

Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle ergab die folgenden Zahlen.

$C_{24}H_{20}O_7$. Ber. C 68.57, H 4.76.
Gef. » 68.18, » 4.44.

Lausanne, 25. August 1913. Org. Lab. der Universität.

**396. F. Kehrmann: Zur Beurteilung der Mitteilungen
H. v. Liebigs über Resorcin-benzein und Fluorescein¹⁾.**

(Eingegangen am 13. August 1913.)

I. Über Fluorescein, gemeinsam mit Emiljan Loth.

Seit einigen Jahren²⁾ veröffentlicht v. Liebig die Resultate seiner Untersuchungen über die in der Überschrift genannten Körper. Seine Ausführungen fordern in doppelter Hinsicht zur Kritik heraus. In erster Linie sind seine experimentellen Angaben sehr der Korrektur bedürftig; weit schlimmer ist es jedoch, daß er auf Grund vermeintlicher Beobachtungen sich berechtigt glaubt, mit den Resultaten anderer Forscher streng ins Gericht zu gehen. Insbesondere die von mir und meinen Mitarbeitern festgestellten Tatsachen finden wenig Gnade vor seinen Augen.

Wenn seine Behauptungen unwidersprochen blieben, könnten andre leicht zu der,³⁾ wie wir sehen werden, unbegründeten Meinung kommen, v. Liebig habe mit seiner Kritik ganz oder teilweise recht, und das um so eher, als er, wie wir gern anerkennen wollen, seine Ansichten mit bedeutender dialektischer Geschicklichkeit verficht.

Da ich mich in letzterer Beziehung weniger gut gerüstet fühle, so werden sich meine Ausführungen in erster Linie darauf richten, diejenigen seiner Angriffe zurückzuweisen, die sich auf die von mir festgestellten Tatsachen beziehen, und ich werde nur diejenigen Folgerungen daraus ziehen, die sich mit zwingender Notwendigkeit ergeben.

Es ist jedoch durchaus notwendig, wenigstens an einem frappanten Beispiel die Art der Polemik v. Liebigs zu beleuchten und zwar

¹⁾ Der Abdruck dieser am 13. August, also zwei Tage vor der im Februarheft dieser Berichte erschienenen letzten Mitteilung v. Liebigs über den gleichen Gegenstand bei der Redaktion eingelaufenen Abhandlung mußte aus formalen Gründen leider um ein Heft verzögert werden. Es konnte daher in derselben auf den speziellen Inhalt der letzterwähnten Mitteilung v. Liebigs nicht Bezug genommen werden, was später nachgeholt werden wird. D. V.

²⁾ J. pr. [2] 85, 97, 241 [1912]; [2] 88, 26 [1913]; Ar. 250, 403 [1912].

deswegen, um einerseits in andren Fällen die dazu nötige Mühe und Zeit sparen zu können, und damit anderseits der Leser sich ein zutreffenderes Bild von dem wirklichen Wert des Inhalts seiner Veröffentlichungen bilden könne, als es auf Grund derselben bisher möglich war.

Was zunächst das Tatsächliche angeht, so habe ich gemeinsam mit Hrn. Loth meine älteren Angaben über Fluorescein und Resorcinbenzein nachgeprüft und dieselben in allen Punkten bestätigen können. Im folgenden experimentellen Teil sollen der Reihe nach diejenigen Derivate des Fluoresceins besprochen werden, deren Untersuchung Hrn. von Liebig von den unseren abweichende Resultate ergab. In einer späteren zweiten Abhandlung wird dann das Resorcinbenzein in gleicher Weise behandelt werden.

Beginnen möchten wir mit dem Ester des Dimethyl-fluoresceins.

