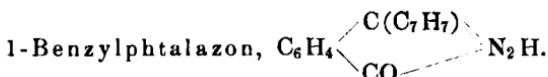


## 260. Otto Bromberg: Zur Kenntniss der Phtalazinderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Im Anschluss an die Arbeiten von S. Gabriel und A. Neumann<sup>1)</sup> habe ich, von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, einige weitere Abkömmlinge des Phtalazins, Phtalazons und Isoindols dargestellt, welche im Folgenden kurz beschrieben werden.



Zur Bereitung dieser Verbindung braucht man nicht erst, wie früher<sup>2)</sup> geschehen, das Benzalphtalid in Desoxybenzoïncarbonsäure überzuführen, sondern kann es bequemer direct mit Hydrazin umsetzen. Man erwärmt Benzalphtalid mit einigen Cubikcentimetern Alkohol und einem geringen Ueberschuss von wässrigem Hydrazin im Rohr 2 Stunden lang auf 100°, worauf sich aus der klaren Flüssigkeit schon in der Wärme lange strahlige Krystalle von Benzylphtalazon abscheiden, die beim Erkalten das ganze Rohr erfüllen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Durch Methylierung verwandelt sich der Körper in



2.4 g Benzylphtalazon werden in verd. Natronlauge und 10 ccm Holzgeist gelöst und dann mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Es tritt sofort heftige Reaction ein, und die Mischung erstarrt zu einem Krystallbrei, der in Wasser und in Salzsäure unlöslich ist. Durch Umkristallisiren aus Methyl- oder Aethylalkohol erhält man das Methylproduct in glänzenden Krystallen vom Schmp. 148°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 76.80, H 5.60, N 11.20.

Gef.     »     » 76.56, » 5.51, » 11.17.

### 1, 3-Benzyläthylphtalazon.

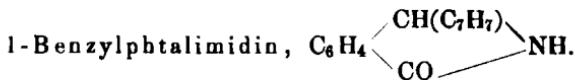
2.4 g Benzylphtalazon werden in 1 Mol. Natronlauge und 5 ccm Alkohol gelöst, mit 2 Mol. Jodäthyl versetzt und  $\frac{3}{4}$  Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach dem Verjagen des Alkohols bleibende Rückstand liefert nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkristallisiren aus Holzgeist weisse Krystalle, die sich beim Stehen an der Luft gelblich färben, bei 106° schmelzen und in Salzsäure unlöslich sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 521 u. 705.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 713.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{16}ON_2$ .

Procente: C 77.27, H 6.06, N 10.60.  
Gef.      »      » 76.90, » 6.34, • 10.65.



Die Reduction des 1-Methylphthalazons mit Zink und Salzsäure hat zum 1-Methylphthalimidin<sup>1)</sup> geführt. Verlief die Reaction in der Benzylreihe analog, so war das bereits auf anderem Wege erhaltene Benzylphthalimidin<sup>2)</sup> zu erwarten.

Der Versuch verlief wie folgt:

1.2 g Benzylphthalazon werden in 20 ccm Eisessig gelöst, dann 20 ccm Salzsäure ( $d = 1.19$ ) und Zinkschnitzel zugegeben. Nach beendeter Reduction wird durch Natronlauge ein rothes Oel abgeschieden, das sich ausäthern lässt und nach dem Verjagen des Aethers zu sternförmig gruppierten Krystallnadeln erstarrt. Die Krystalle sind in Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich, geben beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid eine carminrothe Lösung und schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus abs. Alkohol bei  $137^\circ$ . Aus ihrer Lösung in starker Salzsäure werden sie durch Wasser wieder ausgefällt. Die Base ist demnach, wie erwartet wurde, identisch mit dem durch Reduction des Benzalphthalimidins mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen 1-Benzylphthalimidin.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}NO$ .

Procente: C 80.72, H 5.83, N 6.28.  
Gef.      »      • 80.41, » 5.96, » 6.24.



