

ein Behinderungsgrund für das Eintreten der Fluorescenz ist. Sehr interessant ist es daher, dass die Fluorescenz in alkalischer Lösung nach partieller Veresterung der Hydroxyle ebenso wie bei theilweiser Entacylirung der Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen hervortritt, wobei die beiden fraglichen Hydroxyle sich in alkylirtem oder acylirtem Zustande befinden könnten.

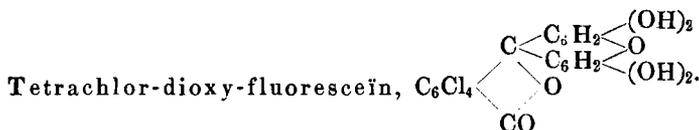
Organ. Labor. der Techn. Hochschule zu Berlin.

209. N. Osorovitz:

Ueber einige Dioxyfluoresceine halogenirter Phtalsäuren.

(Eingegangen am 24. März 1903.)

Vor einiger Zeit haben Liebermann und Wölbling¹⁾ eine Mittheilung über einige von ihnen dargestellte Dioxyfluoresceine und Dioxyeosine gemacht. Wie damals bereits angekündigt, habe ich im Anschluss an diese Arbeit einige Dioxyfluoresceine halogenirter Phtalsäuren untersucht, worüber im Folgenden berichtet wird.



2.9 g Tetrachlorphtalsäureanhydrid werden, mit 2.5 g (2 Mol.) Oxyhydrochinon innig gemischt, im Paraffinbade auf 195—200° erhitzt. Die erst dünnflüssige Schmelze verdickt sich allmählich und wird cantharidengrün. Nach etwa 2 Stunden ist die Reaction beendet. Da sich die Substanz nicht gut umkrystallisiren lässt, wurde von reinen Materialien ausgegangen und die Schmelze nur durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gereinigt. Der Farbstoff bleibt dabei in grünen, schön metallglänzenden Kryställchen zurück.

0.1327 g Sbst.: 0.1504 g AgCl. — 0.1295 g Sbst.: 0.1475 g AgCl. —
0.1970 g Sbst.: 0.3415 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.1850 g Sbst.: 0.3215 g
CO₂, 0.0315 g H₂O.

C₂₀H₈O₇Cl₄. Ber. C 47.81, H 1.59, Cl 28.28.

Gef. » 47.28, 47.39, » 2.09, 1.89, » 28.02, 28.16.

Das Tetrachlordioxyfluorescein ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In Alkali, Soda, Ammoniak löst es sich leicht, die Lösung ist kirschroth und etwas blaustichiger als

¹⁾ Diese Berichte 35, 1782 [1902].

die gleiche des Dioxyfluoresceins, sie zeigt keine Fluorescenz. Natriumbicarbonat löst das Tetrachlordioxyfluorescein mit rosa Farbe und grüner Fluorescenz. Der aus der alkalischen Lösung mit Säuren gefällte Farbstoff ist im Gegensatz zu den obigen grünen Krystallen in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich. In Benzol und Aether sind beide Farbstoffe unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelber Farbe und schwacher Fluorescenz.

Die »gewöhnlichen« oxydischen Beizen färbt das Tetrachlordioxyfluorescein kräftig: Aluminium rosa, Eisen blauviolet.

Aus der Lösung des Farbstoffs in Ammoniak, dessen Ueberschuss durch Kochen entfernt war, fällt Chlorbaryum ein Baryumsalz als rothes, krystallinisches Pulver.

0.2565 g Sbst.: 0.0920 g BaSO₄.

C₂₀H₈O₇Cl₄Ba. Ber. Ba 21.50. Gef. Ba 21.08.

Das Calciumsalz hat die analoge Zusammensetzung.

0.2242 g Sbst.: 0.0232 g CaO.

C₂₀H₈O₇Cl₄Ca. Ber. Ca 7.41. Gef. Ca 7.39.

Salzsaures Tetrachlor-dioxy-fluorescein, C₂₀H₈O₇Cl₄.HCl.

