

Zur Chemie des Corallins und Fuchsins

von

Prof. **Karl Zulkowski.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1895.)

Zu Anfang der Siebziger-Jahre habe ich mich mit einem damals neu aufgetauchten Farbstoffe, dem Corallin, beschäftigt, nachdem ich durch mehrere Arbeiten von Caro und Wanklyn zu der Überzeugung gelangte, dass dieses Handelsproduct die correspondirende Hydroxylverbindung des Rosanilins enthalten müsse. Es fiel mir schwer, diesen vermutheten Körper zu isoliren, weil seine Trennung und Reingewinnung von den harzigen Beimengungen, Kenntnisse, Erfahrungen und Geschick voraussetzte, die ich noch nicht besass. Meine Arbeit wurde auch dadurch beirrt und verzögert, dass Dale und Schorlemmer in diesem Rohfarbstoffe eine krystallinische Substanz, das Aurin, entdeckten, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{14}O_3$ entsprechen sollte, während ich eine Verbindung von der Formel $C_{20}H_{16}O_3$ erhofft hatte. Erst nachdem Gräbe und Caro durch Diazotirung des Rosanilins thatsächlich die von mir im Corallin gesuchte Verbindung darstellten, nahm ich die inzwischen aufgegebenen Arbeit wieder auf und es gelang mir, das Aurin in völlig reinem Zustande zu erhalten und nachzuweisen, dass demselben nicht die Formel $C_{20}H_{14}O_3$, sondern $C_{19}H_{14}O_3$ zukomme und somit als Analogon des kurz vorher von Emil Fischer entdeckten Pararosanilins anzusehen sei.

Verschiedene aus Aurin dargestellte Abkömmlinge bestätigten auch die Richtigkeit dieser Formel.

Ich hatte aber ausser Aurin noch einen zweiten Bestandtheil des Corallins entdeckt, welcher mit demselben in vieler Hinsicht die grösste Ähnlichkeit besass und demgemäss in den

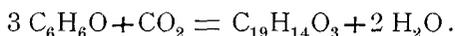
engsten genetischen Beziehungen zu stehen schien. Die Reindarstellung desselben war ungemein schwierig, das fortgesetzte Umkrystallisiren lieferte aber schliesslich ein Präparat, dessen Elementaranalyse zu der Formel $C_{20}H_{16}O_3$, also der homologen Verbindung des Aurins führte. Das Vorhandensein zweier homologer Aurine im Corallin war nichts Auffälliges und musste sogar nach Analogie des Handelsfuchsin erwartet werden. Seltsamerweise besass dieses Präparat ein ganz anderes Aussehen als das Aurin, denn es zeigte einen grünen Metallglanz, letzteres nicht. Es stand zu erwarten, dass zwei so nahe verwandte Substanzen auch in der äusseren Beschaffenheit einander ähneln sollten und thatsächlich beschrieben Caro und Gräbe das Aussehen ihrer sogenannten Rosolsäure, als ob sie *p*-Aurin unter Händen gehabt hätten. Verschiedene Abkömmlinge, die ich aus diesem Körper darstellte, führten zu widersprechenden Resultaten und standen mit obiger Formel nicht immer im Einklange. Nachdem aber auch die von Caro und Gräbe dargestellte Rosolsäure nicht immer glatte und unzweideutige Reactionen lieferte, so habe ich diesen Widersprüchen weniger Bedeutung beigelegt, mich vornehmlich auf die Ergebnisse der Analyse verlassen und den fraglichen Körper als Methylaurin bezeichnet, um ihn von dem aus Fuchsin erhaltenen Präparate zu unterscheiden. Ich habe aber nicht unterlassen, meinen Zweifeln Ausdruck zu geben, dass diese Substanz die wahre homologe Verbindung des Aurins sein könnte.¹

Als dritten Bestandtheil des Corallins habe ich noch eine harzartige Substanz beschrieben, die sich wie ein Leukoprodukt verhielt und durch Oxydation einen scheinbar amorphen, gelben Farbstoff lieferte, dessen wiederholte Analyse zu der Formel $C_{20}H_{14}O_4$ führte. Sie schien zu den damals entdeckten Phtaleinen im Zusammenhange zu stehen und wurde daher kürzehalber als Corallin-Phtalein bezeichnet.

Das Corallin, dessen Darstellung ich nicht unwesentlich verbesserte, schien also der Hauptsache nach stets aus diesen drei Substanzen zu bestehen, und es war mir nicht möglich,

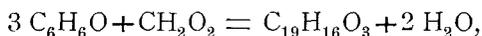
¹ Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd. LXXX, Abth. II, S. 176.

den Vorgang befriedigend zu erklären, durch welchen alle diese Stoffe gebildet werden. Andere Chemiker, die eine Erklärung zu geben versuchten, haben sich die Sache etwas leichter gemacht, indem sie nur die Entstehung des Aurins im Auge behielten, als ob Corallin Aurin wäre. Emil und Otto Fischer sprachen seinerzeit die Ansicht aus, dass das von der Oxalsäure abgespaltene Kohlendioxyd im Entstehungszustande nach Art der Baeyer'schen Synthesen wirksam sein könnte, z. B.



Ich schloss mich dieser Ansicht an und glaubte ausserdem, dass der harzige Bestandtheil mit dem Auftreten von Ameisensäure zusammenhängen dürfte.

Diese Ansicht, welche einstens eine gewisse Berechtigung hatte und die ich dermalen nicht mehr theile, wurde später mit mehr oder weniger glücklichen Einwendungen bekämpft. Nencki und Schmid¹ wollen gefunden haben, dass Ameisensäure mit Phenol und Zinkchlorid zunächst Leukaurin bilde nach folgender Gleichung:



welches dann sofort zu Aurin oxydirt werde.

Diese Ansicht wird allgemein getheilt und seitdem in allen Büchern als unumstössliche Wahrheit hingestellt. Meine früheren und jetzigen Arbeiten haben viel eher das Gegentheil erwiesen. Die Ansicht, dass sich die Ameisensäure bei der Corallinbildung betheilige, ist schon sehr alt und ich habe schon vor mehr als 20 Jahren Versuche damit angestellt, aber stets mit negativem Erfolge. Durch die Angaben obiger Forscher wurde ich zur Wiederholung genöthigt und habe genau darnach gearbeitet, jedoch mit demselben Misserfolge als einstens. Es bildet sich allerdings eine dem Corallin ähnliche Substanz, aber so träge und in so winzigen Ausbeuten, dass ich darin unmöglich die Hauptreaction erkennen kann.

Die zwei einzigen Analysen Nencki's sind wenig darnach angethan, seine Ansicht zu beweisen. Erstens analysirte er

¹ Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 23 und 25.

kein krystallisirtes, sondern nur ein durch Fällung erhaltenes Präparat und zweitens ist der gefundene Wasserstoffgehalt von 5.34 und 5.16% sehr weit abstehend von dem theoretischen, der 4.83% beträgt.

Noch zweifelhafter wird Nencki's Hypothese durch folgenden Versuch:

Wenn man Leukaurin in geschmolzenem Phenol auflöst und eine dem letzteren gleiche Menge von concentrirter Schwefelsäure hinzufügt und auf 120° C. erhitzt, so färbt sich die Masse sofort braungelb und wird immer dunkler. Wenn man nach etwa 5 Stunden, wo die Farbtiefe ihr Maximum erreichte, diese Schmelze in Wasser giesst, so entsteht eine starke Fällung eines gelben Farbstoffes, der einen prachtvoll grünen Metallglanz besitzt, mit Ätzkali ebenfalls carminroth wird, aber kein Aurin ist.¹ Letzteres ist bekanntlich ohne Metallglanz und krystallisirt ungemein leicht, während der neue Körper einen grünen Metallglanz zeigt, ein mikrokrystallinisches Gefüge besitzt und trotz aller Mühe in keinen deutlichen Krystallen erhalten werden konnte.

Die Oxydation des Leukaurins durch den Luftsauerstoff unter Mitwirkung eines wasserentziehenden Mittels verläuft demnach ganz anders, als dies Nencki vermuthet hatte.

Obzwar durch alle meine früheren Arbeiten über das Corallin dieser Gegenstand bei weitem nicht erschöpft wurde und sowohl der Darstellungsprocess, als auch das chemische Verhalten einiger Corallinbestandtheile keine befriedigende oder vollständige Aufklärung gefunden haben, so habe ich doch die Fortsetzung dieser Arbeit aufgegeben, in der Hoffnung, dass sich dieses Gegenstandes andere Fachgenossen bemächtigen und einer endgiltigen Lösung zuführen dürften. Diese Erwartung hat sich freilich nicht bewahrheitet, weil das Interesse an einem so wenig benützten Farbstoffe schwand und weil mit der Lösung der Rosanilinfrage auch die des Aurins entschieden schien.

¹ Es ist unglaublich, was alles für Aurin gehalten wird. Dieser Körper ist noch so wenig gekannt, dass Nietzki in seiner Chemie org. Farbstoffe, J. 1894, sagen konnte: Aurin bildet dunkelrothe, rhombische Krystalle oder grünlänzende, rothe Nadeln. Der Nachsatz ist unrichtig.

Im Laufe der Zeit hatten sich die Vorräthe jener Substanzen, die ich aus Corallin gewann, durch Geschenke an verschiedene Lehrkanzeln sehr gemindert und ich war bemüssigt, mich wieder mit der Darstellung des Corallins und seiner Trennung zu befassen, um die Abgänge zu ergänzen.

Ich ersann eine viel einfachere und zweckmässigere Trennungsmethode, und als ich selbe anzuwenden begann, konnte ich kein Methylaurin finden(!); Substanzen, die ich einst nur als harzige Massen kannte, traten krystallinisch auf, kurz, das Bild war vollständig geändert. Zu selbiger Zeit wurde ich von einem Fachgenossen um die Überlassung von Methylaurin oder um die Angabe seiner Darstellung ersucht und ich selbst war ausser Stande, diesen fraglichen Körper wieder zu gewinnen. In dieser peinlichen Verlegenheit war ich genöthigt, mich mit der Chemie des Corallins eingehend zu befassen und es dauerte ziemlich lange, bis ich gefunden hatte, dass nicht die neue Trennungsmethode, nicht die Art der Darstellung, sondern die viel grössere Reinheit des verarbeiteten Phenols die Schuld an diesen Veränderungen trage.

Vor 16 Jahren verwendete ich englisches Phenol, welches in Flaschen als krystallinische Masse zur Versendung kam und leicht zerfliesslich war.

Das jetzt erzeugte Phenol wird in eisernen Fässern versandt und ist so hart, dass es wie geschmolzener Alaun herausgemeisselt werden muss. Die geöffneten Fässer können viele Wochen in den Magazinen lagern, ohne dass das Phenol die Eigenschaft des Zerfliessens zeigt. Es ist diesmal viel reiner als ehemals.

Da mir an der Gewinnung des sogenannten Methylaurins sehr viel gelegen war, so ging mein Bestreben zuerst dahin, jenen Körper ausfindig zu machen, der mit Phenol vereint, seine Entstehung verursacht. Nachdem dies gelungen, fand ich zu meiner grössten Befriedigung, dass das käufliche, offenbar aus unreinem Phenol hergestellte Corallin ein sehr ausgiebiges Material für die Gewinnung jenes Körpers sei und ausserdem einige andere höchst interessante Substanzen enthalte.

Des Vergleiches halber verschaffte ich mir parafreies Fuchsin, unterwarf dasselbe der Diazotirung und erhielt zu

meinem grössten Erstaunen nicht Gräbe-Caro's Rosolsäure ($C_{20}H_{16}O_3$), sondern ein Gemisch von Substanzen, welche offenbar die Homologen derjenigen Verbindungen darstellen, die ich kurz vorher aus käuflichem Corallin abzuscheiden vermochte.

Diese ans Wunderbare grenzenden Ergebnisse werfen ein neues Licht auf die Zusammensetzung des Handelsfuchsin, die Chemie des Aurins und Rosanilins, welche neuerdings eine Streitfrage geworden. Mit der Synthese des Rosanilins glaubte man auch den Bau seines Moleküls vollständig erkannt zu haben, aber man war doch später genöthigt, die bereits eingelebte Fischer'sche Formel gegen eine andere umzutauschen, welche Nietzki aus theoretischen Gründen für ebenso berechtigt hielt. Wenn man die in letzter Zeit von Herzig und Smoluchowski erschienene Abhandlung »Zur Kenntniss des Aurins« in Betracht zieht,¹ so ist auch diese Formel nicht im Stande, gewisse Reactionen zu erklären.

