

durch die Analyse des Kalksalzes nachgewiesen wurde. Die krystallinische Substanz ist schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol löslich. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet sie leichte, wollige, farblose Nadeln, die bei 169—170° C. (uncorr.) schmelzen und nach der Formel  $C_{10}H_{15}NO_4$  zusammengesetzt sind.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}NO_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	56.34	56.44	56.75 pCt.
H	7.04	7.00	7.27 »
N	6.57	7.18	7.01 »

Nach diesen Ergebnissen könnte die Verbindung Nitrooxycampher sein; mit der näheren Untersuchung sind wir noch beschäftigt.

Wir wollen noch erwähnen, dass die Verbindung  $C_{10}H_{16}O_2$  durch Chromsäuremischung grösstentheils zu Essigsäure neben Kohlensäure oxydirt wird.

Wien, den 9. October 1882. Laborat. des Prof. A. Lieben.

#### 454. J. J. Hummel und A. G. Perkin: Ueber einige neue Verbindungen des Hämateins und Brasileins.

(Eingegangen am 13. Oktober.)

Während wir mit der Bereitung einiger Präparate des Farbstoffes aus Campecheholz beschäftigt waren, fanden wir eine einfache Methode, wobei man Hämatin krystallinisch und in ziemlich grosser Menge erhalten kann, sodass wir bewogen waren, einige Eigenschaften dieses Farbstoffes zu untersuchen.

Um Hämatein rein und krystallinisch zu erhalten, löst man käufliches Campecheholz in etwas heissem Wasser und nach Abkühlung giebt man einen Ueberschuss von Ammoniak zu.

Die so erhaltende Lösung der Ammoniakverbindung des Hämatoxylyns wird zunächst unter häufigem Umrühren an der Luft stehen gelassen, um sie in die entsprechende Verbindung des Hämateins umzuwandeln.

Diese Umwandlung findet aber schneller statt, wenn man einen Luftstrom einige Stunden durch die Lösung durchleitet.

Ein dunkel purpurrother Niederschlag der Ammoniakverbindung des Hämateins setzt sich langsam ab, welcher auf Filtrirpapier gesammelt und gut ausgepresst wird.

Zunächst werden etwa 40 g dieses Niederschlages in ein Liter heisses Wasser gelöst und 30—160 g Essigsäure (spec. Gewicht 1.04) zugegeben.

Hierauf wird die Lösung einige Zeit auf einem Wasserbad erwärmt (um das amorphe Hämatein so gut als möglich aufzulösen) und nach Abkühlung filtrirt, das auf dem Trichter zurückbleibende Hämatein wird mit heisser, verdünnter Essigsäure 3 oder 4 mal behandelt und die gesammten Filtrate auf dem Wasserbad eingedampft. Nach einiger Zeit setzen sich kleine Krystalle von Hämatein ab.

Um diese von den beigemengten Unreinigkeiten zu trennen, giebt man zunächst der kalten Lösung etwas Essigsäure zu, welche die meisten fremden Körper auflöst, während die Krystalle von Hämatein als fast unlöslich zurückbleiben.

Diese letzteren werden auf Filtrirpapier gesammelt, 3 oder 4 mal mit Essigsäure und zuletzt mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Hämatein, auf diese Weise dargestellt, bildet ganz kleine Krystalle, die einen prachtvollen, gelblich grünen Metallglanz besitzen.

Mit Hülfe eines Mikroskops sieht man sie (wenn man das Licht durchgehen lässt) als sehr dünne, röthlichbraune Tafeln. Mit einem Glasstab gerieben wandeln sie sich in ein rothbraunes Pulver um. Hämatein ist in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure sehr schwer löslich, dagegen wird es von Alkalien reichlich aufgenommen.

Ammoniak löst es mit einer schönen braunvioletten Farbe auf, während die Lösung in concentrirter Natronlauge eine schöne purpurne Farbe besitzt.

An der Luft wird die Farbe dieser alkalischen Lösungen nach und nach roth und zuletzt braun, da, wie es scheint, der Farbstoff sich zersetzt.

Zu bemerken ist, dass Hämatein sich in einer verdünnten Lösung von Natronlauge mit einer hellrothen Farbe auflöst, dagegen in einer concentrirten die Farbe bläulich purpurn wird.