Leitet man in eine alkoholische Suspension der grünen, in Alkohol schwer löslichen Krystalle des Tetrachlordioxyfluoresceins Salzsäuregas, so löst sich der Farbstoff schon in der Kälte; bei längerem Stehen scheiden sich dann aus der Lösung schön rothe, goldglänzende Krystalle des Chlorhydrats aus. Sie wurden über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Constanz getrocknet.

0.1150 g Sbst.: 0.1505 g AgCl.

C₂₀H₉O₇Cl₅. Ber. Cl 32.97. Gef. Cl 32.36.

Das in Alkohol und Aether leicht lösliche Salz verliert in Berührung mit Wasser die addirte Salzsäure.

Tetraacetyl-tetrachlordioxyfluorescein, C₂₀H₄O₃Cl₄(O.C₂H₃O)₄, krystallisirt aus Eisessig in weissen Prismen, aus Aceton in Nadeln. Schmp. 280°.

0.1960 g Sbst.: 0.8630 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1375 g Sbst.: 0.1155 g AgCl.

C₂₈H₁₆O₁₁Cl₄. Ber. C 50.15, H 2.39, Cl 21.19.

Gef. » 50.51, » 2.83, » 20.77.

In kaltem Alkali unlöslich, durch alkoholisches Kali unter Rothfärbung verseift.

Aether des Tetrachlor-dioxy-fluoresceins. Eine stark alkalische Lösung von 2.5 g Farbstoff wird mit etwa 2.7 g Dimethylsulfat erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt unter Aufschäumen Reaction ein, wobei die erst kirschrothe Farbe der Lösung in orange umschlägt und starke grüne Fluorescenz eintritt. Man setzt dann noch etwas

Kalilauge zu und kocht, um das überschüssige Dimethylsulfat zu zerstören. Hierauf wird mit Salzsäure gefällt und der erhaltene gelbe Niederschlag mit Benzol ausgekocht. Die Benzollösung scheidet nach längerem Stehen, neben einem amorphen, einen krystallinischen Niederschlag aus. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzol gelingt es, den Körper rein zu erhalten. Er krystallisirt in schönen, rosafarbigem, silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 275°. Die Analyse ergab Zahlen, welche beweisen, dass der Dimethyläther, $C_{20}H_6O_3Cl_4(OCH_3)_2$, vorliegt.

0.1842 g Sbst.: 0.3350 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — 0.1785 g Sbst.: 0.3262 g CO_2 , 0.0431 g H_2O . — 0.0875 g Sbst.: 0.0945 g AgCl. — 0.1378 g Sbst.: 0.1490 g AgCl.

$C_{22}H_{12}O_7Cl_4$. Ber. C 49.81, H 2.26, Cl 26.79.

Gef. » 49.60, 49.84, » 2.95, 2.81, » 26.70, 26.73.

Der Dimethyläther unterscheidet sich von dem Tetrachlordioxyfluorescein scharf durch das Verhalten der alkalischen Lösungen. Während das Tetrachlordioxyfluorescein in Alkali mit kirschrother Farbe und ohne Fluorescenz löslich ist, ist die alkalische Lösung des Dimethyläthers eosinroth und zeigt prächtige, ungemein lebhaft, gelbe Fluorescenz. Infolge des Ersatzes zweier Hydroxyl- durch Methoxyl-Gruppen, wodurch also zwei freie Hydroxyle verschwinden, hat das Tetrachlordioxyfluorescein sonach die Eigenschaften eines gewöhnlichen Fluoresceins angenommen. Auch die Lösung in Alkohol fluorescirt stark.

Die »gewöhnlichen« oxydischen Beizen werden von dem Dimethyläther nicht gefärbt, woraus man auf das Nichtvorhandensein von zwei freien Hydroxylgruppen in Orthostellung schliessen muss. Demnach würde die Aetherificirung so verlaufen, dass in jedem der Oxyhydrochinonreste ein Hydroxyl veräthert wird. — Von den Scheurer'schen Beizen färbt der Dimethyläther einige (Ce, Th, Zr, Y, Cu, Cr, Bi) auffallend gut an.

