filtrat enthält freies Jod, auch entweicht Joddampf beim Erwärmen; die Flüssigkeit reagirt von gebildetem Jodwasserstoff schwach sauer.

Man kann auch eine abgewogene Menge Jod in verdünntem Alkali lösen, das Homofluoresceïnatrium zusetzen und mit Essigsäure ansäuern. Der Niederschlag erscheint nach dem Trocknen mattroth und mikrokrySTALLINISCH. Durch Auskochen mit Alkohol wird die Farbe etwas intensiver. Auch die essigsäure Lösung des Homofluoresceïns giebt, mit einer essigsäuren Jodlösung versetzt, die schwarzen, rundlich aggregirten Flöckchen, die beim Erhitzen unter Jodabgabe roth werden. Ob es sich hier um eine lockere Verbindung, die durch Erhitzen in Jod und die rothe Substanz zerfällt oder nur um Flächenanziehung des freien Jods handelt, konnte nicht entschieden werden. Erfolgt der Jodzusatz zu heissen Lösungen, so tritt die Bildung der schwärzlichen Flocken gar nicht ein.

Um genau bemessene Jodmengen zuzusetzen, verwendete ich eine $\frac{1}{10}$ normale Jodlösung der Maassanalyse. Es wurden so, wie beim Brom, 8 und 12 Atome Jod angewendet. Wenn auch im letzteren Falle der Niederschlag etwas röther erschien, so blieb immer noch viel Jod frei und der mit mehr Jod erhaltene, rothe Körper zeigte sich in seiner Zusammensetzung mit dem identisch, bei welchem weniger Jod angewendet wurde. Die Jodbestimmungen nach Carius, Vollhardt, Schiff ausgeführt, lehrten, dass hier ein Trijodhomoeosin vorliege.

- a) Substanz mit überschüssigem Jod in Alkali gelöst, dann Essigsäure; Niederschlag zuletzt mit Alkohol ausgekocht; Aufschliessung nach Carius, b dieselbe Substanz, Aufschliessung nach Vollhardt.

- b) Substanz mit 12 Atomen Jod in Jodkalium dargestellt; Niederschlag gut ausgewaschen, Aufschliessung nach Schiff.
- d) Darstellung mit nur 8 Atomen Jod in Jodkalium, Aufschliessung nach Carius.
- e) Darstellung aus Essigsäure mit 8 Atomen Jod in essigsaurer Lösung; Aufschliessung nach Vollhardt. Alle bei 120° C. getrocknet.

J	Gefunden					Berechnet für $C_{23}H_{15}J_8O_5$
	a	b	c	d	e	
J	50.95	50.75	50.40	48.87	48.00	50.66 pCt.

Es scheint nach d und e, dass ein gewisser Jodüberschuss dazu gehört, um selbst das Trijodhomoeosin zu bilden.

Auch diese Verbindung lässt sich in ein Natronsalz überführen, indem man sich genau an die bei der entsprechenden Bromverbindung angegebene Methode hält. Man erhält so eine intensiv kirschroth gefärbte Flüssigkeit, indessen ohne Fluorescenz. Sie setzt beim Erkalten einen rothen, krystallinisch flockigen Niederschlag ab, der beim Trocknen eine matte, dunkelrothe Farbe annimmt, und sich in heissem Wasser, besser noch in verdünntem Alkohol mit sehr schöner, kirschrother Farbe löst. Auch diese Verbindung ist im Alkaliüberschuss schwer löslich, und kann man daher auf diese Art aus der Mutterlauge noch einen weiteren Niederschlag erhalten.

Unter dem Mikroskop zeigt die Verbindung feine, grünlich durchsichtige Nadeln, die bei gekreuzten Nicols stark leuchten. Nach dem Trocknen ist das Salz etwas schwieriger in Wasser löslich. Durch Säurezusatz wird die Lösung sofort gefällt; das sich ausscheidende Trijodhomoeosin ist mikroskopisch mit dem ursprünglich angewendeten identisch. In dem Salze wurden a) nach der Vollhardt'schen Methode, b) nach Carius:

J	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{14}NaJ_8O_5$
	a	b	
J	48.99	48.71	49.22

Tetracetylhomofluoresceïn.

Homofluoresceïndiacetanhydrid.

Wird Homofluoresceïn mit Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so löst es sich leicht zu einer hellbräunlichen Flüssigkeit auf, die auch nach dem Erkalten nichts absetzt. Sie hinterlässt nach der Entfernung des Essigsäureanhydrids durch Kochen mit absolutem Alkohol und Verdunsten an der Luft, zuletzt über Chlorcalcium, einen braungelben, glänzenden Firnisüberzug, der leicht in Schuppen abspringt, sehr spröde und stark elektrisch ist, aber keine Spur von Krystallisation zeigt. Fügt man zu der alkoholischen Lö-

sung Wasser, so fällt zuerst ein bräunlicher Syrup, der beim Stehen bald zu durchsichtigen braungelben Blättchen erstarrt.