A. Über die Salze des Dimethyl-fluorescein-methylesters.

Nachdem v. Liebig gefunden hatte¹⁾, daß das Chlorid des Dimethylresorcin-benzeins (3.6-Dimethoxy-phenyl-xanthoniumchlorid) große Neigung besitzt, weitere Moleküle Salzsäure additionell aufzunehmen, bezweifelte er die Richtigkeit unserer Angaben²⁾, daß das Chlorid des 3.6-Dimethoxy-phenyl-xanthonium-carbonsäure-methylesters (Dimethyl-fluorescein-methylester-chlorid) nur 1 Atom Chlor enthalte, ohne sich zunächst der Mühe zu unterziehen, unsere Angaben nachzuprüfen. Gemeinsam mit Günther³⁾ wies dann der eine von uns darauf hin, daß die Chlorbestimmung im Chlorid und die Resultate der Leitfähigkeits-Bestimmungen seine Zusammensetzung und chemische Natur beweisen, und daß daher die Ansicht v. Liebigs durch die Tatsachen nicht gerechtfertigt sei. Darauf antwortet nun dieser Forscher Folgendes⁴⁾: »Die Beanstandung Kehrmanns bezieht sich darauf, daß (v. Liebig zitiert hier seine oben angeführten Zweifel an der Natur und Zusammensetzung des Trimethyl-fluorescein-chlorids). Daran anschließend qualifiziert er Günthers und meinen vorstehend zitierten Hinweis auf Analyse und Leitfähigkeits-Bestimmung als »eine Verdünnung unserer bisherigen Begriffe« von experimenteller Grundlage. Er behauptet dann, die Leitfähigkeits-Bestimmungen bewiesen nichts, da die Oxoniumchloride in verdünnter wäßriger Lösung stets teilweise in Salzsäure und Base gespalten seien. Auch die Chlorbestimmung beweise nichts. Endlich beweise auch die Darstellung des Salzes aus

¹⁾ J. pr. [2] 85, 135 [1912].

²⁾ A. 372, 327 [1910].

³⁾ B. 45, 2885 [1912].

⁴⁾ J. pr. [2] 88, 31 [1913].

dem Dimethyl-lactonäther mit Salzsäure und Methylalkohol noch nicht bestimmt, daß ein Trimethyl-Derivat vorliege.

Meine Angabe, die wäßrige Lösung des Trimethylätherchlorids gebe an Äther nichts ab, treffe nicht zu, da er dabei immer Dimethyl-Derivat im Ausschüttelungsäther gefunden habe.

In Wirklichkeit liegt nun die Sache folgendermaßen. Erstens beweist die Chlorbestimmung von Hrn. Scheunert ganz bestimmt, daß einsäuriges Chlorid vorlag, und schließt das zweisäurige Salz aus. Wenn man nämlich das reine Chlorid, welches v. Liebig auch jetzt noch nicht in Händen hat, wie aus seinen neuesten¹⁾ Angaben gefolgt werden muß, in fein gepulvertem, vorher exsiccator-trocknem Zustande während $\frac{1}{4}$ Stunde bei 100° trocknet, so wird Gewichtskonstanz erreicht, ohne daß weitergehende Zersetzung in merklichem Grade Platz greift. Der Trockenrückstand ist dann klar in Wasser löslich. Trocknet man allerdings 4—5 Stunden lang, so geht Chlor verloren. Natürlich ist uns eine solche brutale Behandlung des Körpers nicht eingefallen.

Zweitens geht aus dem zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeitsmessungen der mit einem Äquivalent Natronlauge versetzten verdünnten wäßrigen Lösung des Chlorids hervor, daß es sich um ein Salz mit 1 Äquivalent Salzsäure handelte, da die Leitfähigkeit in gut messbarer Zeit ziemlich genau auf die Hälfte zurückgeht, weil die anfangs in Freiheit gesetzte starke und daher leitende Oxoniumbase durch Isomerisation (Carbinol-Bildung) ihre gesamte Leitfähigkeit einbüßt. v. Liebig irrt also, wenn er meint, die Leitfähigkeiten bewiesen nichts.

