

dargestellt<sup>1)</sup>. Diese hohe Temperatur wurde absichtlich eingehalten im Hinblick auf die Beständigkeit des Pentamethylenringes. Die Fractionirung des gereinigten Productes ergab:

Aus 5 g Alkohol:

- I. 91—94° = 2 g  
 II. 94—100° = ca. 1 »  
 III. 100—220° = ca. 1 »

aus I wurden weiter isolirt bei:

71.5—72.5° = 1.5 g: (740 mm.)

$d_{40}^{180} = 0.7473$ ;  $n = 1.4104$  bei 18°; die Molekularrefraction = 27.87;

Theorie 27.62 für  $C_6H_{12}$ . Salpetersäure wirkt leicht auf diesen Kohlenwasserstoff ein.

Analyse: Ber. Procente: C 85.71, H 14.28.  
 Gef. » » 85.42, » 14.26.

Somit wurde fast völlige Uebereinstimmung in Siedepunkt, spec. Gewicht und Lichtbrechungsvermögen mit der aus Hexamethylenjodid gewonnenen Verbindung constatirt. Trotzdem bleibt aber die Frage noch offen, ob nicht etwa beide Kohlenwasserstoffe dem Tetramethylenring angehören und somit Dimethyltetramethylen vorstellen, wenn zwar solches weniger wahrscheinlich erscheint. Um dieses zu entscheiden, sind in meinem Laboratorium Versuche im Gange, ausgehend von substituirten Glutarsäuren Derivate des Tetramethylenringes zu erhalten.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass selbst Methylhexamethylen für sich mit Jodwasserstoffsäure erhitzt einer Isomerisation unterliegt, worüber ich später berichten werde.

## 71. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber die Beziehungen der Azoninumbasen zu den Safraninen.

(Eingegangen am 23. Februar.)

Vor etwa 3 Jahren wurden von dem Einen von uns Ammoniumverbindungen beschrieben, welche durch Addition von Jodmethyl oder Jodäthyl an Phenazin, Naphtazine, Naphtophenazin entstehen<sup>2)</sup>. Es wurde dabei auf die grosse Veränderlichkeit der betreffenden Basen aufmerksam gemacht, sowie die Analogie dieser Verbindungen mit dem Chinoliniumhydroxyd und Acridiniumhydroxyd erwähnt, über

<sup>1)</sup> Von Markownikow und Konowalow ist der Kohlenwasserstoff aus  $\beta$ -Methylpentamethylenalkohol im J. d. Russ. Chem. Ges. Abth. II, 1896, 125 kurz erwähnt ( $d_{00}^{00} = 0.76829$ , Sdp. = 71.5—72°).

<sup>2)</sup> O. Fischer und Franck, diese Berichte 26, 179 und 26, 183.

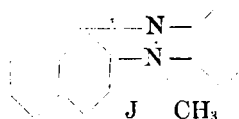
welche besonders H. Decker (Journ. prakt. Chem. 45, 161 und 47, 28) ausführliche Untersuchungen angestellt hat. Er fand die interessante Thatsache, dass diese Ammoniumbasen sehr leicht 2 Wasserstoffatome verlieren und in eigenthümliche Oxydationsproducte übergehen, welche eine Ketongruppe besitzen. (*n*-Methyl- $\alpha$ -chinolon und *n*-Methylakridon). Es folgt hieraus, dass die Oxydation dieser Ammoniumbasen an verschiedenen Stellen der betreffenden Moleküle stattfinden kann, offenbar an denjenigen, wo leicht bewegliche Wasserstoffatome sich befinden. H. Decker kündigte dabei auch an, dass er die Ammoniumverbindungen der Azine etc. studiren wolle. Dies war der Grund, dass die vor 3 Jahren von dem Einen von uns unternommenen Versuche unterbrochen wurden. Nachdem nun aber inzwischen von Hrn. Decker eine Publication nicht erschienen ist, und andererseits diese Verbindungen ein erhöhtes Interesse beanspruchen, so haben wir, wie kürzlich angedeutet wurde<sup>1)</sup>, diese Versuche wieder aufgenommen und eine Anzahl jüngerer Fachgenossen mit der Untersuchung solcher Verbindungen betraut. Da nun neuerdings auch von anderer Seite hierüber gearbeitet wird<sup>2)</sup>, so seien die bisher gewonnenen Resultate schon kurz mitgetheilt. Sie beziehen sich hauptsächlich auf das Additionsproduct von Jodmethyl an Naphtophenazin, welches schon früher beschrieben ist. Dasselbe wird, wie (diese Berichte 26, 179) angeführt ist, durch Kalilauge in eine leicht veränderliche Base übergeführt. Diese scheidet sich zuerst schmutzig-gelb aus, wird aber nach und nach roth und nach mehrtägigem Stehen scharlachroth und zeigt alsdann die Reactionen des *ms*-Methylrosindons. Es ist daher sehr schwierig, die erst entstehende Azoniumbase rein zu erhalten, und dürfte auch die früher beschriebene, mit Silberoxyd isolirte Base etwas Indon enthalten haben. Immerhin geht der Process der Ueberführung ziemlich langsam und wenig glatt von statten. Analog verhält sich das Jodmethylat des Phenazins, welches in alkoholischer Lösung mit Kalilauge nach und nach in eine fuchsinrothe Verbindung übergeht, welche aller Wahrscheinlichkeit nach *ms*-Methylaposafranon ist.