Die Substanz ist weder in kaltem noch in kochendem Wasser löslich, leichter dagegen in starkem, heissen Alkohol, aus dem sie sich beim Erkalten, Verdünnen und Verdunsten in unkrystallinischen Flocken ausscheidet. Ein gleiches Verhalten zeigt sie gegen Eisessig. In kaustischen Alkalien, besonders gut in alkoholischer Lösung löst sich die Substanz mit kirschrother Färbung ohne Fluorescenz, so dass die Analogie mit dem Trijodhomoeosin hervortritt. Selbst durch längeres Kochen mit starker, wässriger oder alkoholischer Kalilösung, ja sogar beim Abdampfen und Schmelzen wird das Homofluoresceïn nicht regenerirt. Löst man dagegen die Acetylverbindung in concentrirter oder besser in mit Eisessig versetzter Schwefelsäure und erwärmt, so wird das Acetyl abgespalten und es krystallisirt aus der Eisessigschwefelsäure das leicht erkennbare Homofluoresceïn heraus, das mit Alkali sofort die gelbgrüne Fluorescenz ergiebt, die durch Wasser gefällte Substanz ergab bei der Verbrennung:

	Gefunden		Berechnet
C	64.06	C ₃₁	64.36
H	5.25	H ₃₀	5.19
O	30.69	O ₁₁	30.45.

Die Elementarformel C₃₁H₃₀O₁₁ liesse sich interpretiren als C₂₃H₁₄(C₂H₃O)₄O₅ + 2H₂O, also als Tetracetylhomofluoresceïnhydrat oder besser vielleicht als ein Additionsprodukt von C₂₃H₁₈O₅ + 2(C₄H₆O₃). Ich möchte mich fast letzterer Anschauung zuneigen.

Nitroverbindung des Homofluoresceïns.

Wenn man das Homofluoresceïnatrium mit starker Salpetersäure übergiesst, so erhält man einen gelben Brei, der eine Verbindung des unveränderten Homofluoresceïns mit Salpetersäure darstellt.

Erwärmt man dagegen gelinde, so klärt sich die Flüssigkeit für kurze Zeit, um dann sofort wieder ein krystallinisches, gelbrothes Pulver abzusetzen, das sich unter dem Mikroskop als gelbe, durchsichtige, dicke, quergestreifte Säulen darstellt, welche bei gekreuzten Nicols ein schönes, grüngelbes Farbenspiel zeigen. Beim Erkalten setzt sich noch etwas mehr davon ab. Man wendet am besten auf 1 Th. lufttrockenes Homofluoresceïnнатron 8—10 Th. Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht an. Wenn man reines Salz verwendet und die Erwärmung nicht zu weit treibt, ist die Entwicklung rother Dämpfe gering. Man darf nicht zu wenig und zu verdünnte Salpetersäure anwenden, weil sonst die charakteristische Reaktion des momentanen Auflörens und der sofortigen Abscheidung ausbleibt; es ist dann der neuen Substanz manchmal noch unverändertes Homofluoresceïn beigemischt, was man leicht unter dem Mikroskop sowie durch die

röthere Farbe und die bei Alkalizusatz und starkem Verdünnen eintretende Fluorescenz erkennt. Wenn man die Krystalle auf Glaswolle mit Hilfe des Vacuums abfiltrirt, sie mit wenig Salpetersäure auswäscht und dann auf porösen Thonplatten über Schwefelsäure stehen lässt, so erhält man die neue Verbindung als ein röthlich gelbes, körniges, krystallinisches Pulver, das bitter schmeckt, auf dem Platinspatel erhitzt heftig verzischt, dabei aber Kohle hinterlässt. Es explodirt ohne zu schmelzen, wenn die Temperatur bis 180° C. gestiegen ist. Die Ausbeute ist etwa gleich der angewendeten Substanz.

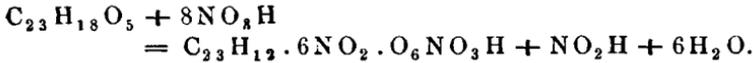
Nach der Formel sollte eigentlich eine nicht unbedeutende Mehrausbeute erhalten werden. Es ist ein günstiges Moment, dass die Substanz in überschüssiger Salpetersäure nur wenig löslich ist. Immerhin zeigt sich die abfiltrirte Säure stark rothgelb gefärbt. Was darin gelöst ist, muss verloren gegeben werden. Wenn man diese Säure durch Abdestilliren concentrirt, wird die Flüssigkeit entfärbt; schliesslich krystallisiren Oxalsäure und salpetersaures Natron in farblosen Krystallen heraus. Auch die neue Substanz wird bei längerem Kochen mit Salpetersäure vollkommen zerstört. Ausschütteln mit Aether wurde ohne Erfolg versucht; beim Sättigen mit Soda oder Kali ist der kleine Rest mit allzuviel fremden Salzen vermischt, um die Reinigung zu lohnen.

