

299. Rudolf Pummerer und Sebastian Gaßner:
Über die Desmotropie *o*- und *p*-chinoider Salze in der
Thiazinreihe.

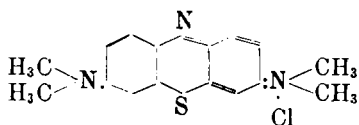
[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. Juli 1913.)

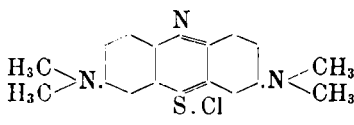
Theoretischer Teil.

Während für die Safranine infolge der Arbeiten von Nietzki und Kehrman die *o*-chinoide Konstitution ziemlich allgemein angenommen ist, sind bei den verwandten Farbstoffklassen der Oxazine, Thiazine und Pyronine¹⁾ die Anschauungen noch sehr geteilt. Speziell in der Thiazinreihe beim Methylenblau hat die Diskussion zwischen Kehrman und Hantzsch keinerlei Entscheidung gebracht²⁾.

Methylenblau:

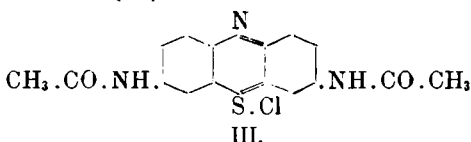


nach Bernthsen und Hantzsch.

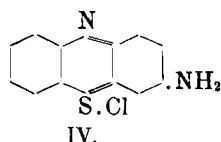


nach Kehrman.

Kehrman hat gezeigt, daß außer den von ihm gewonnenen einfachsten *o*-chinoiden Phenazthionium-Salzen auch beständige neutrale Farbsalze der *o*-Reihe existieren, z. B. das diacetylierte Lauthsche Violett (III):



Diacetyl-thionin,



Amino phenazthionium-chlorid,

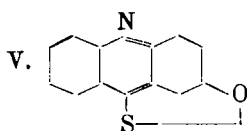
so daß für Phenazthionium-Basen mit freier Dimethylamino-Gruppe eine weitere mächtige Steigerung der Basizität erwartet werden muß. Damit ist freilich, wie Hantzsch mit Recht bemerkt, für die Konstitution der Thiazinfarbstoffe nicht das Geringste bewiesen, sondern Kehrman's Formel rückt nur als ebenbürtige Konkurrentin neben die *p*-chinoide auf. Damals (1906) durfte Hantzsch die chinoide Dimethylamino-Gruppe für die »positivste Stelle des Moleküls« und

¹⁾ Vergl. zu dem Thema auch die jüngst erschienene Arbeit von P. Ehrlich und L. Benda, B. 46, 1931 [1913].

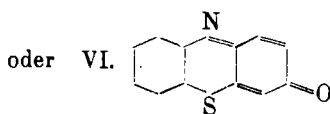
²⁾ B. 38, 2146, 2577 [1905]; B. 39, 153, 914, 1365 [1906].

deshalb die *p*-chinoide Formel für die wahrscheinlichste halten. Nach den Erfahrungen beim Auramin, das nach Semper (1911)¹⁾ die Salzsäure an der Imidogruppe gebunden hält, muß man sich aber bei Prognosen über die positivste Stelle eines komplizierten Moleküls große Zurückhaltung auferlegen. Das Anion könnte auch im Fall des Methylenblaus recht gut eine symmetrische Stellung, nämlich die am Schwefel, bevorzugen.

Für die Entscheidung dieser Frage war es wesentlich, zu wissen, ob überhaupt Kehrmanns Ansicht vom ortho-chinoiden Bau der einfacheren Phenazthioniumsalze richtig ist. Das blaurote Aminophenazthionium-chlorid (IV) enthält nach Kehrman eine freie Aminogruppe, weil es sich — zwar nicht in saurer, wäßriger Lösung, aber doch in der grünen konzentriert-schwefelsauren Lösung — diazotieren läßt. Daraus könnte man aber gerade die *p*-chinoide Konstitution des roten Salzes folgern.



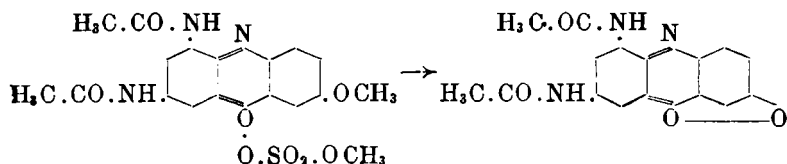
Phenazthion.