Der bei der oben beschriebenen Darstellung des Dimethyläthers zurückbleibende, in Benzol unlösliche Rückstand enthält noch den Trimethyläther, $C_{20}H_5O_3Cl_4(OCH_3)_3$. Derselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in rothen, goldglänzenden Blättchen vom Schmp. 245° erhalten.

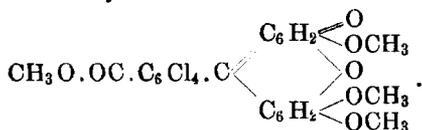
0.1745 g Sbst.: 0.3219 g CO_2 , 0.0940 g H_2O . — 0.1038 g Sbst.: 0.1095 g AgCl.

$C_{23}H_{14}O_7Cl_4$. Ber. C 50.74, H 2.57, Cl 26.10.

Gef. » 50.31, » 2.80, » 26.08.

Die alkalische Lösung ist derjenigen des Dimethyläthers ähnlich. Zum Unterschied von Letzterem ist der Trimethyläther in Benzol unlöslich. Beizen werden nicht gefärbt.

Tetrachlor-dioxy-fluoresceïn-tetramethyläther,



2.5 g Tetrachlordioxyfluoresceïn werden in einer Lösung von 2 g Kalihydrat in 125 ccm Methylalkohol gelöst und zu der Lösung ein grösserer Ueberschuss von Methyljodid gebracht. Dann wird 3—4 Tage auf dem Wasserbade in schwachem Sieden erhalten, wobei die Farbe der Lösung von roth nach gelb umschlägt. Nach beendigtem Erhitzen werden der Alkohol und das überschüssige Methyljodid abdestillirt und der zurückbleibende Rückstand mit verdünnter Kalilauge behandelt. Hierbei geht ein geringer Theil in Lösung, die Hauptmenge bleibt aber ungelöst. Man löst den Rückstand in Methylalkohol, fällt vorsichtig mit Wasser und wiederholt diese Operation mehrmals. Die Verbindung wird dabei als ein rothgelbes Pulver erhalten, welches bei 175^o schmilzt.

0.1674 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.0509 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 0.1135 g AgCl.

C₂₄H₁₆O₇Cl₄. Ber. C 51.61, H 2.84, Cl 25.45.

Gef. » 51.32, » 3.37, » 25.06.

Der Tetramethyläther löst sich leicht in Aceton, Eisessig, Alkohol. Letztere Lösung fluorescirt lebhaft. In kaltem Alkali ist der Körper vollkommen unlöslich, beim Erhitzen geht er aber in Lösung. Dieselbe hat ganz das Aussehen derjenigen des Trimethyläthers. Offenbar wird hierbei die Carboxymethylgruppe verseift, und der Verbindung kommt demnach die oben angegebene chinoïde Formel zu.

Tetrachlor-dibrom-dioxy-fluoresceïn (Tetrachlor-dioxy-eosin), C₂₀H₆O₇Cl₄Br₂.

Die von Liebermann¹⁾, sowie Liebermann und Wölbling²⁾ dargestellten Dioxyfluoresceïne geben im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Fluoresceïn keine Tetrabrom-, sondern nur Dibrom-Substitutionsproducte. Ebenso verhalten sich die von mir dargestellten Dioxyfluoresceïne.

Das Tetrachlordioxyeosin wird durch Bromiren des Tetrachlordioxyfluoresceïns in Eisessig dargestellt. Aus Aceton vorsichtig durch Wasserzusatz gefüllt, erhält man es in schönen, dunkelrothen Blättchen.

0.2245 g Sbst.: 0.2984 g CO₂, 0.027 g H₂O. — 0.1695 g Sbst.: 0.2420 g AgCl + AgBr. — 0.1952 g AgCl + AgBr im Chlorstrom 0.0187 g Gewichtsverlust.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2299 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 35, 1782 [1902].