Die Anwendung eines Schwefelsäure-Salpetersäuregemisches gab keine wesentlich verschiedenen Resultate, höchstens wurden noch weniger rothe Dämpfe entwickelt. Diese letzteren scheinen zum Theil von den Spuren des dem rohen Natriumsalz beigemischten braunen Körpers herzurühren. Um etwa daraus zu demselben Nitroprodukt zu gelangen, wurden einige Gramm mit Salpetersäure erwärmt, wobei starkes Aufbrausen von nitrosen Dämpfen eintrat; die braune Lösung wurde rothgelb, es setzte sich aber beim Abkühlen kaum etwas ab, gewiss aber nicht das vorliegende Nitroprodukt. Das längere Zeit im Vacuum getrocknete Nitroprodukt verliert nur sehr wenig bei 100° C.

Die Elementaranalyse geschah in der bei hoch nitrirten, explosiven Körpern üblichen Methode. Ich fand es zweckmässig, nur zur unmittelbaren Mischung pulveriges, stark geglühtes und im Chlorcalciumrohr erkaltetes, sonst aber gekörntes, noch heisses Kupferoxyd anzuwenden und die vorgelegten, mit Wasserstoff reducirten Kupferspäne so lange in der schwach geheizten Gasmuffel zu erhitzen, bis sie schwach angelaufen waren, wodurch sie adhärirenden Wasserstoff verlieren. Ich vermied so die sonst so leicht eintretende Erscheinung, dass beim ersten Erhitzen des vorderen Röhrentheils Wasserbeslag im Chlorcalciumrohr auftritt.

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{15}N_7O_{21}$	
C	37.18	—	37.42	38.67
H	2.07	1.92	1.99	1.79
N	14.12	13.63	13.60	13.55
O	—	—	—	46.49
				100.00.

Die angegebene Formel stimmt auf folgendes Zersetzungsschema:



Es ist also ein Hexanitromonoxyhomofluoresceïn-nitrat, $C_{23}H_{13}N_7O_{21}$. Es ist anzunehmen, dass zuerst der Ersatz von Wasserstoff durch Hydroxyl, dann von 6 Wasserstoffatomen durch die Nitrogruppe und endlich die Bindung von Salpetersäure erfolge. Damit stimmt denn auch die constant beobachtete, wenn auch geringe Entwicklung salpetriger Dämpfe.

Die Verbindung ist in Benzol gar nicht, in Aether schwer löslich und wird von Alkohol aufgenommen. Eigenthümlich ist ihr Verhalten gegen Wasser. Beim Auswaschen des Rohproduktes mit Wasser tritt plötzlich ein Moment ein, wo die Masse gallertartig aufquillt und kein Wasser mehr durchlässt. Erst wenn man mit viel Wasser anrührt, beginnt das Filtriren einer feurig rothgelben Flüssigkeit. Wenn die trockene Substanz mit wenig Wasser zusammengebracht wird, bleibt die Masse breiartig, färbt sich freilich roth; erst durch mehr heisses Wasser kann man vollständige Lösung erzielen. Diese Erscheinungen erklären sich leicht durch die Abspaltung der Salpetersäure, in welchem aber auch das freie Hexanitromonoxyhomofluoresceïn schwer löslich ist, was erst durch starke Verdünnung verschwindet. Dampf man dann die klare Lösung ein, so erstarrt sie beim Erkalten wieder zu der rothen Gallerte, in welcher man mit dem Mikroskop wohl Krystallandeutungen, aber wenig scharf begrenzt, beobachten kann. Auch durch sehr langsames Verdunsten der wässerigen, resp. alkoholischen Lösung wird kein gut krystallisirtes Präparat erhalten. Wenn man indessen zu der heissen, wässerigen Lösung verdünnte Salpetersäure so lange zusetzt, bis sie sich eben zu trüben anfängt, so erhält man beim Erkalten prachtvoll glänzende, rothgoldfarbene, glimmerartige Blättchen, die sich unter dem Mikroskop als unendlich dünne, rhombische Täfelchen darstellen, welche bei parallelen Nicols rothgelb, bei gekreuzten grünblau durchscheinen. Manchmal bilden je 4 verwachsene Blättchen ein grösseres Individuum mit einspringenden Winkeln in der Mitte der Seiten.

