

dar; die oben beschriebene Verbindung vom Schmp. 114–115° oder die Bildung von öligen Nebenprodukten wurde nie beobachtet. Außer Anilin und Benzol enthielt das Reaktionsprodukt eine sehr geringe Menge von nicht basischen, bis 230° siedenden Stoffen.

Versuch mit Toluol.

Aus Toluol und Ammoniak werden bei 570–580° in Gegenwart von Nickel ebenfalls sehr geringe Mengen Toluidin neu gebildet.

Amsterdam, Januar 1917.

82. A. Heiduschka und A. Panzer: Zur Kenntnis des Bixins.

(Eingegangen am 14. Februar 1917.)

Kerndt¹⁾ gab zuerst für das Bixin die Zusammensetzung von 75.5 % C und 11.5 % H an, was einer Formel von $C_{34}H_{32}O_3$ entspricht. Etti²⁾ erhielt folgende Analysenresultate: 74.64 % C und 7.66 % H und stellt daraufhin die Formel: $C_{28}H_{34}O_5$ auf. An dieser Formel hielten auch die späteren Forscher fest, die alle bezüglich der Darstellung nur bessere Methoden der Gewinnung zu bringen suchten. So bediente sich Zwick³⁾ zum Extrahieren des Chloroforms, womit er in diesem Punkte die Richtlinie für die späteren Darstellungsmethoden gab.

Van Hasselt⁴⁾ benutzte auch Chloroform zum Extrahieren; aber vorher wusch dieser die ganze Orleanmasse mit Aceton aus und erhielt dadurch etwas abweichende Resultate in der prozentuellen Zusammensetzung; er bekam nämlich Resultate, die für eine Formel $C_{29}H_{34}O_5$ sprachen. Der eine von uns und Riffart⁵⁾ dagegen, die wir uns fast zur gleichen Zeit mit diesem Stoff beschäftigten und im wesentlichen auch eine gleiche Darstellungsweise wie van Hasselt benutzten, jedoch ohne vor der Extraktion ein Auswaschen der ganzen Orleanmasse mit Aceton vorzunehmen, erhielten wieder die alten Resultate, die mehr mit der Formel $C_{28}H_{34}O_5$ übereinstimmten. Nun haben sich in jüngster Zeit Herzig und Faltis⁶⁾ sehr eingehend mit der Frage beschäftigt, welche prozentuelle Zusammensetzung und hiermit

¹⁾ J. 1849, 457.

²⁾ B. 7, 446 [1874]; 11, 864 [1878].

³⁾ Ar. 238, 58.

⁴⁾ Chem. Weekblad 6, 480; Dissert. Delft, 30. Mai 1910; R. 30, 1–47; 33, 192–197.

⁵⁾ Ar. 249, 43; Riffart, Dissert., München 1911.

⁶⁾ M. 35, 998–1020.

welche empirische Formel dem Bixin zukäme. Sie verwandten Essigäther als Krystallisationsmittel und gelangten dabei zu Resultaten, die einer Formel $C_{26}H_{20}O_4$ entsprechen.

Diese Ergebnisse haben nun die Frage aufgeworfen, inwieweit die Behandlung mit Aceton und die Wahl des Krystallisationsmittels einen Einfluß auf die prozentuelle Zusammensetzung hat.

Wir haben zu diesem Zwecke Bixin sowohl nach der van Hasseltschen, als auch nach der Methode Riffarts hergestellt und haben die erhaltenen Produkte aus den verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert.

Die Resultate, die bei diesen Untersuchungen erhalten wurden, lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Die nach den Angaben Riffarts und van Hasselts hergestellten Bixine ergaben bei der Analyse jedesmal Werte, die mit den von diesen Forschern angegebenen übereinstimmen. Es war somit festgestellt, daß ein Analysenfehler bei keinem der Autoren vorliegt.

Die Frage, inwiefern das Behandeln des Bixins mit Aceton erforderlich ist, die besonders von van Hasselt in den Vordergrund gestellt worden ist, läßt sich dahin beantworten, daß Aceton ein ganz vorzügliches Reinigungsmittel für Bixin ist, doch ist es gleichgültig, ob die Aceton-Behandlung vor dem endgültigen Auskrystallisieren aus anderen Lösungsmitteln erfolgt oder nachher. Sehr vorteilhaft scheint das Behandeln des als Ausgangsmaterial dienenden Orleans mit Aceton, wie es von van Hasselt vorgeschlagen wurde.