Die Analysen gaben folgende Zahlen, welche mit der Formel  $C_{16}H_{12}O_6$  übereinstimmen.

	Gefunden			Berechnet $C_{16}H_{12}O_6$
	I.	II.	III.	
C	64.47	63.94	63.71	64.00 pCt.
H	4.18	4.28	4.12	4.00 »

Die Krystalle von Hämatein sind wasserfrei und ohne Zweifel mit den von Halberstadt und Reis (diese Berichte XIV, 611) identisch. (Halberstadt und Reis erhielten sie beim Auslaugen von altem Campecheholz mit Aether, konnten sie aber aus dem käuflichen Extrakt nicht erhalten.)

#### Einwirkung von Schwefelsäure auf Hämatein.

Nach Baeyer (diese Berichte IV, 457—555) sollte Hämatein ein Phtalein sein, und wahrscheinlich in naher Beziehung zu Gallein stehen.

Da, wenn man diesen letzten Körper einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure auf 200° erhitzt, ein neuer grüner Farbstoff, Coerulein, gebildet wird, schien es möglich, dass ein ähulicher Körper auf diese Weise aus Hämatein entstehen würde, was aber nicht der Fall ist, da Hämatein bei der Einwirkung von heisser, concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird und keinen neuen Farbstoff liefert.

Hämatein jedoch löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung sehr leicht zu einer dunkel röthlichbraunen Lösung auf, die beim Stehen glänzende, gelbe, prismatische Krystalle absetzt.

Giesst man die Lösung in kaltes Wasser, so entsteht ein brauner Niederschlag, der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sehr ähnlich sieht, und, wie es scheint, früher als Hämatein angesehen wurde. (Gmelin, Org.-Chem. 10, 293.)

Jedoch löst er sich nach Entfernung der Säure in Natronlauge mit einer röthlich purpurnen Farbe, während Hämatein, wie schon erwähnt, eine purpurblaue Farbe hervorbringt.

Auch färbt er gebeizten Kaliko ganz anders wie Hämatein. Z. B. mit verdünnten Thonerdesalzen wird es matt roth, mit concentrirten roth und mit verdünnter Eisenlösung schieferfarbig.

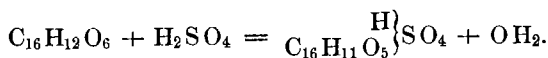
Es ist also klar, dass ein neuer Körper entstanden ist. Giebt man heissen Eisessig der Lösung von Hämatein in Schwefelsäure sehr langsam und mit häufiger Umrührung zu, bis die Lösung drei oder viermal so gross ist, so scheidet sich ein orange-gelber krystallinischer Niederschlag langsam ab, welcher mit Hilfe eines Mikroskops wie kleine, durchsichtige Prismen aussieht.

Die Analysen gaben die folgenden Zahlen, welche mit der Formel

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}\right\}$  übereinstimmen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}\right\}$
C	50.47	50.12	—	50.53 pCt.
H	3.28	3.29	—	3.16 »
S	—	—	8.72	8.42 »

Die Entstehung dieses Körpers, für welchen wir den Namen »saurer Iso-Hämatein-Sulfat« vorschlagen, findet jedenfalls nach der folgenden Gleichung statt.



In Alkohol, Aether und Benzol ist er beinahe unlöslich, in Eisessig löst er sich aber etwas auf, unter Bildung einer gelben Lösung.

Er ist etwas löslich in kaltem Ammoniak. Diese Lösung wird beim Erwärmen matt roth.

Die Lösung in Natronlauge besitzt eine röthlich purpurne Farbe.

Beide Lösungen der Luft ausgesetzt werden braun, viel schneller als die entsprechenden Lösungen von Hämatein. Wäscht man saures Isohämateinsulfat mit Alkohol oder Wasser, so wird die Farbe desselben röthlicher (mit Wasser wird sie etwas dunkler als mit Alkohol). Dabei findet eine Abspaltung von Schwefelsäure statt.