Die leichte Austauschbarkeit des Halogens, welche Methyl- und Aethylchlorphthalazin zeigen, ist auch dem Benzylchlorphthalazin eigen, wie aus Folgendem ersichtlich.

1.3 g Benzylchlorphthalazin<sup>3)</sup> werden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit Natriumäthylat versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler gekocht. Den Alkohol verjagt man und nimmt das Oel mit Aether auf. Beim Verdampfen desselben bleiben Krystalle zurück, die sich in fast allen Lösungsmitteln leicht lösen, von siedendem Wasser dagegen sehr schwer, von Ligroin garnicht gelöst werden. Aus sehr wenig Alkohol schiesst die Verbindung in Krystallen vom Schmp.  $84-86^\circ$  an, die in Salzsäure schwer löslich sind.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und A. Neumann, diese Berichte 26, 706.

<sup>2)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 18, 1262; 20, 2864.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 713.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{16}N_2O$ .

Procente: C 77.27, H 6.06, N 10.61.

Gef.      •      » 77.19, » 6.21, » 10.52.

Analog dieser Aethoxyverbindung gewinnt man das



0.23 g Natrium werden in 3 g Phenol gelöst, in die Lösung 2.5 g Benzylchlorphthalazin eingetragen und das Gemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Natronlauge versetzt. Dabei scheidet sich eine feste Masse aus, die man einige Male aus Alkohol, dann aus Essigester umkristallisiert. Die würfelähnlichen Krystalle schmelzen bei  $155^\circ$  und geben mit starker Salzsäure eine Lösung, welche mit Platinchlorid eine Fällung liefert.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{16}ON_2$ .

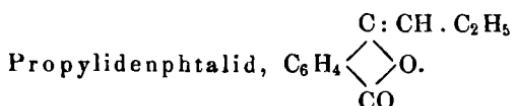
Procente: C 80.77, H 5.13.

Gef.      »      » 80.76, » 5.22.

Versuche, durch Reduction des Benzylchlorphthalazins mit Jodwasserstoffsäure resp. mit Zink und Salzsäure zum 1-Benzylisoindol resp. 1-Benzylhydroisoindol zu gelangen, in ähnlicher Weise, wie Gabriel aus dem Chlorphthalazin das Dihydroisoindol<sup>1)</sup> und aus dem 1,4-Methylchlorphthalazin das 1-Methylisoindol und 1-Methyl-dihydroisoindol<sup>2)</sup> gewonnen hat, führten zu keinem Resultat.

Es schien mir nun von Interesse, zu prüfen, ob Alkylderivate sich in ihrem Verhalten dem schon früher untersuchten Methylchlorphthalazin an die Seite stellen würden.

Für diese Versuche wählte ich die höheren Homologen, die Propyl- und Butylverbindungen, und benutzte zu deren Gewinnung das Propylen- und Butylenphthalid, deren Darstellung im Folgenden beschrieben wird und einem Verfahren nachgebildet ist, welches Daube<sup>3)</sup> zur Gewinnung des Aethylidenphthalids ausgearbeitet hat.



Man erhitzt 100 g Phtalsäureanhydrid mit 100 g Buttersäureanhydrid und 100 g buttersaurem Natrium 8 Stunden im Oelbade auf  $175^\circ$ . Das erkaltete feste Reactionsproduct wird mit warmem Wasser durchgeschüttelt, nach dem Erkalten mit Ammoniak unter Kühlung neutralisiert und die trübe Lösung, in der ein braunes Oel

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 526.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 710.

<sup>3)</sup> Vergl. die demnächst erscheinende Abhandlung.

fein vertheilt ist, ca. 20 Stunden mit Wasserdampf destillirt. Die Destillate äthert man aus und trocknet die Auszüge. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein dickflüssiges, hellgelbes Oel, dessen Menge im besten Falle 45 g = 41 pCt. der Theorie betrug. Das Oel erstarrt in einer Kältemischung zu feinen weissen Nadeln, die sich aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder verflüssigen. Es siedet unzersetzt unter 12 mm Druck bei 169—170°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}O_2$ .