Von besonderem Interesse ist die Feststellung, daß auch das nach Methode Riffart hergestellte Bixin sich durch Umkrystallisieren aus Essigäther in einer Form erhalten ließ, deren Analysenresultate mit denen van Hasselts übereinstimmen.

Eine ähnliche Beobachtung hat auch Herzig gemacht, als er das nach van Hasselt hergestellte Bixin aus Essigäther umlöst; auch er erhielt demnach höhere Kohlenstoffwerte. Orientierende Versuche in dieser Beziehung, die auch mit den nach van Hasselt hergestellten und nach Herzig mit Essigäther umgelösten Bixin angestellt wurden, bestätigten ebenfalls die Richtigkeit seiner Angaben. Allerdings muß noch bemerkt werden, daß die Kohlenstoffwerte Herzigs in Höhe von 76.87 % und 77.10 % nicht erreicht wurden.

Sehr beachtenswert sind übrigens noch die Angaben Herzigs über die Mikroanalysen Pregls¹⁾. Ganz besonders hervorzuheben sind dort die Analysenresultate, die nach Änderung der Beschickung des Rohres erzielt wurden. Pregl erhielt nämlich so beim Bixin Werte von 76.33 % C und 7.51 % H und 76.26 % C und 7.70 % H. Diese Analysenresultate würden unter Anlehnung an die Formel Herzigs folgender Formel entsprechen: $C_{25}H_{20}O_4$.

¹⁾ Pregl: siehe Herzig und Faltis, M. 35, 1007.

Es wäre nun zu entscheiden, ob auf Grund der Elementaranalysen es möglich ist, zu beurteilen, welche der vier erwähnten Formeln die richtige ist. Riffart gibt an: $C_{28}H_{34}O_5$, van Hasselt $C_{29}H_{34}O_5$, Herzig $C_{26}H_{30}O_4$, Pregl (auf Grund der Mikroanalyse) $C_{25}H_{30}O_4$. Nach den obengenannten Erfahrungen erscheint dieses nicht möglich; nur das eine kann ausgesprochen werden, daß die Formeln mit dem höheren Kohlenstoffgehalte eine größere Wahrscheinlichkeit besitzen.

Wesentlich ist natürlich die Arbeitsweise bei der Analyse; doch kann dieser Fehler durch sorgfältiges Arbeiten ausgeschlossen werden. Ob die Differenzen, die bestehen, nur auf Verunreinigungen des Bixins durch Oxydationsprodukte, wie teilweise angenommen wird, beruhen, dürfte zweifelhaft sein. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß es sich um Beimengungen von homologen Stoffen handelt. Dadurch würde sich die große Schwierigkeit der Reinigung besser erklären.

Um aber doch nun ein abschließendes Urteil fassen zu können, haben wir, wie schon van Hasselt und Herzig, auf die Bestimmung der Methoxylgruppen im Bixin besonderen Wert gelegt; denn es unterliegt keinem Zweifel, daß man auf diesem Wege einen größeren und auch sicheren Einblick in die Bixin-Konstitution gewinnen kann, als mit Hilfe der Elementaranalysen, da eben hier eventuelle Verunreinigungen oder sonstige Beimengungen nicht in dem Maße auf das Resultat einwirken können wie bei den Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen, und tatsächlich gab auch diese Bestimmung, die nach Zeisel ausgeführt wurde, ein sehr klares Bild.

Van Hasselt fand 6.59 % und 6.47 %, Herzig dagegen im Mittel 7.81 % Methoxylgehalt im Bixin, und er nahm an, daß entsprechend seiner Formel nach Berechnung 7.63 % Methoxylgehalt vorhanden sein müßten. Wir gelangten bei der Untersuchung der nach den verschiedenen Methoden hergestellten Bixine zu Resultaten, die im Mittel 7.44 % ergaben. Diese Werte stimmen mit dem von Herzig im Mittel angenommenen Wert gut überein. Höhere Werte aber erhielten wir beim Bixin, das aus Eisessig und Essigäther umgelöst wurde. Hier wurden Werte erhalten, die im Mittel 8.03 % entsprechen. Diesen letzteren Wert könnte man zwar noch als praktisch übereinstimmend mit dem von Herzig angenommenen 7.63 % (im Mittel) betrachten, da ja von verschiedenen Autoren¹⁾ die Zeiselsche Bestimmungsmethode mit einer Fehlergrenze ± 0.5 angegeben wird, aber es ist immerhin sehr auffällig, daß gerade die auf diese Weise gereinigten Stoffe solch hohe Werte ergaben.

