

eine Celloxin-Gruppe vorhanden, und je nach der Art der Oxydation haben die Oxycellulosen etwas verschiedene Eigenschaften.

Alles spricht dafür, dass in den Oxycellulosen Cellulose und Celloxin in chemischer Verbindung vereinigt sind.

Das Celloxin selbst hat nicht isolirt werden können; beim Kochen der Oxycellulosen mit Kalk und Wasser wird es gelöst unter Bildung von Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure; Cellulose bleibt hierbei ungelöst.

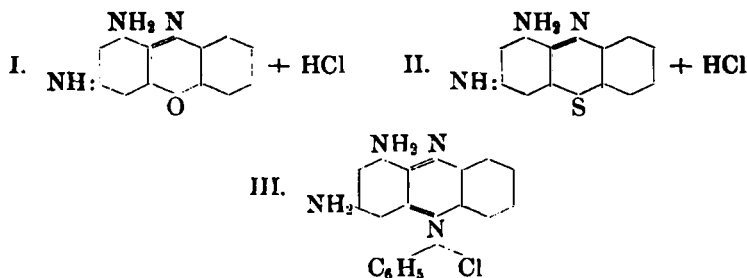
Als Nebenproducte der Oxydation der Cellulose mit Salpetersäure sind Zuckersäure und Säuren mit 5 oder 4 Atomen Sauerstoff isolirt worden.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

408. F. Kehrman: Ueber die Constitution der Oxazin-Farbstoffe und den vierwerthigen Sauerstoff.

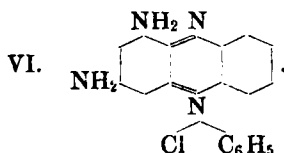
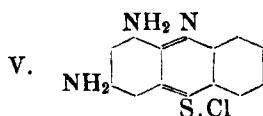
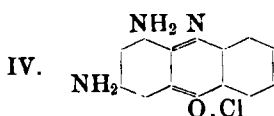
(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Eine Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der drei folgenden Farbstoffe,

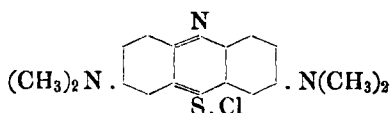
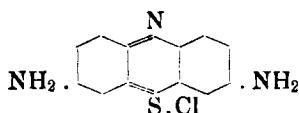


(die Formeln entsprechen der bisherigen Auffassungsweise), welche ich gemeinsam mit den HHrn. Schild, Thomas und Kramer dargestellt habe, ergab eine derartig weitgehende Aehnlichkeit derselben unter einander, dass die Schlussfolgerung nicht abzuweisen ist, vorstehende Formelbilder seien zur Versinnlichung dieser Beziehungen durchaus ungeeignet. Denn danach wären das Oxazin- und Thiazin-Derivat (F. I und II) Parachinonimide, während No. III einen orthochinoiden Azoniumkörper vorstellt. Nun kann aber heute für die Azonium-Verbindung keine andere als Formel III ernstlich in Betracht kommen. Man steht also vor einem Dilemma, dessen Be-

seitigung mittels der auf den ersten Blick gewagt scheinenden Voraussetzung gelingt, dass in den Körpern der Oxazin- und Thiazin-Klasse (F. I und II) der Schwefel resp. der Sauerstoff vierwerthig functioniren und gleichzeitig ausgeprägt basische Eigenschaften annehmen könne. Unter dieser Voraussetzung kann man nun die drei, in Wirklichkeit ganz sicher analog gebauten Substanzen nun auch mit übereinstimmenden Constitutionsformeln ausstatten, nämlich den folgenden:



Während ich bereits früher¹⁾ darauf hingewiesen habe, dass sich die Eigenschaften der Thiazin-Farbstoffe, insbesondere ihre Aehnlichkeit mit den Safraninen und Aposafraninen, am besten durch Formeln wie die folgenden für Lauth'sches Violet und Methylenblau,