Procente: C 75.76, H 5.75.

Gef.      »      » 75.14,    » 5.98.

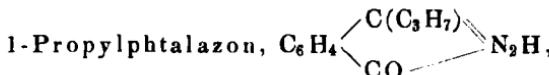


Propylidenphthalid wird in mässig conc. Kalilauge in der Hitze gelöst; aus der erkalteten Lösung scheidet Salzsäure die genannte Säure als Oel aus, das in der Kälte zu braunen Krystallen erstarrt. Beim Lösen in Aether und Ausfällen mit Petroläther oder durch Umkristallisiren aus Essigester-Ligroin verwandeln sie sich in harte, zu Büscheln vereinigte farblose Krystalle vom Schmp. 89°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}O_3$ .

Procente: C 68.75, H 6.25.

Gef.      »      » 68.92,    » 6.39.



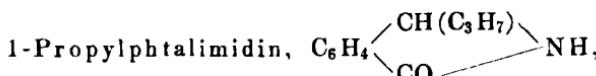
bildet sich aus dem Propylidenphthalid und Hydrazin nach Maassgabe der Vorschrift für Bereitung des Benzylphthalazons. Am zweckmässigsten erwies sich folgendes Verfahren: 18.7 g Propylidenphthalid werden unter Erwärmung in 13 ccm 9fach normaler Natronlauge gelöst, und heiss mit einer heißen Lösung von 14 g Hydrazinsulfat in 108 ccm Normalnatron versetzt, worauf das Gemisch zu einem Brei von 1-Propylphthalazon gesteht. Dies wird abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. In Wasser sind die Krystalle unlöslich, löslich in Salzsäure und werden durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol in farblosen langen Nadeln vom Schmp. 156° erhalten.

Ber. für  $C_{11}H_{12}ON_2$ .

Procente: C 70.21, H 6.38, N 14.89.

Gef.      »      » 70.13,    » 6.35,    » 14.86.

Zur Gewinnung von



lässt man 0.9 g Propylphthalazon in 20 ccm Salzsäure ( $d = 1.19$ ), fügt Zinkschnitzel hinzu, übersättigt nach einstündigem Stehenlassen die Lösung mit Natronlauge und äthert aus. Der Aether liefert beim

Verdunsten eine weisse, theilweise röthliche Krystallmasse, die aus heissem Wasser umkristallisiert, weisse Nadeln vom Schmp. 135—136° ergiebt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}ON$ .

Procente: C 75.43, H 7.43.  
Gef.      »      » 75.39, » 7.87.



5 g Propylphthalazon werden mit 15 ccm frisch destillirtem Phosphoroxychlorid übergossen und ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis die bald entstandene hellgelbe Lösung sich roth, dann tiefschwarz-violet gefärbt hat und dickflüssig geworden ist. Gießt man diese Lösung allmählich in 60 ccm Wasser, so entsteht eine gefärbte Lösung. Nach dem Erkalten fällt daraus Natronlauge ein braunes Oel, das zu einer lockeren braunen Krystallmasse erstarrt. Diese wird aus stark verdünntem Alkohol mehrere Male umkristallisiert, wobei man lange farblose Nadeln vom Schmp. 67° erhält. Die Ausbeute betrug 60—70 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}N_2Cl$ .

Procente: C 63.92, H 5.79, N 13.56, Cl 17.19.  
Gef.      »      » 64.03, » 5.86, » 13.50, » 17.21.

Das Propylchlorphthalazin löst sich in der Wärme leicht in verdünnter Salzsäure. In der salzauren Lösung rufen Goldchlorid, Platinchlorid, Kaliumferrocyanid und Kaliumbichromat krystallinische Fällungen hervor.

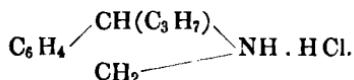
#### Reduction des 1,4-Propylchlorphthalazins.