Thiazon.

Das Phenazthion (V), das wir mit Nietzki Thiazon (VI) nennen, formuliert Kehrman als Phenolbetain, weil ein substituiertes Thiazon und die von ihm studierten isologen Verbindungen der Azin- und Oxazinreihe mit Dimethylsulfat²⁾, Essigsäureanhydrid³⁾ oder Phosphorpentachlorid⁴⁾ Spaltungen der Brückenbindung unter Bildung *o*-chinoider Salze zeigen.

Diese Reaktionen lassen sich aber auch bei Annahme der *p*-chinoiden Formel ohne Schwierigkeit erklären. Auffälliger ist schon, daß die methoxylierten Salze sehr leicht unter Rückbildung der Phenolbetaine Methylalkohol abspalten⁵⁾:



Kehrmanns Ansicht über diese *m*-Anhydride wird von Decker⁶⁾ geteilt, der in der Chinolinreihe Phenolbetaine wie die damit isomeren

¹⁾ A. 381, 234 [1911]. ²⁾ A. 322, 8 [1902]. ³⁾ B. 41, 12 [1908].

⁴⁾ O. Fischer und E. Hepp, B. 30, 1827 [1897].

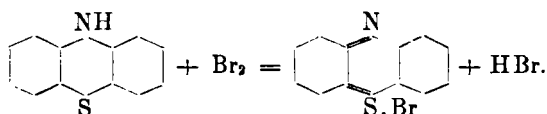
⁵⁾ A. 322, 29 [1902]. ⁶⁾ B. 39, 2653 [1906].

Chinolone aufgefunden und beim Isorosindon konstatiert hat, daß es mit Phenylmagnesiumbromid nicht in Reaktion tritt in Übereinstimmung mit den Phenolbetainen der Chinolinreihe und im Gegensatz zu den Chinolonen.

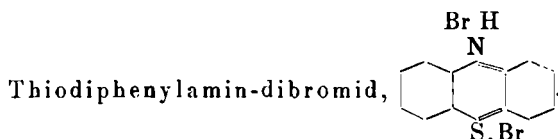
Wir haben zunächst die einfachsten Phenazthioniumsalze chemisch und optisch untersucht, was sich als dringend notwendig erwies. Daran schloß sich das Studium der Salze aus Thiazon und Methoxy-thiodiphenylamin, das uns auch neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der stickstoffsubstituierten Verbindungen geliefert hat.

I. Die einfachsten Phenazthionium-Salze.

Beim Versuch, die einfachsten Phenazthioniumsalze nach Kehrman und Veselý¹⁾ darzustellen, stießen wir auf Schwierigkeiten. Das grüne Eisenchlorür-Doppelsalz des Phenazthioniumchlorids erwies sich als merichinoid, seine grünlich-orange Farbe ist auch nicht, wie Kehrman glaubt, für die Phenazthioniumsalze charakteristisch, sondern nur für die merichinoiden Salze. Das olivgrüne Phenazthioniumbromid soll sich aus Thiodiphenylamin und Brom²⁾ in alkoholischer Lösung nach folgender Gleichung bilden:



Wir bekamen zwar auch ein Produkt von ungefähr den Eigenschaften, die Kehrman und Veselý angeben, erkannten es aber als ein kernbromiertes Gemisch, das außerdem viel (ca. 8 %) mehr Gesamtbrom enthält, als der obigen Formel entspricht. Das unzeretzte primäre Reaktionsprodukt erhielten wir bei -15° arbeitend, wobei keine Spur Bromwasserstoff auftrat. Es ist durch Addition eines Moleküls Brom an Thiodiphenylamin entstanden, läßt sich zum Ausgangsmaterial reduzieren und entspricht der Formel:



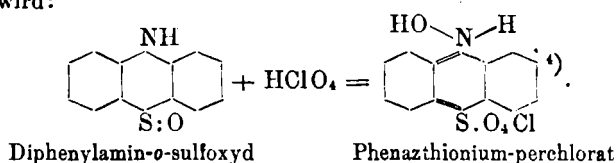
Die braunen Krystalle lösen sich in Wasser mit rotbrauner Farbe und zunächst mit neutraler Reaktion, sehr bald tritt jedoch unter Abspaltung von Bromwasserstoff Zersetzung ein. Das analog entstehende Dichlorid ist kaum zu fassen, das Dijodid dagegen ziem-

¹⁾ A. 322, 34 [1902].

