

dampfe ermittelt werden soll, darf bis zu 270° C. steigen, wie folgender Versuch zeigt. Cumarin, Siedepunkt 270° C., wurde auf seine Dichte im Anilindampfe untersucht. Gefunden 74,28. Berechnet 73,00.

In gleicher Weise ist im Wasserdampfe die Dampfdichte von Körpern noch zu bestimmen, deren Siedepunkt 182° C. nicht überschreitet. Ein derartiger Versuch mit 0,0059 Gr. reinen, bei 181,5° C. siedenden Anilins ergab eine Dichte von 46,02; ein gleicher mit 0,0122 G. derselben Verbindung angestellt, führte zu dem Werth 46,07. Rechnung 46,5. Eine Quantität von 0,0189 Gr. in einem dritten Versuche erwies sich als zu gross, um noch völlig zu verdampfen. Der Druck wurde ein zu hoher, die gefundene Dampfdichte fiel zu hoch aus.

Diese letzten Versuche lassen überdies erkennen, wie ausserordentlich kleine Mengen Substanz genügen, um bei der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere noch brauchbare Resultate zu erhalten.

### 139. Hugo Schiff: Zur Constitution des Aesculins.

(Eingegangen am 15. Mai.)

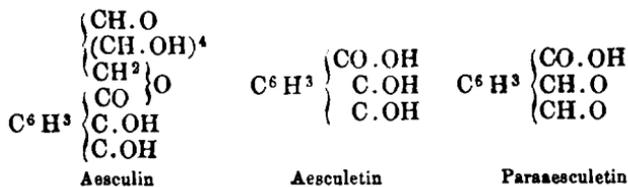
In einer kurzen Anzeige (diese Berichte III. S. 366) habe ich angegeben, dass das Aesculin  $C^{15}H^{16}O^9$  sich bei Einwirkung von Acetanhydrid in



und bei Einwirkung von Anilin in

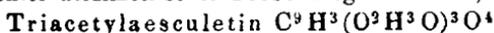


verwandle. Letztere Formel wurde durch die Analyse eines Chloroplatinats bestätigt. Diese und einige andere Resultate liessen mir für Aesculin und Aesculetin die Constitutionsformeln:

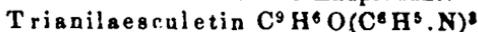


als wahrscheinlich erscheinen, Formeln, welche durch weitere Untersuchungen über das Aesculetin geprüft werden sollten.

Bezüglich des Aesculins habe ich bei wiederholten Versuchen meine früheren Angaben nochmals verificirt. — Für Aesculetin habe ich gefunden, dass bei Einwirkung von Acetanhydrid oder Chloracetyl das bereits früher von Nachbaur (Ann. Chem. Ph. 107 S. 248) erhaltene wohlkrystallisirte Acetylderivat entsteht, für welches ich mittelst direkter acidimetrischer Probe dargethan habe, dass es

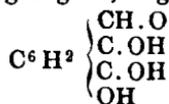


ist. Es war dies durch die blosse Elementaranalyse nicht hinreichend bewiesen, da sämtliche Acetylaesculetine fast die gleiche Zusammensetzung haben. Bei Einwirkung des Anilins auf Aesculetin kann ein Anilinresiduam mit grosser Leichtigkeit eingeführt werden. Bei längerem Erhitzen auf 200° bildet sich als Endprodukt:

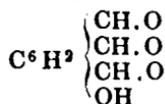


als amorphes braunes Pulver, welches sich in Weingeist mit rother Farbe löst.

Das Paraesculetin habe ich nach den Angaben von Rochleder dargestellt und bestätigt, dass es die Zusammensetzung des Aesculetins besitzt. Es hat dasselbe vollkommen die Eigenschaften eines Aldehyds und ist durch sehr energische Reductionswirkungen ausgezeichnet. Alkalisches Kupferatrat, Indigo, Silbersalze etc. werden schon in der Kälte reducirt. Die aldehydischen Eigenschaften des Paraesculetins sprechen sich auch darin aus, dass es der Einwirkung des Anilins viel leichter zugänglich ist. Das Endprodukt ist auch in diesem Falle Trianilaesculetin. — Gegen Acetanhydrid zeigt es sich vom Aesculetin gänzlich verschieden, sofern das Paraesculetin die Einführung von Acetyl nicht mehr erlaubt. Auch die leichtere Einwirkung des Anilins kann nur dadurch erklärt werden, dass unter dem Einfluss des Anilins bei höherer Temperatur die alkoholischen Gruppen (C.OH) sich in Aldehydgruppen (CH.O) verwandeln. Vergleichen wir die mit Aesculin und den Aesculetinen erzielten Resultate, so erweist sich die oben angenommene Aesculetin-formel als ungenügend; dagegen können die Constitutionsformeln