Aus diesen vorausgeschickten geschichtlichen Auseinandersetzungen ergeben sich deutlich die Umrisse vorliegender, äusserst schwierigen Arbeit, die mich längere Zeit beschäftigte und die ich so weit geführt habe, dass es Niemandem schwer fallen dürfte, den abgerissenen Faden aufzunehmen und aus der Fülle von neuen Thatsachen den geheimnissvollen Bau des Rosanilin- oder Aurinmoleküls zu erschliessen.

Darstellung des Corallins.

Bei der Bereitung dieses Rohfarbstoffes habe ich mich anfänglich an meine früher gemachten Angaben gehalten und später einige Änderungen in den Mengen der Rohstoffe vorgenommen, um den Einfluss derselben auf die Ausbeute und die Beschaffenheit des Corallins kennen zu lernen. Da sich jedoch die Höhe der Temperatur, die Erhitzungsdauer und viele andere Factoren sehr fühlbar machen und die Bedingungen, unter denen man arbeiten will, bei der Länge der Zeit nicht so

¹ Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd, CIII, Abth. II. b. Jänner 1894.

strenge eingehalten werden können, so war die vorgenommene Änderung in den Mischungsverhältnissen nicht so sicher zu erkennen. Auf Grund vielfacher Versuche habe ich folgendes Verfahren als das beste befunden:

Man bringt 1 *k* Phenol in einen geräumigen Kolben, setzt 0·6 *k* concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt die Mischung nachträglich noch einige Stunden auf dem Wasserbade, um die Bildung des Sulfophenols zu Ende zu führen. Hierauf schliesst man den Kolben mit einem Korkstöpsel, durch welchen ein Stück Glasrohr als Rückflusskühler und ein Thermometer hindurchgehen. Man trägt anfänglich 200 g entwässerte Oxalsäure ein, erhitzt die Mischung auf einer Eisenschale auf etwa 120° bis 125° C., und wenn die Entwicklung des Gasgemisches von Kohlensäure und Kohlenoxyd nachgelassen hat, werden weitere 200 g entwässerte Oxalsäure hinzugesetzt. Bei stattgefundener Abnahme der Gasentwicklung wird die dritte und letzte Portion von ebensoviel Oxalsäure eingetragen und der Process unterbrochen, sobald ein nochmaliges Nachlassen der Reaction zu bemerken ist. Die ganze Arbeit beansprucht 5—6 Tage, weil sie während der Nachtzeit unterbrochen werden muss und dabei viel Zeit verloren geht, um den Process wieder in vollen Gang zu bringen. Da sich hierbei immer Ameisensäure bildet, so wird selbe in dem Kühlrohr verdichtet und tropft zurück. Dieser minder reactionsfähige Körper dürfte meines Erachtens weniger zur Entstehung von primären, sondern von secundären Bildungen Veranlassung geben. Ohne dieses Rückflussrohr fand ich die Ausbeute an Corallin merklich geringer, aber es enthielt weniger Nebenproducte. Dasselbe habe ich auch wahrgenommen, wenn bei etwas höherer Temperatur, also schneller gearbeitet wurde.

Nachdem der Darstellungsprocess lange dauert und eine mehrmalige Unterbrechung erheischt, wobei der Luft Gelegenheit geboten wird, durch einige Zeit oxydirend einzuwirken, so würde man wahrscheinlich eine Schmelze von anderer Beschaffenheit erhalten, wenn man die Arbeit in einem Zuge beenden könnte, namentlich wenn man gleichzeitig ein indifferentes Gas, z. B. Kohlendioxyd oder Wasserstoff hindurchleiten würde.

Die fertige Schmelze wird in viel heisses Wasser gegossen und nach dem Abkühlen die saure, phenolhaltige Flüssigkeit abgegossen. Der weiche, metallischgrüne Rückstand wird mehrmals ausgekocht und das Ganze nach jeder solchen Arbeit abkühlen gelassen, damit sich das hiebei gelöste Aurin wiederum ausscheiden könne. Beim Abgiessen der heissen Waschflüssigkeit würde sonst viel Aurin verloren gehen. Wenn dann der Rückstand hart und klingend geworden, die Waschlaugen wenig gefärbt sind, wird dieses Reinigungsverfahren eingestellt.

Die Ausbeuten sind bei Einhaltung der gleichen Bedingungen auffallend übereinstimmend und beziffern sich auf circa 47⁰/₀.

Die grossen Ausbeuten von 60—70⁰/₀, die ich einst erhielt, konnte ich nicht mehr erzielen und ich schreibe dies der grösseren Reinheit des jetzigen Phenols zu. Die Begleiter desselben sind, wie es scheint sehr reactionsfähig und bilden mehr Nebenproducte.

Trennung der Corallinbestandtheile.

Einstens habe ich das Rohproduct in Ätznatron gelöst und durch Einleiten von Schwefeldioxyd einen Körper von harziger Beschaffenheit abgeschieden, während in der hellgewordenen Flüssigkeit hauptsächlich krystallinische Stoffe gelöst waren neben anderen Substanzen, die dem Aurin ähnelten, aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Die Krystallisation der ersteren wurde dadurch erschwert und auch deren Ausbeute erheblich verringert.

Die so erhaltene schweflige saure Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und die Farbstoffe zunächst als Sulfitverbindungen erhalten, die durch längere Erhitzung auf 120° C. entschwefelt werden mussten. Dabei findet stets eine Oxydation statt, es bilden sich aus den Sulfiten zum Theil Sulfate, die auf diesem Wege nicht ihre Schwefelsäure verlieren. So reactionsfähige Substanzen, wie das Aurin und seine Begleiter, vertragen diese Behandlung nicht gut und es sind gewiss zu den ursprünglichen Bestandtheilen des Corallins noch deren Zer-

setzungsproducte hinzugekommen, welche die Trennung erschwert und die Erkenntniss getrübt haben.

Nachdem Aurin einen ausgesprochenen phenolartigen Charakter besitzt, so gerieth ich auf die glückliche Idee, dasselbe aus der alkalischen Corallinlösung mittelst Kohlendioxyd niederzuschlagen und dadurch von anderen saurer reagirenden Stoffen zu trennen.

Dies gelang, und ich arbeitete von nun an in folgender Weise:

Das ausgekochte und zerkleinerte Corallin wurde in einer heissen Ätznatronlösung gelöst. Zu diesem Behufe wurden auf 1 Theil desselben, 20 Theile Wasser in einer grossen Schale erhitzt, darin $\frac{1}{4}$ Theil Fabriksätznatron gelöst und der Farbstoff unter Umrühren allmählig eingetragen und so lange erwärmt, bis man mit dem Rührstabe keine festen Theilchen wahrnehmen konnte. Sodann wurde die Flüssigkeit in ein hohes Gefäss klar abgossen und durch dieselbe mittelst mehrerer Kipp'scher Apparate Kohlendioxyd hindurchgeleitet.

Wenn das Ätznatron in das Monocarbonat umgewandelt erscheint und die Bildung des Bicarbonates anfängt, so schlägt sich ein dunkelcarminrother, krystallinischer Niederschlag ab, wobei die anfänglich tiefrothe Flüssigkeit immer heller wird. Von Zeit zu Zeit wird ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht und aus der Farbe der sich ausbreitenden Flüssigkeit das Ende der Fällung beurtheilt. Erscheint der Flüssigkeitsring nur schwach röthlich, dann hat die ganze Flüssigkeit eine weinrothe Farbe und die Fällung des Aurins ist als beendet anzusehen.

Wenn man sich der Grenze der Fällung nähert, so tritt ein neuer mikrokrySTALLINISCHER, hellrother Körper auf, der sich nur schwierig zu Boden setzt und daher die Flüssigkeit trübe erhält. Er wird durch Kohlensäure schwieriger gefällt, ist daher in dem vorher erhaltenen Niederschlage in verhältnissmässig geringer Menge enthalten. Die Gesamtmasse des durch Kohlensäure erhaltenen, schön krystallinischen Niederschlages wird auf ein Kattunfilter gebracht, kräftig abgesaugt, aber nicht gewaschen. Die bröcklig gewordene Masse vertheilt man dann in Wasser, setzt Essigsäure hinzu, um die anhängende Lauge

von Natriumbicarbonat zu zersetzen und erkennt an dem Farbenumschlag sehr leicht, wann die Zersetzung beendet ist.¹ Diesen Krystallbrei bringt man aufs Neue auf ein Kattunfilter und wäscht denselben mit heissem Wasser so lange, bis alles Alkali entfernt ist.

Wenn das Phenol rein war und der Fällungsprocess nicht zu lange gedauert hat, so ist das durch diese Fällung erhaltene Aurin wohl nur mit wenigen Procenten fremder Substanzen vermischt. Die Ausbeute an diesem Rohaurin ist wenig schwankend und beträgt etwa 260 g auf 1 kg Phenol.

Um es in schönen Krystallen zu erhalten, wird es in so viel kochendem Weingeist gelöst, dass man eine 5-procentige Lösung erhält. Diese wird in der Krystallisirschale in noch heissem Zustande mit $\frac{1}{4}$ Volum heissen Wassers unter Umrühren verdünnt, damit die Krystallisation bald eintrete. Die Flüssigkeit behält ihre Krystallisirfähigkeit bei, bis fast die ganze Menge des Aurins auskrystallisirt ist und bei genügender Reinheit des Phenols sind die einzelnen Fractionen vollkommen gleich aussehend. Erst am Schlusse der Krystallisation tritt eine geringe Menge eines harzigen, metallisch-grünen Satzes auf, der ein Gemenge von Aurin und des früher erwähnten, durch Kohlensäure schwieriger fallbaren Körpers ist.

Die erhaltenen Aurinkrystalle sind gewöhnlich sehr gross, ziemlich gut ausgebildet, haben eine granatrothe Farbe und blauen Flächenschimmer.

Einstens, da ich die Trennung der Corallinbestandtheile mit Schwefeldioxyd vornahm, traten bei der Krystallisation des gefällten Rohaurins immer zwei krystallinische Substanzen auf, nämlich Aurin und eine zweite, die ich — wie bereits erwähnt — für ein Isomeres der Rosolsäure hielt.

Diesmal erhielt ich aber immer nur ein einziges deutlich krystallinisches Product, das Aurin. Nur aus den allerletzten Mutterlaugen konnte ein Begleiter des Aurins von metallisch-grünem Aussehen in geringer Menge erhalten werden. Das Ausbleiben dieses zweiten, leicht krystallinischen Körpers gab

¹ Statt Essigsäure darf man nicht Salzsäure nehmen, weil Aurin dieselbe bindet.

die Veranlassung zu weitläufigen Untersuchungen. Es wurde die Darstellungs- und Trennungsmethode abgeändert, die alte Methode wiederum benützt, aber stets mit gleichem Erfolge. Ich gelangte schliesslich zu der Überzeugung, dass der Grund in der jetzigen Reinheit des Phenols gelegen sei und habe die Richtigkeit dieser Ansicht durch Versuche bestätigt gefunden, wovon später die Rede sein soll.

Über die Nebenproducte des Corallins.

In der weinrothen Flüssigkeit, die nach dem Ausfällen des Aurins durch Kohlensäure zurückbleibt, sind die Begleiter desselben von mehr saurer Beschaffenheit enthalten, die sich schwieriger oder gar nicht mit Kohlensäure, wohl aber durch Salzsäure niederschlagen lassen. Durch letztere erhält man einen orangegelben Niederschlag, den man auf dem Filter nur mit kaltem Wasser waschen darf, weil er sonst harzartig zusammenschmilzt. Das gewaschene Product darf daher auch nur bei Zimmertemperatur getrocknet werden. Es stellt dasselbe im trockenen Zustande ein orangegelbes Pulver dar, welches unter dem Mikroskope ein krystallinisches Gefüge zeigt. Dasselbe löst sich sehr leicht schon in schwächerem Weingeist mit braungelber Farbe auf und diese Lösung wird mit alkalischen Substanzen intensiv carminroth gefärbt. Sie gibt beim Verdunsten keine Krystalle, sondern nur eine harzartige, metallischgrüne Masse. Nur ein einzigesmal krystallisirte aus derselben ein farbloser Körper in geringer Menge heraus, welcher näher untersucht werden konnte. Die Untersuchung dieses Farbstoffes hat mir unsägliche Schwierigkeiten bereitet, wegen seiner harzigen Natur, dem Mangel an Krystallisirbarkeit und seiner geringen Reactionsfähigkeit. Es hat sich später herausgestellt, dass derselbe ein Gemenge zweier gelber Farbstoffe und zweier farbloser Körper sei.