¹⁾ Hans Mayer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, II. Aufl., Berlin 1909.

Dieser Befund im Mittel 8.03 % Methoxylgehalt liegt der nach der Mikroanalyse von Pregl¹⁾ gefundenen Formel näher, denn nach dieser würde der Gehalt an Methoxylgruppen im Mittel 7.87 % betragen. Auch stimmen unsere Analysenwerte von Kohlenstoff und Wasserstoff (75.71 %, 7.86 %) mit denen Pregls weit besser als mit denen Herzigs überein. Endlich ergab auch die Molekulargewichtsbestimmung der so gereinigten Bixine im Durchschnitt einen Wert, der der Preglschen Formel sehr nahe kommt, nämlich nach Pregl 394 (nach Berechnung), durch Bestimmung 382. Auf Grund all dieser Ergebnisse kann man wohl jetzt mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Formel $C_{25}H_{30}O_4$ der Wirklichkeit am nächsten kommt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Bixins nach Riffart.

Käuflicher Orlean wurde getrocknet, zerkleinert und fein vermahlen, hierauf im Soxhlet-Extraktionsapparat mit Chloroform so lange extrahiert, bis die Extraktionsflüssigkeit hellgelb ablief, was einige Tage beanspruchte. Das Chloroform wurde dann entfernt und der Rückstand mit Eisessig heiß aufgenommen und rasch mit Hilfe eines Heißwasser-Trichters filtriert. Den sich ausscheidenden feinen Krystallbrei trockneten wir, wuschen ihn so lange mit Aceton nach, bis die Waschflüssigkeit hellgelb ablief. Dieser Prozeß wurde noch mit Alkohol und Äther wiederholt.

Das so erhaltene Produkt wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

I. 0.1322 g Sbst.: 0.3620 g CO_2 , 0.0932 g H_2O . — II. 0.0999 g Sbst.: 0.2740 g CO_2 , 0.0705 g H_2O . — III. 0.1119 g Sbst.: 0.3067 g CO_2 , 0.0790 g H_2O . — IV. 0.1026 g Sbst.: 0.2810 g CO_2 , 0.0718 g H_2O . — V. 0.0852 g Sbst.: 0.2320 g CO_2 , 0.0592 g H_2O .

Ber. für $C_{28}H_{34}O_5$	$C_{29}H_{34}O_5$	$C_{26}H_{30}O_4$
(Riffarth)	(van Hasselt)	(Herzig)
C 74.67	C 75.34,	C 76.84.
H 7.56,	H 7.59,	H 7.38.
Gef. I.	II.	III.
C 74.68,	74.80,	74.75,
H 7.88,	7.89,	7.90,
		7.83,
		7.85.
Riffart fand:		
C 74.57,	74.78,	74.82,
H 7.60,	7.59,	7.62,
		7.80,
		7.39.

¹⁾ Siehe Herzig und Faltis, Zur Kenntnis des Bixins, *M.* **35** [8], 1007.

Die so erhaltenen Analysenresultate stimmen demnach mit denen Riffarts überein.

Angeregt durch die Versuche Herzigs, haben wir das nach der Methode Riffarts hergestellte Bixin nochmals mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, um zu sehen, ob nicht dadurch eine andere prozentuelle Zusammensetzung sich ergebe. Besonderes Interesse erregen die Resultate, die wir mit dem von Herzig angewandten Essigäther und mit Isobutylalkohol, den Kraft¹⁾ als das beste Lösungsmittel für hochmolekulare Kohlenwasserstoffe bezeichnet, erzielte. Die Substanz löste sich in beiden Lösungsmitteln ziemlich schwer, und zwar ungefähr 2 g Substanz in 1 l Flüssigkeit. Das aus Essigäther umgelöste Bixin zeigte eine hellere Farbe, während das aus Isobutylalkohol gewonnene Produkt eine schöne rotviolette Farbe hatte. Das aus Essigäther umgelöste Bixin zersetzte sich bei 189°, bei 192° war es ganz geschmolzen. Der Schmelzpunkt des aus Isobutylalkohol umgelösten Bixins war gleich dem nur mit Eisessig allein umkrystallisierten, er lag bei 188°.