Nimmt man statt Alkali zur Zersetzung der Phenazoniumsalze Ammoniak, so entstehen Rosinduline, wie dies schon von Kehrman (diese Berichte 29, 2316) für die aus Aposafrafin und Rosindulin gewonnenen Phenazoniumbasen, von uns für die Isorosinduline (diese Berichte 29, 2752) constatirt ist. Bei den am Stickstoff methyilirten oder äthylirten Azoniumbasen wird jedoch stets etwas Phenazin, Naphtophenazin, bezw. Naphtazin zurückgebildet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1870.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2316.

*ms.*-Methylnaphtophenazoniumsalze. Das Jodid



ist schon früher beschrieben. Zu seiner Darstellung lässt man jedoch zweckmässig den Holzgeist weg und erhitzt Naphtophenazin mit stark überschüssigem Jodmethyl 9—10 Stunden auf 100—120°. Das Rohproduct wurde mit Benzol ausgekocht. Dasselbe ist wie alle bisher bekannt gewordenen Jodide der Azoniumbasen in Wasser schwer löslich. Durch Behandlung mit Chlorsilber in warmer alkoholischer Lösung wird das Jodid in das leicht lösliche Chlorid übergeführt. Bei geeigneter Concentration scheidet sich Letzteres in fächerförmig gruppirten, braungelben Nadeln aus. Dasselbe enthält, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, 1 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_2Cl$ .

Procente: Cl 12.7.

Gef. » » 12.5.

In Kochsalzlösung ist das Salz beträchtlich schwerer löslich, als in Wasser.

Aus der heissen, verdünnten alkoholischen Lösung des Chlorids scheidet Salpeterlösung das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nitrat ab, welches in zolllangen braunrothen Prismen krystallisirt. Sehr schwer löslich ist das Chromat, welches in hellgelben prismatischen Formen sich abscheidet, wenn man die Lösung des Chlorids mit Kaliumbichromatlösung versetzt. Platin- und Goldsalz sind ebenfalls schwerlösliche gelbe Verbindungen. Letzteres in heisser, verdünnter alkoholischer Lösung gewonnen, bildet prachtvolle gelbe Nadelchen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_2Cl + AuCl_3$ .

Procente: Au 33.7.

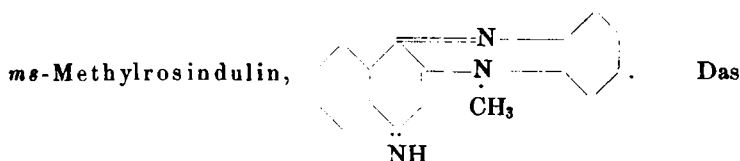
Gef. » » 33.79.

Das Naphtophenazoniumbromid gewinnt man am einfachsten durch mehrstündiges Erhitzen des Naphtophenazins mit überschüssigem Brommethyl auf 100°. Die dunkelbraun gefärbte Masse wird zunächst mit Benzol behandelt, um unverändertes Azin zu entfernen, dann getrocknet und in wenig verdünntem Alkohol aufgenommen. Aus der braungelben Lösung krystallisirt das Salz in orangefarbenen, concentrisch gruppirten Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_2Br$ .

Procente: Br 24.6.

Gef. (2 Tage im Vacuum getrocknet) » » 24.6.