²⁾ Vergl. auch D. R.-P. 126602, Frdl. VI, 50.

lich beständig. Die Phenazthionium-Base tritt also auch zweisäurig auf. Um das Verhalten der einsäurigen Salze kennen zu lernen, stellten wir das von den genannten Autoren beschriebene grüne (Mono) Pikrat dar, isolierten aber auch das von ihnen schon beobachtete unbeständige Zwischenprodukt, das sich als braunes Pikrat von derselben Zusammensetzung erwies. In gekühltem Nitrobenzol kann man vorübergehend eine grüne bezw. braune Lösung erhalten, sehr rasch stellt sich ein Gleichgewicht der beiden Formen ein, das von der Verdünnung und von der Temperatur abhängig ist. Die große Zersetzlichkeit des Salzes gestattete keine genauere Untersuchung, die beobachteten Erscheinungen erinnern in erster Linie an J. Piccards¹⁾ zwei Formen merichinoider Salze, aber auch an die von Hantzsch²⁾ bei Phenylacridonium-Salzen ange-troffenen Verhältnisse. Ersterer nimmt Polymerie als Ursache der Farbverschiedenheit an, letzterer neuerdings Chromoisomerie. Wir halten unsere beiden Salze für holochinoid, das grüne dürfte ein Polymeres des braunen sein, da es nur bei tiefer Temperatur und in ziemlich konzentrierter Lösung existiert.

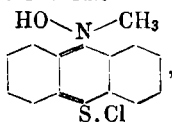
Um zu wasserlöslichen einsäurigen Phenazthionium-Salzen zu kommen, ließen wir nach Barnett und Smiles³⁾ auf das Sulfoxyd des Thiodiphenylamins alkoholische Salzsäure einwirken, ein Verfahren, das ebenfalls zum Phenazthioniumchlorid führen soll. Das entstandene Produkt enthielt aber auch sehr viel Halogen im Kern, was nach der Unbeständigkeit unseres Dichlorids nicht überraschte. Einheitliche Produkte lieferte das Verfahren bei der Verwendung von Sauerstoffsäuren. Mit Überchlorsäure erhält man ein braunrotes Perchlorat, dessen Entstehung durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



¹⁾ A. 381, 348 [1911]. ²⁾ B. 44, 1783 [1912].

³⁾ Soc. 95, 1253 [1909]; 97, 186 [1910].

⁴⁾ Das Wasser dürfte nach den Beobachtungen von Barnett und Smiles beim *N*-Methyl-diphenylamin-*o*-sulfoxyd konstitutionell gebunden sein. Diese Forscher beschreiben ein Salz der Formel:



das ebenfalls braunrot ist.

Lösungsfarbe und Eigenschaften des Perchlorats sind denen des Thiodiphenylamin-dibromids äußerst ähnlich. Alle von uns beschriebenen Phenazthionium-Salze zeigen im grünen Teil des Spektrums (λ 515—52 μ) noch in sehr verdünnter, schwach salzsaurer Lösung eine schmale scharfbegrenzte Absorptionsbande, ein Charakteristikum, dessen Erkenntnis uns im weiteren Verlauf der Untersuchung sehr zu statten kam. Kehrmanns 3,6-Dimethyl-phenazthioniumchlorid¹⁾ stimmt in allen Punkten mit unseren holochinoiden Salzen überein (Bande bei λ 540—550). Die genaue Mitteilung der Absorptionskurven wird später erfolgen.

II. Die Desmotropie der *o*- und *p*-chinoiden Salze des Thiazons.

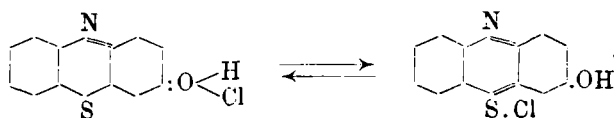
Das Phenazthion (s. o. Formel V) Kehrmanns sollte als Phenolbetain auch das Spektrum der *o*-chinoiden Phenazthioniumsalze zeigen; seine Absorption ist aber viel weniger intensiv, es weist zwei schwächere Banden auf (bei λ 545—560 und λ 495—504). Ferner reagiert es momentan mit Phenyl-magnesiumbromid und tritt dadurch in einen interessanten Gegensatz zum Isorosindon²⁾.