Drittens. Wenn man das Chlorid des Trimethyl-fluoresceins genau nach unseren Angaben reinigt, so ist es frei von dem Chlorid des chinoiden Diäthers (Phenolbetain von Kehrmann und Scheunert) vollkommen einheitlich und seine wäßrige Lösung gibt an Äther so gut wie nichts²⁾ ab. Stellt man jedoch das Salz nach der »etwas vereinfachten« Methode v. Liebigs dar, so enthält es immer mehr oder weniger Diätherchlorid, und gibt dann den Diäther beim Ausschütteln mit Äther an diesen ab. Der chinoide Diäther entsteht nämlich infolge einer Nebenreaktion immer beim Esterifizieren auch ganz reinen farblosen Lactonäthers mit Salzsäure und Methylalkohol, indem außer der Esterifizierung des Carboxyls gleichzeitig oder vielleicht auch nachher Entmethylierung eines Phenol-Hydroxyls stattfindet. Man muß daher die wäßrige Lösung des Rohsalzes so oft ausäthern, bis der Äther nichts

¹⁾ B. 46, 2736 [1913].

²⁾ Versetzt man die abgetrennte farblose Ätherschicht mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure, so beobachtet man eine schwache Gelbfärbung, welche durch eine Spur Carbinol hervorgerufen wird.

mehr aufnimmt und farblos bleibt. Da v. Liebig entgegen unserer ausdrücklichen Angabe dieses unterlassen hat, hatte er ein Gemisch von Trimethylfluorescein-chlorid mit chinoidem Dimethylfluorescein-chlorid in Händen.

Es war von uns demnach ganz zweifellos bewiesen, daß das normale einsäurige Chlorid des Dimethyl-fluorescein-methylesters auch in wäßriger Lösung existiert und darin so gut wie nicht hydrolytisch gespalten ist, entsprechend den Salzen starker Basen. Trotzdem haben Hr. Loth und ich es nicht für überflüssig gehalten, noch auf einem andren unabhängigen Wege die Tatsache der Existenz eines einsäurigen Salzes nachzuweisen, nämlich durch Bestimmung des relativen Verhältnisses von Säure und Base.

Zu diesem Zweck wurden 4 g bei 110° getrockneter chinoider Dimethyläther (Phenolbetaïn von Kehrmann und Scheunert) bei 150° in wasserfreiem Nitrobenzol gelöst, mit 5 ccm Methylsulfat versetzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde mit der mehrfachen Menge Äther vermischt und das Gemisch so oft wiederholt mit Wasser ausgezogen, als sich dieses noch gelb färbte. Die vereinigten wäßrigen Auszüge wurden durch Ausblasen mit Luft von gelöstem Äther und Nitrobenzol befreit und mit Kochsalz ausgesalzen, der Niederschlag in kaltem Wasser gelöst, von etwas Diäther abfiltriert, nochmals mit Kochsalz ausgesalzen, in Wasser gelöst, filtriert und so lange mit neuen Mengen Äther ausgeschüttelt, bis dieser farblos blieb. Dann wurde wieder mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen, nicht mit verdünnter Salzsäure¹⁾, dann in wenig kaltem Methylalkohol gelöst und mit Äther vorsichtig gefällt. Die so erhaltenen hellgelben blauschimmernden Blättchen wurden analysiert. Zu diesem Zwecke wurde frisch dargestelltes Chlorid, welches fest abgesaugt war und einige Zeit im Exsiccator gelegen hatte, in destilliertem Wasser gelöst, wobei eine ganz klare hellgelbe, auf Lackmus neutral reagierende Lösung resultierte, mit chemisch reiner verdünnter Natronlauge in ganz geringem Überschuß versetzt, bis zur Entfärbung stehen gelassen, der Niederschlag, der aus lactoidem Diäther besteht, auf bei 110° getrocknetem und gewogenem Filter abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, bei 110° getrocknet und im Filtrat das Chlor bestimmt. Es ergaben sich so die folgenden Zahlen:

$$\begin{array}{ll} \text{I. } 0.2116 \text{ g Salz lieferten } 0.0717 \text{ g AgCl, } 0.1724 \text{ g Lacton.} \\ \text{II. } 0.3608 \text{ " " } 0.1118 \text{ " " } , 0.2784 \text{ " " } . \end{array}$$