Der eine der letzteren hat eine ausgeprägt harzige Beschaffenheit, die sich nicht nur auf dieses Gemenge, sondern auch auf das Corallin als Ganzes überträgt. Es gelang mir, die zwei farblosen Substanzen auf folgende, ziemlich umständliche Weise abzusondern. Das mit Salzsäure niedergeschlagene Gemenge wurde in Ätznatronlösung gelöst und mit Schwefel-

dioxyd behandelt. Es trat zunächst Entfärbung ein und darnach schieden sich allmählig farblose Krystalle in so grosser Menge ab, dass das Ganze einen Krystallbrei darstellte. Wird dieser rasch abfiltrirt, so scheidet das Filtrat beim Stehen oder Verdünnen einen anderen farblosen Körper ab, der aus lauter mikroskopisch kleinen Kügelchen besteht und von ausgesprochen harziger Beschaffenheit ist. Diese Trennung ist indess keine scharfe, sondern jede Fraction enthält stets eine gewisse Menge der anderen Substanz. Diese zwei Fällungen sind jedenfalls Sulfite, weil ihre alkalischen Lösungen, mit Schwefelsäure übersättigt, einen starken Geruch von Schwefeldioxyd entwickeln. Der erste Körper, welcher mit α bezeichnet werden soll, ist neu und wurde früher von mir nie beobachtet, der zweite harzartige hingegen, welcher mit β bezeichnet werden soll, ist derjenige, den ich einstens aus Corallin abschied und dessen Oxydationsproduct ich als Corallinphtaleïn bezeichnete.

Eine Reinigung der krystallinischen α -Substanz gelingt auf folgende Art: Man löst dieselbe in noch feuchtem Zustande in etwa $\frac{1}{4}$ Theil Ätznatron unter Anwendung von soviel Wasser auf, dass diese Flüssigkeit beiläufig 5 Procente der Substanz enthält. Diese alkalische und rothgefärbte Flüssigkeit wird mit Kohlendioxyd solange behandelt, bis sie ihre frühere Farbe eingebüsst und die Farbe eines dunklen Bieres angenommen hat. Der hierbei in kleiner Menge entstandene flockige Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat in ein hohes Becherglas gebracht. Nun setzt man Salzsäure in kleinen Mengen unter Umrühren hinzu, wobei Kohlendioxyd entweicht. Um jeden Überschuss zu vermeiden, wird die Säure gegen Ende nur in verdünntem Zustande angewendet. Sollten bei dieser Neutralisation harzige Flocken zum Vorschein kommen, so müssen diese mit dem Glasstabe sogleich entfernt werden. Endlich gelangt man zu einem Punkte, wo die Flüssigkeit zu opalisiren beginnt und dann wird der weitere Säurezusatz eingestellt. Gleich darauf beginnt sich die Flüssigkeit stark zu trüben und es fallen nadelförmige Krystalle in solcher Menge nieder, dass das Ganze zuweilen zu einem Krystallbrei erstarrt. Da gegen das Ende auch der zweite Körper herauszufallen beginnt, so wartet man dasselbe gar nicht ab, filtrirt den noch

in Verunreinigung begriffenen Niederschlag rasch ab, wäscht ihn mit Wasser, saugt letzteres ab und lässt ihn schliesslich in der Luftleere bei Zimmertemperatur trocknen. In dem Filtrate setzt sich die Abscheidung noch fort, aber dieser Fraction ist schon sehr viel des anderen Körpers beigemischt. Filtrirt man den gebildeten Satz ab, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, wobei sich ein starker Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar macht, so entsteht neuerdings ein Niederschlag, der aus lauter mikroskopisch feinen Kügelchen besteht und der zweite scheinbar amorphe, mit β bezeichnete Körper ist. Wird dieser abfiltrirt, so entsteht in einiger Zeit von selbst eine Fällung, die sich noch längere Zeit wiederholt und ein immer weisseres und reineres Aussehen zeigt. Diese einzelnen Fractionen können abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und in der Luftleere bei Zimmertemperatur getrocknet werden.

In gleicher Weise muss die zweite, mit Schwefeldioxyd erhaltene harzige Fraction behandelt werden, um zu einem reineren Präparate zu gelangen. Wird die mit Kohlensäure behandelte Lösung mit Salzsäure angesäuert, so entstehen wiederum nacheinander Niederschläge von zunehmender Reinheit. Die ersten unreineren werden beseitigt, die späteren reinen nach gründlichem Waschen bei Zimmertemperatur getrocknet.

Welche Rolle das Kohlendioxyd bei diesem Trennungsprocesse spielt, ist mir nicht bekannt, aber ohne demselben bewirkt die Salzsäure keine Trennung.

Untersuchung dieser beiden farblosen Nebenproducte des Corallins.

Der krystallinische Körper α löst sich ungemein leicht in 50-procentigem Weingeist auf und es krystallisirt aus dieser Lösung eine Substanz in schönen, tafelförmigen Krystallen heraus. Diese Auflösung scheint mit einer chemischen Veränderung verknüpft zu sein, denn die Flüssigkeit wird auffallend dunkel, reagirt sauer, ohne dass Schwefelsäure oder schwefelige Säure nachzuweisen wäre und eine ziemliche Menge der Substanz verharzt. Die erhaltenen Krystalle erleiden durch Erhitzung einen Verlust von etwa 10 Procenten und werden dabei matt. Die Analysen der lufttrockenen Substanz

lieferten keine hinreichende Übereinstimmung, wohl aber die der erhitzten Krystalle, nämlich:

			$C_{19}H_{14}O_4$ verlangt
C	74·62	74·82	74·51
H	4·52	4·64	4·57

Wie bereits erwähnt wurde, hat das rohe Nebenproduct des Corallins bei angestellten Krystallisationsversuchen ein einzigesmal weisse Krystalle in geringer Menge geliefert. Die Analyse derselben lieferte dieselbe Zusammensetzung, nämlich:

C	74·49
H	4·77

Es ergibt sich daraus, dass diese Substanz schon ursprünglich da war und nicht erst durch die Behandlung mit Schwefeldioxyd gebildet wurde.

Wie man sieht, ist selbe um ein Atom Sauerstoff reicher, als das Aurin und soll kürzshalber als α -Aurinoxyd bezeichnet werden. Werden die erhitzten Krystalle in 50-procentigem Weingeist gelöst, so krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung eine Substanz in perlmutterglänzenden Blättchen heraus, welche Krystallwasser enthält, das bei 100° C. entweicht.

Die Trocknung derselben lieferte 10·50% Wasser und die Elementaranalyse der getrockneten Substanz mehrfacher Abstammung ergab die vorige Zusammensetzung, nämlich:

	<i>a</i>	<i>b</i>	$C_{19}H_{14}O_4$ verlangt
C	74·47	74·90	74·51
H	4·53	4·62	4·57

Den wasserhaltigen Krystallen kommt also die Molecularformel $C_{19}H_{14}O_4 + 2 \text{ aq}$ zu, welche 10·58% Wasser erfordert, was mit der gefundenen Menge vollkommen übereinstimmt. Ich habe diesen Körper bei meiner früheren Corallararbeit nicht übersehen, denn die noch vorhandenen Nebenproducte aus jener Zeit habe ich neuerdings in Arbeit genommen und gefunden, dass sie nur die β -Substanz enthielten.

Auch im käuflichen Corallin enthielt der nach der Fällung des Aurins zurückbleibende Rest nur diese Verbindung und es scheint das Auftreten dieser beiden mit der Reinheit des Phenols zusammenzuhängen.

Die β -Substanz, die ich nach der Abscheidung des krystallinischen α -Aurinoxydes in mehreren Fractionen von verschiedenem Reinheitsgrade erhielt, widerstand allen Krystallisationsversuchen und man konnte nur harzige Massen bei der Verdunstung des Lösungsmittels erhalten. Es wurde daher von einer weiteren Reinigung Umgang genommen und die reinste Fraction in Untersuchung gezogen. Sie stellte ein schwach rosa gefärbtes Pulver dar, welches unter dem Mikroskope betrachtet, aus kugeligen Gebilden bestand, die ein strahlig krystallinisches Gefüge zeigten. Die Kugelform erklärt sich also durch die centrische Anordnung von feinen spiessigen Krystallen. Die Trocknung dieses Körpers wurde theils in der Luftleere bei Zimmertemperatur, theils durch Erhitzung auf 100°C . vorgenommen. Im letzteren Falle schmolz derselbe wie ein Harz zusammen.

Die Analyse des nach beiden Arten getrockneten Körpers mehrfacher Abstammung lieferte:

	<i>a</i>		$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4$ verlangt
C	74·02	74·26	74·51
H	4·86	4·48	4·57

Die aus den alten Vorräthen abgeschiedene Substanz dieser Art enthielt ebenfalls

<i>b</i>	
C	74·34
H	4·64

Diesen Resultaten zufolge hätte diese Substanz die Zusammensetzung des α -Aurinoxydes und soll demgemäss als β -Aurinoxyd bezeichnet werden. Da dieselbe nicht durch Krystallisation gereinigt werden konnte, so ist diese Zusammensetzung wohl etwas zweifelhaft, indess doch sehr wahrscheinlich, wie sich später ergeben wird. Diese β -Verbindung hatte

ich einst nur als harziges, unreines Nebenproduct gekannt, als ich noch das Aurin mittelst Schwefeldioxyd trennte. Das Oxydationsproduct desselben, das ich mittelst mangansaurem Natron erhielt, zeigte eine auffallende Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung, obzwar es auch keine Reinigung durch Krystallisation zuliess. Die Analysen führten stets zu der Formel $C_{20}H_{14}O_4$, die der Zusammensetzung des Phenolphthaleins entspricht, so dass ich in dem ursprünglichen Körper eine dem Phenolphthalin verwandte Substanz vermuthete. Die nunmehrigen Resultate machen diese Auffassung sehr unwahrscheinlich.

Verhalten der Aurinoxyde gegen oxydirende Substanzen und gegen nascirenden Wasserstoff.

Diese beiden Verbindungen verhalten sich gegen oxydirend wirkende Substanzen sehr ungleich. Die α -Substanz wird in alkalischer Lösung durch Ferridcyankalium und durch mangansaures Natron kaum angegriffen und ich konnte den ursprünglichen Körper mit allen seinen Eigenschaften und seiner ursprünglichen Zusammensetzung wieder zurückgewinnen. Die β -Substanz verhält sich jedoch wie eine Leukoverbindung, ist in alkalischer Lösung sehr luftempfindlich und wird insbesondere durch die früher genannten Stoffe intensiv violettroth. Aus dieser oxydirten Lösung lässt sich durch eine Säure ein dem Eisenhydroxyd ähnlicher, schleimiger, sehr schwer filtrirbarer Farbstoff herausfällen. Da dieser Körper nicht krystallisirfähig ist und keine sichere Reinigung zuliess, so unterliess ich dessen Elementaranalyse.

Viel wichtiger für die Beurtheilung des molecularen Baues erscheint das Verhalten der beiden Aurinoxyde gegen nascirenden Wasserstoff. Zu diesem Zwecke wurden diese zwei Substanzen sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung mit Zinkstaub anhaltend gekocht. Die aus diesen Lösungen gefällten und gereinigten Substanzen zeigten ihre frühere Beschaffenheit und Zusammensetzung. Der Wasserstoff vermochte weder Sauerstoff zu entziehen, noch sich anzulagern. Die Elementaranalyse lieferte nämlich für die Präparate aus

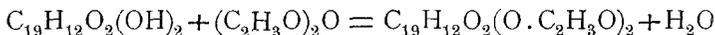
	α -Aurinoxyd	β -Aurinoxyd	$C_{19}H_{14}O_4$ verlangt
C	74·11	74·16	74·51
H	4·68	4·45	4·57

Verhalten der Aurinoxyde gegen Essigsäureanhydrid.

Ich nahm auf 5 g getrocknetes α -Aurinoxyd 15 g Essigsäureanhydrid, erhitzte $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade und goss diese Flüssigkeit in Wasser. Sie schied sich anfangs ölig aus, wurde aber gleich darauf krystallinisch. Aus Weingeist umkrystallisirt, erhielt ich herrliche, prismatische Krystalle folgender Zusammensetzung:

	<i>a</i>		<i>b</i>		$C_{23}H_{18}O_6$ verlangt
C	70·24	70·50	70·20	70·48	70·76
H	4·40	4·66	4·40	4·44	4·62

Dieser Körper ist somit das Diacetat des α -Aurinoxydes, und der Process der Acetylirung verläuft demnach nach folgender Gleichung:



Die Acetylirung des β -Aurinoxydes wurde in gleicher Weise vorgenommen. Die mit Wasser erhaltene Fällung war von öliker Beschaffenheit und wurde erst nach zwei Tagen fest und körnig. Die weingeistige Lösung schied allmählig warzige oder blumenkohlartige Krystalle ab, welche einmal umkrystallisirt wurden. Die Analyse derselben lieferte:

	$C_{23}H_{18}O_6$ verlangt
C	70·58
H	4·51
	70·76
	4·62

Es entsteht somit ein Acetylproduct gleicher Zusammensetzung, daher beide Aurinoxyde zwei Hydroxylgruppen enthalten sollten.