Naphtphenazoniumchlorid wurde in 20 Theilen 70 proc. Alkohol gelöst, dann mit einem beträchtlichen Ueberschuss an concentrirtem Ammoniak versetzt und unter häufigem Umschütteln oder Umrühren ca. 2 Tage bei mittlerer Temperatur digerirt. Die Flüssigkeit wird nach und nach tief braunroth und setzt an den Wänden der Gefässe ziemlich viel Harz ab. Man neutralisirt nun mit Salzsäure, verjagt den meisten Alkohol durch Abdampfen, filtrirt von harzigen Producten ab und salzt den Farbstoff aus. Derselbe wird in warmen Wasser gelöst, filtrirt und heiss mit Kochsalzlösung gefällt. In den Mutterlaugen befindet sich noch unverändertes Naphtphenazoniumchlorid, welches man bei einer erneuten Darstellung des Farbstoffes benutzen kann. Das salzsaure *ms*-Methylrosindulin wird so in dunkelrothen Nadeln gewonnen, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen. Die wässrige Lösung, ist feurigorangeroth und fluorescirt wenig, während die alkoholische Lösung schön gelb fluorescirt.

Zur Analyse wurde das Salz nochmals aus heisser verdünnter Kochsalzlösung krystallisirt und so in prächtigen, metallglänzenden dunkelrothen Nadeln gewonnen.

Dasselbe verliert beim Trocknen auf 100° 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}N_3Cl + H_2O$ .

Procente: Cl 11.3.

Gef. » » 10.8.

Das schwer lösliche Nitrat fällt in dunkelrothen, zusammengehäuften Nadeln aus, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit  $KNO_3$ -Lösung versetzt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und mehrtägigem Trocknen im Vacuum gab es:

Analyse: Ber. Procente: C 63.5, H 4.5.

Gef. » » 63.35, » 4.3.

Das Platinsalz in heisser verdünnter alkoholischer Lösung gewonnen, bildet prachtvolle goldglänzende, farrenkrautartige Gebilde.

Analyse: Ber. für  $(C_{17}H_{13}N_3HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 20.8.

Gef. » » 20.9.

Das Goldsalz bildet feurigrothe metallglänzende verfilzte Nadeln.

Sehr schwer löslich ist das Quecksilberchloriddoppelsalz, welches schöne orangefarbene Nadelchen bildet.

Das jodwasserstoffsäure Salz fällt aus der heissen Lösung des Chlorhydrats mit Jodkaliumlösung in Form von concentrisch gruppirten gelbrothen, krystallwasserhaltigen Nadelchen. Durch Umkrystallisiren aus 80-procentigem Alkohol erhält man das wasserfreie Salz in braunen metallglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_3IJ$ .

Procente: J 32.7.

Gef. » » 33.05.

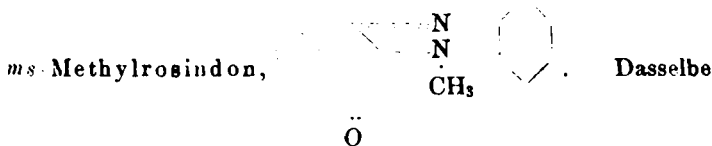
Base. Setzt man zu der heissen verdünnt-alkoholischen Lösung des salzauren Salzes vorsichtig verdünnte Kalilauge, so fällt beim Erkalten die Base in prachtvoll bronceglänzenden, fächerförmig vereinigten Prismen aus. Dieselben wurden nach mehrtägigem Trocknen im Vacuum analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_3$ .

Procente: C 78.76, H 5.01, N 16.23.

Gef. » » 78.47, » 5.17, » 16.3.

Das *ms*-Methylrosindulin gleicht sehr dem Rosindulin; wie dieses löst es sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen gelbroth wird. Die Lösungen der Salze sind etwas gelbstichiger, als die des Rosindulins, auch ist das am Stickstoff methylirte Product unbeständiger. Schon beim längeren Erhitzen auf  $100^{\circ}$  zersetzt es sich etwas, gegen  $138^{\circ}$  wird die Zersetzung stärker. Auch die Salze des *ms*-Methylrosindulins sind unbesändiger als die Rosindulinsalze, so dass wir vorzogen, alle diese Derivate im Vacuum zu trocknen.