Das Abfiltriren geht anfangs leicht vor sich und es läuft ein nur schwach gelbes Filtrat ab; später bilden aber die sich im Filter ablagernden Täfelchen eine so dichte Schicht, dass die letzten Tropfen

stundenlang auf dem Filter bleiben. Man wäscht mit sehr schwacher Salpetersäure aus und breitet das Filter schliesslich auf einer porösen Thonplatte aus. Diese Krystalle bilden nach dem Trocknen einen goldig glänzenden Filz, der eins der schönsten Präparate darstellt. Dieser Glanz geht freilich beim Trocknen bei 100° C verloren.

Die Farbe ist dann zinnoberartig. Die Analyse ergab darin:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{19}N_6O_{19}$	
C	40.60	C_{23}	40.70
H	2.53	H_{19}	2.06
N	13.03	N_6	12.35
O	43.84	O_{19}	44.72

Es ist dies Hexanitromonoxihomofluoresceinhydrat, $C_{23}H_{12}C(NO_2)_6O_6 \cdot H_2O$, welches dadurch entstand, dass sich Wasser der Salpetersäure substituirte.

Wenn man das Nitroprodukt in wenig Natronlauge löst und mit Essigsäure übersättigt oder vorsichtig mit einer berechneten Menge Normalschwefelsäure das überschüssige Natron hinwegnimmt, so erhält man ganz ähnlich aussehende, rothglänzende Blättchen, die beim Trocknen ebenfalls ziemlich roth werden. Sie lieferten, mit Bleichromat verbrannt, folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet	
C	40.42	C_{23}	40.46
H	2.13	H_{11}	1.61
N	11.23	N_6	12.31
Na	4.02	Na	3.38
O	*42.20	O_{18}	42.25

Zur Natriumbestimmung konnte man das unmittelbare Eindampfen mit Schwefelsäure nicht anwenden, da Verpuffung zu befürchten war. Es wurde die Substanz mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure behandelt, der ausgeschiedene Nitrokörper abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, das Filtrat abgedampft u. s. w.

Es ist das Natriumderivat des vorigen Körpers, Hexanitromonoxihomofluoresceinnatrium, $C_{23}H_{11}C(NO_2)_6NaO_6$.

Wird dieses Natriumsalz in heissem Wasser gelöst und mit neutraler Silberlösung versetzt, so scheiden sich beim Erkalten etwas kleinere, sonst ganz ähnliche Blättchen des entsprechenden Silbersalzes ab. Zur Silberbestimmung musste die explosive Verbindung durch lang dauerndes Kochen mit Salpetersäure zerstört werden, worauf die Fällung mit Chlorsilber erfolgte.

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{23}H_{11}Ag_6NO_{18}$
Ag	14.33	14.67	14.02	Ag 14.34

Es liegt also hier Hexanitromonoxyhomofluoresceïn-silber vor.

Das Verhalten gegen Aetzalkalien und Carbonate derselben zeigte die Bildung einer eigenthümlich grünen-braunen Lösung, fast von der Nüance des Ferridcyankaliums.

Wenn man die schwach alkalische Lösung vorsichtig verdampft, so setzen sich undeutliche nadelförmige, röthlichgelbe Krystalle ab, wahrscheinlich neutrale Verbindungen z. B. $C_{23}H_{10}C(NO_2)_6K_2O_6$, die aber den oben erwähnten gut charakterisirten Verbindungen gegenüber keine Veranlassung zur eingehenden Analyse boten.

Verhalten des Nitroprodukts gegen Aetzammoniak.

Interessanter gestaltetete sich das Verhalten des Nitroprodukts gegen Aetzammoniak. Bringt man dasselbe trocken mit starker Aetzammoniakflüssigkeit zusammen, so wird so viel Wärme entwickelt, dass Entzündung und Verkohlung der Masse eintritt.

Man muss daher das Nitroprodukt zuerst mit etwas Wasser übergiessen und dann allmählig Ammoniak zufügen, wo dann eine rothgelbe Lösung entsteht, die beim sofortigen Zusatz von Säure unverändertes Nitroprodukt herausfallen lässt. Erwärmt man dagegen nur kurze Zeit, so ändert sich die Farbe der Lösung in Braungelb um, und nun wird durch Essigsäure kein Hexanitromonoxyhomofluoresceïn mehr gefällt. Beim Erkalten krystallisirt aus der ammoniakalischen Flüssigkeit nichts heraus, wohl aber tritt beim Abdampfen über freiem Feuer bald ein lebhaftes Stossen ein, und es setzen sich am Boden bräunlichgelbe Kryställchen ab, die eben das Stossen bedingen. Filtrirt man diese ab und dampft das Filtrat weiter ein, so kann man noch eine zweite und dritte Ausbeute von Krystallen erhalten, die zuletzt aber klein, unscheinbar und dunkel gefärbt erscheinen. Es bleibt schliesslich eine braunschwarze, theerige Mutterlauge. Durch Uebergiessen mit Alkohol werden daraus noch wenige Krystallreste isolirt.