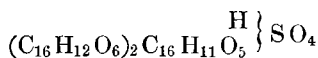
Um diese Einwirkung zu studiren, wurden folgende Versuche angestellt:

1. Etwas saures Isohämateinsulfat wurde zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser, wieder mit Alkohol und zuletzt mit Aether behandelt und getrocknet.

2. Eine zweite Quantität dieser Substanz wurde mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäure mehr enthielt.

3. Eine dritte Quantität wurde mit Alkohol versetzt und einige Tage an der Luft stehen gelassen.

Nach einigen Stunden bedeckte sich das gelbe Produkt mit dunkel gefärbten, krystallinischen Flocken, und in zwei oder drei Tagen verwandelte sich das Ganze in Krystalle um, welche bei auffallendem Licht einen sehr schönen Metallglanz besitzen und bei durchfallendem Licht als dunkel orangerothe Tafeln erscheinen. Beim polarisirten Licht wird diese Farbe sehr verstärkt. Die Analysen gaben folgende Zahlen, welche mit der Formel



gut übereinstimmen.

	Präparat I		Präparat II	Präparat III		Berechnet
	I.	II.		I.	II.	
C	58.55	58.85	59.22	58.63	58.57	58.77
H	3.38	3.38	3.17	3.75	3.74	3.67

Da dieser Körper so leicht einen Theil des Schwefels als Schwefelsäure abspaltet, ist es gewiss, dass er keine Sulfonsäure ist, vielmehr scheint er die Eigenschaften eines Schwefelsäureäthers zu besitzen.

Das merkwürdigste ist, dass er mit Wasser nur  $\frac{2}{3}$  seines Schwefels unter Bildung des oben beschriebenen, eigenthümlichen Körpers hergiebt. Kocht man diesen Körper mit Magnesiumcarbonat, so entsteht eine ziemliche Menge von schwefelsaurem Magnesium, mit einer Magnesiumverbindung gemischt, die, frisch dargestellt, Metallglanz besitzt.

Jedoch enthält diese Verbindung auch noch etwas Schwefel. Nach Entfernung der Magnesia durch eine Säure färbt das Produkt gebeizten Kaliko gerade wie das ursprüngliche Schwefelprodukt, nur sind die Farben matter. Wir hoffen später dieses Produkt zu untersuchen.

## Einwirkung von Salzsäure auf Hämatein.

Erhitzt man Hämatein einige Zeit in zugeschmolzenen Röhren mit Salzsäure (specifisches Gewicht 1.195) auf  $100^{\circ}$ , so wird die zuerst schöne, hochrothe Farbe nach und nach schmutziggelb, und es befinden sich in der Lösung ganz kleine Krystalle. Sobald die Reaktion fertig zu sein scheint (was nach mehreren Stunden geschieht), werden die Röhren aufgemacht und der Inhalt auf einem Wasserbad zur Trockne eingedampft.

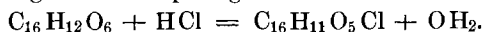
Das Produkt, welches mit Hülfe eines Mikroskops als ein fast schwarzes krystallinisches Pulver mit einem olivengrünen Metallglanz erscheint, wird beim Erhitzen mit Wasser und etwas Salzsäure, in welchem es sehr leicht löslich ist, und Filtriren gereinigt.

Giebt man zunächst dem orangegefärbten Filtrat concentrirte Salzsäure zu, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Das Filtrat und der Niederschlag werden jetzt gekocht, bis alles aufgelöst ist. Beim Erkalten scheiden sich kleine, rothe Krystalle ab, welche Chlor enthalten.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen, welche mit der Formel  $C_6H_{11}O_5Cl$  übereinstimmen.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	60.07	59.96	—	—	60.28 pCt.
H	3.60	3.57	—	—	3.45 »
Cl	—	—	10.59	10.82	11.15 »

Die Bildung dieses Körpers geschieht nach der Gleichung:



Diese Einwirkung findet fast quantitativ statt, wie aus dem folgenden Versuch ersichtlich.

0.2904 g Hämatein, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, nahm 5.74 pCt. seines Gewichts zu: Berechnet 6.13 pCt.