Aus I berechnet sich 1 Mol. Lacton: 1.006 Atom Cl.

$$\text{II } > > 1 > > : 1.005 \text{ " " } .$$

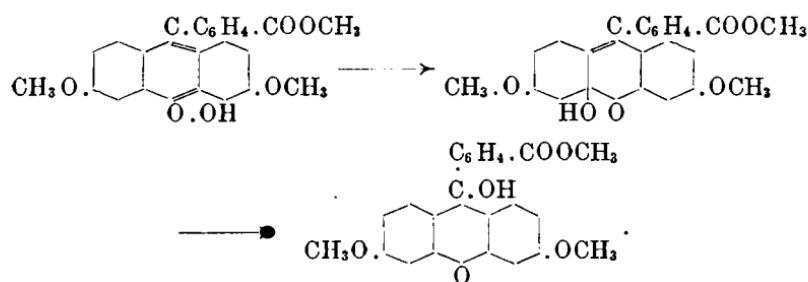
Hiermit ist das Vorliegen eines zwei- oder mehrsäurigen Salzes völlig ausgeschlossen und Hrn. v. Liebigs Ansicht widerlegt²⁾.

¹⁾ Verbesserung gegenüber der älteren Angabe von Kehrmann und Scheunert.

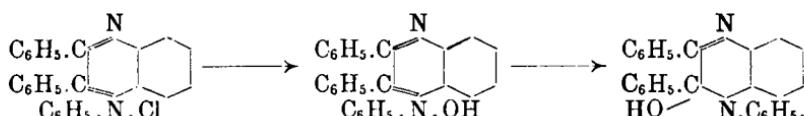
²⁾ Wir bestreiten keineswegs die Existenzfähigkeit mehrsäuriger Chloride.

Wir möchten endlich viertens fragen, auf welche andre Weise denn die von uns gefundene Tatsache, daß die Trimethylester-Salze des Fluoresceins sowohl durch Esterifizieren des Dimethylallacton-äthers, wie durch Ätherifizieren des chinoiden Phenolbetrains entstehen, noch erklärt werden soll, als eben durch die Annahme der Bildung eines Dimethyl-fluorescein-methylesters?, da v. Liebig meint, dieser Beweis sei nicht zwingend. Wir sind im Gegenteil der festen Überzeugung, daß eine andre Erklärung der Gesamtheit der von uns festgestellten Tatsachen gar nicht möglich war, auch ebe v. Liebig denselben Körper aus dem Trimethyl-fluorescein durch Oxydation dargestellt hatte. Wir müssen daher seinen Anspruch, diesen Beweis erst beigebracht zu haben, mit aller Entschiedenheit zurückweisen.

v. Liebig behauptet fünftens, unsere Äußerung »durchgreifende Alkylierung verwandelt das ziemlich stark saure Fluorescein in ausschließlich und stark basische Derivate«, sei nicht ganz zutreffend, weil er gefunden hat, daß man aus den Trimethyl-fluorescein-Salzen mit starker Kalilauge ein blaues Kaliumsalz erhalten kann, welches sich in wäßriger Lösung unter Bildung von lactoidem Diäther zersetzt. Meiner Auffassung nach ist es sehr wahrscheinlich, daß die blaue Verbindung eine Zwischenphase bei der Umwandlung der gelben ortho-chinoiden Oxonium-Base in die farblose Carbinol-Form des Trimethyl-fluoresceins repräsentiert. Diese Umwandlung kann vielleicht durch die folgenden Formelbilder wiedergegeben werden:



In der Azonium-Reihe ist beispielsweise bewiesen¹⁾), daß die Umwandlung der hellgelben Azonium-Salze aus Benzil in die Basen der folgenden Gleichung entspricht:

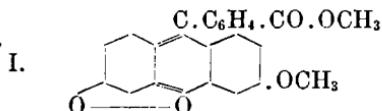


¹⁾ B. 32, 1042 [1899].