Nach den Erfahrungen, die ich mit den farbigen Corallinbestandtheilen gemacht habe, sind selbe sehr reactionsfähig und daher nicht so leicht in unverändertem Zustande zu erhalten. Ich konnte mich daher nicht des Gedankens erwehren, dass es auch die ungefärbten Nebenproducte sein könnten und dass die für ihre Trennung angewendete schwefelige Säure irgend welche Veränderung herbeigeführt habe, somit noch sehr fraglich sei, ob diese beiden Aurinoxyde Bestandtheile des Corallins sind. Zur Beantwortung dieser Frage habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

Aus dem Corallin wurde in bekannter Art das Aurin mit Kohlendioxyd beseitigt und aus dem erhaltenen Filtrate die Nebenproducte mit Salzsäure herausgefällt, gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet.

Der orangegelbe Körper wurde vorher in der Luftleere entwässert, sodann mit der fünffachen Menge von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat eine Stunde unter gelindem Sieden erhitzt. Es trat sofort eine starke Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung ein, doch blieb sie bis zum Schlusse immer etwas bräunlichgelb. In Wasser gegossen, schied sich ein bräunliches Harz ab, welches allmählig bröcklig wurde. Nachdem selbes abfiltrirt, gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet wurde, löste ich dasselbe in kochendem Weingeist auf und entfärbte die schmutzig gefärbte Lösung durch Thierkohle.

Diese Lösung schied sofort schöne Krystalle ab, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen weiss erhalten wurden und in jeder Beziehung dem früher erhaltenen Diacetylproduct des α -Aurinoxydes glichen. Die Analyse bestätigte deren Identität, denn sie ergab:

	$C_{23}H_{18}O_6$ verlangt
C	70·85
H	4·50
	70·76
	4·62

Die Mutterlauge dieser Verbindung schied ganz allmählig warzige Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren fast weiss erhalten wurden und im Aussehen dem Diacetylproducte des

β -Aurinoxydes gleichen. Die Analyse bestätigte deren Identität, denn sie ergab:

			$\underbrace{C_{23}H_{18}O_6 \text{ verlangt}}$
C	70·56	70·22	70·76
H	4 69	4·61	4·62

Ich habe schon früher erwähnt, dass ich in dem käuflichen Corallin nur ein einziges ungefärbtes Nebenproduct vorfand, welches das Aussehen des β -Aurinoxydes zeigte.

Um mich dessen zu vergewissern, habe ich den nach der Abscheidung des Aurins erhaltenen rothgefärbten Körper der Acetylirung in gleicher Weise unterworfen und erhielt durch Umkrystallisiren nur ein Acetylproduct, welches aus warzigen, weissen Krystallen folgender Zusammensetzung bestand:

	<i>a</i>	<i>b</i>
C	70·48	70·71
H	4 67	4·44

Diese Substanz stimmt somit in der That im Aussehen und in der Zusammensetzung mit dem Diacetat des β -Aurinoxydes überein. Durch obige Untersuchung ist als erwiesen zu betrachten, dass bei der Darstellung des Corallins ein oder zwei ungefärbte Nebenproducte entstehen, welche die Zusammensetzung eines Aurinoxydes haben. Ob dies primäre oder secundäre Bildungen sind, lässt sich vorderhand nicht beantworten, ebenso ob diese Substanzen noch der Triphenylmethanreihe angehören.

Untersuchung der farbigen Nebenproducte des Corallins.

Wie früher erwähnt wurde, bleibt nach der mit Kohlensäure stattgefundenen Fällung des Aurins ein weinrothes Filtrat übrig, aus welchem sich mit überschüssiger Salzsäure ein orange-gelber Niederschlag erhalten lässt, der die nicht durch Kohlensäure gefällten Nebenproducte enthält. Nachdem ich zwei farblose Substanzen daraus abscheiden konnte, so glaubte ich anfangs, dass die Farbe des Niederschlages von etwas Aurin herrühren dürfte, welches nicht vollständig ausgefällt wurde. Später schien es mir, als ob die Färbung von zwei

anderen Farbstoffen herrühre, deren Leukoproducte die beiden farblosen Aurinoxyde sind. Schliesslich gelangte ich zur Überzeugung, dass der gefärbte Niederschlag in der That zwei fremde Farbstoffe enthalte, die jedoch mit den Aurinoxyden in keinen oder nur sehr entfernten Beziehungen stehen.

Der eine dieser Farbstoffe hat einen phenolartigen Charakter, lässt sich aus seiner alkalischen Lösung mit Kohlensäure niederschlagen, jedoch schwieriger als das Aurin, ist also dem damit gefällten Aurin beigemengt, und zwar desto reichlicher, je länger der Fällungsprocess gedauert hat. Er lässt sich von dem Rohaurin trennen, wenn man die weingeistigen Mutterlaugen beim Umkrystallisiren so vollständig als möglich auskrystallisiren lässt. Die zurückgebliebene metallischgrüne, dickliche Masse wird in Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure behandelt, wobei das noch beigemengte Aurin herausfällt. Wann dieses ganz abgeschieden ist, lässt sich leider nicht erkennen, daher muss man das Kohlendioxyd jedenfalls so lange einwirken lassen, bis auch eine gewisse Menge des zweiten Farbstoffes mitgefällt wird, und erst die Analyse lehrt, ob die völlige Abscheidung des Aurins gelungen ist. Wenn dies nicht der Fall wäre, so müsste diese Behandlung wiederholt werden, da eine Reinigung durch Umkrystallisiren wegen der grossen Löslichkeit des Farbstoffes ausgeschlossen ist.

Nachdem der durch Kohlendioxyd erhaltene aurinhaltige Niederschlag abfiltrirt wurde, wird der neue Farbstoff aus dem Filtrate durch Essigsäure als prachtvoll zinnoberrother Niederschlag herausgefällt. Wegen seiner grossen Feinheit setzt er sich sehr schwer ab und lässt sich ungemein schwer filtriren. Wenn man aber die trübe Flüssigkeit auf dem Wasserbade handheiss macht, so zieht er sich zusammen, als ob eine Gerinnung stattgefunden hätte; er wird deutlich krystallinisch, lässt sich leicht filtriren und waschen.

Das gereinigte und bei Zimmertemperatur getrocknete Product stellt ein dem Colcothar ähnliches Pulver dar, welches deutlich krystallinisch ist und beim Zusammendrücken grünen Metallglanz zeigt. Ein Umkrystallisiren ist mir niemals gelungen, denn es resultirte beim Verdunsten stets eine dickliche Masse, die schliesslich zu einem metallglänzenden Harz eintrocknete.

Die Trocknung des lufttrockenen Körpers lieferte 5·37% Wasser und die Elementaranalyse nach der Trocknung:

	a		b
C	74·46	75·53	74·36
H	4·96	4·96	4·83

Ein weiterer Antheil dieses Farbstoffes ist in dem Filtrate des mit Kohlendioxyd gefällten Rohaurins enthalten und kann auf folgende Art erhalten werden: Diese Flüssigkeit wird in eine grosse Flasche gebracht, die nur zur Hälfte damit angefüllt sein darf und wird absatzweise mit Salzsäure unter starkem Umschwenken versetzt, wobei sich der Farbstoff in rothen Flocken unter Kohlensäure-Entwicklung abscheidet. Die Säureantheile setzt man nur immer dann hinzu, wenn die Gasentwicklung völlig nachgelassen hat. Man kommt bei diesem Neutralisiren zu einem Punkte, wo die Gasentwicklung bei weiterem Säurezusatz fast ganz aufhört und dann ist die Fällung auch beendet.

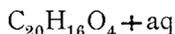
Das so erhaltene Fällungsproduct ist noch nicht rein, weil demselben andere, durch Salzsäure fällbare Substanzen in kleinerer Menge beigemischt sind, da es praktisch unmöglich ist, die Säureportionen sofort mit der ganzen Flüssigkeit zu mengen. Desshalb löst man den Rohfarbstoff in Natronlauge und fällt ihn mit Essigsäure, wobei die fremden Beimengungen in Lösung verbleiben, wenn man keinen grösseren Überschuss anwendet und rasch filtrirt. Ein vorheriges Anwärmen macht den Niederschlag krystallinisch und leicht filtrirbar.

Die Elementaranalyse eines so erhaltenen Präparates lieferte:

	C ₂₀ H ₁₆ O ₄ verlangt	
C	74·88	75·18
H	4·89	4·83
		75·00
		5·00

Dieser Körper, den ich auch aus käuflichem Corallin abscheiden konnte und zufällig sogar in Krystallen erhielt, scheint zu Aurin in keiner oder doch nur sehr entfernter verwandtschaftlicher Beziehung zu stehen, denn mit Anilin erhitzt, liefert er keinen blauen Farbstoff wie das erstere.

Wenn man das gefundene Wasser von 5·37% als Krystallwasser ansieht, so käme diesem neuen Farbstoffe die Molecularformel



zu, welche 5·37% Wasser erfordert.

Die weingeistige Lösung desselben ist satter gefärbt und besitzt eine braungelbe Farbe, während eine Aurinlösung eine reine und helle Orangefarbe besitzt. Mit alkalischen Substanzen wird sie ebenfalls prachtvoll carminroth. Die metallischgrüne Farbe, welche das Corallin zeigt, rührt zum Theil von diesem Körper her und nicht vom Aurin, dem bekanntlich der Metallglanz abgeht.

Um die Richtigkeit der gefundenen Formel darzuthun, wurde auch das Hydroproduct dieses Farbstoffes dargestellt, indem eine schwach weingeistige Lösung desselben mit Essigsäure angesäuert, erhitzt und mit Zinkstaub unter Umrühren und zeitweiligem Anwärmen versetzt wurde. Die entfärbte Lösung wurde während des Filtrirens in Wasser einlaufen gelassen, wobei ein weisser, etwas harziger Niederschlag herausfiel, der jedoch durch 2—3-tägiges Stehen sandig wurde. Derselbe wurde abfiltrirt, in 60-procentigem Weingeist gelöst und mit Wasser so weit verdünnt, dass die harzigen Beimengungen herausfielen und die übrigbleibende Flüssigkeit eine lichte Farbe zeigte. Aus dieser krystallisirte ein Körper in deutlichen keilförmigen Krystallen heraus, welche in ihrem Aussehen an Leukaurin erinnerten.

Die Analyse derselben ergab:

		$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ verlangt
C	74·82	74·53
H	5·59	5·59

wodurch die früher angenommene Zusammensetzung des Farbstoffes bestätigt wird.

Während derselbe sowohl durch Kohlensäure, als auch durch Essigsäure gefällt werden kann, ist der zweite, ebenfalls gelbe Farbstoff entschieden saurer und nur durch Salzsäure fällbar. Hat man also den ersteren mit Salzsäure vorsichtig

herausgefällt und abfiltrirt, so wird aus dem Filtrate desselben durch weiteren Salzsäurezusatz nicht mehr ein zinnoberrother, sondern ein bräunlichgelber, flockiger Niederschlag gefällt, der sich zu grösseren Massen zusammenballt und gleich einen grünen Metallglanz annimmt.

Salzsäure fällt aber auch die Aurinoxyde, jedoch erst dann, wenn sie im Überschusse vorhanden, so, dass durch eine fractionirte Fällung der Farbstoff allein abgesondert werden kann.

Die später erhaltenen Fällungen sind Aurinoxyde, die mit mehr oder weniger dieses Farbstoffes vermenget oder auch ganz farblos sein können.

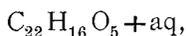
Es gelang mir nicht, diesen zweiten deutlich krystallinischen Farbstoff durch Umkrystallisiren zu reinigen, weil er viel zu leicht löslich ist und beim Verdunsten seiner schwach weingeistigen Lösung schliesslich eine harzige, metallglänzende Masse zurücklässt. Er überträgt seinen Metallglanz auf das Corallin ebenso wie der früher beschriebene Farbstoff.

