

hervorgehobene Thatsache, dass nur die grünen zweisäurigen Salze des Aposafranins und Rosindulins diazotirbar sind. Eine Erklärung hierfür liegt vielleicht darin, dass in den rothen Lösungen die Aminogruppen frei sind, während dieselben in den grünen Lösungen Säurereste additionell aufgenommen haben¹⁾.

Die Frage nach der Kuppelungsfähigkeit der gelben Diazo-lösungen muss ebenfalls noch als offen betrachtet werden. Jedenfalls eignet sich alkalische β -Naphtollösung nicht zur Ausführung dieses Versuches, da Alkalien diese Diazoverbindungen, welche gleichzeitig chinoïden Charakter besitzen, sofort tiefgreifend verändern.

Genf, Universitätslaboratorium. September 1896.

435. O. Hesse: Bemerkungen über Phenylcumalin.

(Eingegangen am 24. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Hr. Leben theilt in diesen Berichten 29, 1673, Einiges über Phenylcumalin mit, das mich zu den folgenden Bemerkungen veranlasst.

Unter Anderem wird von diesem Chemiker behauptet, dass zu folge meiner neuesten Mittheilung über Phenylcumalin²⁾ mir abermals die Reindarstellung desselben nicht gelungen zu sein scheine, trotz der deutlich gegebenen Vorschrift von Ciamician und Silber. Dazu habe ich zu bemerken, dass ich gar nicht nützlich hatte, von Neuem das Phenylcumalin darzustellen, da das bereits dargestellte von vollkommenster Beschaffenheit war. Zwar war damals, als ich diesen Körper darstellte, die angeblich deutliche Vorschrift von Ciamician und Silber in der Literatur noch nicht anzutreffen; allein ohne diese Vorschrift war es für mich schon ein Leichtes, das Phenylcumalin absolut rein darzustellen, da es sich dabei nicht um die Abscheidung desselben aus einem undefinirbaren Gemisch handelte, wie es Ciamician und Silber³⁾ erwähnen und mit welchem sich augenscheinlich auch Hr. Leben beschäftigte, sondern um die Abscheidung desselben aus einer vollkommen reinen Verbindung, nämlich aus schön krystallisirtem Dicotoün, das von mir und zwar vor Ciamician und Silber als eine Verbindung von Phenylcumalin mit Cotoün in molekularem Verhältniss erkannt wurde⁴⁾.

¹⁾ Es muss als möglich gelten, dass beide Lösungen verschieden constituirte Salze enthalten, entsprechend den in der Gruppe des Iso-rosindulins aufgefundenen rothen und grünen Isomeren.

²⁾ Diese Berichte 28, 2507.

³⁾ Diese Berichte 28, 1556.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 282, 195.

Allein zwischen den Angaben von Ciamician und Silber und meinen Beobachtungen blieb eine Differenz im Schmelzpunkt des Phenylcumalins bestehen, wofür ich keine genügende Erklärung abgeben konnte. Leben, der unter der Aufsicht von Ciamician und Silber arbeitete, findet den Schmelzpunkt des Phenylcumalins abermals zu 68° und sucht nun meine Schmelzpunktsbeobachtung als unrichtig zu erklären, indem er dieselbe in die Reihe seiner Beobachtungen stellt, die er an Gemengen machte. Ich habe wohl nicht nötig besonders hervorzuheben, dass ein solcher Vergleich naturgemäß zu einem falschen Urtheil führen musste. Immerhin möchte ich den bezüglichen Bemängelungen Leben's gegenüber doch anführen, dass mir bis jetzt die Darstellung von Phenylcumalin vom Schmp. 68° aus Dicotoin noch nicht gelungen ist, indem alles so erhaltene vollkommen reine Phenylcumalin bei $61 - 62^{\circ}$ schmolz und diesen Schmelzpunkt auch nicht änderte, wie oft dasselbe auch umkristallisiert wurde. Ich zweifle daher die Richtigkeit der Angabe von 68° seitens Ciamician und Silber's und kann mir die Bestätigung derselben durch Leben nur damit erklären, dass dieselbe unter denselben Verhältnissen arbeitete wie Ciamician und Silber.

Uebrigens wäre dies nicht das erste Mal, dass Ciamician und Silber den Schmelzpunkt einer Substanz um einige Grade höher angegeben haben, als derselbe von Anderen gefunden wurde, aber auch nicht das letzte Mal, wie ich einer neulichen Mittheilung von Willstätter (diese Berichte 29, 947) entnehme. Dort sagt Willstätter im Anschluss an seine Schmelzpunktsangabe vom Tropinonoxim (111° bis 112°) wörtlich:

»Ciamician und Silber finden den Schmelzpunkt des Tropinonoxims bei $115 - 116^{\circ}$, wie sie ja auch für Adipinsäure den Schmp. 153° bis 153.5° (corr.) angeben, während ich letzteren zu verschiedenen Malen um 4° niedriger (in Uebereinstimmung mit anderen Autoren) gefunden habe.«

Ob nun die höheren Schmelzpunktsangaben von Ciamician und Silber durch einen Defect des angewandten Thermometers oder durch die Art der Bestimmung bedingt sind, vermag ich natürlich nicht zu sagen; auffallend bleibt aber, dass in dem citirten Falle fast dieselbe Differenz statt hat wie bei Phenylcumalin, und so glaube ich, dass meine Beobachtungen von 61° , bzw. von $61 - 62^{\circ}$, welche an absolut reinem Phenylcumalin gemacht wurden, auch den richtigen Schmelzpunkt desselben ergeben haben.