Es ist wahrscheinlich, daß in sehr vielen Fällen der Übergang der holochinoiden Onium-Salze in die nicht chinoiden Carbinol-Formen durch eine gewissermaßen halbchinoiden Zwischenform (chinolid), die oft intensiver farbig ist, als die holochinoiden Form, hindurchgeht. Es gibt eine ganze Anzahl Tatsachen, die dieses zu beweisen scheinen, jedoch mag deren Diskussion auf eine andre Gelegenheit verschoben werden. Eine Öffnung des Ringes, wie v. Baeyer und v. Liebig¹⁾ annehmen, kommt mir wenig wahrscheinlich vor. Unter allen Umständen ist aber die blaue Verbindung das Resultat einer Umlagerung, und der holochinoiden Fluorescein-trimethyläther ist eine stark und ausschließlich basische Verbindung.

B. Über den chinoiden Fluorescein-dimethyläther (Phenolbetaïn von Kehrmann und Dengler).

Kehrmann und Dengler²⁾ haben durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Fluorescein-methylester den chinoiden Dimethyläther des Fluorescins, welchen sie als Phenolbetaïn (Formel I) formulieren,



dargestellt und als bei 176—177° schmelzende ziegelrote Nadelchen beschrieben. Sie hatten damals übersehen, daß dieselbe Verbindung bereits vorher von Fischer und Hepp³⁾ durch Methylieren von Fluorescein mit Jodmethyl in alkalischer Lösung erhalten worden war. Diese Forscher fanden für die gut gereinigte Verbindung den Schmp. 208°. v. Liebig hat diesen Äther ebenfalls dargestellt⁴⁾ und die Angaben von Fischer und Hepp bestätigt gefunden. In ihrer ersten Mitteilung geben Fischer und Hepp bereits an, daß die Verbindung in zwei Formen krystallisiert, und zwar in feinen orangegelben Nadeln oder in dicken dunkelroten Prismen.

Obwohl es wegen der Bildungsweise kaum zweifelhaft sein konnte, daß Kehrmann und Dengler denselben Körper in Händen hatten, wie vorher Fischer und Hepp, behauptet v. Liebig schlankweg, das Kehrmannsche Phenolbetaïn existiere nicht und sei aus der Literatur zu streichen. Nein, der Körper ist nicht aus der Literatur zu streichen, sondern vielmehr mit dem chinoiden Dimethyl-fluorescein von Fischer und Hepp zu identifizieren, was auf keinerlei Schwie-

¹⁾ J. pr. [2] 88, 35 [1913].

²⁾ B. 42, 877 [1909].

³⁾ B. 28, 397 [1895].

⁴⁾ J. pr. [2] 85, 275 [1912].

rigkeiten stößt. Es ist dem Zufall zuzuschreiben, daß wir, Dengler und ich, die wir damals an einer genaueren Erforschung der Eigenchaften des Diäthers, der uns als Durchgangsmaterial diente, kein besonderes Interesse hatten, die Existenz der höher schmelzenden Form nicht beobachtet haben. Nietzki und Schröter¹⁾ hatten ja den analogen chinoiden Fluorescein-diäthyläther bereits vor langer Zeit dargestellt und eingehend beschrieben.

Wenn man das Schmelzröhren mit den orangegelben Nadeln schnell in ein auf 180° erhitztes Bad bringt, so schmelzen sie momentan, um darauf wieder zu erstarren. Das Gemisch beider Formen schmilzt dann bei ungefähr 194°. Behandelt man die roten Prismen entsprechend, so beobachtet man einen maximalen Schmelzpunkt bei 208°. Noch so oft wiederholte Reinigung ändert an diesen Verhältnissen nichts. Es liegt ein typisch dimorpher Körper vor, der die Erscheinung des doppelten Schmelzpunkts zeigt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der bisher beobachtete niedrigste Schmp. 177° dem wahren Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Modifikation am nächsten kommt.