Die weingeistige Lösung desselben zeigt eine braungelbe, satte Farbe und nicht das schöne, helle Orange des Aurins. Sie wird mit alkalischen Substanzen ebenfalls intensiv carminroth. Es ist bemerkenswerth, dass dieser Körper, mit Anilin erhitzt, die Azulinreaction gibt wie das Aurin.

Es ist mir erst zu Ende dieser ganzen umfangreichen Arbeit geglückt, dieses Nebenproduct des Corallins sicher zu erkennen, habe aber noch keine Zeit gefunden, grössere Mengen abzusondern und seine sonstigen Eigenschaften zu studiren, die eine sichere Reindarstellung ermöglichen würden; deshalb begnügte ich mich mit einer einzigen Analyse, um über denselben einigermaßen orientirt zu sein. Die Trocknung desselben lieferte 5·02% Wasser und die Analyse des getrockneten Präparates:

		$C_{22}H_{16}O_5$ verlangt
C	73·08	73·33
H	4·36	4·44

Wenn man das Wasser als Krystallwasser ansieht, so wäre die Molecularformel der lufttrockenen Substanz



welche 4·76% Wasser verlangt. Der Vollständigkeit halber wurde noch ein Hydroproduct auf gleiche Weise wie bei dem vorher beschriebenen Farbstoffe dargestellt und dasselbe in farblosen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Die Analyse derselben lieferte:

	$C_{22}H_{18}O_5$ verlangt
C	73·28
H	4·91
	72·93
	4·97

Obzwar die Analyse dieses Leukoproductes die für den Farbstoff angenommene Formel bestätigen würde, so möchte ich für die Richtigkeit derselben doch keine Bürgschaft übernehmen, weil ich einen solchen Körper vorderhand in keinen Zusammenhang mit denjenigen Substanzen zu bringen vermag, die ich aus selbsterzeugtem und käuflichem Corallin, sodann aus Fuchsin herzustellen vermochte.

Bei der fractionirten Fällung des von diesem Farbstoffe herrührenden Filtrates gelangte ich zu einem ganz farblosen Niederschlag, der so deutlich krystallinisch war, dass ich in demselben das α -Aurinoxid vermuthete. Eine Analyse des durch Umkrystallisiren gereinigten Präparates bestätigte diese Vermuthung, denn sie ergab 9·59% Wasser anstatt der theoretischen 10·52%, ferner

	$C_{19}H_{14}O_4$ verlangt
C	74·34
H	4·64
	74·51
	4·57

wodurch ein weiterer Beweis geliefert wird, dass sich dieser Körper in den Nebenproducten fertig vorfindet.

Untersuchung des käuflichen Corallins.

Da ich in dem selbsterzeugten Corallin kein Methylaurin vorfand und zu der Überzeugung gelangte, dass die Darstellungsweise diesbezüglich von keinem Einflusse sei, so suchte ich den Grund in der Beschaffenheit des Phenols. Es liegt der Gedanke nahe, dass das Homologe des Aurins aus einem Gemenge von Phenol und Orthokresol hervorgehen

sollte, und doch konnte ich mich nicht gleich entschliessen, einen Versuch in dieser Richtung zu unternehmen. Ich hatte nämlich schon vor vielen Jahren solche Gemische versucht und Producte erhalten, welche nichts Krystallisationsfähiges enthielten. Schliesslich schöpfte ich Verdacht in die Beschaffenheit des damals angewendeten Kresols, welches nicht wie jetzt in allen drei Modificationen zu erhalten war, sondern sehr wahrscheinlich nur ein Gemenge gewesen ist.

Ich verschaffte mir also reines Orthokresol, stellte ein Gemenge von einem Molekül desselben mit zwei Molekülen Phenol her, versetzte dasselbe mit circa $\frac{2}{3}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure und ebensoviel entwässerter Oxalsäure.

Die Erhitzung geschah in sonst üblicher Weise, aber der Process verlief rascher als früher und war im Mittel aus drei Versuchen in 22 Stunden beendet. Die Ausbeute an Corallin war ebenfalls grösser, nämlich 60 Procent gegen 47 Procent; ein Beweis, dass diese Mischung reactionsfähiger ist.

Noch reactionsfähiger ist Orthokresol allein, welches eine Ausbeute von 73 Procente lieferte.

Die Trennung der Corallinbestandtheile wurde wieder mit Kohlendioxyd vorgenommen und lieferte einen Niederschlag, der auffallend dunkler als sonst erschien und die Gegenwart des gesuchten Körpers vermuthen liess. Die Ausbeute an dem gefällten Producte betrug 29 Procent; also auch mehr gegen früher, wo nur 26 Procent erhalten werden konnten.

Das durch Kohlendioxyd abgetrennte Gemisch der Nebenproducte besass das gleiche Aussehen wie dasjenige, welches aus dem mit reinem Phenol erhaltenen Corallin, abgeschieden wurde. Der mit Kohlendioxyd gefällte Farbstoff erschien viel schwerer löslich und dessen weingeistige Lösung zeigte eine hellere Färbung.

Die fractionirte Krystallisation dieses Productes lieferte zuerst einen zinnoberrothen, pulverigen, äusserst schwer löslichen Farbstoff; dann trat ein aurinähnlicher, auch noch ziemlich schwer löslicher Körper auf. Nach diesem schied sich eine messingglänzende Fraction aus, die ich an ihrem Aussehen als die gesuchte Verbindung erkannte und aus der letzten Mutterlauge krystallisirte schliesslich eine sehr leicht lösliche

Substanz, welche einen grasgrünen Metallglanz besass und deren weingeistige Lösung eine tief braungelbe Farbe zeigte. Alle drei Verbindungen gaben mit Ätzkali die carminrothe Färbung wie das Aurin.

Als ich diese 3 Fractionen durch Krystallisation weiter zu trennen versuchte, vermehrte sich die Zahl der Substanzen um weitere zwei.

Da ich wegen der Kostspieligkeit des Orthokresols nur 118 g gefällten Rohfarbstoffes zu erzeugen vermochte, so waren die Ausbeuten an den einzelnen Verbindungen bedenklich klein für eine gründliche Untersuchung derselben. Häufig merkte ich erst an den Analysen, dass manche dieser Substanzen noch eines Umkrystallisirens bedürfen würde, so dass das Resultat dieser Arbeit kein befriedigendes genannt werden konnte. Ich hätte mindestens 1 kg Corallin, das ist circa 0.5 kg gefällten Farbstoff zur Fortsetzung der Untersuchung nöthig gehabt. Aber soviel habe ich doch erkannt, dass zur Entstehung der gesuchten Verbindung Orthokresol nöthig sei und dass daher das einstens verarbeitete Phenol diesen Körper enthalten musste. Bevor ich an die Beschaffung des erforderlichen kostspieligen Orthokresols ging, untersuchte ich vorerst das käufliche Corallin in der Voraussetzung, dass zu dessen Darstellung wahrscheinlich ein minder reines, Orthokresol enthaltendes Phenol verwendet werden dürfte. Ich benützte ein Corallin der Berliner Anilinfabrik, welches unter der Bezeichnung »Aurin spirituslöslich« im Handel erscheint. Meine Vermuthung hat sich thatsächlich bestätigt, denn dieses Material enthält sehr viel von der messingglänzenden Verbindung; vielleicht mehr als von Aurin.

Ich schritt nun an die Trennung des käuflichen Productes und führte dieselbe in der früher beschriebenen Weise durch. Es wurden 2 kg in zwei Theilen in Arbeit genommen und jeder Theil für sich der Trennung durch Fällung und Krystallisation unterworfen.

Der mittelst Kohlendioxyd aus der alkalischen Lösung gefällte krystallinische Farbstoff betrug 30 Procent, sah auffallend dunkel aus und liess einen deutlich grünlichen Metallglanz erkennen. Seine Löslichkeit in Weingeist war grösser,

als bei selbst erzeugtem Corallin und die Farbe der Lösung auffallend dunkel. Er wurde in kochendem Weingeist gelöst und die ziemlich gesättigte Lösung mit soviel heissem Wasser versetzt, dass der Alkoholgehalt dadurch auf beiläufig 60 Volumprocente herabsank. Die so erhaltene Lösung enthielt ungefähr 10 Procente Farbstoff.¹

Den nächsten Tag war die Lösung in einen Brei von langen spiessigen Krystallen verwandelt, welcher nach einigen Tagen abfiltrirt wurde. Aus der Mutterlauge schieden sich mehrere Fractionen von ganz eigenartigem Aussehen ab, die auf den ersten Blick erkennen liessen, dass sie Gemenge seien. Die Trennung der einzelnen Fractionen erforderte viel Mühe und Zeit und lieferte verschiedenartig aussehende Producte. Solche, welche ein gleiches Aussehen zeigten, wurden zusammengethan und für sich umkrystallisirt. Mit Hilfe der Elementaranalyse wurde der Gang controllirt und das Umkrystallisiren nur dann als beendet angesehen, wenn sich weder das Aussehen, noch die chemische Zusammensetzung der ersten und zweiten Krystallisation geändert hatten.

Auf diese Weise ist es mir gelungen das Vorhandensein von vier Substanzen sicher festzustellen und die Existenz einer fünften erscheint nur insofern zweifelhaft, da es mir wegen Materialmangels nicht möglich war einen Abkömmling darzustellen und aus dessen Zusammensetzung einen Rückschluss auf die Zusammensetzung des ursprünglichen Körpers zu ziehen. Indessen ist es mir später gelungen einen Körper dieser Zusammensetzung auch aus selbst erzeugtem Corallin abzusondern, sein Hydroproduct darzustellen und zu untersuchen, so dass nunmehr jeder Zweifel an der Existenz desselben beseitigt erscheint.

Erster Bestandtheil.

Der für mich wichtigste Bestandtheil war derjenige, der das Aussehen jener Verbindung besass, die ich vor Jahren unter

¹ In Zukunft wurde ich den gefällten Farbstoff gleich mit 60-procentigem Weingeist behandeln und dadurch in eine leicht und schwer lösliche Partie trennen.

Händen hatte, als ein Isomeres der Rosolsäure erkannte und als Methylaurin bezeichnete.

Die durch Umkrystallisiren in reichlicher Menge erhaltene Substanz, bestand aus feinen Prismen, die im durchgelassenen Lichte eine tief rothbraune Farbe und oberflächlich einen grünlichen Metallglanz besaßen. Die Farbe und der Metallglanz geben dem Ganzen eine braunrothe Färbung. Da die Analyse dieser Substanz stets einen um ein Procent geringern Kohlenstoffgehalt ergab, bei sonst richtigem Gehalte an Wasserstoff und Krystallwasser, so suchte ich den Fehler zunächst in der Analyse.

Sehr bald überzeugte ich mich, dass der Grund in der Substanz selbst zu suchen sei und ich verlegte mich auf das Umkrystallisiren. Dies geschah immer in der Weise, dass ich dieselbe in starkem, kochendem Weingeist löste und die Lösung mit heissem Wasser soweit verdünnte, dass der Alkoholgehalt auf etwa 60—70 Procente herabsank. Beim Abkühlen trat sofortige Krystallisation ein, oft so bedeutend, dass die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Jede solche Arbeit veränderte ein wenig das Aussehen dieser Substanz, sie wurde heller roth, der grünliche Metallglanz wurde schwächer und erfuhr eine Wandlung ins Messinggelbe. Die Analysen lieferten auch wechselnde Resultate, so dass ich der Meinung war, die Substanz sei leicht zersetzbar und vertrage diese Behandlung nicht.

Meine Aufschreibungen aus der Zeit meiner ersten Untersuchung erwähnen auch einer solchen Schwierigkeit; die Analyse lieferte auch anfänglich Zahlen, die ich nicht zu deuten vermochte, doch gelangte ich schliesslich zu Fractionen, deren wiederholte Analyse zu der Formel $C_{20}H_{16}O_3$ führte. Auch diesmal erhielt ich zuweilen eine Krystallisation, deren Analysen mit dieser Formel ziemlich gut übereinstimmten, aber ich wurde misstrauisch gemacht, weil das daraus erzeugte, besonders rein aussehende Hydroproduct andere, aber immer unzweideutige Resultate lieferte.

Nach vielen Mühen ist es mir endlich gelungen diesen Körper vollkommen rein und sehr schön krystallisirt zu erhalten. Die Analysen desselben, von Partien verschiedener Herkunft,

stimmten unter sich und mit denjenigen der Abkömmlinge auf das Beste überein.

