

dem eben die rothe Farbe eigen ist, und das unter Oxydation eines Antheils der Säure in das farblose Eisenoxydulsalz übergeht, das sich seinerseits wieder unter Aufnahme des Luftsauerstoffes in das Eisenoxydsalz verwandelt, so dass dem Eisen eigentlich die Rolle eines Sauerstoffüberträgers zukommt. Diese Annahme erscheint um so gerechtfertigter, als Claesson<sup>1)</sup> bei der Darstellung der Kupferverbindung der Thioglycolsäure die Beobachtung machte, dass sich das zuerst entstehende Kupferoxydsalz unter gleichzeitiger Oxydation eines Theils der Säure in die Oxydulverbindung verwandelt.

Besonders umgekehrt in Beziehung auf den Nachweis kleiner Eisenmengen ist die Reaction sehr empfindlich.

Eine Lösung des neutralen Barytsalzes mit einem Tropfen Ammoniak (ein grösserer Ueberschuss verhindert die Reaction) versetzt, wird auf Zusatz eines Cubikcentimeters Eisenchloridlösung, in welchem nur 0.005 mg Eisen enthalten sind, noch deutlich roth gefärbt, während dieselbe Eisenmenge von Rhodanamon nicht mehr angezeigt wird und auch mit Blutlaugensalz nur eine schwache, grünliche Färbung hervorruft.

#### 344. Richard Meyer: Verhalten des Hämatoxylin bei der trockenen Destillation.

(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon in seiner ersten Arbeit über das Gallein wies Baeyer auf die grosse Aehnlichkeit dieses Körpers mit den Farbstoffen des Blau- und Rothholzes hin, und hielt es kaum für zweifelhaft, dass dasselbe zur Familie der letzteren gehöre. In der That beweisen die Spaltungen des Hämatoxylin und Brasilins, dass beide zu der Klasse der Phenolfarbstoffe gehören, aber im übrigen ist ihre Constitution noch jetzt eine offene Frage.

Das Brasilin giebt, wie E. Kopp gezeigt hat, bei der trockenen Destillation Resorcin. Nachdem nun in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von Liebermann und Burg für dasselbe die Formel  $C_{16}H_{14}O_5$  wahrscheinlich geworden ist, liegt der Gedanke nahe, das Brasilin für ein Succinin oder Isosuccinin des Resoreins zu halten. Der Umstand, dass Baeyer bereits ein Resorcinsuccinein dargestellt hat, welches nach seinen Eigenschaften offenbar kein Brasilein ist, dürfte nicht gegen die erstere Auffassung sprechen, da hier ja Isomerien stattfinden können.

Wie das Brasilin durch die Beobachtung E. Kopp's als ein Resorcinderivat characterisirt ist, so erscheint das Hämatoxylin, welches

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 120.

nach Reim in der Kalischmelze Pyrogallussäure liefert, als ein Derivat dieses Phenols. Man möchte geneigt sein, es für ein Succinin oder Isosuccinin des letzteren zu halten. Ein solches aber müsste die Formel  $C_{16}H_{14}O_7$  haben, während seine Zusammensetzung wohl unzweifelhaft der Formel  $C_{16}H_{14}O_6$  entspricht. Die letztere aber liesse sich vereinigen mit der Annahme eines gemischten Resorcin- und Pyrogallussäure-Succinins. Ein solches würde vermuthlich, nach Analogie des Brasilins, bei der trockenen Destillation ein Gemisch der beiden Phenole liefern.

Ich habe, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, das Hämatoxylin der trockenen Destillation unterworfen und fand meine Vermuthung in der That bestätigt. Aus dem Destillate konnte ein krystallinisches Phenolgemisch abgeschieden werden, in dem sich durch die Phtaleinreactionen mit der grössten Leichtigkeit Pyrogallussäure (als Gallein) und Resorcin (als Fluorescein) neben einander nachweisen liessen. Der Versuch wurde mit ganz übereinstimmendem Erfolge mit zwei verschiedenen, krystallisirten Produkten angestellt, von denen ich das eine der Freundlichkeit des Hrn. Mylius (Firma J. R. Geigy in Basel) verdanke. Auch ein zweimal umkrystallisirtes Hämatoxylin verhielt sich genau gleich, während Brasilin bei der Destillation reines Resorcin ohne eine Spur von Pyrogallussäure lieferte.

Dieser Versuch beweist nun freilich nichts anderes, als dass das Hämatoxylin in der That ein Derivat der beiden genannten Phenole ist. Ich würde ihn allein nicht mittheilen, wenn ich nicht im Augenblicke genöthigt wäre, meine Arbeiten vorübergehend zu unterbrechen. Gegen die im vorstehenden ausgesprochene Vermuthung über die Constitution der beiden natürlichen Chromogene sprechen einstweilen ihre Acetyl-derivate. Reim erhielt ein Hexaacetylhämatoxylin und Liebermann und Burg ein vierfach acetylirtes Brasilin. Doch ist die Zusammensetzung beider nur durch die Elementaranalyse ermittelt worden, welche in solchen Fällen kaum eine sichere Entscheidung zu geben vermag. Diese wird sich voraussichtlich durch eine directe Acetylbestimmung nach der Schiff'schen Methode herbeiführen lassen. Ich habe in dieser und anderer Richtung Versuche über die Constitution des Brasilins und Hämatoxylin's vorbereitet.

Chur, 6. Juli 1879.

**345. Å. G. Ekstrand: Zur Kenntniss der Nitronaphtoösauren.**  
(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da meines Wissens sich Niemand mit den Nitroderivaten der Naphtoösauren beschäftigt hat, theile ich nachstehend die Hauptergebnisse einiger Nitrirungsversuche mit.