Für diesen Körper schlagen wir den Namen »Isohämateinchlorhydrin« vor. Er löst sich in Wasser unter Bildung einer orangegefärbten Lösung sehr leicht auf. Diese Lösung reagirt ziemlich stark sauer, welche davon herrührt, dass der Körper nach und nach Chlor abspaltet, bis er fast chlorfrei wird.

In Alkohol ist er weniger löslich als in Wasser. Mit alkoholischem Kalk giebt er eine röthlich violette Lösung, welche aber bald schwefelfarbig und zuletzt schwarzbraun wird, während die Intensität schnell abnimmt. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt giebt er Salzsäure ab, indem saures Isohämateinsulfat sich bildet. Er färbt gebeizten Kaliko gerade wie die Schwefelsäureverbindung, nur sind die Farben etwas heller.

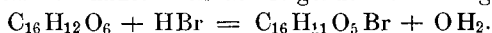
## Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Hämatein.

Erhitzt man Hämatein mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren, so entsteht das entsprechende Isohämateinmonobromhydrin, welches eine dunkle, mikroskopisch krystallinische Masse bildet.

Eine Brombestimmung gab  $\text{Br} = 21.60 \text{ pCt.}$

Berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Br} = 22.03 \text{ »}$

Diese Reaktion findet nach der folgenden Gleichung statt:



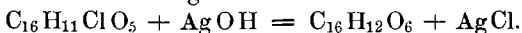
Isohämateinbromhydrin löst sich in Alkalien mit einer violetten Farbe auf. Die sonstigen Eigenschaften stimmen mit denen der Chlorverbindung gänzlich überein.

## Isohämatein.

Giebt man der wässrigen Lösung von Isohämateinchlorhydrin oder -bromhydrin genügend Silberoxyd zu, um alles Chlor zu entfernen, so wird die zuerst orangefelbe Lösung nach und nach dunkler.

Concentrirt man zunächst diese Lösung auf dem Wasserbad und bringt dann über Schwefelsäure zur Trockne, so erhält man Isohämatein als eine amorphe Masse mit einem grünen Metallglanz.

Bis jetzt ist dieses Produkt ganz rein und chlorfrei nicht erhalten worden, allein die Analysen lieferten Zahlen, welche zeigten, dass es dieselbe Constitution wie Hämatein besitzt. Die Bildung dieses Körpers geschieht nach der Gleichung:



Jedoch ist es diesem isomer und nicht identisch, da die Eigenschaften beträchtlich verschieden sind, wie aus der folgenden Tafel ersichtlich.

	Hämatein	Isohämatein
Lösung in Alkalien	bläulich violette Farbe	röthlich violette Farbe
Lösung in Natriumcarbonat	} röthlich purpurne Farbe	purpurne Farbe
Ammoniak		hell röthlich purpurne Farbe
Schwefelammon	} beinahe entfärbt, wird aber schnell purpurn, wenn auf Filtrirpapier der Luft ausgesetzt	ein röthlich purpurner Niederschlag
Lösung in Bleiacetat		bläulich violetter Niederschlag

Isöhämäteïn färbt gebeizten Kaliko fast genau wie Isöhämäteïnchlorhydrin, ganz anders aber wie Hämäteïn, auch ist es löslicher in Wasser, wie der letztere Farbstoff.

#### Brasileïn.

Um krystallinisches Brasileïn zu bekommen, benutzt man eine ganz ähnliche Methode als die oben beschriebene, welche für die Darstellung des Hämätins aus Campechholz diente, nur muss man längere Zeit Luft durchleiten, da die Oxydation langsamer eintritt.

Das auf diese Weise dargestellte Brasileïn bildet sehr kleine, dunkle Krystalle mit einem grauen Metallglanz, die mit einem Glasstab gerieben ein bräunlich rothes Pulver bilden.

Unter dem Mikroskop zeigen sie sich als dünne, röthlich braune rhombische Tafeln.

In kaltem Wasser lösen sie sich sehr wenig auf, in heissem Wasser sind sie aber etwas löslicher. Die Lösung ist hell rosenroth gefärbt und besitzt eine orange Fluorescenz.

Von Alkalien wird Brasileïn unter Bildung einer hochrothen Lösung aufgenommen, die, obschon beständiger als die entsprechende Verbindung des Hämäteïns, doch an der Luft langsam braun wird.