	I.	II.	III.	IV. ¹	V. ²	VI. ³	
C	77·93	77·50	77·81	77·44	77·70	77·80	78·26
H	5 41	5·39	5·34	5·27	5·32	5·32	5·34

Diese Substanz enthält, wenn sie aus verdünntem Wein-geist herauskrystallisirt, immer etwas Wasser, welches nicht in trockener Luft, wohl aber beim Erhitzen auf 100° C. entweicht und als Krystallwasser angesehen werden muss. Krystallisirt die Substanz aus absolutem Alkohol oder Eisessig, so ist sie wasserfrei. Die Wasserbestimmungen ergaben etwas schwankende Werthe, z. B.

4·42 5·48 5·49 5·65

Aus diesen Zahlen folgt, dass diesem Körper eine andere Zusammensetzung zukömmt, als ich einst angenommen hatte; sie entsprechen nicht der Formel $C_{20}H_{16}O_3$, sondern stimmen mit C_6H_5O überein.

Die erstere verlangt:

C.....78·94 H.....5·26

Die zweite verlangt:

C.....77·42 H.....5·37

Es ist selbstverständlich, dass die Molecularformel dieser Verbindung ein Vielfaches der aus der Analyse abgeleiteten Formel sein muss und es hat sich erstere aus der Untersuchung des Hydroproductes ergeben, wie später angegeben werden soll.

Es ist bis jetzt nicht möglich diese Zusammensetzung in eine Beziehung mit der Formel des Aurins zu bringen und es ist daher fraglich ob dieser neue, ohne Analogie dastehende Körper, der Triphenylmethanreihe angehört. Trotz dieser grossen Verschiedenheit in der Zusammensetzung sind seine

¹ Aus absolutem Alkohol auskrystallisirt.

² Aus Eisessig umkrystallisirt.

³ Diese beiden Proben stammen aus jenem Corallin, welches aus Phenol und *o*-Kresol dargestellt wurde.

Eigenschaften denen des Aurins in manchen Fällen doch sehr ähnlich. Beide lösen sich in Weingeist mit heller Orangefarbe, die durch alkalische Substanzen in Carminroth übergeht. Beide haben einen phenolartigen Charakter und werden aus alkalischen Lösungen mit Kohlendioxyd gefällt. Beide liefern mit Salzsäure und Schwefelsäure schön krystallisirte Salze. Mit Wasser auf 240° C. erhitzt, liefern selbe Dioxybenzophenon und durch Erhitzung mit alkoholischem Ammoniak auf 180° C. eine Base, deren Salze die Farbe des Fuchsins zeigen. Dagegen zeigt sich wieder eine Verschiedenheit bei der Herstellung der Hydrocyan-, der Acetylderivate u. s. w., so dass ich schon früher meine Bedenken über die vermeintliche Natur dieses Körpers ausgesprochen habe.¹

Eine andere Verschiedenheit zeigt sich in dem Verhalten gegen siedendes Anilin.

Aurin liefert sehr leicht einen blauen Farbstoff, das Azulin, welches wohl nichts anderes als Triphenyl-*p*-Rosanilin sein dürfte; jener Körper hingegen wird zwar wohl gelöst, aber diese Lösung verändert ihre Farbe nicht. Dies hängt wohl mit dem Fehlen von Hydroxylgruppen zusammen, da es diese sind, welche beim Aurin auf das Anilin reagieren.

Von grösster Wichtigkeit für die Ermittlung der Molecularformel war die Leukoverbindung, welche ich in folgender Weise bereitet habe:

Es wurde der Farbstoff in 60procentigem Weingeist gelöst, Essigsäure und Zinkstaub zugesetzt, nachher solange erhitzt bis vollständige Entfärbung eintrat, was in wenig Minuten stattfand. Die Lösung wurde rasch durch ein Faltenfilter filtrirt und in Wasser einlaufen gelassen, wobei sich das Hydroproduct in schönen Nadeln abschied. Die abfiltrirte und gewaschene Substanz wurde schliesslich aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, wodurch dieselbe in blonden, zuweilen auch ganz farblosen Krystallen erhalten wurde, welche unter dem Mikroskope bald als Prismen, bald in Rhomben erschienen, aber stets die gleiche Zusammensetzung zeigten. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

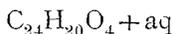
¹ Sitzungsberichte der k. Akad. der Wissensch. in Wien, Abth. II. b., Bd. LXXXII, Jg. 1880, S. 599.

	<i>a</i>			<i>b</i> ¹		<i>c</i>
C	77·75	77·28	76·72	76·87	77·11	77·51
H	5·75	5·86	5·82	5·95	5·98	5·90

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{24}H_{22}O_4$, welche verlangt:

$$C 77 \cdot 00, \quad H 5 \cdot 88.$$

Somit kommt dem ursprünglichen Körper die Molecularformel



zu, die einen Krystallwassergehalt von 4·62 Procente beansprucht.

Von grösster Wichtigkeit erschien ferner das Verhalten dieses Farbstoffes zu Essigsäureanhydrid, das ich übrigens schon vor Jahren studirt hatte, aber nicht zu dem damals erhofften Biacetylderivat des Methylaurins gelangen konnte.²

Ich habe jetzt diese Arbeit wiederholt und die Acetylierung in der Weise durchgeführt, dass ich den vorher getrockneten Farbstoff mit der fünffachen Menge von Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat eine halbe Stunde kochte, wobei die entstandene orangegelbe Lösung allmählich eine helle citronengelbe Farbe annahm. Die Flüssigkeit in Wasser gegossen schied ein Harz aus, welches allmählich härter wurde und nach zwei Tagen eine sandige Beschaffenheit annahm. Dasselbe wurde abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, und da dieses Reactionsproduct fast dasselbe Gewicht als der in Verwendung genommene Farbstoff zeigte, so konnte gleich daraus geschlossen werden, dass derselbe keine Acetylierung erlitten habe.

Die weingeistige Lösung dieser Substanz schied strohgelbe blumenkohlartige Gebilde ab, welche behufs weiterer Reinigung nochmals in 80 procentigem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gelöst wurden.

¹ Stammt von einem Corallin, welches aus Phenol und Orthokresol erhalten wurde.

² Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd. LXXX, S. 182.

Diese Lösung schied sofort körnige Krystalle ab, welche nahezu farblos, aber nicht deutlich genug ausgebildet waren. Die Analyse derselben ergab:

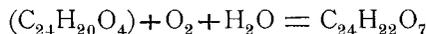
			<u>C₂₄H₂₂O₇ verlangt</u>
C	68·05	68·05	68·24
H	5·45	5·36	5·21

Ein in derselben Weise vor Jahren dargestelltes Product enthielt

C	68·43	68·14
H	5·30	5·29

also fast genau dieselbe Zusammensetzung.¹

Diese Verbindung ist offenbar durch Oxydation der siedenden Eisessiglösung und durch nachherige Wasseraufnahme des in Wasser gegossenen Reactionsproductes entstanden; daher auch das allmähliche Erstarren und Sandigwerden der anfänglich harzigen Masse. Die ganze Umwandlung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Aus diesem Verhalten geht also hervor, dass dieser Farbstoff keine auf diesem Wege nachweisbare Hydroxylgruppen enthalte.

Nachdem dieser Farbstoff ein Hauptbestandtheil des käuflichen Corallins ist, so kann derselbe doch nicht als eine nebensächliche Verbindung angesehen und ohne Namen in die chemische Literatur eingeführt werden. Nachdem derselbe an einen von Runge entdeckten Farbstoff die Rosolsäure erinnert und seiner ungewöhnlichen Zusammensetzung zufolge von den beiden homologen Aurinen scharf unterschieden werden muss, so würde es sich empfehlen, denselben als Rosol zu bezeichnen.

Für die Erkennung der Natur des Rosols ist von grösster Bedeutung das Verhalten von Essigsäureanhydrid zu dem Hydroproducte desselben, welches ich vor 15 Jahren studirt hatte.²

¹ Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd. LXXX, S. 183.

² Ebenda, Bd. LXXX.

Wenn man Leukorosol bei Zimmertemperatur in Essigsäureanhydrid löst und einige Zeit im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure stehen lässt, so scheiden sich beim Verdunsten Krystalle und gleich nachher harzartige Massen ab. Die Krystalle zeigten die charakteristische Form des Leukaurins und eine damit ausgeführte Analyse bestätigte das Vorhandensein dieser Substanz. (!)

Wenn man hingegen Leukorosol mit Essigsäureanhydrid $\frac{1}{4}$ Stunde kocht, so scheidet sich durch Wasserzusatz eine harzige Masse aus, die mit Weingeist betropft, zu einem krystalinischen Pulver zerfällt. Die weingeistige Lösung desselben scheidet grosse spießige Krystalle ab. Die durch Umkrystallisiren gereinigten enthielten:

			$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}_7$ verlangt
C	69·16	69·25	69·12
H	5·49	5·29	5·07

Die Zahlen der zweiten Analyse kommen ziemlich nahe dem Triacetylproduct eines Körpers $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$, welches kürzlich Dr. Herzig und Smoluchowski durch Acetylirung des Aurins gefunden haben.¹

Diese zwei Reactionen dürften also ergeben, dass das Rosol nur ein verhüllter Abkömmling des Aurins sei und dass in dem Moleküle des Rosols der ganze Atomcomplex des Aurins existire.

Zweiter Bestandtheil.

Nachdem die weingeistigen Lösungen des Aurins und Rosols eine helle Färbung zeigen und beide ziemlich schwer löslich sind, so war es auffällig, dass die Niederschläge, die ich durch Kohlendioxyd aus käuflichem Corallin erzielte, viel löslicher erschienen und eine tief braungelbe Farbe zeigten. Schon beim Auflösen wurde bemerkt, dass der gefällte Farbstoff ein Gemisch von leicht und schwerlöslichen Substanzen sei und dass den Ersteren die tiefe Färbung zukomme. Das Rosol,

¹ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, Abth. II. b., Bd. CIII, Jänner 1894.

welches immer zuerst herauskrystallisirte, besass einen grünen Metallglanz, der bei wiederholtem Umkrystallisiren eine Umwandlung ins Bronze- oder Messingglänzende erfuhr. Das aus den Mutterlaugen herauskrystallisirte Rosol war noch tiefer grün und endlich trat ein ganz anders krystallisirter, cantharidenglänzender Körper auf, der sich durch eine viel grössere Löslichkeit in Weingeist und eine satte, braungelbe Färbung seiner Lösung von Aurin und Rosol unterschied. Diese Substanz ist trotz ihrer grossen Löslichkeit doch sehr schwer von Rosol zu trennen und vermag dessen Aussehen stark zu verändern, auch wenn nur sehr wenig beigemennt erscheint. Ich habe von diesem Körper nicht viel isoliren können, weil ich zu spät auf denselben aufmerksam wurde und daher nicht rechtzeitig eingreifen konnte, um denselben in seiner Hauptmenge zu fassen. Bei Wiederholung dieser Arbeit würde es mir viel leichter fallen, grössere Mengen abzuscheiden. In den Mutterlaugen jener Fractionen, die sich durch eine grasgrüne oder blaugrüne Farbe auszeichnen, ist derselbe stets enthalten.

Wenn man diese Mutterlaugen soweit als möglich auskrystallisiren lässt und die erhaltene Krystallisation wiederholt aus 50-procentigem Weingeist umkrystallisirt, so bekommt man diese Substanz analysenrein. Das Charakteristische dieses Körpers ist sein Verhalten beim Krystallisiren. Die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt sich mit einzelnen würfelförmigen Krystallkörnchen, die sich stets vermehren, ohne sich zu vereinigen und eine zusammenhängende Decke zu geben. Es sieht das Ganze so aus, als ob man grünen Sand auf den Flüssigkeitsspiegel gestreut hätte.

Die Analyse dieser bei 100° C. erhitzten Verbindung ergab:

C	76·73	76·97
H	5·12	5·15

Durch nochmaliges Umkrystallisiren resultirte eine Krystallisation, welche enthielt:

		$\underbrace{C_{22}H_{18}O_4}_{\text{verlangt}}$
C	76·87	76·30
H	5·17	5·20

Nachdem das Umkrystallisiren keine Veränderung in der Zusammensetzung bewirkte, so ist dieselbe als analysenrein anzusehen. Diese Substanz enthält Krystallwasser, welches bei 100° C. entweicht; die gefundene Menge betrug:

$$6 \cdot 12, \quad 5 \cdot 97, \quad 4 \cdot 17.$$

Bei Annahme von 1 Molekül desselben würde die Rechnung 4·94 Procenete erfordern. Es lässt sich daher annehmen, dass diesem neuen Körper im lufttrockenen Zustande eine Zusammensetzung zukomme, welche der Formel $C_{22}H_{18}O_4 + aq$ entspricht und vom Rosol um C_2H_2 differirt.