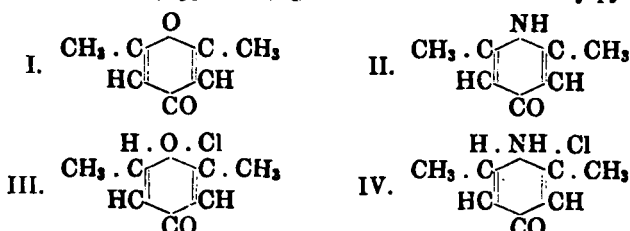


zum Ausdruck bringen lassen, habe ich damals den weiteren Schritt, auch den Oxazin-Farbstoffen analoge Constitutionsformeln zu ertheilen, nicht zu thun gewagt. Die hierzu nothwendige Annahme der Existenz einer basischen Gruppe $\begin{smallmatrix} :O \\ | \\ OH \end{smallmatrix}$ resp. $\begin{smallmatrix} :O \\ | \\ Cl \end{smallmatrix}$ kam mir damals noch sehr unwahrscheinlich vor. Inzwischen hat sich jedoch mehrfach Gelegenheit geboten, ähnlich gebaute Repräsentanten der in Betracht kommenden drei Körperklassen mit einander zu vergleichen, was die Ueberzeugung von deren constitutioneller Zusammengehörigkeit mehr und mehr befestigt hat. Die Annahme vierwerthigen Sauerstoffs wurde immer wahrscheinlicher, und eine kürzlich erschienene Mittheilung zweier englischer Forscher, J. N. Collie und Th. Tickle²⁾, von der ich gleich sprechen will, hat dieselbe fast zur Gewissheit er-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1571.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1899, 710.

hoben. Die Genannten haben nämlich die wichtige Thatsache festgestellt, dass Dimethylpyron (I) ganz ähnlich wie Dimethylpyridon (II)



in wässriger Lösung mit den verschiedensten Säuren krystallisirbare Salze bildet und erklären dieses durch die Annahme eines dem Ammonium-Stickstoff entsprechenden vierwerthigen Sauerstoffatoms, welches sie »Oxonium« nennen, entsprechend vorstehender Formel III des Dimethylpyronchlorhydrats.

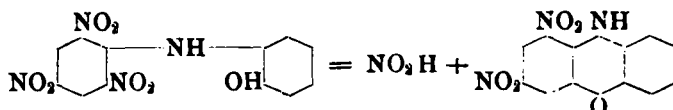
Ich stehe heute nicht mehr an, die Theorie der englischen Forscher zu acceptiren, da sich dieselbe für die Erklärung der Oxazinkörper werthvoll erweist. Danach würde der »Azoxonium«-Sauerstoff der Oxazin-Farbstoffe zu dem Oxonium-Sauerstoff der HHrn. Collie und Tickle in dem Verhältniss des Azonium- zum Ammonium-Stickstoff stehen.

Experimenteller Theil.

I. Ueber Diaminophenazoxonium-Salze.

Nach Versuchen gemeinsam mit Hrn. P. Thomas ausgeführt.

Nach einer Entdeckung von G. S. Turpin¹⁾ verwandelt sich das aus Pikrylchlorid und Orthoaminophenol entstehende Pikrylaminophenol sehr leicht unter Abspaltung von Salpetrigsäure und Ringschliessung entsprechend folgender Gleichung in Dinitrophenoxazin um.



Wir haben nun dieses Product durch Reduction in das entsprechende Diaminophenoxazin und dieses durch Oxydation in Salze des Diaminophenazoxoniums übergeführt. Zur Darstellung des Diaminophenoxazins wurden 30 g Nitrokörper mit etwas mehr, als der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Suspension auf dem Wasserbade erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen war. Nach dem Abdestilliren des Alkohols erstarrt die Flüssigkeit

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1891, I, 714.

zum Krystallbrei, welcher nach dem Abkühlen abgesaugt und durch Auflösen in Wasser, Filtriren und Ausfällen mit Salzsäure rein erhalten wurde. Der so erhaltene Körper ist ein Zinndoppelsalz und bildet graugelbe, concentrisch gruppirte Nadeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet und dann analysirt wurden.

$(C_{12}H_{12}N_3OCl_2 + SnCl_4 + 6H_2O)$. Ber. C 33.22, H 4.20, N 9.70.

Gef. » 33.37, » 5.06, » 11.09.

Das Salz verändert sich leicht durch Oxydation an der Luft, woraus sich die nicht genauen Resultate erklären dürften. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die fast farblose, wässrige Lösung zersetzt sich leicht unter Ausscheidung von Zinnhydroxyd und färbt sich durch Oxydation bald dunkelbraun.