Wenn uns nun bei dieser Gelegenheit v. Liebig den Vorwurf macht, wir hätten unserer ganzen Beschreibung nach einen durch sein Chlorid stark verunreinigten Ester in Händen gehabt, so hat er wohl übersehen, daß wir, Dengler und ich, l. c. ausdrücklich sagen, daß wir den Körper aus verdünnt-salzsaurer Lösung durch Übersättigen mit Soda gefällt, mit Soda-Lösung und dann mit Wasser ausgewaschen, und schließlich aus Methylalkohol umkristallisiert haben. Hr. v. Liebig scheint mir überhaupt nicht zuzutrauen, daß ich instande bin, zu beurteilen, ob ich einen reinen Körper in Händen habe oder nicht. Ich halte es für vollkommen überflüssig, darüber noch ein Wort zu sageu, um so weniger, als ich im vorhergehenden Kapitel gezeigt habe, daß ein solcher Vorwurf auf seinen Urheber zurückfällt.

C. Über den v. Liebig'schen Fluorescein-dimethyläther vom Schmp. 255°.

Diese Verbindung existiert nicht und ist aus der Literatur zu streichen; was v. Liebig dafür hält, ist eine stickstoffhaltige Verbindung, die durch Einwirkung von Ammoniak auf die Salze des Trimethyl-fluoresceins in guter Ausbeute erhalten werden kann.

v. Liebig²⁾ hat den Körper durch Einwirkung starken, wäßrigen Ammoniaks auf einen Extraktionsrückstand erhalten, der beim Aus-

¹⁾ B. 28, 50 [1895].

²⁾ v. Liebig behauptet jetzt B. 46, 2739 [1913] sein Äther vom Schmp. 257° sei von dem unsern vom gleichen Schmelzpunkt verschieden. Wir werden dieses nachprüfen.

ziehen des Einwirkungsproduktes von Dimethylsulfat auf Dinatrium-Fluorescein mit Äther ungelöst geblieben war, sich aber in kaltem Methylalkohol glatt löste. Er vermutet mit Recht, daß dieser Rückstand aus Trimethyl-fluoresceinchlorid bestände. In der Tat erhält man einen schön krystallisierten, farblosen Körper von den von v. Liebig angegebenen Eigenschaften, wenn man gasförmiges Ammoniak in eine nicht zu verdünnte, methylalkoholische Lösung von Trimethyl-fluoresceinchlorid einleitet. Der Körper enthält jedoch fast 2 % Stickstoff. Fein gepulvert und bei 100° getrocknet.

0.2547 g Sbst.: 4.4 ccm N (19°, 714 mm).

Der Schmelzpunkt wurde nach wiederholtem Umkristallisieren bei 257° gefunden. Wahrscheinlich liegt ein Carbinol-imid oder ein Carbonsäure-imid vor. Die Bildung eines derartigen Körpers war nach den neueren Erfahrungen von Nölting, Villiger und Decker wohl nicht unerwartet. Ganz sicher ist es, daß die Substanz kein neuer Fluorescein-dimethyläther ist, und daß sich v. Liebig auch hier irrt.