Während des Eindampfens entweicht andauernd Ammoniak, was sich leicht durch die Ausscheidung eines sauren Ammonsalzes erklärt.

Noch deutlicher zeigt sich dies, wenn man die nicht zu verdünnte, ammoniakalische Lösung des Nitroproduktes nach dem Aufkochen mit Essigsäure versetzt, wo dann beim Erkalten sehr schöne, glänzende, rothgelbe Schüppchen herausfallen, die mit den oben erwähnten, braungelben Täfelchen identisch sind.

Wenn man die verschiedenen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt, so scheint es von dem Grade der Reinheit, der Concentration und der Raschheit der Abkühlung abzuhängen, ob man die rothgelben Schüppchen oder feinen hellgelben Nadelchen erhält.

Möglicher Weise spielt auch ein Mehrgehalt an Krystallwasser bei letzteren eine Rolle. Unter dem Mikroskop erscheinen beide Formen als hellgelbe, flache Nadeln, oft mit gezacktem Rande, welche bei gekreuzten Nicols an den dickeren Stellen bräunlich, an den dünneren grün erscheinen.

Die concentrirte Lösung ist rothgelb, die verdünnte hellgelb. Auch diese Verbindung ist explosivisch und schmeckt bitter.

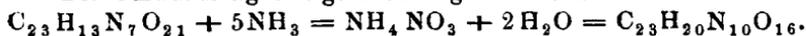
Dass hier eine tiefer greifende Umwandlung stattgefunden, ergibt sich auch daraus, dass jetzt durch stärkere Säuren ein wesentlich von dem Hexanitromonoxihomofluoresceïn verschiedenes Produkt gefällt wird. Aus kalter, verdünnter Lösung des Ammonsalzes erhält man einen hellgelben, voluminösen, gallertartigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop nur verschwommene, feine Nadelchen zeigt, während aus heissen und concentrirteren Lösungen ein röthliches, sandiges Pulver niederfällt, in welches auch die gelben, weichen Massen beim Aufkochen ganz, beim Trocknen über Schwefelsäure zum Theil übergehen.

Auch bei der Reduktion durch Zinn in alkalischer Lösung und beim Färben von Seide stellen sich wesentliche Unterschiede heraus, die weiter unten berührt werden sollen.

Die Analyse des umkrystallisirten, bei 100° C. getrockneten Ammonprodukts ergab:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{23}H_{20}N_{10}O_{16}$	
C	40.26	40.18	C_{23}	39.88
H	3.03	3.09	H_{20}	2.89
N	20.50	20.59	N_{10}	20.23
O	36.21	36.14	O_{16}	37.00.

Die Umwandlung erfolgt nach folgendem Schema:



Es scheidet sich zuerst salpetersaures Ammon ab und werden dann 2 Mol. Wasser abgespalten. In dieser Verbindung sind 2 NH_4 enthalten, welche durch Behandlung mit Salzsäure, Abfiltriren des oben erwähnten Niederschlags und Eindampfen des Filtrats mit Platinchlorid (a), besser noch durch directes Abdampfen damit und Auswaschen mit Alkoholäthergemisch bestimmt werden (b). Die mit dem Ammon verbundene Säure löst sich in Alkohol vollkommen auf. In der bei 100° C. getrockneten Substanz wurde

	Gefunden			Berechnet	
	I.		II.	für	
	a	b		$C_{23}H_{12}N_8O_{16} + 2NH_4$	
NH_4	4.85	4.83	5.55	5.20	

Das durch Salzsäure aus der kochenden Lösung des Ammonsalzes gefällte, rothgelbe, körnige Pulver, die Säure des Diammoniumsalszes, bei 100° C. getrocknet, lieferte:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{14}N_8O_{16}$
C	42.04	C_{23} 41.95
H	2.51	H_{14} 2.13
N	17.08	N_8 17.02
O	38.37	O_{16} 38.90.

Die Bildung der Diammoniumverbindung ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass sich $1 NO_2$ mit $2 NH_3$ umsetzen in $NN + NH_2 + 2H_2O$; dass zuerst die lose gebundene Salpetersäure des Nitroprodukts als Ammoniumnitrat eliminiert wird, und dass endlich $2H$ durch $2NH_4$ substituiert werden. Wollen wir diese Bildung in der Wortbezeichnung der Substanz ausdrücken, so gelangen wir freilich zu dem Wortungeheuer: Pentanitrodiazoamidomonoxyhomofluoresceindiammonium.