lässt sich, wie schon in der Einleitung bemerkt, aus den Naphtophenazoniumsalzen durch KOH in alkoholischer Lösung gewinnen. Leichter rein wird es jedoch aus dem entsprechenden *ms*-Methylrosindulin durch Säurespaltung gewonnen, entweder durch mehrstündiges Erhitzen des salzauren Rosindulins mit Eisessig und concentrirter Salzsäure bei  $180^{\circ}$  oder durch Spalten mit verdünnter Schwefelsäure bei  $170^{\circ}$ . Man löst den Röhreninhalt in heissem Wasser, filtrirt und versetzt mit Natriumacetat, wobei das Indon in rothen Flocken ausfällt, während unverändertes Rosindulin in Lösung bleibt. Das abgeschiedene Product wurde aus heissem verdünnten Alkohol in goldglänzenden, ziegelrothen, verfilzten Nadelchen gewonnen.

Dieselben lösen sich in conc. Schwefelsäure mit kirschrother Farbe und schwachem grünlichgelben Dichroismus. Beim Verdünnen

wird die Lösung gelb. Auch dieser Körper ist keineswegs so beständig wie Rosindon, er verliert schon bei 100° bedeutend an Gewicht und wird nach und nach viel heller.

Die Substanz wurde daher nur im Vacuum getrocknet.

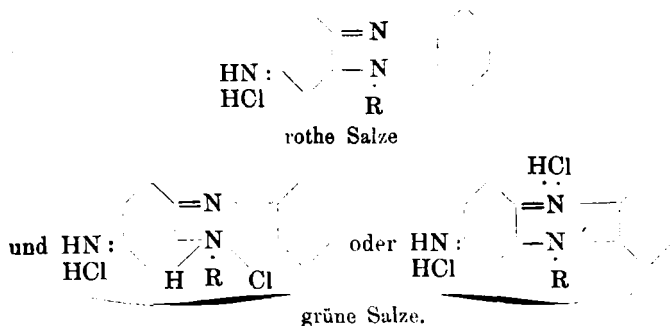
Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_2O$ .

Procente: C 78.5, H 4.6, N 10.8.

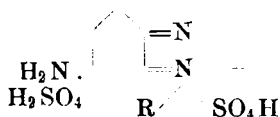
Gef. » » 78.3, » 4.9, » 11.3.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit ist der Schmelzpunkt nicht scharf zu bestimmen.

Der Umstand, dass es durch neuere Untersuchungen gelungen ist, sowohl Aposafrafin als Rosindulin in Azoniumbasen überzuführen, als auch umgekehrt aus Azoniumbasen wieder Rosinduline und Safranine zu erzeugen, veranlasst sowohl Hrn. Kehrman (B. 29, 2316) als auch Hrn. Nietzki (B. 29, 2771) es nunmehr für bewiesen zu halten, dass die Safraninsalze etc. Azoniumsalze seien, Kehrman adoptirt jedoch für die Safraninbasen unsere Parachinonformel, N. fasst diese als eigenthümliche Anhydride, in denen er einen fünfgliedrigen Ring annimmt, auf. Diese eigenthümlichen Anhydridformeln, für welche N. bisher keinen auf dem Gebiet arbeitenden Forscher gewonnen hat, sollen analog den Anhydriden der Diazobenzolsulfosäure und der *m*-Diazobenzoësäure sein. Wir wollen hier nur daran erinnern, dass die letzteren Anhydride in saurer Lösung entstehen, während die fünfgliedrigen Ringe Nietzki's gerade das umgekehrte Verhalten zeigen: sie gehen durch Säuren auseinander und durch Alkalien wieder zusammen. Der Vergleich hinkt also. Was dann die Diazotirung des Aposafrafin's etc. anbetriift, so haben wir schon früher (B. 29, 362) bemerkt, dass unsere Auffassung von der Constitution der Safraninsalze nicht beeinträchtigt sein würde, auch wenn es gelingen sollte, das Aposafrafin zu diazotiren. Wir machten auf die bekannte Umwandlung des Nitrosophenols und verschiedener *p*-Nitrosobasen, wie *p*-Nitrosanilin und *p*-Nitrosodiphenylamin in Diazophenol, Diazonanilin, Diazodiphenylamin aufmerksam. Bei allen diesen Chinonimididen geht unter dem Einfluss der salpetrigen Säure die Chinonimidgruppe, unter Wanderung von Wasserstoff, in eine andere Form über. In ähnlicher Weise verhält es sich, unserer Meinung nach, mit den Aposafrafininsalzen, da nicht die normalen rothen, sondern die anormalen grünen sich diazotiren lassen. Die concentrirte Schwefelsäure, welche nöthig ist, um die Umwandlung herbeizuführen, bewirkt die Anlagerung des Säurerestes an einen Stickstoff des Phenazinkerns. Hieraus erklärt sich die Unbeständigkeit der grünen Salze, welche durch Wasser, genau so wie alle einfachen Phenazinsalze, zerlegt werden. Wir haben demgemäss folgende Formeln der Salze:

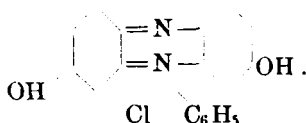


Wirkt nun salpetrige Säure ein, so tritt Umwandlung in die Orthochinonform:

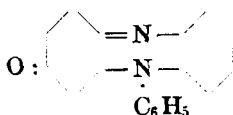


ein und darauf Diazotirung. Auch könnte sich intermediär ein Nitrosoimid bilden. Jedenfalls ist bei einer Reaction, welche unter dem Einfluss von conc. Schwefelsäure und gleichzeitig salpetriger Säure verläuft, doch wohl eher eine Umlagerung des Moleküls zu erwarten, als bei Anwendung kalten Wassers. Die Kehrman'sche Auffassung, wonach die Basen Parachinon-, die Salze Orthochinon-Derivate seien, führt aber hierzu. Wie wir zeigen werden, verliert das salzsaure Safranol z. B. schon beim Auswaschen mit kaltem Wasser alle Salzsäure.

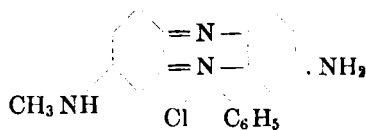
Nach der Ansicht von K. u. N. muss dies Salz in folgender Weise aufgefasst werden:



Durch kaltes Wasser geht es in Safranol über, welches nur ein Hydroxyl enthält und von uns, Jaubert und Kehrman als Oxybenzolindon angesprochen ist, nach Nietzki ein Anhydrid sein soll. Nach K. bewirkt also Wasser die Umlagerung in Parachinon, nach Nietzki eine Anhydrisirung. Dies ist doch etwas viel verlangt. Nach unserer Auffassung ist das Salz überhaupt kein Orthochinon-derivat, sondern wie auch die Base

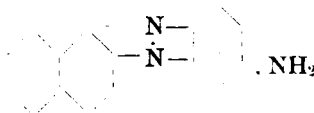


ein Parachinonabkömmling. Die obige Formel des salz. Safranols setzt die Anwesenheit von 2 Hydroxylgruppen voraus. Man sollte daher beim Erhitzen des Salzes mit Essigsäureanhydrid unter Druck eine Diacetylverbindung erwarten, es entsteht aber nur eine Monoacetylverbindung. Dasselbe ist beim salz. Amidobenzolindon (Safraninon nach Jaubert) der Fall. Dieses schöne Derivat, welches dem Aposafranin noch näher steht als das Safranol, haben wir<sup>1)</sup> durch Abspalten einer Amidogruppe aus Phenosafranin gewonnen, während es von Hrn. Jaubert<sup>2)</sup> aus *p*-Phenylendiamin und *m*-Oxydiphenylamin synthetisirt worden ist. Dasselbe giebt nur Monomethyl- und Monoäthyl-Aether, enthält also nur eine Hydroxylgruppe. Aber auch in seinem salzsauren Salz lässt sich mit Essigsäureanhydrid nur ein Hydroxyl nachweisen. Noch überzeugender dürfte aber die Thatsache sein, dass, während beim Erhitzen von salzsaurem Phenosafranin eine Diacetylverbindung entsteht, das salzsaure Monomethylphenosafranin (aus Methyl-*p*-Phenylendiamin + 2 Anilin gewonnen) eine Monoacetylverbindung giebt, was mit der Orthochinonform



unvereinbar ist, aber mit unserer Auffassung übereinstimmt. Wer dann die Schlussätze der Abhandlung von Kehrman (diese Berichte 29, 2320) liest, wonach sogar die Möglichkeit einer verschiedenen Constitution der rothen und grünen Salze der Safraninbasen, sowie die Möglichkeit, dass in den rothen Salzen des Phenosafranins nur eine Amidogruppe Säurereste anlagere, die andere aber nicht, obschon doch die Kehrman-Nietzki'sche Formel eine symmetrische Anordnung der beiden Amidogruppen aufstellt, wird begreifen, dass denn doch noch nicht Alles mit den Formeln von K. u. N. bewiesen ist.