Zur Darstellung des Oxydationsproductes, welches uns hauptsächlich interessirte, haben wir die wässrige Lösung des Doppelsalzes mit etwas mehr, als der zur Fällung des Zinns ausreichenden Menge wässriger Natriumacetatlösung versetzt, filtrirt und Luft durch das Filtrat gesaugt. Letzteres färbt sich zunächst violett in Folge Bildung eines chinhydronartigen Zwischenproductes und schliesslich intensiv grünbraun. Auf Zusatz von festem Bromnatrium zu dieser Lösung fällt das Bromid des Oxydationsproductes ziemlich vollständig aus. Dasselbe wird abgesaugt und zwei Mal aus heissem Wasser, worin es sich ohne Zersetzung leicht löst, umkrystallisirt. Man erhält so pechschwarze, glänzende, blättrige Krystalle, welche — bei 110° getrocknet — analysirt wurden.

$C_{12}H_{10}N_3OBr$. Ber. C 49.31, H 3.42, Br 27.39, N 14.38.

Gef. » 48.33, » 3.90, » 27.40, » 13.68.

Die Eigenschaften dieses Salzes sind nun sehr bemerkenswerth. In Wasser löst sich dasselbe ohne Hydrolyse, da die Lösung durch Schütteln mit Aether an diesen nichts abgibt. Die wässrige Lösung ist grünlich-braun gefärbt und schmeckt deutlich bitter. Auch nach Zusatz von Natriumacetat färbt sich der Aether nicht, woraus hervorgeht, dass auch das Acetat in wässriger Lösung ohne Hydrolyse besteht. Ja sogar die mit Ammoniumcarbonat versetzte Lösung verändert die Farbe nicht und giebt an Aether nichts ab. Demnach ist auch das Carbonat in wässriger Lösung beständig. Erst auf Zusatz von Natriumcarbonat und noch mehr nach dem Hinzufügen von Natronlauge wird die Lösung gelbbraun, und Aether nimmt nunmehr die Base mit rothgelber Farbe auf. Englische Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser gelbbraun und durch Neutralisiren grünbraun wird.

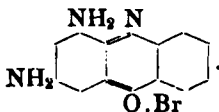
Mit Platinchlorid, Jodkalium, Kaliumbichromat u. s. w. entstehen in Wasser schwerlösliche, dunkelbraune, krystallinische Niederschläge. Das Bichromat gab nach dem Trocknen bei 110° :

$(C_{12}H_{10}N_3O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 23.75. Gef. Cr_2O_3 23.74.

Aus vorstehender Beschreibung geht hervor, dass der Körper die Gruppen-Eigenschaften der Thionin- und Azonium-Farbstoffe aufweist und einen stark basischen Complex enthält. Dass die Aminogruppen dieses nicht sind, ist nach unseren heutigen Kenntnissen sicher und geht zum Ueberfluss noch aus der Thatsache hervor, dass der ausgeprägte Salzcharakter des Bromids auch nach dem Acetyliren beider Aminogruppen erhalten bleibt, wie inzwischen ausgeführte, jedoch noch nicht abgeschlossene Versuche ergeben haben. Das diacetylierte Bromid ist in Wasser ohne Hydrolyse löslich.

Ferner wurde das Absorptionsspectrum des Bromids mit demjenigen des weiter unten beschriebenen analogen Isothionins und Iso-safranins verglichen und für alle drei Fälle eine recht weitgehende Uebereinstimmung des Gesamtcharakters derselben constatirt¹⁾.

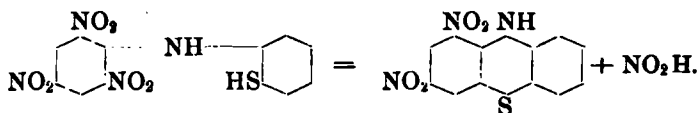
Mit Rücksicht auf die mitgetheilten Thatsachen und die Ergebnisse der erwähnten Arbeit von Collie und Tickle nehmen wir keinen Anstand, den Körper als Diaminophenazoniumbromid aufzufassen und denselben damit mit den Thioninen und Safraninen in eine Reihe zu stellen. Die Substanz erhält demnach die folgende Constitutionsformel:



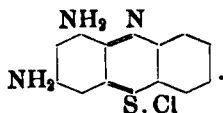
II. Ueber Dinitrophenthiazin und ein Isomeres des Lauth'schen Violets.