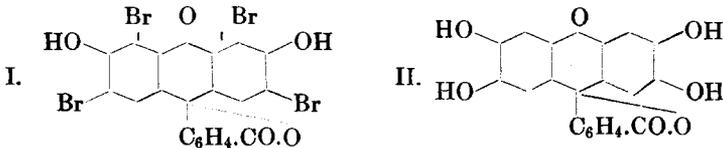
$C_{20}H_6O_7Cl_4Br_2$. Ber. C 36.36, H 0.90, Cl 21.52, Br 24.24.
Gef. » 36.25, » 1.38, » 21.02, » 24.60.

Auch bei Anwendung eines Ueberschusses an Brom entsteht dieselbe Verbindung.

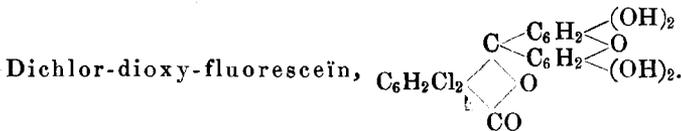
Der Farbstoff ist in Alkohol und Aceton sehr leicht, in Eisessig weniger leicht löslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt sehr schwach. In Kalilauge löst es sich mit blauschichtig rother Farbe.

Die oxydischen Beizen färbt der Farbstoff kräftig und sehr schön: Thonerde cochenilleroth, Eisen schön blau.

Die Ursache, weshalb die Dioxyfluoresceine leicht nur je 2 Bromatome substituierend aufnehmen, liegt vielleicht darin, dass nach R. Meyer¹⁾ das gewöhnliche Eosin (Tetrabromfluorescein) die Constitution I besitzt, während sich in den Dioxyfluoresceinen (II) zwei der



hier von Brom eingenommenen Stellungen bereits durch Hydroxyl ersetzt finden, sodass nur noch die beiden dem Pyronsauerstoffatom benachbarten, vielleicht schwerer substituierbaren Stellen für die Substitution übrig bleiben.



Das nöthige 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid wurde aus roher, technischer Dichlorphtalsäure nach Graebe²⁾ erhalten. Die Darstellung des Farbstoffs ist der beim Tetrachlordioxyfluorescein angewandten entsprechend.

0.1830 g Sbst.: 0.3960 g CO_2 , 0.045 g H_2O . — 0.1825 g Sbst.: 0.1210 g AgCl.

$C_{20}H_{10}O_7Cl_2$. Ber. C 55.43, H 2.31, Cl 16.39.
Gef. » 55.00, » 2.73, » 16.39.

Grüne, cantharidenglänzende Blättchen, in Alkohol, Eisessig, Aceton bedeutend löslicher als das krystallisirte Tetrachlordioxyfluorescein. Die alkalischen Lösungen der beiden Farbstoffe sind von einander kaum zu unterscheiden.

Beizen werden vom Dichlordioxyfluorescein gleichfalls schön und kräftig gefärbt.

Baryumsalz: rothes Pulver. 0.2148 g Sbst.: 0.0872 g $BaSO_4$.
 $C_{20}H_8O_7Cl_2Ba$. Ber. Ba 24.12. Gef. Ba 23.86.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2623 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2020 [1900].

Salzsaures Dichlordioxyfluorescein, $C_{20}H_{10}O_7Cl_2 \cdot HCl$.

Goldglänzende, rothe Krystalle. 0.1675 g Sbst.: 0.1505 g AgCl.

$C_{20}H_{11}O_7Cl_3$. Ber. Cl 22.68. Gef. Cl 22.22.

Tetraacetyl-dichlordioxyfluorescein, $C_{20}H_6O_3Cl_2(O \cdot C_2H_3O)_4$.

Weisse Nadeln aus Aceton und Wasser Schmp., 276°.

0.1383 g Sbst.: 0.065 g AgCl. — 0.1775 g Sbst.: 0.3621 g CO_2 , 0.056 g H_2O .