Diese Verbindung diene wieder zur Herstellung weiterer Derivate. Versetzt man eine gesättigte Lösung derselben mit Aetzkallilauge, so tritt eine Fällung ein, die sich indessen beim Erwärmen löst und beim Erkalten sehr schöne, bräunlichrothe Nadeln eines Kalisalzes herauskrystallisiren lässt.

Dieselben zeigen nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser Aussehen und Farbe des pikrinsauren Kalis. Dies ist die dreibasische Verbindung, in welcher 3 Kalium an Stelle von 1 Wasserstoff und 2 Ammonium eingetreten sind. Bei 100^0 getrocknet ergab sie:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{11}K_3N_8O_{16}$
C	35.80	C_{23} 35.75
H	1.92	H_{11} 1.45
Ka	15.50	Ka_3 15.47
N	14.75	N_8 14.81
O	31.97	O_{10} 31.52.

Wird dieses Salz in heissem Wasser gelöst und mit Essigsäure neutralisirt, so erhält man beim Erkalten das dem Diammonium analoge Dikaliumsalz in hellen, gelben Kryställchen. Wegen der geringen zur Disposition stehenden Menge wurde nur eine Kaliumbestimmung mit Chlorplatin gemacht. Ich erhielt 9.92 pCt. Kalium; die Formel $C_{23}H_{12}K_2N_8O_{16}$ erfordert 10.62 pCt. Kalium. Setzt man zu der Lösung des dreibasischen Salzes neutrales, salpetersaures Silber, so tritt beim Erwärmen eine dunkle Färbung und die Abscheidung eines schwarzen, Silber haltenden Pulvers ein¹⁾, schliesslich krystallisirt aus der Mutterlauge ein Silbersalz in bräunlichen Körnchen, das

¹⁾ Setzt man dem Trikaliumsalz Chlorbarium zu, so reagirt die Flüssigkeit alkalisch, setzt an der Luft Bariumcarbonat ab und krystallisirt schlecht; erst auf Zusatz von Essigsäure fällt ein schönes, blättriges Bariumsalz nieder, braungoldig glänzend, wie man es auch aus dem Diammoniumsalze durch Chlorbarium erhält. Gefunden Ba 13.77 pCt., während die Formel $C_{23}H_{12}BaN_8O_{16}$ 17.27 pCt. Ba erfordert. Es stellt wohl ein Gemisch von Mono- mit Dibarium dar.

beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in hellgelbe, seidenartige Nadeln übergeht (a). Als das Dikaliumsalz in gleicher Weise behandelt wurde, blieb die Schwarzfärbung aus, und es schieden sich beim Erkalten die hellgelben Nadeln des Silbersalzes aus (b); ein gleiches Produkt erhielt ich aus dem Diammoniumsalze (c). Hierbei trat beim Kochen etwas Ammoniak auf.

Alle diese Silbersalze zeigten ähnliches Aussehen und gleiche Zusammensetzung (bei 100° C. getrocknet):

	Gefunden			Berechnet für	
	a	b	c	$C_{23}H_{13}AgN_8O_{16}$	$C_{27}H_{13}AgN_8O_{16}$
C	—	—	35.56	36.08	
H	—	—	2.06	1.83	
Ag	14.71	14.27	13.78	14.12	

Da das Homofluorescein aus 3 Mol. Orcin zusammengesetzt ist, so kann es nicht auffallend erscheinen, dass in diesen Derivaten 1, 2, 3 H durch R ersetzt werden.

Salzsaures Hexamidomonoxyhomofluorescein.