Nach Versuchen gemeinsam mit Hrn. L. Schild.

Die Einwirkung von Orthoaminothiophenol auf Pikrylchlorid liefert ein ziemlich beständiges Pikrylaminothiophenol, welches sich durch Erwärmen mit Alkohol und etwa der doppelten theoretischen Menge Natronlauge entsprechend folgender Gleichung in Dinitrophenthiazin umwandelt:



Letzteres geht durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in Diaminophenthiazin und dieses durch Oxydation in ein Isomeres des Thionins oder Lauth'schen Violets über:



¹⁾ Vergleiche die Zusammenstellung am Schlusse der Arbeit.

Dieser lauchgrüne Farbstoff ist in allen Stücken ein Ebenbild des unter Abschnitt I beschriebenen Oxonium-Körpers. Wir fassen denselben daher als Diaminophenazthioniumchlorid auf.

Sein Leuko-derivat, nämlich das Diaminophenthiazin, lässt sich acetylire und das Acetyl-Derivat geht durch Oxydation in ein ebenfalls noch stark basisches Acetyl-isothionin über. Sonstige Umwandlungen der erwähnten Substanzen sollen später beschrieben werden.

Zur Darstellung des Pikrylaminothiophenols wurden zur alkoholischen, etwas abgekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. Pikrylchlorid zunächst 1 Mol.-Gew. Orthoaminothiophenolchlorhydrat und dann sofort 2 Mol.-Gew. Natriumacetat in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt. Der fast sofort und sehr vollständig ausfallende Niederschlag des Pikryl-derivats, ein orangegelbes Krystallpulver, wurde nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser nach Verlauf einer Viertelstunde abgesaugt. Die Ausbeute ist dann so gut wie quantitativ.

Zum Zwecke der Umwandlung in Dinitropenthiazin wurde der Niederschlag in Alkohol suspendirt (auf 10 g etwa 50 ccm Alkohol), und mit der zwei Mol.-Gew. entsprechenden Menge Aetznatron-Lösung vermischt, wobei nach dem Umschütteln fast Alles mit dunkelrother Farbe in Lösung ging. Man erwärmte nun fast zum Sieden, wobei die Flüssigkeit blauviolet wurde und binnen Kurzem zum dicken Krystallbrei des Thiazinkörpers erstarrte. Nach dem Abkühlen und Zugabe von 50 ccm Wasser saugte man den Niederschlag ab und wusch mit kaltem Alkohol gut aus. Der so erhaltene Körper ist für Zwecke weiterer Umwandlung genügend rein. Zur Analyse krystallisirt man denselben einmal aus viel siedendem Alkohol um, woraus prächtige, zolllange, dunkelrothbraune, metallisch grün-glänzende Nadeln erhalten werden, welche bei 110—120° getrocknet wurden.

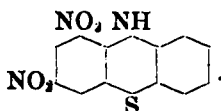
$C_{12}H_7N_3O_4S$. Ber. C 49.83, H 2.42, N 14.53.

Gef. » 50.05, » 3.10, » 14.80.

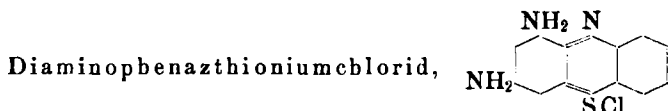
In Wasser ist die Substanz unlöslich, in Alkohol und noch besser in Eisessig mit dunkelbraunrother Farbe löslich. Natronlauge färbt die alkoholische Lösung blauviolet, indem ein sehr unbeständiges Salz entsteht, welches auf Wasserzusatz vollkommen zerfällt.

Genau das gleiche Verhalten zeigt übrigens auch das analoge, von Turpin beschriebene Oxazin-Derivat, jedoch ist dessen alkoholisch-alkalische Lösung weit mehr rothstichig. Englische Schwefelsäure löst mit bräunlich rosarother Farbe; durch Verdünnen mit Wasser fallen braune Flocken aus.

Nach Bildung, Eigenschaften und Analyse kommt dem Körper die folgende Constitutionsformel zu:



Durch Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht das Zinndoppelsalz des Diaminophenthiazins. Dasselbe wurde genau so dargestellt, isolirt und gereinigt, wie das beschriebene Oxazin-Derivat. Es bildet in Wasser und Alkohol leicht und fast farblos lösliche, graugelbe Nadeln, welche sich in Lösung langsam schon an der Luft, rascher mit Hülfe von Eisenchlorid, zum zugehörigen Farbstoff oxydiren.