Bezüglich der starken Basicität der Safranine exemplificiren N. u. K. immer auf die schwachbasischen Eurhodine. Weil z. B. das Eurhodin



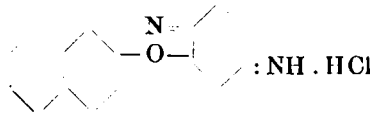
Salze giebt, die mit Wasser sich dissociiren, müssen, ihrer Anschauung nach, die Safraninsalze, welche beständig sind, Azoniumkörper sein, indem deren Molekül dadurch basischer werde, dass sich das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 211.

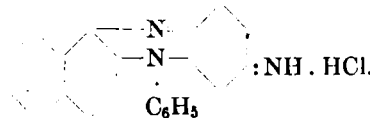
<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 274.



saure Radical Phenyl an ein Stickstoffatom addire. Wir meinen, dass sich die geringe Basicität der Eurhodine lediglich dadurch erklärt, dass sie eben die stark basische Chinonimidgruppe nicht enthalten. Man vergleiche doch einmal die starke Basicität mancher Thiazine und Oxazine mit den Eurhodinen. Das Meldola-Violet, dem nach Nietzki u. Otto die Formel



zukommt (diese Berichte 21, 1590) ist, obwohl es nur 2 Stickstoffatome und den schwach basischen Oxazinkern enthält, doch viel basischer, als die Eurhodine. Hier kann doch von Azonium ebensowenig die Rede sein, wie beim starkbasischen Lauth'schen Violet. Das Meldola-Violet bildet aber nach unserer Auffassung ein vollständiges Analogon mit dem Isorosindulinchlorhydrat

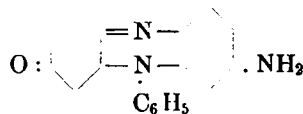


Mit obigen Bemerkungen halten wir die Discussion über die Constitution der Safraninsalze für unsern Theil für erledigt. Namentlich wollen wir nicht den Streit, wie es Hr. Nietzki (diese Berichte 29, 2772) versucht, auf das persönliche Gebiet übertragen. Hierin werden wir nicht folgen.

#### Experimentelles.

Safraninon (sym. Amidobenzolindon).

Diesen Körper



haben wir aus Phenosafranin beim Spalten mit alkoholischer Kalilauge (Ann. d. Chem. 286, 211) erhalten, während G. F. Jaubert (diese Berichte 28, 284) ihn synthetisch gewonnen hat. Beide Methoden zeichnen sich nicht durch gute Ausbeute aus. Sehr brauchbar ist dagegen folgendes Verfahren: 1 Theil Phenosafraninchlorhydrat, 1 Theil kryst. essigsaures Natron und 100 Theile Wasser werden unter Druck einige Stunden auf 150° erhitzt. Das gebildete Product wurde zunächst aus Wasser, dann mehrmals aus Holzgeist krystallisirt. Es bildet prächtige, bläulichgrün schimmernde Prismen.

Die wässrige Lösung der Base ist schön roth und fluorescirt bräunlich-gelb. In conc. Schwefelsäure löst sich die Substanz dichroitisch (im auffallenden Lichte schmutziggrün, im durchfallenden violet). In Alkohol löst sie sich orangeroth mit braungelber Fluorescenz. Die Angaben Jaubert's können wir also vollkommen bestätigen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_3O$ .

Procente: C 75.3, H 4.5, N 14.6,  
Gef. » » 75.3, » 4.9, » 15.1.

Die Substanz war bei 100° getrocknet.

Bemerkenswerth ist die Löslichkeit der Base in Wasser und die verhältnismässige Farbkraft dieser Lösung. Das Safraninon enthält eine primäre Amidogruppe; es lässt sich diazotiren und mit Aldehyden unter Austritt von Wasser vereinigen. Durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien unter Druck geht es, ebenso wie Phenosafranin, in Safranol über.