Wir konnten aber die *p*-chinoide Konstitution des Thiazons noch klarer durch das Studium der Salzbildung erweisen. In Benzollösung mit Äther-Chlorwasserstoff versetzt liefert die Verbindung zwar ein violettes Salz, das sich in verdünnter Salzsäure mit blauroter Farbe und dem charakteristischen Band der *o*-chinoiden Salze löst (λ 555—565), das hier nach Orange verschoben ist. Das primäre Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Thiazon entsteht hingegen mit starker wäßriger Salzsäure. Man erhält eine braunrote Lösung, die sich im Lauf eines Tages violett färbt und allmählich dasselbe violette Salz ausscheidet, das in Benzol sofort entsteht. Die braunrote Lösung hat ein viel schwächeres Band in Orange (λ 560), ein äußerst intensives dagegen im sichtbaren Violett (λ 445). Wir konnten beweisen, daß das braunrote primäre *p*-chinoide Salz sich in monomolekularer Reaktion umlagert, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, der in 31-prozentiger Salzsäure zugunsten des violetten *o*-chinoiden Salzes (ca. 90 %) liegt und in folgenden Formelbildern³⁾ seinen Ausdruck findet:

¹⁾ B. 39, 915 [1906].

²⁾ Decker, a. a. O.

³⁾ Als Oxoniumsalz formulieren wir das braune Chlorhydrat wegen der analogen Beobachtungen beim Methoxy-thiodiphenylamin. Wahrscheinlich ist diese Schreibweise später zu gunsten einer *p*-chinoiden Nebenvalenzformel zu verlassen, da wir neuerdings auch bei den einfachsten Phenazthioniumsalzen die analoge Desmotropie nachweisen konnten.



Braunrotes Thiazon-chlorhydrat

Violettetes Oxy-phenazthioniumchlorid

Zunächst wurde durch Titration einer Anfangs- und Endlösung mit Titantrichlorid festgestellt, daß der Oxydationswert durch die Umlagerung keine Veränderung erleidet, daß also beide Salze holochinoid sind. Dann erbrachten wiederholte colorimetrische Versuche den Beweis, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung wie die Einstellung des schließlichen Gleichgewichts von der Konzentration des gelösten Thiazons unabhängig ist. Damit war Polymerie ausgeschlossen.

Chemische Unterschiede der Isomeren.

Mit der Auffassung der Isomerie steht das chemische Verhalten der beiden Salze in vorzüglicher Übereinstimmung. Die braune und die violette Lösung unterscheiden sich durch folgende Reaktionen:

	Braune Lösung	Violette Lösung
Jodkalium-Lösung	auch bei großer Verdünnung fast quantitative Fällung eines graubraunen Jodids	kaum eine Fällung
Verdünnen mit viel Wasser	Ausfällung von Thiazon durch Hydrolyse	keine Fällung, das Band des Oxy-phenazthionium-chlorids bleibt
Hydrochinon	ca. ein Drittel der Substanz wird reduziert ¹⁾ , der Rest in violettetes Salz umgelagert	kaum eine Veränderung

Während also das braune Chlorid in Salzsäure so leicht löslich ist, daß uns seine Isolierung nicht möglich war, ist es bei den Jodiden umgekehrt. Die größere Basizität der *o*-chinoiden Phenazthionium-Base, die aus dem Verdünnungsversuche folgt²⁾, ist wohl auch die Ursache, warum das Gleichgewicht stark von der Salzsäure-Konzentration abhängig ist. In 20-prozentiger Salzsäure liegt

¹⁾ Dies wurde ermittelt durch Titration einer Thiazonlösung in 20-prozentiger Salzsäure mit Titantrichlorid a) ohne, b) mit vorherigem Zusatz von Hydrochinon.

²⁾ Die braune Lösung in 20-prozentiger Salzsäure gibt auch an Benzol noch Base ab, die violette nicht.

es für die braune Form viel günstiger. Durch Erwärmen lassen sich die braunen, stark mineralsauren Lösungen sehr rasch in violette umlagern.

Sehr eigentümlich ist die Wirkung von Reduktionsmitteln auf das braune Salz. Das *p*-chinoide Thiazon-chlorhydrat ist das stärkere Oxydationsmittel: es wird aber nicht nur reduziert, sondern von den Reduktionsmitteln auch mehr oder minder isomerisiert zu violetterm Salz. Hydrochinon, Zinnchlorür, Titantrichlorid, Chromosulfat, Ferrosulfat, schwächer schweflige Säure zeigen diese Wirkung, während andre Metallsalze, auch Zinntetrachlorid, ohne Einfluß sind. Beim Hydrochinon könnte man noch an eine primäre Reduktion und folgende Oxydation der Leukoverbindung durch Chinon zu *o*-chinoidem Salz denken; aber beim Zinnchlorür versagt diese Erklärung, denn Zinnchlorid oxydiert die Leukoverbindung nicht. Das »umlagernde« Agens ist vielmehr die Leukoverbindung, die von *p*-chinoidem Salz zu *o*-chinoidem Salz oxydiert wird. Dies ließ sich auch durch einen besonderen Versuch in 20-prozentiger Salzsäure zeigen.