Die Reduction des Propylchlorphthalazins verläuft analog der Reduction des Chlorphthalazins, die zum Dihydroisoindol führte. — 5 g Propylchlorphthalazin werden 8 Stunden mit Zink und Salzsäure reducirt. Die zunächst tiefviolet gefärbte Lösung wird allmählich gelb und nach Verlauf von ca. 2 Stunden farblos. Ueberschüssige Natronlauge scheidet aus der Lösung ein rothes Oel ab, das den an Piperidin erinnernden Geruch des Hydroisoindols hat. Das Oel wird sofort mit Wasserdämpfen destillirt, wobei es farblos übergeht, sich an der Luft jedoch sehr bald röhrt. Um diese Röthung zu vermeiden, wird eine für ein Molekül gebildetes Propyldihydroisoindol und ein Molekül gebildetes Ammoniak berechnete Menge verd. Salzsäure in die Vorlage gegeben und das Destillat oft durchgeschüttelt, so dass die Base sofort in das luftbeständige salzaure Salz übergeht. Versucht man aus diesem die Base in Freiheit zu setzen, so erhält man ein Oel, das sich an der Luft sehr schnell zersetzt. Es wurde deshalb von einer Reindarstellung der Base Abstand genommen und ihr Chlorhydrat bereitet. Dieses erhält man, wenn das mit Salz-

säure neutralisierte Destillat im Vacuum bei  $40^{\circ}$  bis auf ein kleines Volumen eingeengt wird. (Beim Eindampfen an der Luft färbt sich die Lösung dagegen unter Zersetzung tiefbraun.) Die während des Einengens im Vacuum abgeschiedene krystallinische Masse wird abgesogen und mit Aether ausgewaschen. An der Luft färbt sie sich oberflächlich schwach hellblau, ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich. Sie lässt sich umkrystallisiren aus sehr wenig Wasser oder Aethylessigester, ferner durch Lösen in Chloroform und darauf folgendes Ausfällen mit Petroläther. Die reine bei  $130^{\circ}$  getrocknete Substanz schmilzt bei  $203^{\circ}$ . Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure und Kaliumferrocyanid giebt ihre Lösung Fällungen, dagegen nicht mit Kaliumbichromat.

Den Analysen zu Folge liegt vor das erwartete

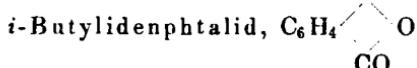
1 - Propyldihydroisoindol-chlorhydrat,



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NCl}$ .

Procente: C 66.83,	H 8.10,	Cl 17.97.
Gef.      »      » 67.74, 65.56, 66.67, » 8.40, 8.46, 8.37, » 17.64.		

C :  $\text{C}_4\text{H}_8$



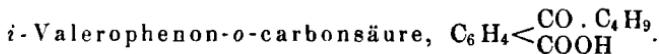
50 g käufl. Isovaleriansäureanhydrid werden mit 50 g valeriansaurem Natrium und 50 g Phthalsäureanhydrid in einem Kolben 5—7 Stunden im Oelbade auf  $220^{\circ}$  erhitzt. Es findet eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, deren Aufhören das Ende der Reaction anzeigt. Das Reactionsproduct, das nach dem Erkalten theilweise fest, theilweise dickflüssig ist, wird mit heißem Wasser übergossen und stark durchgeschüttelt, bis sich die festen Anteile gelöst haben. Das entstandene dunkelbraune Oel schüttelt man mit verdünntem Ammoniak unter Kühlung so lange durch, bis die Flüssigkeit bleibend schwach alkalisch reagirt; dann wird die ganze Lösung in einen mehrere Liter fassenden Kolben übergespült und ca. 24 Stunden mit Wasserdampf destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht sehr langsam ein hellgelbes Oel über, das beim Erkalten theilweise erstarrt. Das Destillat sammt Oel wird ausgeäthert, der Aether zum grössten Teil aus dem Wasserbade abdestillirt, dann in eine Schale gegossen und die letzten Reste Aether im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterbleibt ein hellgelbes Oel, aus dem sich nach eintätigigem Stehen grosse glänzende hellgelbe Krystalle (ca. 7.5 g) absetzen, während der grössere Theil ölig bleibt.