Die concentrirte wässrige Lösung des gereinigten Leukokörpers wird tropfenweise unter Umschütteln mit einer klar filtrirten, concentrirten, wässrigen Eisenchlorid-Lösung versetzt, bis keine Zunahme der Anfangs ölförmigen, bald in glänzende Krystalle übergehenden Ausscheidung mehr erfolgt. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit etwas Kochsalz-Lösung gewaschen, dann in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat tropfenweise mit Salzsäure versetzt, wodurch der reine Farbstoff in dunkelrothbraunen, metallisch grün glänzenden, langen Nadeln auskrystallisirt. Diese Krystalle wurden nach dem Absaugen und Trocknen bei 110° analysirt.

$C_{12}H_{10}N_3S\cdot Cl + H_2O$. Ber. Cl 12.61, N 14.92.

Gef. » 12.49, » 14.94.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung des Chlorids als schwarzgrünes, in Wasser fast unlösliches Pulver aus.

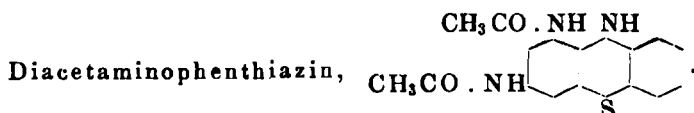
$(C_{12}H_{10}N_3S\cdot Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.56. Gef. Pt 22.80.

Das Bichromat ist ebenfalls in Wasser fast unlöslich und gleicht dem Platindoppelsalz.

$(C_{12}H_{10}N_3S)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 15.47. Gef. Cr 15.42.

Das wasserhaltige Chlorid bildet, aus Wasser mit verdünnter Salzsäure zur Ausscheidung gebracht, centimeterlange, bei durchfallendem Licht dunkelrothbraune, bei auffallendem dunkelgrün aussehende Krystalle und löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit olivengrüner bis lauchgrüner Farbe. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist purpurroth und wird beim Verdünnen mit Wasser zunächst grünblau und dann olivengrün. Während Carbonate in der wässrigen Lösung des Chlorids keine Veränderung hervorbringen (Aether nimmt beim Schütteln nichts auf), wird dieselbe auf Zusatz von Natronlauge orangegelb, und die freigewordene Base wird von Aether vollständig mit orangegelber Farbe aufgenommen, indem sich die wässrige Lö-

sung entfärbt. Schüttelt man die gelbe ätherische Lösung nun mit Ammoniumcarbonat-Lösung, so wird der Aether entfärbt und die wässrige Schicht wird olivengrün, indem der Farbstoff vollständig in das Carbonat übergeführt wird. Auch durch Einleiten von gasförmiger Kohlensäure wird der Aether entfärbt, indem das Carbonat sich krystallinisch ausscheidet. Diese Versuche beweisen das Vorhandensein einer sehr starken Base, deren Carbonat in Wasser fast ohne Hydrolyse löslich ist.



Gut gereinigtes, scharf getrocknetes und gepulvertes Zinndoppelsalz wird mit entwässertem gepulvertem Natriumacetat gemischt, mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen, dass ein dünner Brei resultirt und unter gutem Mischen eben zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt, nach 12-stündigem Stehen der Niederschlag abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. So dargestellt, bildet das Diacetylderivat grünlich-gelbe Nadeln, welche in Wasser unlöslich, ziemlich gut dagegen in Alkohol und Eisessig löslich sind. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 61.34, H 4.79, N 13.41.

Gef. » 61.78, » 5.42, » 13.12.

Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so färbt sich dieselbe sofort rein grün und scheidet nach einigen Augenblicken einen in Alkohol schwer löslichen Niederschlag eines Oxydations-Productes aus, von welchem später eingehend die Rede sein wird.

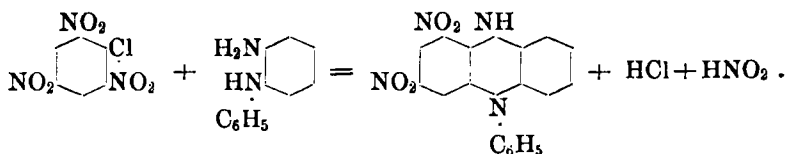
III. Ueber Iso-Phenosafranin.