$C_{28}H_{18}O_{11}Cl_2$. Ber. C 55.91, H 2.99, Cl 11.81.

Gef. » 55.64, » 3.52, » 11.62.

Dichlordioxyfluorescein-trimethyläther, $C_{20}H_7O_4Cl_2(OCH_3)_3$.

Zur Methylierung wurde wieder Dimethylsulfat verwendet, das Rohproduct erst mit Benzol ausgekocht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Rothe, violet schimmernde Blättchen. Färbt Beizen nicht.

0.1654 g Sbst.: 0.3510 g CO_2 , 0.0533 g H_2O . — 0.1466 g Sbst.: 0.0885 g AgCl.

$C_{23}H_{16}O_7Cl_2$. Ber. C 58.10, H 3.37, Cl 14.94.

Gef. » 57.88, » 3.58, » 14.92.

Ein Dimethyläther konnte in diesem Fall nicht erhalten werden.

Dichlor-dibrom-dioxy-fluorescein (Dichlor-dioxy-eosin),

$C_{20}H_8O_7Cl_2Br_2$.

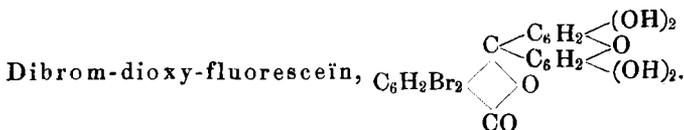
Man verfährt, wie für das Tetrachlordioxyeosin beschrieben. Aus verdünntem Alkohol braune, schön goldglänzende Kryställchen.

0.1788 g Sbst.: 0.2710 g CO_2 , 0.0308 g H_2O . — 0.2138 g Sbst.: 0.2360 g AgCl + AgBr. — 0.1780 g AgCl + AgBr im Cl-Strom 0.0240 g Gewichtsverlust.

$C_{20}H_8O_7Cl_2Br_2$. Ber. C 40.61, H 1.35, Cl 12.01, Br 27.07.

Gef. » 40.30, » 1.86, » 11.76, » 26.73.

Oxydische Beizen werden gefärbt: Thonerde cochenilleroth, Eisen blau.



Die erforderliche Dibromphtalsäure wurde nach dem D. R.-P. 50177, Kl. 22, von Juvalta dargestellt. Brück¹⁾ hat die Constitution dieser Verbindung als eine 4.5-Dibromphtalsäure erwiesen.

3.1 g Dibromphtalsäureanhydrid werden mit 2.5 g Oxyhydrochinon 4 Stunden lang auf 210° erhitzt. Die Schmelze wird mehrmals mit wenig Wasser ausgekocht, wobei sie anfangs zu einem Harz schmilzt. Dann löst man in wenig Alkohol und fügt vorsichtig

¹⁾ Diese Berichte 34, 2741 [1901].

Wasser zu. Unter Verwerfung der ersten Fällungen erhält man den Farbstoff in grün schimmernden Kryställchen.

0.1710 g Sbst.: 0.2853 g CO₂, 0.0342 g H₂O. — 0.1415 g Sbst.: 0.1006 g Ag Br.

C₁₀H₁₀O₇Br₂. Ber. C 45.97, H 1.91, Br 30.65.

Gef. » 45.51, » 2.22, » 30.26.

Dibromdioxyfluoresceïn ist in Alkohol, Eisessig, Aceton löslich, unlöslich in Chloroform und Benzol. Von Wasser wird es gleichfalls etwas gelöst. Die rothbraune, alkoholische Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Die alkalische Lösung ist gleichfalls kirschroth. Die »gewöhnlichen« oxydischen Beizen werden auf's intensivste gefärbt. Der Farbton der Aluminiumbeize ist hier stark nach Braun hinübergegangen.

Tetraacetyl-dibromdioxyfluoresceïn, C₂₀H₆O₃Br₂(O.C₂H₃O)₄.

