

Es ist demnach ganz unmöglich, daß beide einsäurige Salze eine wesentlich verschiedene Konstitution haben. Schwierig wird es aber sein, dafür einen schematischen Ausdruck zu finden. Vielleicht ergibt die Untersuchung der sich vom *N*-Methyl-phenazthionium ableitenden Thiazin-Farbstoffe, die der eine von uns gemeinsam mit Rochat und Zybs begonnen hat, neue Anhaltspunkte?

Das Sulfoxyd des Methyl-thiodiphenylamins, welches Smiles auf ziemlich umständliche Weise durch Oxydation in Aceton-Lösung mit gepulvertem Kaliumpermanganat erhalten hat, läßt sich einfacher darstellen, wenn man eine Eisessiglösung der Base tropfenweise unter Kühlung mit gepulvertem Natriumnitrit versetzt, bis die anfangs durch Chinhydronsalz-Bildung dunkelrot gewordene Flüssigkeit sich wieder fast entfärbt hat. Man verdünnt mit viel Wasser und krystallisiert den getrockneten Niederschlag aus Benzol um.

Lausanne, 15. September 1917. Organisches Laboratorium der Universität.

218. F. Kehrman und M. Sandoz: Absorptions-Spektren der einsäurigen Salze von Phenyl-Derivaten des 3,6-Diaminophenazoniums.

Über Chinonimid-Farbstoffe. IX.

(Eingegangen am 19. September 1917.)

Wir haben die in der Tabelle S. 1680/81 mitgeteilten Beobachtungen zunächst gemacht, um uns zu überzeugen, daß ebenso wie in der Thiazin-Klasse¹⁾ auch bei den Azoxin-Farbstoffen der Eintritt aromatischer Reste, im speziellen Falle Phenyl, an Stelle von Amin-Wasserstoff Verbreiterung der Banden und Verschiebung der Maxima nach längeren Wellen bewirkt.

Die viel interessantere Tatsache ist jedoch auch hier die Identität fast sämtlicher Auslöschungen im Ultraviolett, einer Hauptbande mit Maximum bei 265 $\mu\mu$ und einer Nebenbande 285 $\mu\mu$ in völliger Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen²⁾. Ob keine, ob eine oder zwei Amino-Gruppen im Molekül sind, ob die Amin-Reste frei, alkyliert oder phenyliert sind, ob *ortho*- oder *para*-chinoid, die Absorption im Ultraviolett wird dadurch kaum beeinflusst, solange das Phenazoxin-Skelett dasselbe bleibt. Ersetzt man aber den Ring-Sauerstoff durch Schwefel oder verwandelt man Phenazonium in Naphthophenazonium oder Dinaphthazonium, so stellt sich sofort ein

¹⁾ B. 49, 1020, 2831 [1916].

²⁾ Vergleiche die vorhergehenden Mitteilungen in diesem Heft.

neues ultraviolettes Spektrum ein, wie teils frühere, teils noch mitzuteilende Beobachtungen ergeben haben.

Daß für die einsäurigen Salze der *p*-Diamine die *para*-chinoïden Formeln vorzuziehen sind, ist früher genügend begründet worden.

Lausanne, 15. September 1917. Org. Laborat. der Universität.

219. H. Wichelhaus und Martin Lange: Über die Bestandteile des Holzes, welche Färbungen hervorrufen.

[2. Mitteilung, aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1917.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir angegeben, daß die von V. Grafe angewendete Hydrolyse des Holzes mit Wasser bei 180° geeignet ist, Bestandteile, welche Färbungen hervorrufen, in Lösung zu bringen. Wir haben aber vorgezogen, ohne Anwendung von Druck mit überhitztem Wasserdampf zu arbeiten.

Wir benutzen eine Metall-Retorte von etwa $\frac{3}{4}$ l Inhalt, die im Ölbad auf 180—200° erhitzt wird. Der Wasserdampf durchströmt einen kleinen Überhitzer und tritt durch eine in der Nähe des Bodens der Retorte angebrachte Röhre aus, welche mit einem kräftigen Kühler verbunden ist. Das Destillat, welches zu Anfang etwas Harz enthält, ist schwach gelblich gefärbt und hat den Geruch, der bei der schwelenden Verbrennung von Holz auftritt. Bei der Destillation tritt Kohlensäure auf. Man muß sie lange fortsetzen, um die Hydrolyse so vollständig, wie möglich zu machen; schließlich wird das Holz braun und brüchig. Bei Anwendung von 1200 g Kiefern- oder Fichten-Holz in Form von Holzwole erhielten wir 98 l Flüssigkeit.

Dieses Destillat wurde durch Filtration von Harz befreit. Es enthielt wenigstens zwei verschiedene Stoffe, die, durch Destillation getrennt, verschiedene Färbungen geben. Destilliert man $\frac{2}{3}$ ab, so erhält man eine farblose Lösung, die den erwähnten Geruch hat. Sie gibt mit Phloroglucin und Salzsäure eine grünliche Fällung, die beim Stehen braun wird und noch nicht näher untersucht ist.

Das letzte Drittel des ursprünglichen Destillats wurde bis auf 3 l abgedampft und wieder filtriert. Dann entstanden mit Phloroglucin und Salzsäure kirschrote Fällungen, die der Holzfärbung vollkommen gleichen und sich weiter ebenso verhalten. Bei der Einwirkung von Phloroglucin und Salzsäure kann man zwei Phasen unterscheiden; zuerst entsteht eine orangerote Färbung, die bald in den kirschroten Farbstoff übergeht. Im allgemeinen erinnert das Verhalten an dasjenige von Aldehyden und Ketonen.

¹⁾ B. 49, 2001 [1916].