Acetylsafraninon. Diese Verbindung entsteht beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Safraninon oder salzsaurem Safraninon in offenen Gefässen, sowie unter Druck. In keinem Falle wurde eine Diacetylverbindung erhalten (s. Einleitung).

Kocht man das salzsaure Salz mit überschüssigem Anhydrid etwa 1 Stunde, so fällt aus der orangegelben Lösung mit Wasser nichts aus, es bleibt das salzsaure Salz der Acetylverbindung gelöst; dampft man die Lösung ab, so scheidet sich dieses Salz in grünglänzenden gelbrothen, derben Krystallen ab, welche mit Alkohol gewaschen violetroth werden und die Salzsäure verlieren. Die freie Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich ist, in feinen rothen Nadelchen, welche getrocknet kupferglänzend werden und höher als 280° schmelzen. Man erhält die Base auch leicht, wenn man die essigsäure Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumacetat versetzt. Erhitzt man salzsaures Safraninon mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr 4 Stunden auf 160–170°, so ist das salzsaure Salz der Acetylverbindung beim Erkalten in Krystallen abgeschieden. Dieselben lösen sich in warmem Wasser und scheiden durch Zusatz von Natriumacetat zur heissen Lösung die freie Acetylverbindung direct krystallinisch und rein ab.

Analyse des salzsauren Safraninons: Ber. für  $C_{18}H_{14}N_3OCl$ .

Procente: Cl 10.9.  
Gef. » » 10.6.

Analyse des Acetylsafraninons: Ber. für  $C_{20}H_{15}N_3O_2$ .

Procente: N 12.7.  
Gef. » » 12.94, 12.7.

Salicylaldehydverbindung des Safraninons. Safraninon wurde mit etwas mehr als einem Molekül Salicylaldehyd etwa eine Stunde bei 100° digerirt. Dann wurde mit wenig absolutem Alkohol

und Benzol aufgenommen. Aus dieser Lösung schieden sich nach Zusatz von Ligroïn braune, bläulichglänzende Krystalle ab, welche beim Zerreiben ein rothes Pulver geben. Die Verbindung wird durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Componenten zerlegt.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{17}N_3O_2$ .

Procente: N 10.7.

Gef. » » 10.4.

Safranol. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, lässt sich in diesem Körper weder in alkalischer noch in saurer Lösung mehr als ein Hydroxyl nachweisen. Wir haben z. B. unsere Versuche über die Aether des Safranols nochmals unter anderen Bedingungen wiederholt. Wir haben Safranol mit 2—3 Molekülen Kalilauge in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl unter Druck erhitzt, immer aber nur den schon beschriebenen Safranolmonoäthyläther erhalten (Lieb. Ann. 282, 212). Ein Product, welches durch 10-stündiges Erhitzen von 1 Mol. Safranol mit 2 Molekül Jodäthyl und 2KOH bei  $120^{\circ}$  unter Druck dargestellt war, gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{16}N_2O_2$ .

Procente: N 8.8.

Gef. » » 9.3.

Salzsaures Safranol. Dieses prächtig krystallisirende Salz wird in blauschimmernden Blättchen (häufig auch wie Musivgold aussehend) gewonnen, wenn man die alkoholische Lösung von Safranol mit concentrirter Salzsäure versetzt, oder wenn man Safranol in wässriger concentrirter Salzsäure heiss auflöst. Es ist schwerlöslich in Salzsäure und dissociirt mit Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 10.9.

Gef. » » 10.66.

Acetylsafranol aus salzsaurem Safranol. Safranolchlorhydrat wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ca. 1 Stunde gekocht, bis eine klare rothbraune Lösung entstanden war. Giesst man nun in heisses Wasser, so gelingt es, das Acetylsafranol direct in schönen, grünlichglänzenden rothen Prismen zu gewinnen. Der Schmelzpunkt wurde zwischen  $265-268^{\circ}$  beobachtet. Derselbe Körper entsteht auch, wenn man salzsaures Safranol mit Essigsäureanhydrid im Einschussrohr bei  $140-170^{\circ}$  behandelt. Das so gewonnene Product gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{14}N_2O_3$ .

Procente: C 72.7, H 4.25, N 8.5.

Gef. » » 72.3, » 4.9, » 8.7.

Acetylmonomethylphenosafranin. Das Monomethylphenosafranin wird gewonnen durch Zusammenoxydiren von *p*-Monomethylpheny-