1. Bixin, nach der Methode Riffarts hergestellt und nochmals aus Essigäther umgelöst, bei 105° getrocknet, ergab folgende Analysenresultate:

I. 0.1018 g Sbst.: 0.2832 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — II. 0.1044 g Sbst.: 0.2882 g CO₂, 0.0675 g H₂O.

Ber. für C ₂₈ H ₃₄ O ₅ (Riffart)	C ₂₉ H ₃₄ O ₅ (van Hasselt)	C ₂₆ H ₃₀ O ₄ (Herzig)	Gefunden	
			I.	II.
C 74.67,	75.34,	76.84,	75.87,	75.29.
H 7.56,	7.59,	7.38,	7.38,	7.29.

2. Bixin, nach der Methode Riffarts hergestellt und aus Isobutylalkohol nochmals umkrystallisiert und mit Äther nachgewaschen, bei 105° getrocknet, ergab folgende Resultate:

I. 0.1200 g Sbst.: 0.3294 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — II. 0.1068 g Sbst.: 0.2928 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

Ber. für C ₂₈ H ₃₄ O ₅ (Riffart)	C ₂₉ H ₃₄ O ₅ (van Hasselt)	C ₂₆ H ₃₀ O ₄ (Herzig)	Gefunden	
			I.	II.
C 74.67,	75.34,	76.84,	74.86,	74.77.
H 7.56,	7.59,	7.38,	7.73,	7.70.

Wie aus diesen Analysenresultaten zu ersehen ist, stimmen die erhaltenen Werte des aus Essigäther umkrystallisierten Bixins praktisch mit der Formel C₂₉H₃₄O₅, wie sie van Hasselt auf Grund seiner Forschung festgelegt hat, überein, andererseits ergibt jedoch das

¹⁾ Kraft, B. 40, 4782 [1907].

mit Isobutylalkohol umgelöste Bixin die alten Werte, die der Formel $C_{28}H_{34}O_5$, wie sie Riffart und ältere Autoren ¹⁾ feststellten, entsprechen.

Folgt man der Darstellungsweise des Bixins nach der Methode von van Hasselt, so ergeben sich folgende Resultate.

Darstellungsweise des Bixins nach van Hasselt.

Käuflicher Orlean wurde, wie es auch bei der Methode Riffarts geschah, getrocknet, zerkleinert, fein vermahlen, sodann der Farbstoff mit Aceton gereinigt, um die beträchtlichen Mengen Harze zu entfernen. Hierauf wurde der in Aceton unlösliche Anteil getrocknet, mit Chloroform ebenfalls einige Tage im Soxhlet-Extraktionsapparat ausgezogen und dann das Chloroform entfernt. Die sich hierbei auscheidenden Krystalle wurden mit Aceton mehrmals durch Dekantieren gewaschen. Hierauf wurde das so gereinigte Bixin einige Male noch aus Chloroform umkrystallisiert.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet.

0.1432 g Sbst.: 0.3958 g CO₂, 0.1016 g H₂O.

Ber. für $C_{28}H_{34}O_5$	$C_{29}H_{34}O_5$	$C_{26}H_{30}O_4$
(Riffart)	(van Hasselt)	(Herzig)
C 74.67,	75.34,	76.84.
H 7.56,	7.59,	7.38.
Gef. von Panzer:	Gef. von van Hasselt:	
C 75.38.	C 75.55, 75.25.	
H 7.93.	H 7.57, 7.66.	

Wie ersichtlich, stimmen die Werte praktisch überein.

Abgeändertes Darstellungsverfahren.

Orlean wurde, wie es bei den zwei ersteren Verfahren geschah, getrocknet, zerkleinert, möglichst fein vermahlen und dann solange mit Aceton ausgewaschen, bis die anfangs tiefrote Waschflüssigkeit nunmehr rötlichgelb ablief. Hierauf wurde der in Aceton unlösliche Teil des Orleans getrocknet und in bekannter Weise mit Chloroform einige Tage extrahiert. Die Extraktionsflüssigkeit wurde vollständig abdestilliert, der Rückstand heiß mit Eisessig umgelöst, wie es auch Riffart in seiner Darstellungsweise angewandt hatte. Der sich auscheidende feine Krystallbrei wurde einige Male mit Aceton nachgewaschen, bis dieses hellgelb ablief. Das Auswaschen der Substanz wurde dann nochmals mit Alkohol und Äther wiederholt. Sie wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

¹⁾ Etti, Zwick, Marchlewski und Matejko, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905, 745.

I. 0.1168 g Sbst.: 0.3230 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — II. 0.1312 g Sbst.: 0.3618 g CO₂, 0.0880 g H₂O.