Wird das Hexanitromonoxyhomofluoresceinnitrat mit concentrirter Salzsäure und Zinnspähnen erwärmt, so tritt eine lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit erscheint hellgelb, fast farblos und liefert, nachdem sie mit Schwefelwasserstoff entzinnt ist, auf dem Wasserbade rasch abgedampft, durchsichtige, farblose, mikroskopische Nadelchen. Sie scheinen beim Trocknen selbst in der Kälte, mehr noch in der Wärme, Salzsäure in kleiner Menge zu verlieren und nehmen dadurch eine braunröthliche Färbung an der Oberfläche an. Diese tritt beim Abdampfen besonders am Rande der Flüssigkeit auf, auch wenn man die reinen, farblosen Krystalle in viel Wasser löst und erwärmt, endlich bei vorsichtigem Zusatz sehr verdünnten Ammons. Ist dabei die Lösung einigermaassen concentrirt, so scheidet sich auch ein amorpher, flockiger, röthlichbrauner Niederschlag aus, wohl die freie Amidoverbindung. Setzt man indessen einen Ueberschuss von Ammon oder ein anderes Alkali hinzu, so erhält man eine intensiv purpurfarbene Flüssigkeit, fast von der Farbe des übermangansäuren Kalis. Dieselbe Färbung tritt ein, wenn man das Nitroprodukt in alkalischer Lösung mit Zinn behandelt. Selbst Spuren des Nitroproductes lassen sich hierdurch nachweisen. Dass dieses Nitroprodukt durch das Erwärmen mit Ammon eingreifend verändert wird, zeigt sich z. B. sehr klar dadurch, dass vor dem Erwärmen die Reaction mit Zinn den erwähnten Erfolg hat, nach dem Erwärmen aber durch die Reduction in alkalischer Lösung nur eine braunröthliche Färbung erhalten wurde. Die Intensität der Färbung ist so gross, dass man die Substanz ebenso gut wie Corallin oder Phenolphthalein als Indicator bei der Alkalimetrie benutzen könnte. Weder die Basis, noch andere Salze

konnten in hinreichender Menge zur Analyse erhalten werden. Auf Zusatz von Platinchlorid trat Dunkelfärbung und Reduction von Platin ein. Ich habe nur die unmittelbar erhaltene salzsaure Verbindung der Analyse unterworfen. Verbrannt wurde mit einem zusammengesinterten Gemisch von Kupferoxyd und Bleioxyd.

Der Stickstoff wurde als Platinammonchlorid bestimmt; getrocknet bei 100° C.

	Gefunden	Berechnet nach	
		$C_{23}H_{32}Cl_6N_6O_7$	
C	38.30	C_{23}	38.49
H	4.85	H_{32}	4.60
N	12.45	N_6	11.51
Cl	28.68	Cl_6	29.70
O	15.72	O_4	15.70.

Es entsteht die Verbindung nach der Formel $C_{23}H_{12}N_6O_{18} + 36H + 6Cl = C_{23}H_{32}N_6Cl_6O_7 + 11H_2O$. Es wird einfach durch je 6 Wasserstoffe eine Nitro- in die Amidogruppe übergeführt, den 6 Amidogruppen entsprechen, wie bei dem Triamidophenol je 3, so hier je 6 Moleküle Salzsäure, und die Constitutionsformel ist zu schreiben: $C_{23}H_{12}(NH_2)_6O_6 + 6ClH + H_2O$.

Möglicherweise ist auch das letzte Wassermolekül nur als Verunreinigung zu betrachten und würde über 100° C. noch entweichen, wenn dadurch nicht weitere Zersetzung zu fürchten wäre.

Hexanitrobromofluorescincyaminsäure.

Wird die Hexanitroverbindung mit einer verdünnten Lösung von Cyankalium erwärmt, so löst sie sich leicht mit hellgelber Farbe und setzt beim Erkalten einen dichten Pelz von hellgelben, äusserst feinen Nadeln ab, die nach dem Abfiltriren beim Trocknen einen hellgelben, seidenartigen Filz bilden. In reinem Wasser sind sie leicht löslich und scheinen sich beim Abdampfen zu zersetzen, wenigstens erhält man beim Umkrystallisiren niemals ein so schönes Produkt, als bei der ersten Darstellung und auch die Gewinnung eines zweiten Produkts aus der Mutterlauge liefert nur ein geringes Resultat. Man muss die Mutterlauge durch Absaugen mit der Luftpumpe und Auftragen auf poröse Thonplatten zu beseitigen suchen. Es liegt hier augenscheinlich ein der Picrocyaminsäure analoges Produkt vor.

Gehen wir der Einfachheit halber von dem Hexanitromonoxycyankaliumfluoresceinhydrat $C_{23}H_{14}N_6O_{19}$ aus, so giebt dies $CNH \dots O + HO$ ab; es entsteht $NH_3 + CO_2$ und dafür treten $2CNH$ in den Rest ein: $C_{23}H_{14}N_6O_{14} + 3CNH = C_{25}H_{14}N_8H_{17} + CO_2 + NH_3$. Natürlich würde bei Anwendung des Cyankaliums 3 Wasserstoff- durch 3 Kaliumatome substituiert.

Die gelben Nadeln bei 100° C. getrocknet, gaben:

	Gefunden		Berechnet
C	37.24	C _{2,5}	36.94
H	2.01	H ¹¹	1.35
N	13.62	N ₃	13.79
K	14.11	K ₃	14.40
O	33.02	O _{1,7}	33.52.