Es ist wenig Unterschied in der Farbe der Lösungen in Ammoniak und Natronlauge.

Die auf 130° getrockneten Krystalle gaben bei den Analysen folgende Zahlen, welche mit der Formel  $C_{16}H_{12}O_5$  gut übereinstimmen:

	Gefunden		Berechnet $C_{16}H_{12}O_5$
	I.	II.	
C	67.30	67.46	67.60 pCt.
A	4.22	4.23	4.22 »

Bei 100° getrocknet, enthalten die Krystalle noch 1 Molekül Wasser, welches sie bei 130—140° verlieren.

Analysen der Krystalle, bei 100° getrocknet, lieferten folgende Zahlen, welche mit der Formel  $C_{16}H_{12}O_5, OH_2$  gut übereinstimmen:

	Gefunden		Berechnet $C_{16}H_{12}O_5 OH_2$
	I.	II.	
C	63.78	63.57	63.57 pCt.
H	4.50	—	4.63 »

#### Einwirkung von Schwefelsäure auf Brasileïn.

Brasileïn löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure langsam auf, indem es eine orange gefärbte Lösung bildet, die mit Wasser verdünnt eine olivengrüne Fluorescenz besitzt, und beim Stehen gelbe, rhombische Nadeln absetzt.

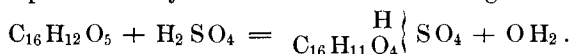
Giesst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich ein hell orange gefärbter Niederschlag aus, der eine neue Substanz ist. Giebt man

der Lösung in Schwefelsäure heissen Eisessig langsam und in kleinen Quantitäten unter häufiger Umrührung zu, so scheidet sich das neue Produkt in kleinen Krystallen aus. Diese werden auf Filtrirpapier gesammelt, mit Eisessig gut ausgewaschen und getrocknet.

Die Analysen gaben Zahlen, welche mit der Formel  $C_{16}H_{11}O_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ SO_4 \end{matrix} \right\}$  gut übereinstimmen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	$C_6H_{11}O_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ SO_4 \end{matrix} \right\}$
C	52.59	52.68	52.24	52.74 pCt.
H	3.39	3.42	3.36	3.29 »

Dieser Körper entsteht jedenfalls nach der Gleichung:



Dieses saure Isobrasileïnsulfat löst sich sehr wenig in kochendem Eisessig auf, dagegen ist es in Alkalien sehr löslich. Die Lösung in Ammoniak besitzt eine hochrothe Farbe, die der der entsprechenden Verbindung des Brasileïns sehr ähnlich ist. Die Lösung in Natronlauge ist etwas blauer gefärbt. Beide Lösungen werden an der Luft viel schneller braun als die alkalischen Lösungen des Brasileïns.

Mit Alkohol behandelt werden die Krystalle scharlachroth, indem Schwefelsäure in beträchtlicher Menge sich abspaltet.

Unter dem Mikroskop sieht man, dass dieses neue Produkt aus schönen, rothen Nadeln besteht. Es ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure etwas löslich. Die Analysen gaben Zahlen, welche mit der Formel

$C_{16}H_{12}O_5, 2 \left( C_{16}H_{11}O_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ SO_4 \end{matrix} \right\} \right)$  übereinstimmen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	57.13	56.61	56.50	56.90 pCt.
H	3.83	3.73	3.50	3.55 »

Diese Schwefelverbindungen der Brasileïns färben gebeitzten Kaliko ganz anders wie Brasileïn selbst und liefern Farben, die dem des Garancins ähnlich sind.

#### Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Brasileïn.

Erhitzt man Brasileïn auf 100° in zugeschmolzenen Röhren, so verhält es sich ganz ähnlich wie das Hämateïn, nur findet die Reaktion etwas langsamer statt. Die Lösung, welche zuerst scharlachroth gefärbt ist, wird nach und nach schmutzig gelb, während Krystalle sich ausscheiden.

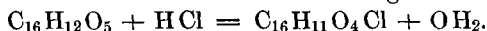
Nach Beendigung der Einwirkung (was ungefähr 8—10 Stunden dauert) wird das Ganze zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft.