Der durch das oftmalige Umkrystallisiren verminderte Vorrath beziffert sich jetzt auf 4 g, den ich nicht zur Darstellung eines Abkömmlings, z. B. des Leukoproductes ausreichend halte und auch zu meiner Deckung nöthig habe.

Die Existenz einer solchen Substanz, die nicht weiter untersucht wurde, könnte daher etwas fraglich erscheinen, aber glücklicherweise habe ich in einem anderen Rohmaterial einen Körper von gleichen Eigenschaften in grösserer Menge nachgewiesen, auch dessen Hydroproduct dargestellt und als deren nächst höhere homologe Verbindung erkannt. Das Vorhandensein oberwählter Verbindung kann daher als erwiesen angesehen werden.

Eine solche Substanz hat sich auch bei der Untersuchung des aus Phenol und Orthokresol dargestellten Corallins bemerkbar gemacht, die Reinigungsarbeiten beirrt, doch ist es mir nicht gelungen, denselben in reinem Zustande zu erhalten.

Dritter Bestandtheil.

Wie eingangs erwähnt wurde, habe ich von dem käuflichen Corallin 2 kg in zwei Portionen zu je 1 kg in Arbeit genommen. Obwohl diese in derselben Art durchgeführt wurde, so ergaben sich mit der Zeit doch kleine Abweichungen, die durch allerlei Nebenumstände veranlasst wurden. Jede Partie lieferte bei der eingeleiteten Krystallisation nicht immer das gleiche Resultat, da es unmöglich war, die Bedingungen in allen Fällen strenge einzuhalten und die Prozesse ganz zu beherrschen. Aus den letzten Mutterlaugen einer solchen Partie, die bereits eine

syropöse Beschaffenheit anzunehmen begannen, schied sich ein in langen, blauen Nadeln krystallisirter Körper ab, den ich abfiltrirte, mit der Pumpe kräftigst absaugte, aber wegen seiner grossen Löslichkeit äusserst wenig waschen konnte. Die Menge dieser Substanz betrug 7 g. Sie wurde aus 50-procentigem Weingeist umkrystallisirt und lieferte wiederum herrliche stahlblaue Nadeln im Gewichte von nur 3·5 g. Sie enthielten viel Krystallwasser, das sie bei 100° C. verloren und wurden dabei metallischgrün. Das Aussehen dieser Substanz lässt grösste Reinheit vermuthen, deshalb halte ich die durch Analyse gefundene Zusammensetzung als zweifellos richtig.

Die wasserfreie Substanz enthielt:

			$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5$ verlangt
C	71·61	71·33	71·43
H	4·79	4·77	4·76

Die Menge des Krystallwassers betrug 12·61 und 12·57 $\frac{0}{10}$. Mit Zugrundelegung dieser Zahlen wäre die Molecularformel der lufttrockenen Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5 + 2\frac{1}{2} \text{ aq}$, welche 11·81 $\frac{0}{10}$ Krystallwasser verlangt.

Das ist ein höchst interessantes Ergebniss, denn dieser Körper differirt wiederum um C_2H_2 von der vorhergehenden Verbindung, wenn der Sauerstoff unberücksichtigt bleibt.

Vierter Bestandtheil.

Bei der Verarbeitung des zweiten Kilogrammes von käuflichem Corallin ist am Schlusse der Krystallisation ebenfalls eine Mutterlauge von harziger Beschaffenheit resultirt, aber das Auftreten des vorherigen Körpers wurde nicht mehr wahrgenommen. Um die der Krystallisation hinderlichen harzigen oder harzig gewordenen Stoffe abzusondern, verfiel ich auf die Idee, das Ganze in Ätznatron zu lösen und die vorhandenen krystallinischen Farbstoffe neuerdings mit Kohlendioxyd niederzuschlagen. Ich bekam einen grünschwarzen Niederschlag, der in 50-procentigem Weingeist gelöst wurde und dessen Lösung nach einiger Zeit Krystalle von tiefgrünem Metallglanz abschied, dann aber wiederum harzig wurde. Diese Fraction bestand

aus unvollständig ausgebildeten, zusammengewachsenen Krystallen, die sich in Weingeist ungemein leicht mit tiefbraunrother Farbe lösten und Krystallwasser enthielten, das bei 100° C. entwich.

Die Analyse ergab 6·56% Krystallwasser und die trockene Substanz lieferte:

	$C_{20}H_{16}O_4$ verlangt
C 75·42	75·00
H 5·01	5·00

Diese Zahlen führen zu der Molecularformel $C_{20}H_{16}O_4 + aq$, welche 5·33% Wasser verlangt.

Dieselbe Substanz wurde ohne vorherige Entwässerung analysirt und hiebei gefunden:

	$C_{20}H_{16}O_4 + aq$ verlangt
C 71·34	71·01
H 5·33	5·33

Ich habe leider diese etwa 6 g betragende Substanz mit dem früher beschriebenen zweiten Bestandtheil $C_{22}H_{18}O_4 + aq$ wegen der grossen Ähnlichkeit verwechselt, zusammengethan und war dann nicht mehr im Stande, dieselbe durch Krystallisation wiederzugewinnen und irgend einen Abkömmling daraus darzustellen.

Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung und sonst gleichen Eigenschaften habe ich — wie früher erwähnt wurde — auch aus selbsterzeugtem Corallin abgeschieden und, obwohl sie deutlich krystallinisch war, nicht durch Krystallisation, sondern nur durch Fällung erhalten. Wahrscheinlich waren diesmal die Krystallisationsverhältnisse günstiger.

Fünfter Bestandtheil.

Beim Umkrystallisiren der einzelnen Fractionen traten Krystalle auf, die ich nach ihrem Aussehen als Aurin erkannte. Mit einer weitem Untersuchung dieser Substanz, ob sie nicht vielleicht die homologe Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ enthalte, habe ich mich nicht befassen wollen, weil ich an dem Gelingen dieses

Nachweises zweifle, wenn die letztere nicht in grosser Menge vorhanden ist. Die Controle der Krystallisation würde auch dadurch sehr erschwert werden, weil beide Verbindungen das gleiche Aussehen besitzen sollen.

Untersuchung des Fuchsins.

Bekanntlich haben Gräbe und Caro durch Diazotirung des Fuchsins eine homologe Substanz des Aurins, die sogenannte Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ erhalten. Diese Arbeit datirt aus einer Zeit, wo der Bestand des *p*-Rosanilins und des Aurins noch nicht bekannt war.¹ Eine Wiederholung dieser Arbeit schien mir nothwendig zu sein; auch wollte ich die Rosolsäure kennen lernen und mit dem Aurin vergleichen.

Ich verschaffte mir durch einen Agenten einer Farbenfabrik angeblich parafreies Fuchsin, das ich in einer Menge von 1 kg in Arbeit nahm, mich jedoch dabei nicht strenge an die Angaben obiger Forscher hielt. Mir schien die zur Lösung des Fuchsins angewendete Menge von Salzsäure viel zu gross und ebenso der Verdünnungsgrad, wesshalb ich die Diazotirung in folgender Weise vornahm:

Je 50 g gepulvertes Fuchsin wurden in 60 g concentrirter Salzsäure gelöst, welche mit 2 l Wasser verdünnt wurde. Diese Lösung wurde vorsichtshalber filtrirt, um etwa ungelöst gebliebenes Fuchsin zu beseitigen, dann mit Eis gekühlt und eine ebenfalls gekühlte Lösung von 96 procentigem Natriumnitrit vorsichtig und unter Umrühren eingetragen, bis ein Tropfen dieser Mischung auf Fliesspapier keinen rothen Ring hervorbrachte und Jodstärkepapier ganz schwach blau färbte. 50 g Fuchsin verbrauchten hierbei ungefähr 24 g Nitrit. Mehrere solche Portionen wurden miteinander vereinigt, auf dem Wasserbade erhitzt und der ausgeschiedene, metallischgrüne Farbstoff abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Nachdem Aurin auch in Soda löslich ist, so benützte ich zur Lösung des Reactionproductes Soda anstatt Ätznatron, in der Meinung, dass die Ausfällung weniger Kohlendioxyd beanspruchen dürfte. Das war ein glücklicher Griff, denn zu meinem Erstaunen blieb ein Theil

¹ Ann. der Chemie; Bd. 179, S. 184.

des Rohfarbstoffes ungelöst und ich hatte denselben dadurch in zwei verschiedene Theile geschieden.

Die erhaltene tiefrothe Lösung wurde filtrirt, mit Kohlendioxyd in gewöhnlicher Weise behandelt, um den gelösten Farbstoff in reinem Zustande niederzuschlagen und von den störenden Beimengungen zu befreien. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt, abgesaugt, nachher in Wasser verrührt, welches mit Essigsäure versetzt wurde, um das Alkali abzustumpfen. Das Ganze wurde nochmals filtrirt und gründlich gewaschen. Der so gereinigte Niederschlag besass eine chokoladebraune Farbe und war schwieriger in Weingeist löslich, als jener, den ich aus Corallin erhalten hatte. Er wurde in viel kochendem Weingeist gelöst und die erhaltene heisse Lösung zum Krystallisiren hingestellt. Die Hauptmasse des Farbstoffes krystallisirte bald heraus und bildete ein unansehnliches chokoladebraunes Pulver ohne Metallglanz. Die nachher erhaltene Fraction bestand aus krystallinischen Krusten von tiefgrünem Metallglanz, die sich in Weingeist bei weitem leichter lösten.

Durch Umkrystallisiren dieser zwei Hauptfractionen gelangte ich zu zwei ganz verschieden aussehenden Substanzen, die im Nachfolgenden beschrieben werden sollen.

Erster Bestandtheil.

Die erste schwer lösliche Substanz besteht aus feinen, krystallinischen Körnchen oder Blättchen, die im durchgelassenen Lichte tief rothbraun und im reflectirten Lichte schön stahlblau erscheinen. Sie können wasserfrei und mit Krystallwasser erhalten werden, je nach der Stärke des Weingeistes, den man zur Lösung anwendet. Die weingeistige Lösung ist gelbroth und wird mit alkalischen Flüssigkeiten prachtvoll carminroth. Der Mangel an Metallglanz, die blaue Flächenfarbe würden dem Aurin ziemlich nahe kommen und ich vermuthete daher, dass dieser Körper Gräbe—Caro's Rosolsäure sei. Die Elementaranalyse mehrerer Proben verschiedener Abstammung ergab jedoch ein ganz anderes Resultat, nämlich:

	<i>a</i>	<i>b</i>		<i>c</i>	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_4$ verlangt
C	78·22	78·28	78·10	77·72	77·72
H	5·92	5·94	5·83	5·76	5·70

Das Präparat *a* enthielt 4·86 und 5·02% Krystallwasser, während die übrigen Präparate wasserfrei erschienen. Der krystallwasserhaltigen Substanz würde sonach die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_4 + aq$ zukommen, welche 4·45% Wasser beansprucht. Da ich diese Formel nicht zu deuten wusste, so war ich der Meinung, dass die ganze Darstellung misslungen und diese Substanz irgend ein secundäres Zersetzungsproduct sei. In dieser Ansicht wurde ich bestärkt durch die Bildung eines in Soda unlöslichen Körpers, die auf keine glatte Reaction bei der Diazotirung des Fuchsins schliessen liess. Durch diesen Misserfolg entmuthigt, liess ich diese Arbeit monatelang ruhen. Mittlerweile war es mir gelungen die wahre Zusammensetzung des Rosols zweifellos festzustellen und nun war ich nicht wenig überrascht, dass obige Formel um CH_2 abweiche und diese Substanz somit als die nächstliegende homologe Verbindung des Rosols, also als Methylrosol anzusehen sei.

Hierauf stellte ich das Hydroproduct genau so dar wie das des Rosols, erzielte jedoch wegen der grösseren Luftempfindlichkeit keine so grosse Ausbeute und keine so hellen Krystalle.

Sie bestehen aus ziemlich gut ausgebildeten Cubooctaedern, die an der Luft nachdunkeln. Die Analyse derselben ergab:

			$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_4$ verlangt
C	77·38	77·46	77·32
H	6·38	6·29	6·19

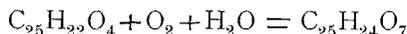
wodurch die Richtigkeit der für die ursprüngliche Substanz angegebenen Formel bestätigt wird.