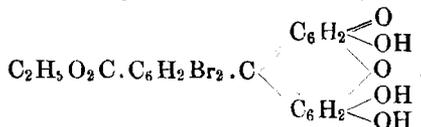
Aus Benzol weisse Prismen vom Schmp. 272^o.

0.1945 g Sbst.: 0.3453 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1220 g Sbst.: 0.0655 g AgBr.

C₂₈H₁₈O₁₁Br₂. Ber. C 48.69, H 2.61, Br 23.19.

Gef. » 48.42, » 3.12, » 22.84.

Dibromdioxyfluoresceïn-Aethylester,



1 g Dibromdioxyfluoresceïn wird in ein Gemisch von 10 ccm absoluten Alkohols und 4 ccm concentrirter Schwefelsäure eingetragen und die Lösung 10. Stunden lang erhitzt, wobei allmählich eine Ausscheidung von Krystallen eintritt. Man versetzt mit Wasser, filtrirt und wäscht mit warmem Wasser aus. Zur weiteren Reinigung wird der Ester aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in nadelförmigen Kryställchen erhalten.

0.1715 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1450 g Sbst.: 0.0972 g AgBr.

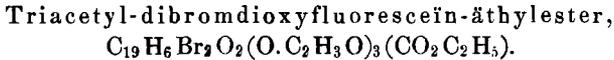
C₂₂H₁₄O₇Br₂. Ber. C 48.00, H 2.54, Br 29.09.

Gef. » 47.52, » 3.27, » 28.53.

Der Ester unterscheidet sich vom unveresterten Farbstoff scharf durch die Unlöslichkeit des Ersteren in Natriumbicarbonatlösung. In Alkohol, Aceton, Eisessig ist er löslich, ferner auch etwas in Chloroform und Aether. Auffallend ist, dass die alkalische Lösung des Esters blaustichiger ist als die des Dibromdioxyfluoresceïns. Nach wenigen Minuten nimmt die Lösung die Farbe derjenigen des unver-

esterten Farbstoffs an, indem offenbar Verseifung eintritt. Beizen werden gefärbt: Aluminium orangeroth, Eisen schwarz.

Das Tetrachlordioxyfluoresceïn und das Dichlordioxyfluoresceïn geben mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt keinen Ester. Dieser Unterschied ist wohl darin begründet, dass in diesen Farbstoffen die beiden Orthostellungen zur Carboxylgruppe besetzt sind. Ihr Verhalten entspricht demnach der V. Meyer'schen Esterregel.

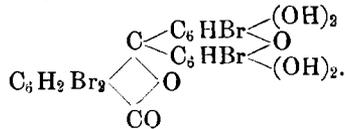


Aus Benzol gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 252°.

0.1948 g Sbst.: 0.3534 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1480 g Sbst.: 0.0820 g AgBr.

$C_{28}H_{20}O_{10}Br_2.$ Ber. C 49.70, H 2.90, Br 23.67.
 Gef. » 49.48, » 3.32, » 23.58.

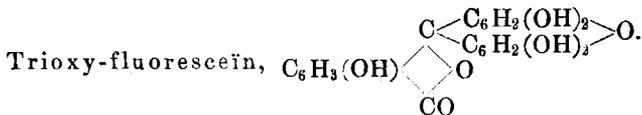
Tetrabrom-dioxy-fluoresceïn (Dibrom-dioxy-eosin),



Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0.1315 g Sbst.: 0.1690 g CO₂, 0.0215 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 0.1440 g AgBr.

$C_{20}H_5O_7Br_4.$ Ber. C 35.29, H 1.17, Br 47.06.
 Gef. » 35.05, » 1.81, » 46.96.



Aus 4-Oxyptalsäure (dargestellt nach v. Baeyer¹⁾) und Oxyhydrochinon. Die Schmelze wird erst mit Wasser ausgekocht, welches aber ziemlich viel von dem Farbstoff mit auflöst, dann in Alkohol gelöst. Hierbei verbleibt in geringer Menge ein Rückstand, der sich in Alkali mit blauer Farbe löst. Durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser zur alkoholischen Lösung erhält man das Trioxyfluoresceïn als dunkles, krystallinisches, metallisch glänzendes Pulver.