Dies Produkt besteht aus einer dunkelbraunen, krystallinischen Masse, die einen violetten Glanz besitzt. Die Analysen gaben folgende Zahlen, welche mit der Formel  $C_{16}H_{11}O_4Cl$  übereinstimmen:

	Gefunden		Berechnet $C_{16}H_{14}O_4Cl$
	I.	II.	
C	63.28	63.03	63.13 pCt.
H	3.65	3.64	3.66 »

Diese Substanz entsteht nach der Gleichung:



Isobrasileïnchlorhydrin löst sich in Wasser leicht auf unter Bildung einer orangegefärbten Lösung, welche freie Salzsäure enthält.

Es löst sich in Alkalien leicht auf, und die Lösung besitzt eine grüne Fluorescenz.

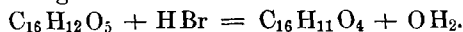
#### Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Brasileïn.

Giebt man zu Brasileïn rauchende Bromwasserstoffsäure im Ueberschuss, so löst es sich etwas auf, während der Rückstand sehr scharlachroth gefärbt wird.

Erhitzt man zunächst das Gemisch in zugeschmolzenen Röhren auf  $100^0$ , so löst sich fast Alles unter Bildung einer rothen Lösung auf, die nach und nach gelb wird. Nach ungefähr 5—6 Stunden lässt man abkühlen, wenn das neue Produkt sich in Krystallen ausscheidet. Unter dem Mikroskop erweisen sie sich als flache, schiefe Prismen, die beim durchgehenden Licht wie Kaliumbichromat aussehen. Die Analysen gaben folgende Zahlen, welche mit der Formel  $C_{16}H_{11}O_4Br$  gut übereinstimmen:

	Gefunden		Berechnet $C_{16}H_{11}O_4Br$
	I.	II.	
C	55.20	54.9	55.33 pCt.
H	3.23	3.40	3.17 »

Die Entstehung dieses Brasileïnsulfats findet jedenfalls nach der folgenden Gleichung statt:



Kocht man gepulvertes Campecheholz einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so färbt es gebeizten Kaliko ähnlich wie die Hämateïn-Verbindungen. Diese rührt jedenfalls davon her, dass zuerst eine ähnliche Verbindung des Hämatoxylin's entsteht, welche sich während des Färbens oxydirt.

Brasileïnsalz verhält sich in ganz ähnlicher Weise.

Auch andere Säuren, wie z. B. Oxalsäure, Weinsäure u. s. w. geben gleichartige Verbindungen. Die Einwirkung der Salpetersäure scheint auch dieselbe zu sein, nur ist sie sehr schwer zu controliren.

Mit Phtalsäureanhydrid auf 120° erhitzt, liefert das Hämatein einen neuen Farbstoff. Weitere Versuche über diese verschiedenen Einwirkungen sind im Gange.

Diese neuen Verbindungen färben mit viel mehr Intensität, wie das ursprüngliche Hämatein und Brasilein, und es ist sehr merkwürdig, dass die Farben viel beständiger sind, indem sie Seife und auch einer verdünnten Lösung von Bleichpulver widerstehen, besonders diejenigen, die sich vom Hämatein ableiten. Während des Färbens wird das Weiss aber beträchtlich befleckt, da, sobald diese Verbindungen in Lösung kommen, sie Säure abspalten, welche die Beize auflöst und sie an die ungebeizten Theile des Tuches heftet.

Die neuen Hämateinverbindungen färben Baumwolle, die mit Alaun gebeizt ist, matt roth, mit starker Eisenlösung schwarz, mit schwacher schieferfarbig und mit einem Gemisch von Thonerde und Eisen chokoladefarbig.

Die Schwefelsäureverbindungen des Hämateins jedoch geben Farben mit Thonerde, die röther sind als die andern. Beim Seifen werden alle diese Farben etwas blauer. Die Brasileinverbindungen färben auch fast so wie die oben beschriebenen Hämateinverbindungen, nur sind die Farben etwas heller.