Die Krystalle sind löslich in heißen Alkalien, ferner in Alkohol, Benzol und allen gewöhnlichen Krystallisierungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Aus Benzol oder Amylalkohol lassen sie sich in schwach gelblich gefärbten Individuen vom Schmp. 97° erhalten. Dieselben wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{12}O_2$ .

Procente: C 76.60, H 6.38.

Gef. » » 76.59, » 6.39.

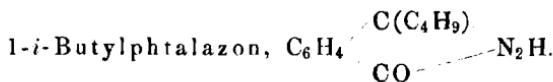


1 g krystallisiertes *i*-Butylenphthalid wird mit 10 ccm mässig concentrirter Kalilauge gekocht; es tritt plötzlich Lösung unter Bildung des Kaliumsalzes der Säure ein. Aus der Lösung wird mit Salzsäure die neue Säure als Oel abgeschieden. Mit Aether ausgezogen bildet sie ein helles Oel, das erst nach sehr langer Zeit (event. nach mehreren Wochen) erstarrt. Ist man erst einmal im Besitz einiger Krystalle, so kann man die Krystallisation leicht einleiten und schnell vollständig zu Ende führen. Die Substanz wird aus Aethylessigester-Ligroin umkrystallisiert, sodaun aus ätherischer Lösung durch Petroläther abgeschieden, abgesogen und über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Nadeln liegt bei 88°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}O_3$ .

Procente: C 69.90, H 6.80.

Gef. » » 70.21, » 7.02.



*i*-Butylenphthalid und Hydrazin reagiren in der beim Propylphthalazon angegebenen Weise auf einander. — 7.5 g kryst. Butylenphthalid werden mit 10 ccm Alkohol und 8 ccm 5.5 fach normaler wässriger Hydrazinlösung (entsprechend 1.41 g Hydrazin) 2 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Es bildet sich eine hellgelbe Lösung, aus der beim langsamem Verdunsten des Alkohols weisse Krystalle ausfallen, die sich aus gleichen Gewichtsteilen Alkohol und Wasser umkrystallisieren lassen. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz liegt bei 113°; sie ist 1-Butylphthalazon.

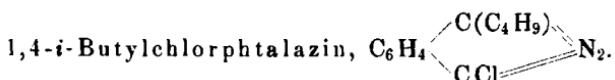
Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2O$

Procente: C 71.29, H 6.93.

Gef. » » 71.62, » 7.21.

Das *i*-Butylphthalazon lässt sich auch durch Einwirkung von Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung auf das in Alkali gelöste Butylenphthalid erhalten. Zu dem Zweck werden 7 g *i*-Butylphthalid in 3.5 ccm 33 prozentiger Natronlauge gelöst und zu der heißen Lösung 5 g

Hydrazinsulfat, in 3.5 ccm derselben Lauge gelöst, gegossen und erhitzt. Dann wird etwas Alkohol zugegeben und  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich dabei neben wenigen Krystallen ein Oel ab, das beim Reiben bald zu einer körnigen Krystallmasse gesteht und alsdann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden kann. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der Theorie.



5 g *i*-Butylphthalazon vom Schmp. 113° werden mit 15 ccm frisch destillirtem Phosphoroxychlorid übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit entsteht eine Lösung, die anfangs hellgrün, später tiefbraun wird. Nach Verlauf von  $\frac{3}{4}$  Stunden wird sie unter starker Kühlung allmählich in 60 ccm Wasser eingetragen, in dem sie sich mit hellbrauner Farbe löst. Die Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat unter guter Kühlung allmählich mit Ammoniak übersättigt. Die Lösung trübt sich milchig und scheidet schwere Oeltropfen ab, die man ausäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein klarer Syrup, der nicht krystallisiert. In Salzsäure ist er löslich, doch war das Chlorhydrat nicht krystallisiert zu erhalten. Bei der Empfindlichkeit gegen Hitze war eine Reinigung der Base durch Destillation auch im luftverdünnten Raum ausgeschlossen. Zum Nachweis, dass 1,4 *i*-Butylchlorphthalazin vorlag, wurden schliesslich einige Salze und zwar das Pikrat (hellgelb) und das Platinsalz dargestellt. Ersteres schmilzt, nachdem man es aus Alkohol umkristallisiert und bei 10° getrocknet hat, bei 122°, letzteres bei 216°.