(Nach gemeinsam mit Hrn. Kramer ausgeführten Versuchen.)

Wie wir gesehen haben, erinnern die beiden vorstehend beschriebenen Vertreter der Oxazin- und Thiazin-Klasse im ganzen Verhalten sehr an die Safranine. Es schien daher zu Vergleichszwecken interessant und von Wichtigkeit, eine möglichst ähnlich constituirte Azonium-Verbindung kennen zu lernen. Eine solche Verbindung, ein Isomeres des Phenosafranins, haben wir nun in ganz analoger Weise darstellen können, wie die Oxazin- und Thiazin-Verbindung, nämlich durch Reduction und darauf folgende Oxydation des vor längerer Zeit von dem Einen von uns und Messinger¹⁾ aus Pikrylchlorid und

¹⁾ Diese Berichte, 26, 2375.

Phenyl-*o*-phenylendiamin entsprechend nachstehendem Schema erhaltenen Dinitro-phenyldihydrophenazins:



Zur Darstellung der gewünschten Azonium-Verbindung wurden 10 g des Dinitrokörpers mit der berechneten Menge Zinnchlorür, Alkohol und Salzsäure bis zur Lösung erwärmt, das nach dem Verjagen des Alkohols und Erkalten auskrystallisirte Zinndoppelsalz der Leuko-Verbindung abgesaugt, in Wasser gelöst, mit Natriumacetat das Zinn gefällt, filtrirt und durch das Filtrat während einiger Stunden Luft hindurch gesaugt. Auf Zusatz von festem Kochsalz zur schmutzig grünen Flüssigkeit fiel das Chlorid des Farbstoffs als dunkelgrünes Pulver aus, während ein rothes Nebenproduct grossentheils in Lösung blieb. Zur weiteren Reinigung wurde der grüne Körper zunächst nochmals in Wasser gelöst, filtrirt und mit gesättigter Kochsalzlösung partiell gefällt. Hierbei blieb der Rest des rothen Körpers gelöst. Der Niederschlag wurde abgesaugt, in wenig lauwarmem Wasser gelöst, filtrirt und mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Der reine Farbstoff krystallisirte nunmehr in Gestalt langer, grünschwärzer, stahlgänzender Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht mit bläulich-grüner Farbe lösen. Zur Analyse wurden dieselben bei 110—120° getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. C 66.97, H 4.65, Cl 11.00.

Gef. » 66.80, » 4.90, « 11.11.

Englische Schwefelsäure löst mit grünstichig orange gelber Farbe, welche auf Zusatz von Wasser nach Fuchsinroth umschlägt, indem ein zweisäuriges Salz dieser Farbe entsteht. Erst durch sehr starkes Verdünnen oder Neutralisiren wird das bläulich-grüne, einsäurige Salz regenerirt. Natriumcarbonat und Ammoniak bringen in der Lösung des Letzteren keine Veränderung hervor, dagegen färbt Aetznatron missfarbig braungrün, und die theilweise in Freiheit gesetzte Base geht beim Schütteln mit Aether mit gelbrother Farbe in diesen über. Durch Schütteln mit Ammoniumcarbonat entsteht dann das grünblaue Carbonat, indem der Aether entfärbt wird.

Das Nitrat krystallisirt fast vollständig auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Chlorids in grünschwärzen Nadelchen, welche in Wasser wenig löslich sind. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4 \cdot \text{NO}_3$. Ber. N 20.05. Gef. N 19.15.

Das Platindoppelsalz ist ein graugrüner, in Wasser wenig löslicher, krystallinischer Niederschlag. Es wurde bei 120° getrocknet und analysirt.

$(C_{18}H_{15}N_4Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.85. Gef. Pt 20.02.

Das Bichromat ist ein flockiger, dunkelolivengrüner Niederschlag von der Löslichkeit des Platinsalzes. Es wurde zur Analyse ebenfalls bei 120° getrocknet.

$(C_{18}H_{15}N_4)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 13.23. Gef. Cr 13.00.

Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass das zweisäurige Chlorid die Farbe der Aposafrafransalze zeigt. Es geht daraus hervor, dass in demselben ausser der Azoniumgruppe noch eine Aminogruppe an der Salzbildung theilhaftig ist und zwar diejenige, welche in *o*-Stellung zum Azinstickstoff steht, während die für Aposafrafrin charakteristische und dessen Farbe bedingende noch frei ist. In den orangefarbenen dreisäurigen Salzen endlich ist auch diese neutralisirt, daher die Uebereinstimmung der Farbe mit derjenigen der Phenylphenazoniumsalze.

Eine in *o*-Stellung zum Azinstickstoff befindliche Aminogruppe bedingt daher das Erscheinen der grünen Farbe nicht nur in dem vorliegenden Isosafrafrin, sondern wie wir gesehen haben, auch in dem Isothionin und dem diesem correspondirenden Oxoniumkörper.

Dass insbesondere bei den Azoniumkörpern diese Wirkung einer in Ortho-Stellung zum Azinstickstoff befindlichen Aminogruppe sehr allgemein eintritt, wird man bei anderer Gelegenheit darzulegen haben.

IV. Absorptions-Spectren.

Die nachstehend beschriebenen Beobachtungen sind ausschliesslich in der Absicht angestellt, die Absorptions-Verhältnisse der drei, in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen, grünen Farbstoffe mit einander zu vergleichen, um auf diesem Wege womöglich einen neuen Beweis für deren constitutionelle Zusammengehörigkeit zu erbringen.

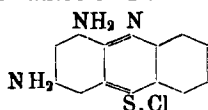
Zur Verwendung kam ein Bunsen'sches Spectroskop mit willkürlicher Skala. Die alkoholischen Lösungen der Farbstoffe, enthaltend im Liter je ein Molekulargewicht in Decigrammen, befanden sich in planparallelen Glaströgen von 4 mm innerer Weite. In der folgenden kleinen Tabelle sind für die einzelnen Farbstoffe die sich zur Vergleichung eignenden charakteristischen Merkmale zusammengestellt.

Azoxonium-Farbstoff.



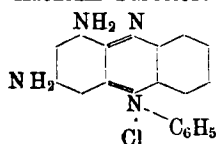
Violet und Blau sehr stark verdunkelt und fast vollständig absorbirt; ziemlich scharfe Grenze bei $\lambda = 487$; dagegen sind Grün, Gelb, Orange, Roth relativ schwach und sehr gleichmässig partiell verdunkelt.

Azthionium-Farbstoff.



Violet, Blau und ein grosser Theil des Grün sehr vollständig absorbirt; recht scharfe Grenze bei $\lambda = 513$. Der Rest des Spectrums ist gleichmässig partiell verdunkelt und zwar etwas stärker, als beim vorhergehenden Farbstoff.

Azonium-Farbstoff.



Violet und Blau total absorbirt, scharfe Grenze bei $\lambda = 493$. Der Rest des Spectrums ist partiell ziemlich stark verdunkelt mit einem deutlichen Maximum in Gelb.

Wie man sieht, herrscht weitgehende Uebereinstimmung im Gesamtcharakter der Absorption. In allen Fällen ist ein Theil des Spectrums und zwar der stärker brechbare vollständig, der Rest partiell ausgelöscht. Andererseits ist die Analogie zwischen dem Sauerstoff- und dem Schwefel-Körper noch etwas weitgehender, wie zwischen diesen beiden einerseits und dem Azonium-Körper andererseits, insofern letzterer in dem theilweise verdunkelten Theil ein Ansteigen der Absorption im Gelb erkennen lässt. Die beobachteten Absorptions-Verhältnisse alkoholischer Lösungen sprechen demnach ebenso deutlich zu Gunsten der Annahme ähnlicher Constitution, wie das chemische Verhalten.

Genf, August 1899. Universitätslaboratorium.

409. Albert Hesse: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. III.

(Eingegangen am 1. October.)

In den beiden ersten Abhandlungen¹⁾ über das ätherische Jasminblüthenöl habe ich gemeinsam mit Fr. Müller über die Alkohole und Ester dieses ätherischen Oeles berichtet und eine Methode beschrieben, wie der Gehalt an diesen Bestandtheilen quantitativ ermittelt werden kann. Wie damals schon angegeben wurde, sind das Benzyl- und Linalyl-Acetat, das Linalool und der Benzylalkohol, keineswegs die wichtigsten Bestandtheile des Jasminblüthenöles, wenn

¹⁾ Diese Berichte 32, 565, 765.