Bei der Zersetzung der Lösung dieses Salzes mittelst Salzsäure fällt ein lachsfarbenes, schwach krystallinisches Pulver heraus, die entsprechende Cyaminsäure, die nicht allein 3 Kalium- gegen 3 Wasserstoffatome austauscht, sondern auch noch Wasser bindet.

	Gefunden		Berechnet
C	41.12	C _{2,5}	41.89 pCt.
H	2.45	H _{1,6}	2.23 -
N	15.86	N ₃	15.64 -
O	40.57	O _{1,8}	40.24 -

Die Säure giebt, in kochendem Kali gelöst, wieder die gelben Krystalle des Kalisalzes, wird durch Reduktion mit Zinn in alkalischer Lösung nur braunroth gefärbt, ist von der Säure der Pentanitrodiazamidoverbindung durch schwerere Löslichkeit in Wasser und Alkohol und durch die charakteristische Krystallisation der Kalium- und Ammoniumverbindungen unterschieden, die bei der Cyaminsäure stets in unendlich feinen, hellgelben, weichen Nadeln auftreten, während das Ammoniakprodukt grössere, derbe, rothgelbe Nadeln und Blättchen giebt.

Noch einige Worte über das Verhalten dieser Substanzen bei der Beobachtung mit dem Spektralapparat.

Eine Homofluoresceïnatriumlösung löscht im concentrirterem Zustande das ganze violette Ende des Spektrums bis zum Gelbgrün aus.

Sehr verdünnte Lösungen lassen noch etwas Grünblau hervortreten.

Bromhomoeosinnatrium, und zwar in der gelb fluorescirenden Alkohollösung, löscht alle Strahlen vom violetten Ende bis zum Gelb aus.

Das Hexanitromonoxylhomofluoresceïnatrium löscht ebenso bis zum Gelbgrün aus.

Trotz der brillanten Farben sind nur die Nitroderivate zum Färben geeignet. Das Hexanitromonoxylhomofluoresceïn färbt brillant orange-gelb Watte und Seide, die Pentanitrodiazamidomonoxylhomofluoresceïnverbindungen färben diese Stoffe goldgelb, endlich die Cyaminsäure hellröthlich gelb.

Das Hexabromhomoeosin färbt Seide roth, indessen in etwas ziegelrothen Nuancen, die Hexamidoverbindung, mit Alkali versetzt, endlich röthlichviolett, indessen ebenfalls nicht rein und schön.

An eine technische Verwendung ist kaum zu denken, so lange wenigstens nicht das Orcin fabrikmässig aus dem Toluol erzeugt werden kann.

Graz, im März 1880.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber die Bildung von Platinverbindungen und ein neues Kaliumplatindoppelsalz von Lucius Pitkin (*Amer. chem. soc. I, 472*). Platinchloridlösung wird durch Bromkalium gefällt unter Bildung einer Chlorbromplatinverbindung $2K Br, Pt Cl_4$. Kocht man Platinchlorid mit überschüssiger Bromkaliumlösung, so bildet sich ein Doppelbromid $2K Br, Pt Br_4$. Eigenthümlich sind Farbenveränderungen von Gelb in Roth und von Hellroth in Dunkelroth, welche an der Chlorbromverbindung bei einem wechselnden Zusatz von Salzsäure, an dem Doppelbromid während der fractionirten Krystallisation wahrgenommen werden, ohne dass dabei ein Wechsel in der Zusammensetzung eintritt.

w. will.

Notiz über die Bildung von Ozon bei der langsamen Oxydation des Phosphors von Herbert McLeod (*Chem. Society 1880, I, 118*). Um zu entscheiden, ob die active Substanz, welche bei der Oxydation des Phosphors entsteht, Ozon oder Wasserstoffsperoxyd ist, wurde mit feuchtem Phosphor in Berührung gewesene Luft durch eine 12 Zoll lange, mit Glas- oder Bimsteinstückchen gefüllte U-Röhre geleitet, die nach der Reihe mit Sodalösung, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Kaliumpermanganat beschickt wurde. Die durch diese Röhre geleitete Luft war in allen Fällen im Stande, Jodkaliumstärkekleister zu bläuen und erwies sich somit als ozonhaltig, da Wasserstoffsperoxyd von den genannten Reagentien mit Leichtigkeit zersetzt wird. Ob neben Ozon nicht auch $H_2 O_2$ entsteht, bleibt dahingestellt; nach einem Versuch wenigstens zerstören sich die beiden Substanzen nicht gegenseitig, wenn eine geringe Menge einer Säure zugegen ist.

Schotten.

Ueber Ammoniumnitrit und die bei der Ozonisation der Luft durchfeuchten Phosphor erhaltenen Nebenprodukte von A. R. Leeds (*Ann. Chem. 200, 286*). Bei der Ozonisation der Luft durch