Analyse des Pikrates:  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ :

Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_7\text{Cl}$ .

Procente: C 48.05, H 3.56, N 15.57, Cl 7.90.

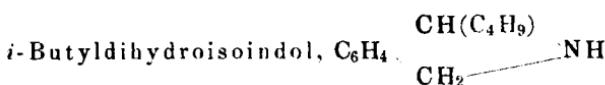
Gef.      »      » 48.03,      » 3.76,      » 15.42,      » 8.15.

Analyse des Platinsalzes:

Ber. für  $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Procente: Pt 22.90.

Gef.      »      » 22.91.



5 g reines *i*-Butylchlorphthalazin wurden 6 Stunden mit Zinn und Salzsäure ( $d = 1.19$ ) auf dem Wasserbade reducirt. Das bei der Reaction entstehende Product ist theils in Lösung, theils als schleimige Masse auf dem Zinn abgeschieden. Das ganze Reactionsgemenge wurde demgemäß mit Natronlauge stark übersättigt und sofort mit Wasserdämpfen destillirt. Die Base geht mit diesen als farbloses Oel über, das sich in wässriger Lösung langsam, an der Luft sehr schnell unter

Rothviolefärbung zersetzt. Das Destillat wird mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und das Oel ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein schwach röthlich gefärbtes nicht krystallisirendes Oel zurück, das sich in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure löst, aber mit diesen keine krystallisirenden Salze giebt. Auch das Pikrat und Golddoppelsalz scheiden sich aus der salzsauren Lösung ölig ab. Gut krystallisiert dagegen das Platinsalz,  $(C_{12}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$ , wenn man zu der stark verdünnten heißen salzsauren Lösung der Base heiße verdünnte Platinchloridlösung giebt und langsam abkühlen lässt. Es zersetzt sich, über  $170^{\circ}$  erhitzt, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{36}N_2PtCl_6$ .

Procente: C 37.95, H 4.74, N 3.69, Pt 25.61.

Gef.      »      » 37.34, » 4.86, » 3.84, » 26.19.

---

### 261. R. Nietzki: Die Constitution der Safranine.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Die Formel der Safranine und Induline ist in letzter Zeit mehrfach discutirt worden, ohne dass wesentlich neue Thatsachen aufgefunden wurden, welche eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Anschauungen herbeiführen könnten.

Eine kürzlich publicirte Abhandlung<sup>1)</sup> beginnen die HH.O. Fischer und E. Hepp mit der Behauptung, dass sie früher für Mauveïne, Indazine, Rosinduline, Naphtalinroth etc. die Parachinonimidformel festgestellt hätten, während Hr. Kehrmann wieder für die Azoniumformel eintritt. Hr. Jaubert schliesslich macht weitgehende Nomenclaturvorschläge, welche seinen theoretischen Anschauungen angepasst sind, für andere aber nicht passen.

Dabei wird von allen diesen Chemikern die symm. Safraninformel stillschweigend angenommen, während ein experimenteller Beweis für dieselbe bis dahin nicht erbracht war und ihrer Bildung gemäss alle oben erwähnten Körper (mit Ausnahme der von Jaubert erwähnten, übrigens durch verschiedene Patente bekannten, am Azinstickstoff alkylirten Eurhodine) ebensogut unsymmetrisch constituit sein konnten. Inzwischen aber hat sich eine Thatsache, welche nach meiner Ansicht am meisten für die unsymmetrische Safraninformel sprach, als unrichtig erwiesen. Es war dieses die von O. Fischer und E. Hepp behauptete Isomerie des Aposafranins und des einfachsten Indulins.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 361.