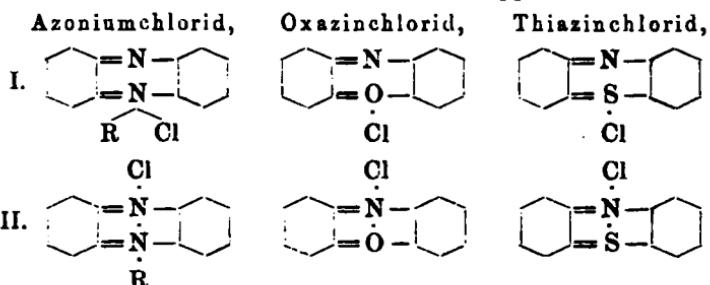


468. Arthur G. Green: Die orthochinoide Structur von Safranin-, Oxazin- und Thiazin-Farbstoffen.

(Eingegangen am 13. November.)

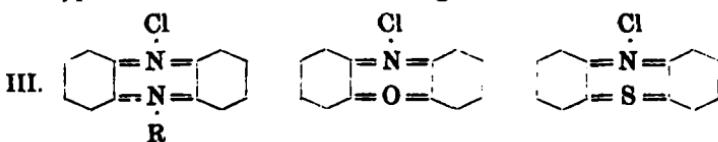
In seiner interessanten Arbeit »Ueber die Constitution der Oxazinfarbstoffe und den vierwertbigen Sauerstoff« (diese Berichte 32, 2601) weist F. Kehrmann auf die weitgehende Analogie der entsprechenden Körper der Azonium-, Oxazin- und Thiazin-Reihe hin, und möchte diese Analogie auch durch Annahme analoger orthochinoider Formeln für alle drei Körperfamilien zum Ausdruck gebracht wissen.

Der Autor hat offenbar die Thatsache übersehen, dass eine ähnliche Ansicht schon vor Jahren von mir vorgebracht ist, als Ausdruck der Resultate, welche mir das Studium der verschiedenen Rückoxydirbarkeit der Leukoverbindungen verschiedener Farbstoffklassen lieferte (Proceedings of the Chemical Society 1892, 195; 1896, 226. Ferner Revue Générale des Matières Colorantes 1897, [I], 269, wo jedoch viele der Formeln leider verdrückt sind). Auch ich hielt die Vierwertigkeit des Schwefel- und Sauerstoff-Atoms im mittleren Ring für wahrscheinlich, und brachte bierfür Gründe. Zu der Zeit, in welcher ich diese Ansichten äusserte, waren die werthvollen Arbeiten von Kehrmann noch nicht erschienen; nicht nur für die Oxazine und Thiazine, sondern auch für die Safranine galt noch die parachinoide Formel. Bei der Discussion der verschiedenen Möglichkeiten, eine orthochinoide Formel abzuleiten, blieb ich schliesslich damals bei derjenigen stehen, in welcher das Chlor mit dem Stickstoff und nicht mit dem Sauerstoff oder Schwefel in Bindung tritt, und zwar hauptsächlich, weil dies weniger gegen allgemein übliche Ideen verstösst, als die jetzige Kehrmann'sche Annahme. Ich bin geneigt, bei dieser Ansicht auch jetzt noch zu verharren. Folgendes Schema zeigt die respectiven Formeln für die drei Gruppen:



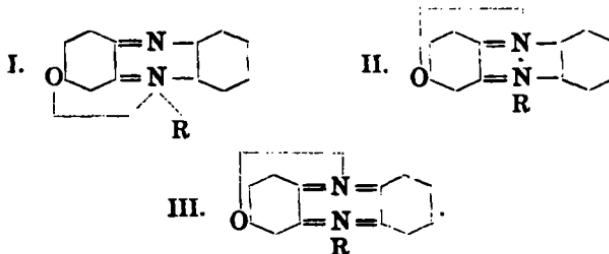
Die Formeln II stimmen zwar mit den jetzt für Safranin gebräuchlichen nicht überein, harmonieren aber besser mit den üblichen Ansichten über die grössere Basicität des Stickstoffatoms im Vergleich zum Sauerstoff oder Schwefel. Man sollte jedoch nicht ausser Acht

lassen, dass für die Azonium-, Oxazin- und Thiazin-Körper auch noch eine doppelte orthochinoïde Structur möglich ist:



Die von Kehrmann (diese Berichte 31, 977) beobachtete Erscheinung, dass gewisse Azoniumverbindungen die Aminreste in beiden Kernen aufnehmen können, spricht wohl sehr zu Gunsten letzterer Hypothese, die ausserdem die Annahme einer Umlagerung der chinoïden Bindungen unnötig macht.

Die Formulierung der Safranin- und Rosindulin-Verbindungen nach Schema II oder III würde die bekannten Bildungsweisen und das Verhalten dieser Körper recht gut erklären und hätte ausserdem den Vortheil vor Formel I, dass darnach Rosindone, Safranone und ähnliche Anhydride als Para-Anhydroverbindungen erscheinen, während die Kehrmann'sche Formel die weniger wahrscheinliche Annahme eines Meta-Anhydrokörpers nötig macht.



Clayton, Manchester.

469. Wilhelm Traube und H. Lorenz: Ueber Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate des Diacetonamins¹).

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. November.)

Phenylsenföl verbindet sich, wie der Eine von uns vor längerer Zeit mitteilte²), mit Diacetonamin zu dem Diacetonphenylthioharnstoff, $\text{HS} \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3$, der seinerseits beim Behandeln mit Mineralsäuren ein Molekül Wasser

¹) Vergl. H. W. F. Lorenz: Ueber Harnstoffderivate des Diacetonamins. Inaug.-Dissertation, Berlin 1897.

²) Diese Berichte 27, 277.