0.1619 g Sbst.: 0.3763 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

$C_{20}H_{12}O_8.$ Ber. C 63.16, H 3.15.
 Gef. » 63.39, » 3.77.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1079 [1877].

Der Farbstoff löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, in Ersterem mit starker, grüner Fluorescenz. Auch in heissem Wasser ist er ziemlich löslich; beim Erkalten der Lösung fällt er daraus in dunklen Flocken aus. Alkali löst das Trioxyfluoresceïn kirschroth ohne Fluorescenz. Aluminium-Beize wird braun, Eisen-Beize schwarz gefärbt.

Hr. Prof. Miethe hatte die Güte, die Lage der Absorptionsstreifen der dargestellten Farbstoffe zu bestimmen, wofür ich ihm auch hier Dank sage.

Zu dieser Untersuchung wurde nur sorgfältig gereinigtes Material verwendet. Die folgenden Zahlen beziehen sich auf Lösungen in Kalilauge.

An die Spitze der Tabelle setze ich zum Vergleich die Zahlen für das Dioxifluoresceïn ¹⁾.

	Hauptstreifen	Nebenstreifen
Dioxifluoresceïn	525 $\mu\mu$	487 $\mu\mu$
Trioxyfluoresceïn	529 $\mu\mu$	490 $\mu\mu$ (schwach)
Dibromdioxifluoresceïn ¹⁾	545 $\mu\mu$	499 $\mu\mu$ (»)
Dichlordioxifluoresceïn	552 $\mu\mu$	514 $\mu\mu$ (»)
Tetrachlordioxifluoresceïn ¹⁾	557 $\mu\mu$	
Dibromdioxyeosin	555 $\mu\mu$	
Dichlordioxyeosin	567 $\mu\mu$	
Tetrachlordioxyeosin	577 $\mu\mu$	
Dibromdioxifluoresceïnäthylester	585 $\mu\mu$	

Der Absorptionsstreifen des Dibromdioxifluoresceïnäthylesters ist sehr stark nach der Linie D verschoben — 585 $\mu\mu$. Nach wenigen Minuten geht er — wohl in Folge von Verseifung — auf 548 $\mu\mu$ zurück — eine Aenderung, welche, wie erwähnt, auch mit freiem Auge wahrzunehmen ist ²⁾.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ In der eingangs citirten Abhandlung wurden bereits Zahlen für das Tetrachlordioxifluoresceïn und für das Dibromdioxifluoresceïn mitgetheilt. Bei weitergehender Reinheit des Materials haben sich etwas abgeänderte Werthe ergeben, die daher oben aufgenommen sind.

²⁾ Die vorstehende Arbeit des Hrn. Osorovitz bestätigt wieder, dass alle vom Oxyhydrochinao sich ableitenden Dioxifluoresceïne, so lange ihre Hydroxyle frei sind, ganz entsprechend der Theorie von Liebermann und v. Kostanecki die »gewöhnlichen« Beizen in ausgezeichnetster Weise färben. In gleicher Uebereinstimmung mit der Theorie färben die Abkömmlinge, in welchen Hydroxyle alkylirt sind, die »gewöhnlichen« Beizen nicht oder nur spurenweise, die »Scheurer'schen« Beizen zum Theil, meist schwach, einzelne aber auch nicht unbedeutend, an. In allen Fällen, wo die gewöhnlichen Beizen gefärbt werden, werden natürlich auch alle Scheurer'schen Beizen gefärbt. Die meist prachtvollen, oben erwähnten Färbungen (der gewöhnlichen Beizen) sind übrigens sehr stark lichtunecht, an die nicht beizenziehenden Stammfarbstoffe, Fluoresceïn und Eosin, gemahnend. C. Liebermann.