D. Über die verschiedenen, bisher beschriebenen Äther und Ester des Fluoresceins.

Über diese kann man heute soviel sagen, daß in Wirklichkeit nur diejenigen Körper existieren, welche nach den von Nietzki und Schröter, Fischer und Hepp, Kehrmann und Dengler gemachten Erfahrungen zu erwarten sind. Es gibt zwei Monomethyl-fluoresceine, nämlich einen Fluorescein-methylester und einen Phenol-äther. Letzterer existiert wahrscheinlich in zwei Formen, einer farblosen, lactoiden und einer farbigen, chinoiden¹⁾. Ferner gibt es zwei Dimethyl-fluoresceine, nämlich eine farblose, lactoide und eine farbige, chinoide Form. Endlich existiert das Trimethyl-fluorescein in der chinoiden, farbigen Salzform und der farblosen Carbinol-Form. Hierzu kommt vielleicht noch die von v. Liebig beobachtete blaue Zwischenform zwischen den beiden letztgenannten. Die Natur der v. Liebig beschriebenen tri- und tetra-molekularen Verbindungen erscheint bisher unsicher, wenn man die in vorliegender Abhandlung mitgeteilten

¹⁾ Es mag bemerkt werden, daß die an sich farblosen, lactoiden oder Carbinol-Formen oft sehr große Neigung besitzen, mit den farbigen, chinoiden Mischkrystalle zu bilden oder durch die letzteren mehr oder weniger stark angefärbt zu werden. Durch bloßes Umkristallisieren gelingt es dann nicht immer, völlige Trennung zu erzielen. Da natürlich dadurch auch die Schmelzpunkte beeinflußt werden, so können leicht neue Formen vorgetäuscht werden.

Erfahrungen berücksichtigt¹⁾). In einer späteren Mitteilung werden wir den Beweis bringen, daß nur ein Resorcin-benzein existiert, wenn man mit diesem Namen das Oxy-phenylfluoron bezeichnet. Die von v. Liebig beschriebenen β -, γ - und δ -Resorcin-benzeine existieren entweder nicht, oder sind Körper wesentlich anderer Konstitution.

Lausanne, 28. Juli 1913, Organ. Laboratorium der Universität.

397. F. Kehrmann: Konstitution und Farbe. III.²⁾

(Eingegangen am 30. August 1913.)

Meine erste Mitteilung, welche diesen Titel trägt, enthält, wie ich mich nachträglich überzeugt habe, einige Stellen, die infolge allzu großer Kürze an Klarheit zu wünschen übrig lassen.

In erster Linie hat es sich als notwendig erwiesen, einiges von dem, was dort unter B »Farbänderung verbunden mit Änderung der Konstitution des Chromophors« nur angedeutet werden konnte, mit Beziehung auf die Artikelserie von mir, Havas und Grandmougin³⁾, die vor einiger Zeit zu erscheinen begonnen hat, etwas näher auszuführen.

Es interessieren besonders diejenigen Farbänderungen, welche die Addition von Säuren oder elektronegativen Metallhalogeniden usw. an farbige Substanzen, meistens basischen Charakters, begleiten in den Fällen, in denen man anzunehmen pflegt, daß die chromophore Gruppe selbst der Träger der Addition ist, oder noch allgemeiner, in denjenigen Fällen, in welchen mit der Salzbildung eine Änderung der Natur dieses Chromophors verbunden ist.

Unter Änderung der Natur verstehe ich im besondern Änderung des Sättigungszustandes durch Übergang dreiwertigen Stickstoffs in fünfwertigen, zweiwertigen Sauerstoffs oder Schwefels in den vierwertigen Zustand usw. Ferner Umwandlung einer *ortho*-chinoiden in *para*-chinoide Gruppierung oder umgekehrt, Öffnung und Schließung von Ringen und Ähnliches, wie es beispielsweise v. Baeyer für die Alkalosalze des Hydrochinon-phthaleins annimmt.

Man kann im allgemeinen beobachten, daß in allen denjenigen Fällen mit der Addition bzw. Salzbildung eine Farbvertiefung

¹⁾ v. Liebig übersieht ferner, daß ich die farblose Lacton-Form des Eosins schon vor ihm (A. 372, 312 [1910]) beobachtet habe.

²⁾ I und II: B. 41, 2340, 3396 [1908]. ³⁾ B. 46, 2131, 2802 [1913].