

Demgegenüber müssen wir darauf hinweisen, daß wir bereits vor 6 Jahren auf Grund von Versuchen, die im I. Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt wurden, in diesen Berichten (46, 2864 [1913]) gezeigt haben, daß Kohlenoxyd mit alkoholischem Quecksilberacetat bei Zimmertemperatur glatt im Sinne der folgenden Gleichung reagiert:

$$(\text{CH}_3\text{CO.O})_2\text{Hg} + \text{CO} + \text{HO.R} = \text{CH}_3\text{CO.O.Hg.CO.OR} + \text{CH}_3\text{CO.OH}$$

unter Bildung des Acetatquecksilber-ameisensäureesters, also ebenfalls einer einfachen Verbindung. Die damals von uns benutzte Apparatur entspricht gleichfalls den von Hrn. Schlubach gewählten Versuchsbedingungen.

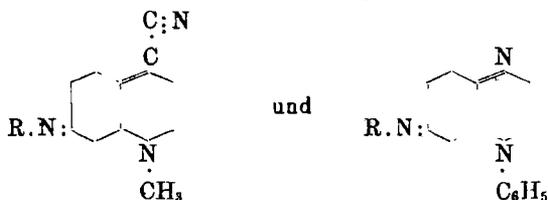
8. F. Kehrmann und M. Sandoz: Absorptions-Spektren einiger Cyan-acridin- und Cyan-pyronin-Farbstoffe.
(Über Chinon-imid-Farbstoffe, XII.)

(Eingegangen am 10. November 1919.)

Die nachstehend mitgeteilten vergleichenden Messungen sind ausgeführt, um die mehrfach betonte¹⁾ in die Augen springende subjektive Ähnlichkeit des Farbtons der von Ehrlich und Benda²⁾ entdeckten Cyan-acridin- und Cyan-pyronin-Farbstoffe mit den Safraninen bzw. Azoxin-Farbstoffen auch objektiv zu bestätigen.

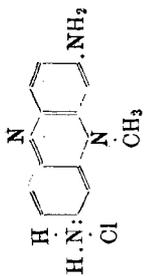
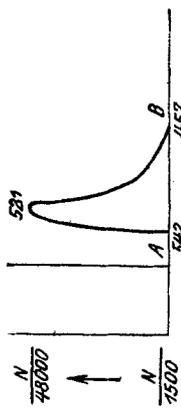
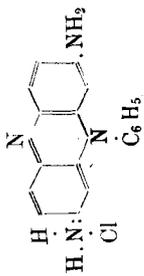
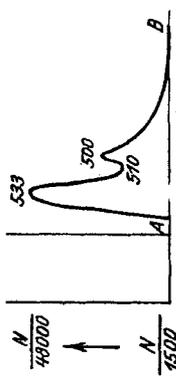
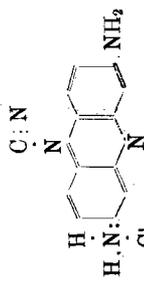
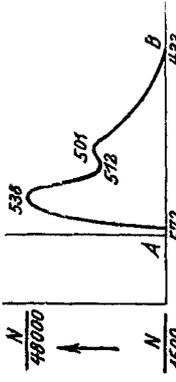
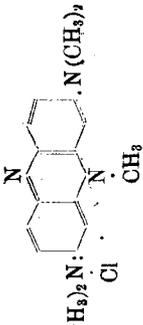
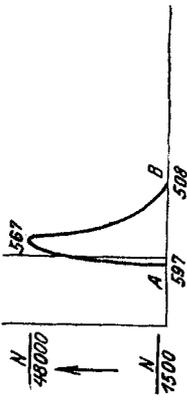
Subjektiv hatte sich gezeigt, daß der Ersatz des dreiwertigen Ringstickstoffs in den Safraninen und Azoxin-Farbstoffen durch die Gruppe $\text{C}=\text{N}$ von minimalem Einfluß auf die Nuance der Farbstoffe ist.

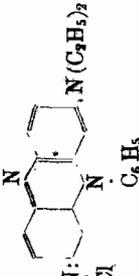
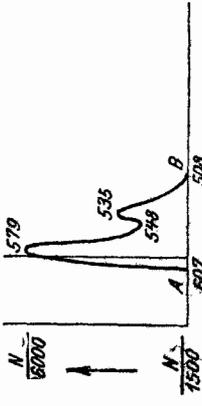
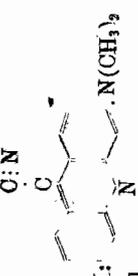
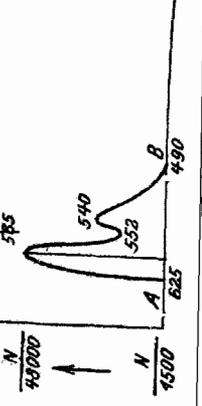
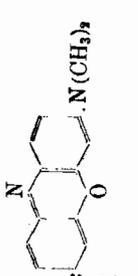
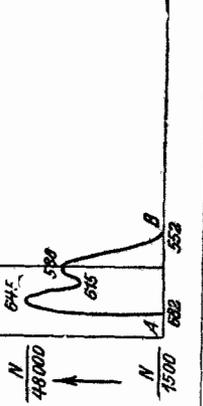
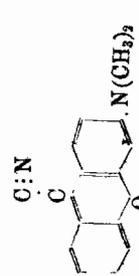
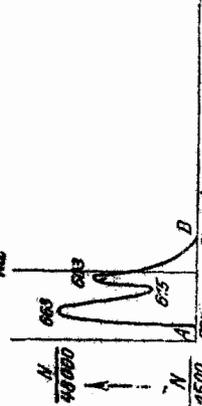
Daher sind nahezu identisch rot die Farbstoffe I, II und III, ferner fast identisch violett die Farbstoffe IV, V und VI, und fast identisch grünblau die Farbstoffe VII und VIII. Wie zu erwarten stand, sind die Absorptions-Spektren der alkoholischen (und auch wäßrigen) Lösungen der einsäurigen Salze der betreffenden Farbstoffe außerordentlich ähnlich. Diese Ähnlichkeit grenzt an Identität, wenn man die am Stickstoff methylierten Cyan-acridine mit den analogen am Stickstoff phenylierten Safraninen vergleicht. Die folgenden beiden Atom-Gruppierungen sind untereinander optisch fast gleichwertig:



¹⁾ B. 51, 385 [1918].

²⁾ B. 46, 1931 [1913].

Formel	Sichtbares Spektrum		Ultraviolett n 20 000 Maxima	Bemer- kungen
	Absorptionskurven	Lage der Maxima		
<p>I.</p>  <p>H. N. Cl N. NH₂ CH₃</p>		521	265	
<p>II.</p>  <p>H. N. Cl N. NH₂ C₆H₅</p>		533 500 510	275	
<p>III.</p>  <p>C : N H. N. Cl N. NH₂ CH₃</p>		538 501 572	275	
<p>VI.</p>  <p>(CH₃)₂N. H. N. Cl N. N(CH₃)₂ CH₃</p>		567	265 280	

<p>V. $(C_7H_5)_2N:Cl$ C_6H_5 $N(C_7H_5)_{1/2}$</p> 		<p>579 535 546</p> <p>285</p>
<p>VI. $(CH_3)_2N:Cl$ CH_3 $N(CH_3)_2$</p> 		<p>585 540</p> <p>280</p>
<p>VII. $(CH_3)_2N:Cl$ CH_3 $N(CH_3)_2$</p> 		<p>645 588</p> <p>265</p>
<p>VIII. $(CH_3)_2N:Cl$ CH_3 $N(CH_3)_2$</p> 		<p>663 603</p> <p>270 280</p>

Als Farbstoff Nr. V ist das Äthyl-Derivat an Stelle des nicht in unserem Besitz befindlichen Methyl-Derivats getreten. Nach allem, was man darüber weiß, wird dadurch nur eine relativ unbedeutende Verschiebung der Bande nach brechbareren Wellen ohne wesentliche Änderung des Gesamt-Charakters bewirkt.

Da jetzt für die einsäurigen Safranine und die analogen Azoxin-Farbsalze die *para*-chinoiden Formeln so gut wie bewiesen sind, so müssen die entsprechenden Cyan-Farbstoffsalze, eben wegen ihrer optischen Ähnlichkeit, unbedingt analog formuliert werden.

Was aber die Konstitution der mehrsäurigen Salze der letzteren, welche hier nicht behandelt sind, angeht, so bleibt die Frage offen und die Antwort weiteren Versuchen vorbehalten.

Lausanne, 3. November 1919. Org. Universitätslaboratorium.

9. C. Kelber: Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. Die Oxydation von Paraffin.

(Aus dem Laboratorium von Krämer & Flammer, Heilbronn.)

(Eingegangen am 26. November 1919.)

Die Überführung höherer Kohlenwasserstoffe in Säuren durch Oxydation ist schon seit langem Gegenstand von Untersuchungen gewesen. So haben Gill und Meusel¹⁾ die Einwirkung von Chromsäure-Gemisch, Hofstädter²⁾, Fillipuzzi³⁾, Meusel⁴⁾ und Pouchet⁴⁾ die oxydierende Wirkung von Salpetersäure auf Paraffine studiert. Durch Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure wurde ein stickstoff-haltiges Öl erhalten⁵⁾. Schaal⁶⁾ hat neben Salpetersäure noch Chlorkalk zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen herangezogen.

Es ist bekannt, daß Paraffin durch längeres Erhitzen an der Luft unter Sauerstoff-Absorption sich braun färbt. Bolley, Tuchschmid⁷⁾ und Jazukowitsch⁸⁾ haben diese Eigenschaft des Paraffins bei 120—150° festgestellt.

Gray⁹⁾ hat unter Anwendung von ultravioletten oder aktiven Strahlen mit oder ohne Zusatz von Kontaktmetallen die Oxydation von Paraffin versucht.

¹⁾ Z. 1869, 65.

²⁾ A. 91, 326.

³⁾ J. 1855, 630.

⁴⁾ B. 7, 1453 [1874].

⁵⁾ B. 3, 138 [1870]; J. 1872, 352.

⁶⁾ D. R.-P. 32705.

⁷⁾ Z. 1868, 500.

⁸⁾ B. 8, 768 [1875].

⁹⁾ Amerikan. Patent 1 158 205.