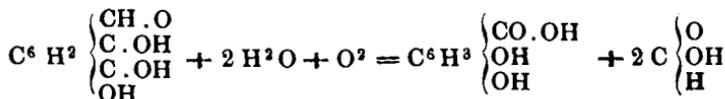


Aesculetin

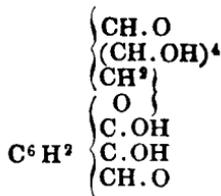


Paraesculetin

sämmtliche Reactionen dieser Körper leicht erklären. Für die Umwandlung in Ameisensäure und Protocatechusäure unter dem oxydierenden Einfluss des schmelzenden Kali's hat man dann die Gleichung:



Als Constitutionsformel des Aesculins ergibt sich dann die folgende:



welche ebenfalls sämmtlichen experimentell gefundenen Daten Genüge leistet. In einer bald zu veröffentlichenden ausführlicheren Darlegung dieser Untersuchungen werde ich zeigen, wie auch die Constitution anderer Aesculetinderivate mittelst der oben gegebenen Formeln erläutert werden kann.

Florenz. Istituto superiore.

#### 140. Hugo Schiff: Ueber die quantitative Bestimmung von Farbstoffen mittelst des Spektroskops.

(Eingegangen am 15. Mai.)

In einer in diesen Berichten (IV. p. 327) mitgetheilten Notiz bezeichnet Vierordt die quantitative Bestimmung farbiger Körper auf spektralanalytischem Wege als eine Aufgabe, welche man sich bis jetzt in den Laboratorien nicht gestellt habe. Die von Vierordt angedeutete absorptiometrische Methode beruht eigentlich auf keiner Spektralreaktion. Der Spektralapparat kommt nur mittelbar in Betracht, sofern er zur Beobachtung einer monochromatischen Farbzone benutzt wird, und die Methode ist hiernach jedenfalls einer sehr allgemeinen Anwendbarkeit fähig. Ich erlaube mir bei dieser Gelegenheit an eine unmittelbar spektralanalytische Bestimmungsmethode zu erinnern, welche ich bereits im Jahre 1863 in meinen Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate beschrieben habe.

Es beruht diese Methode auf der Thatsache, dass viele Farbstofflösungen, vor den Eintrittspalt des Spektroskops gebracht, bei einer gewissen Verdünnung scharf begrenzte dunkle Zonen deutlich hervortreten lassen, welche erst bei sehr weitgehender Verdünnung wieder verschwinden. Die Anwendbarkeit der Methode beschränkt sich also auf Farbstoffe, welche eine derartige Spektralreaktion besitzen. Um die Beobachtungen für dasselbe Instrument vergleichbar zu machen, wurden die Lösungen bei mittlerer Temperatur bei einer Schichtendicke von einem Centimeter geprüft. Essigsäures Rosanilin zeigte bei Verdünnung der Lösung auf  $\frac{1}{43000}$  eine zwischen D und E hervortretende scharf begrenzte dunkle Zone, zu welcher sich bei  $\frac{1}{80,000}$  noch eine zweite schmälere bei F gesellte. Die erstere Zone wird bei  $\frac{1}{200,000}$  schon ziemlich blass, aber die letzten Spuren lassen sich bis zu etwa  $\frac{1}{1000,000}$  verfolgen.

Für Rosanilinnitrat zeigte sich das Band zwischen D und E bei  $\frac{1}{20,000}$  und war bis zu  $\frac{1}{400,000}$  wahrnehmbar.

In Wasser nicht lösliches Anilinblau gab bei  $\frac{1}{25,000}$  ein auf das ganze Gelb sich erstreckendes Absorptionsband, welches bei  $\frac{1}{75,000}$