Diese Resultate zeigen, dass Hämatin und Brasilin in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich sind und bestätigen die Ansichten von Liebermann (diese Berichte IX, 1883), dass sie verwandt sind. Die Leichtigkeit, mit welcher sie ein und nur ein Hydroxyl für Chlor und Brom beim Behandeln mit den betreffenden Säuren austauschen, und die Schnelligkeit, mit welcher die so entstandenen Produkte bei der Behandlung mit Wasser diese Elemente wieder abgeben, ist merkwürdig und zeigt, dass dieses Hydroxyl mehr alkoholartig als phenolartig ist. Da diese Körper, mit Silberoxyd oder Alkalien behandelt, nicht Hämatein oder Brasilein wieder hervorbringen, sondern Körper, die mit ihnen isomer sind, scheint es, dass entweder eine Molekularumwandlung oder Polymerisation stattfindet. Die Thatsache aber, dass diese Produkte etwas löslicher in Wasser sind als Hämatein oder Brasilein, spricht vielleicht gegen diese letzte Ansicht; bei den Schwefelverbindungen aber glaubt man, dass Polymerisation eintritt. Wie oben beschrieben, werden diese Schwefelverbindungen leicht zersetzt, nur ist die Zersetzung nicht vollkommen und giebt Körper, die man sich nur, als aus drei Molekülen des ursprünglichen Farbstoffes entstanden, vorstellen kann. Man schliesst also daraus, dass saures Isohämateinsulfat nicht die Constitution  $(C_{16}H_{11}O_5 \overset{H}{\} SO_4)$ , sondern  $(C_{16}H_{11}O_5 \overset{H}{\} SO_4)_3$  besitzt und die entsprechende Verbindung des Brasileins  $(C_{16}H_{11}O_4 \overset{H}{\} SO_4)_3$ .

Obschon es uns bis jetzt noch nicht gelungen ist, einen Körper ähnlich dem Coerulein aus Hämatin zu gewinnen, ist es kein Beweis, dass Hämatin nicht ein Phtalein ist. Im Gegentheil bestätigen unsere Untersuchung diese Ansicht von Baeyer, da es unter den Phtaleinen viele giebt, die eigenthümliche Verbindungen mit Schwefelsäure und Salzsäure liefern, z. B. Fluorescein und Phtaleinorcin (diese Berichte VII, 1213—1214), Hydrochinonphtalein (diese Berichte XI, 715) und Homofluorescein (diese Berichte XIII, 547). Die Entstehung, Unbeständigkeit und Constitution dieser Verbindungen zeigen, dass sie diesen Säureverbindungen des Hämateins und Brasileins sehr ähnlich sind.

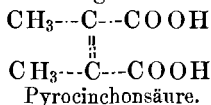
**455. W. Roser: Notizen. (Pyrocinchonsäureanhydrid und Hydromuconsäureanhydrid. Ueber einige Isomeriefälle. Zur Constitution des Benzols).**

(Eingegangen am 26. September.)

**1. Pyrocinchonsäureanhydrid und Hydromuconsäureanhydrid.**

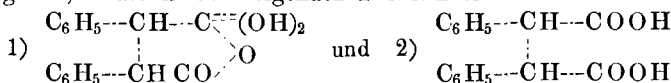
Aus den von den HHrn. Brezina<sup>1)</sup> und Fock<sup>2)</sup> angeführten krystallographischen Untersuchungen ergibt sich die Identität des Pyrocinchonsäureanhydrids mit dem sog. Hydromuconsäureanhydrid, welches letztere H. Beckurts und R. Otto<sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure erhalten haben.

Diese Entstehungsweise der Pyrocinchonsäure bestätigt die schon früher<sup>4)</sup> von mir für dieselbe aufgestellte Formel



**2. Ueber einige Isomeriefälle.**

Die Isomerie der beiden Dibenzyl dicarbonsäuren, der der Diphenylbernsteinsäuren, welche Reimer<sup>5)</sup> aus Stilbendicarbonsäure erhielt, und welche beim Behandeln mit Salzsäure resp. Baryt in einander übergehen, findet in den folgenden Formeln eine einfache Erklärung:



1) Mon. f. Ch. III, 608.

2) Zeitschr. f. Kryst. VII, 48.

3) Diese Berichte X, 1503.

4) Diese Berichte XV, 1319.

5) Diese Berichte XIV, 1802.