Nachdem Rosol kein Acetylproduct liefert, so war das gleiche Verhalten von Methylrosol zu erwarten und bei einem in dieser Richtung unternommenen Versuche traten auch alle Erscheinungen ein, die bei der Behandlung des Rosols mit

Essigsäureanhydrid beobachtet wurden; nur bildeten sich mehr theerige Stoffe und die Ausbeute war geringer. Das krystallinische Präparat lieferte bei der Analyse:

	<u>C₂₅H₂₄O₇ verlangt</u>
C	69·22 68·81
H	5·74 5·51

Statt der Acetylierung erfolgt also ebenfalls eine Oxydation und Wasseraufnahme nach folgender Gleichung:



Gegen siedendes Anilin verhält sich dieser Körper gerade so wie Rosol. Die erhitzte Lösung wird nicht blau, behält ihre Farbe bei und in verdünnte Salzsäure gegossen, scheidet sich ein Niederschlag ab, der sich in Weingeist mit kirschrother Farbe löst.

Zweiter Bestandtheil.

Durch Umkrystallisiren der aus der Mutterlauge des Methylrosols herauskrystallisirten Krystallmasse, wurde eine Substanz erhalten, welche die grösste Ähnlichkeit mit jenem Corallinbestandtheil besass, dessen Zusammensetzung der Formel C₂₂H₁₈O₄ entsprach.

Auf deren Untersuchung legte ich den grössten Werth, weil ich in ihr eine homologe Verbindung vermuthete und der correspondirende Corallinbestandtheil, wegen Materialmangel nur lückenhaft untersucht werden konnte. Die hierbei gewonnenen Resultate sollten eine rückwirkende Stütze für die Richtigkeit jener Angaben sein, die sich auf das correspondirende Corallinpräparat beziehen.

Zum Umkrystallisiren dieses Körpers benützte ich ausnahmsweise Methylalkohol und die hiemit erzielte Lösung wurde stets mit etwas Wasser verdünnt, um die Krystallisation schneller in Gang zu bringen. Die Erzielung einer analysereinen Substanz von der gehofften Zusammensetzung hat sich sehr schwierig gestaltet; die Analysen ergaben durch längere Zeit zweifelhafte Ergebnisse, obwohl die Krystallisations-

erscheinungen mit denen der correspondirenden Corallinsubstanz auf das Genaueste übereinstimmten. Die Flüssigkeitsoberfläche bedeckte sich ebenfalls nur mit einzelnen Krystallkörnchen, die nicht zusammenwuchsen und keine zusammenhängende Decke bildeten, geradeso als ob man Sand darauf gestreut hätte. Durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren erhielt ich schliesslich eine Substanz, welche aus in Gruppen verwachsenen Krystallnadeln von lebhaft grasgrünem Metallglanz bestand, die im durchgelassenen Lichte eine braunrothe Farbe zeigten. Die weingeistige Lösung derselben ist ebenfalls satter rothgelb gefärbt, als die des Methylsols und wird mit alkalischen Flüssigkeiten auch intensiv carminroth. Sie enthält ebenfalls Krystallwasser und es zeigt sich also ein vollständiger Parallelismus in den Eigenschaften dieser aus käuflichem Corallin und aus Fuchsin dargestellten Verbindungen.

Die Trocknung obiger Verbindung von verschiedener Abstammung lieferte nicht sehr übereinstimmende Zahlen für die Menge des Krystallwassers, nämlich:

6·39, 5·87, 4·29, 4·80, 4·81.

Die Analyse der entwässerten Substanz lieferte folgende Zahlen:

	$C_{23}H_{20}O_4$ verlangt				
C	76·42	76·82	77·30	76·80	76·67
H	5·64	5·88	5·74	5·74	5·56

Bei der Annahme von einem Molekül Krystallwasser würde die Rechnung 4·76% erfordern, was mit den gefundenen Mengen in der Mehrzahl leidlich gut übereinstimmt, so dass der wasserhaltigen Substanz die Molekularformel $C_{23}H_{20}O_4 + aq$ zukommen dürfte.

Sehr schwierig gestaltete sich die Hydrirung dieser Verbindung wegen ihrer grossen Luftempfindlichkeit und theilweisen Verharzung, so dass mit knapper Noth soviel erhalten werden konnte, um die Zusammensetzung dieses Leuko-productes festzustellen.

Die Hydrirung dieser Substanz gelang am besten in folgender Art:

Es wurde eine mit verdünntem Methylalkohol erhaltene Lösung mit viel Essigsäure angesäuert und nur in der Kälte mit Zinkstaub behandelt. Die Entfärbung erfolgte unter starker Erwärmung fast augenblicklich. Das durch Wasserfällung abgeschiedene Reactionsproduct wurde in verdünntem Methylalkohol gelöst, die so erhaltene Lösung der Wirkung der Luftleere ausgesetzt, wobei sich anfänglich eine harzige Masse abschied und die Flüssigkeit heller wurde. Hierauf wurde selbe abgegossen und wieder der Luftleere ausgesetzt, wodurch sich sehr bald Krystalle von ziemlich heller Farbe abschieden. Die Analyse zweier Präparate verschiedener Abstammung ergab:

	<i>a</i>		<i>b</i>	$C_{23}H_{22}O_4$ verlangt
C	76·56	76·21	76·52	76·24
H	6·04	6·03	6·26	6·08

Die Übereinstimmung zwischen den durch Versuche und durch Rechnung ermittelten Zahlen ist eine vorzügliche und bestätigt auch die Zusammensetzung des ursprünglichen Farbstoffes.

Dritter Bestandtheil.

Wie bereits erwähnt, hat sich das durch Diazotirung des Fuchsin erhaltene Reactionsproduct nicht ganz in Soda gelöst; es blieb eine beträchtliche Menge, etwa $\frac{1}{4}$ ungelöst zurück und bestand aus einem dunkelrothen, etwas Metallglanz zeigenden Pulver, das sich in Weingeist mit schön blutrother Farbe löste und mit alkalischen Substanzen prachtvoll carminroth gefärbt wurde. Dieser Körper wurde durch Umkrystallisiren zu reinigen gesucht, indem man denselben in Methylalkohol löste und die erhaltene heisse Lösung durch Wasserzusatz soweit verdünnte, dass die Krystallisation schon während der Abkühlung eintrat. Es krystallisirte aus dieser Lösung ein schwärzlichgrünes krystallinisches Pulver, während an der Flüssigkeitsoberfläche grössere Krystallmassen mit goldgelbem Metallglanz auftraten. Das Aussehen dieses Körpers war übrigens nicht immer gleich, denn zuweilen erhielt ich Krystallkrusten, welche einen bronzeartigen, fast grünen Metallglanz

zeigten. Die Analyse der durch fractionirte Krystallisation und durch Umkrystallisiren erhaltenen Präparate ergab leider wenig übereinstimmende Zahlen und jedes Umkrystallisiren brachte irgend eine Änderung hervor, so dass ich diesen Körper für einen leicht zersetzlichen halten muss. Ich erhielt z. B. für die entwässerte Substanz verschiedener Abstammung folgende Zahlen:

	<i>a</i>		<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
C	75·76	75·60	76·20	75·00	74·83
H	5·63	5·56	5·66	5·54	5·53

Die Menge des Krystallwassers fand ich ebenfalls schwankend, nämlich:

$$9\cdot26, \quad 7\cdot29, \quad 8\cdot18.$$

Nach Analogie der bisherigen, aus käuflichem Corallin und Fuchsin abgeschiedenen Substanzen, welche von einander um C_2H_2 differiren, habe ich in diesem Körper eine Substanz von der Formel $C_{21}H_{18}O_4$ vermuthet, welche

$$C \dots\dots\dots 75\cdot45, \quad H \dots\dots\dots 5\cdot34$$

beansprucht. Nachdem obige Zahlen keine befriedigende Übereinstimmung zeigten, so hoffte ich durch Darstellung einiger Abkömmlinge zu einer Entscheidung zu gelangen. Die Darstellung eines Hydroproductes auf die sonst übliche Weise gelang nicht. Schon die Entfärbung durch Zinkstaub konnte niemals zu Ende geführt werden, ferner erhielt ich aus der hydrirten Lösung durch Wasserzusatz einen auffallend geringen Niederschlag, den ich nicht zum Krystallisiren bringen konnte. Eine Behandlung mit Essigsäureanhydrid bewirkte tiefgehende Zersetzungen unter Bildung harziger Producte, so dass ich die weitere Untersuchung dieses Körpers einstellen musste.

Nachdem es doch nicht denkbar ist, dass das angewendete Fuchsin kein Rosanilin enthalten hätte, so ist es sehr wahrscheinlich, dass dasselbe aus dem Diazotirungsprocesse nicht in der gewünschten Form der Rosolsäure, sondern in Form obigen Productes hervorgegangen ist.

Schlussbemerkungen.

Ich habe die Untersuchung aller jener im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen nicht weiter ausgedehnt, weil es mir hauptsächlich darum zu thun war, die wahre Zusammensetzung derjenigen Substanz festzustellen, die ich einstens entdeckt und nicht in voller Reinheit darzustellen vermochte. Ich habe mich an diesem Thema $3\frac{1}{2}$ Jahre müde gearbeitet und empfinde das Bedürfniss nach einer anderen wissenschaftlichen Thätigkeit. Das Ergebniss dieser Arbeit lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Mittelst Kohlensäure kann man verschiedene Farbstoffe oder anderweitige organische Verbindungen, die einen phenolartigen Charakter besitzen, aus ihren alkalischen Lösungen herausfällen, wodurch deren Reindarstellung wesentlich erleichtert werden kann. Dies gilt beispielsweise für Aurin, Rosol und ihren Verwandten, für Phenolphtaleïn u. s. w.

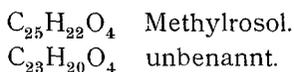
2. Corallin, welches aus reinem Phenol dargestellt wurde, enthält ausser Aurin noch zwei andere Farbstoffe, deren Zusammensetzung den Formeln $C_{20}H_{16}O_4$ und $C_{22}H_{16}O_5$ (?) entspricht und die untereinander in keinen verwandtschaftlichen Beziehungen zu stehen scheinen. Ein solches Corallin enthält ausserdem zwei ungefärbte isomere Substanzen, deren Zusammensetzung der Formel $C_{19}H_{14}O_4$ entspricht, welche somit um 1 Atom Sauerstoff reicher, als das Aurin sind und demgemäss als α - und β -Aurinoxyde bezeichnet werden sollen.

3. Corallin, welches aus Phenol und Orthokresol dargestellt wurde, oder das Handelsproduct, zu dessen Erzeugung ein minder reines, kresolhaltiges Phenol zur Anwendung kommt, enthält ausser den vorhin genannten Substanzen noch andere, worunter einige in einem Reihenverhältnisse zu einander stehen, aber mit Aurin eine geringere verwandtschaftliche Beziehung zeigen. Dieselben sind:

$C_{24}H_{20}O_4$	Rosol.
$C_{22}H_{18}O_4$	unbenannt.
$C_{20}H_{16}O_4$	»
$C_{20}H_{10}O_5$	»

Diese Gruppe möge als Rosolgruppe bezeichnet werden.

4. Durch Diazotirung von parafreiem Fuchsin entstehen mehrere Substanzen, welche einigen Corallinbestandtheilen sehr ähnlich sind und nach ihrem Charakter und ihrer chemischen Zusammensetzung als Homologe aufzufassen wären, nämlich:



Ist es schon genug auffallend, dass ein so lang bekannter Farbstoff wie das Corallin, in seiner Zusammensetzung erst jetzt genauer bekannt geworden, so erscheint es noch überraschender, dass man durch Diazotirung des parafreien Fuchsins zu ganz analogen Stoffen gelangen kann, welche zum Aurin und ebenso zum Rosanilin in sehr entfernten Beziehungen zu stehen scheinen. Nimmt man auch an, die Diazotirung wäre unter dem Einflusse der angewandten, energisch wirkenden Reagentien nicht glatt verlaufen und die gefundenen Substanzen seien keine primären, so ist es wiederum nicht gut zu erklären, wie sich ganz analoge Stoffe in einem anderen gewiss verwandten Farbmateriale, dem Corallin verfinden können, welches lediglich durch Kohlendioxyd und Weingeist in seine Theile zerlegt wurde. Wir stehen hier vor einem Räthsel, dessen Lösung noch viel Zeit und Arbeit erfordern dürfte und wir müssen zugestehen, dass die auf dem Gebiete der Triphenylmethanfarbstoffe erworbenen Kenntnisse noch sehr lückenhaft sind, trotz mancher glänzender und bahnbrechender Entdeckungen.

Zum Schlusse kann ich nicht unterlassen, meinem früheren Assistenten, Herrn B. Franz, für seine wirksame Unterstützung dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.