Ber. für C ₂₈ H ₃₄ O ₅	C ₂₉ H ₃₄ O ₅	C ₂₆ H ₃₀ O ₄	Gefunden	
(Riffart)	(van Hasselt)	(Herzig)	I.	II.
C 74.67,	75.34,	76.84,	75.43,	75.21.
H 7.56,	7.59,	7.38,	7.85,	7.50.

Die gefundenen Resultate stimmen auf die Formel C₂₉H₃₄O₅ und stehen auch in Übereinstimmung mit denen von van Hasselt. Eine Beeinflussung der prozentuellen Zusammensetzung war in diesem Falle nicht zu konstatieren.

Wir haben nun analog wie bei dem Riffartschen Bixin auch hier Essigäther und Isobutylalkohol als weitere Krystallisationsmittel angewandt, um auch deren Einfluß zu studieren. Die erhaltenen Stoffe stimmen in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten mit den entsprechenden, nach Riffartscher Methode hergestellten Bixinen überein; so war die Farbe des aus Essigäther umkrystallisierten Bixins, analog dem auf gleiche Weise nach der Methode Riffart hergestellten Produkte, heller als das nur einfach gereinigte Bixin; das aus Isobutylalkohol umgelöste war, entsprechend dem nach Methode Riffart hergestellten, ebenfalls von rotvioletter Farbe. Auch die Löslichkeit in den diesbezüglichen Lösungsmitteln Essigäther und Isobutylalkohol ist dieselbe. Es lösen sich auch hier nur ca. 2 g Substanz in 1 l. Ebenso verhält es sich mit den Schmelzpunkten. Der aus Essigäther umgelöste Stoff begann sich bei 189° zu zersetzen, bei 192° war er ganz geschmolzen. Der Schmelzpunkt des aus Isobutylalkohol umkrystallisierten Bixins lag, analog dem van Hasseltschen Bixin, bei 189°.

1. Bixin, nach dem abgeänderten Darstellungsverfahren hergestellt, nochmals aus Essigäther umgelöst, bei 105° getrocknet, ergab folgende Analysenresultate:

I. 0.1010 g Sbst.: 0.2804 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — II. 0.1052 g Sbst.: 0.2916 g CO₂, 0.0722 g H₂O.

Ber. für C ₂₈ H ₃₄ O ₅	C ₂₉ H ₃₄ O ₅	C ₂₆ H ₃₀ O ₄	Gefunden	
(Riffart)	(van Hasselt)	(Herzig)	I.	II.
C 74.67,	75.34,	76.84,	75.71,	75.60.
H 7.56,	7.59,	7.38,	7.86,	7.68.

2. Bixin, nach dem abgeänderten Darstellungsverfahren hergestellt, nochmals aus Isobutylalkohol umkrystallisiert, mit Äther nachgewaschen, bei 105° getrocknet und analysiert.

I. 0.1016 g Sbst.: 0.2810 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — II. 0.1172 g Sbst.: 0.3238 g CO₂, 0.0810 g H₂O.

Ber. für $C_{28}H_{34}O_5$ (Riffart)	$C_{29}H_{34}O_5$ (van Hasselt)	$C_{26}H_{30}O_4$ (Herzig)	Gefunden	
			I.	II.
C 74.67,	75.34,	76.84,	75.43,	75.35.
H 7.56,	7.59,	7.38,	7.57,	7.73.

In beiden Fällen entsprechen die Werte der Formel $C_{29}H_{34}O_5$.

Zu den im vorstehenden Abschnitte angegebenen Analysen sei noch Folgendes bemerkt: Wie schon im theoretischen Teil hervorgehoben wurde, ist bei der Analyse des Bixins sehr wesentlich die Art der Verbrennung. Es wurde daher bei den hier angeführten Analysen die Arbeitsweise gewählt, wie sie sich bewährt hat bei der Verbrennung hochmolekularer Stoffe und von Khudadad¹⁾ in unzähligen Beispielen bei der Analyse seiner Stoffe ausprobiert wurde. Die Grundzüge sind dieselben, wie sie im allgemeinen in der Elementaranalyse angewandt werden, nur wurde ganz besonderer Wert auf folgende Punkte gelegt, nämlich:

1. Zu der feingepulverten Substanz wurde Bleichromat auf das innigste gemengt.
2. Die Analyse wurde möglichst langsam ausgeführt, so daß die Gesamtdauer bei Anwendung von ca. 0.1 g Substanz 2½ Stunden betrug
3. Die Verbrennung wurde nur im Sauerstoffstrom vorgenommen.

Die Molekulargewichtsbestimmung des durch Umlösen aus Essigäther gereinigten Bixins wurde nach der von Riffart angegebenen Methode aus der Siedepunkterhöhung der Bixin-Eisessig-Lösung berechnet. Die Bestimmungen ergaben den Mittelwert = 382.

Die Methoxylgruppen-Bestimmungen wurden nach der ursprünglichen Zeiselschen Versuchsanordnung²⁾ ausgeführt.

1. Bixin nach der Methode Riffarts hergestellt:
0.2528 g Sbst. gaben 0.1407 g Jodsilber, entspr. 7.35 % OCH_3 .
2. Bixin nach der Methode Riffarts hergestellt und nochmals aus Essigäther umgelöst:
0.2214 g Sbst. gaben 0.1351 g Jodsilber, entspr. 8.04 % OCH_3 .
3. Bixin nach der Methode Riffarts hergestellt und dann aus Isobutylalkohol nochmals umkrystallisiert und mit Äther nachgewaschen:
0.2222 g Sbst. gaben 0.1226 g Jodsilber, entspr. 7.28 % OCH_3 .
4. Bixin nach dem abgeänderten Darstellungsverfahren hergestellt:
0.2132 g Sbst. gaben 0.1190 g Jodsilber, entspr. 7.37 % OCH_3 .
5. Bixin nach dem abgeänderten Darstellungsverfahren hergestellt und nochmals aus Essigäther umkrystallisiert:
0.2337 g Sbst. gaben 0.1416 g Jodsilber, entspr. 8.00 % OCH_3 .

¹⁾ Heiduschka und Khudadad, Ar. 251, 441.

²⁾ M. 6, 989; 7, 406; Ber. über den III. Internat. Kongreß für angew. Chemie, II, S. 63; Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, II. Aufl., 1909.

6. Bixin nach dem abgeänderten Darstellungsverfahren aus Isobutylalkohol umgelöst, mit Äther nachgewaschen:

0.2326 g Sbst. gaben 0.1305 g Jodsilber, entspr. 7.40 % OCH_3 .

7. Bixin Herzig:

1. 0.2288 g Sbst. gaben 0.1335 g Jodsilber, entspr. 7.40 % OCH_3 . —

2. 0.2094 g Sbst. gaben 0.1169 g Jodsilber, entspr. 7.37 % OCH_3 .

Zur Gegenüberstellung seien noch die Werte anderer Autoren hier angegeben. Von Riffart liegen Resultate nicht vor. Van Hasselt fand Werte, die einem Methoxylgehalt von 6.59 % und 6.47 % entsprechen.

Herzig gibt im Mittel 7.81 % an.

Die Resultate mit dem auf gewöhnlichem Wege hergestellten Bixin stimmen im wesentlichen mit den Werten Herzigs überein. Die aus Essigäther umgelösten Bixine dagegen ergaben Werte, die sich sehr der bei Herzig und Faltis¹⁾ angegebenen Zusammensetzung des Bixins von Pregl nähern.

Würzburg, im Februar 1917.

83. F. Kehrman: Einige Notizen, die Azin-Farbstoffe betreffend.

(Eingegangen am 15. Februar 1917.)

I. Zur Kenntnis des Phenyl-aposafranins.

(Gemeinsam mit René Speitel.)

Phenyl-aposafranin ist früher durch Einwirkung von Anilin auf 3-Chlorphenyl-phenazonium²⁾ und auf Phenyl-phenazonium³⁾ dargestellt und beschrieben worden (Formel I).

Hr. Geh. Rat. P. Ehrlich hatte einige Monate vor seinem kürzlich erfolgten Tode den Wunsch geäußert, Versuche mit diesem Körper machen zu können.

Da Phenyl-phenazonium und sein Chlorderivat immer noch zu den nicht eben leicht zugänglichen Substanzen gehören, so haben wir zur Darstellung größerer Mengen nach einem neuen Verfahren gesucht und dies in der Entfernung der Amino-Gruppe aus dem von Fischer

¹⁾ Herzig und Faltis, M. 35 [8], 1007.

²⁾ O. Fischer und E. Hepp, B. 30, 1891 [1897].

³⁾ F. Kehrman und W. Schaposchnikoff, B. 30, 2625 [1897].