Die Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit geschah mit Hilfe einer neuen physikalischen Methode unter Verwendung des von P. P. Koch erfundenen registrierenden Mikrophotometers¹⁾. Dieser Apparat ermöglicht auf mechanischem Wege die genaue photometrische Auswertung der Schwärzung von photographischen Platten und damit beispielsweise die exakte Photometrie von Absorptionsspektren.

Hr. Dr. F. Eckert am physikalischen Institut der Universität München hat die Umlagerung des braunen Thiazon-chlorhydrats in 30-proz. Salzsäure photographisch verfolgt und durch photometrische Auswertung der Photogramme die Extinktionskoeffizienten des braunen und violetten Salzes für λ 560 und λ 445 $\mu\mu$ ermittelt. Mit Hilfe dieser ließen sich die zu verschiedenen Zeiten umgelagerten Mengen berechnen. Es ergab sich, daß die Umlagerung in monomolekularer Reaktion erfolgt, der Ausdruck in der letzten Kolumne zeigt sehr befriedigende Konstanz. Bei Annahme²⁾ der Gleichgewichtskonstante $K = \frac{0.9}{0.1}$ stellt sich der Reaktionsverlauf folgendermaßen dar:

¹⁾ Ann. d. Physik **39**, 705 [1912]. Im Verein mit den HHrn. P. P. Koch und F. Eckert habe ich begonnen, die Verwendbarkeit des registrierenden Photometers für Zwecke der chemischen Forschung zu prüfen. Die genaue Mitteilung der Arbeitsmethode sowie der erhaltenen Resultate wird an andrer Stelle erfolgen.

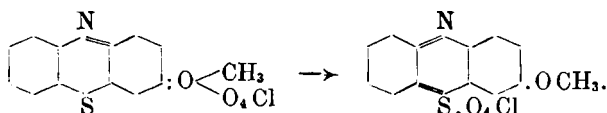
R. Pummerer.

²⁾ Die Endkonzentration des violetten Salzes mußte (durch Ausprobieren ermittelt) zu 90 % angenommen werden mit einer Unsicherheit von einigen Prozenten.

Zeit in Minuten	umgelagerte Substanzmenge in % berechnet aus der Extinktion von		$\frac{1}{t} \ln \frac{K_a}{K_a - (1+K) x}$	
	λ 560	λ 445	λ 560	λ 445
60	31.2	28.9	3.1	2.8
135	56.5	54.0	3.2	2.9
255	75.3	75.3	3.1	3.1
480	87.2	88.0	3.1	3.4

Die chinoiden Salze des *p*-Methoxy-thiodiphenylamins.

Alle Erscheinungen der hier beobachteten Isomerie kehren bei den chinoiden Salzen des *p*-Methoxy-thiodiphenylamins wieder. Oxydiert man diese Base mit Chinon in Eisessiglösung unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, so entsteht nach der optischen Untersuchung ein Gemisch von *o*- und *p*-chinoidem Salz. Auf Zusatz von Überchlorsäure erhält man das *o*-chinoides violette Perchlorat (+ 1 Mol Krystallwasser). Dieses löst sich aber in Wasser mit rotbrauner Farbe und schwach saurer Reaktion; die Lösung zeigt das charakteristische Band im Violett und zerfällt bei längerem Stehen in Thiazon, Methylalkohol und Überchlorsäure, wie man es von dem *p*-chinoiden Oxoniumsalz erwarten muß. Schon einige Tropfen Mineralsäure genügen hier zur Umlagerung in die violette Form:



Während also das braune Thiazonsalz z. B. in 20-proz. Überchlorsäure recht beständig ist, wird das am Sauerstoff methylierte braune Perchlorat, das sich doch sicher von einer stärkeren Oxoniumbase ableitet, schon sehr leicht durch viel verdünntere Säure in die *o*-chinoides Form umgelagert. Man sieht daraus, daß für das Gleichgewicht von *o*- und *p*-chinoiden Salzen nicht nur die Basizität der konkurrierenden Gruppen, sondern auch konstitutionelle Momente maßgebend sind. Beim Benzoyloxy-thio-diphenylamin, wo ein negativer Rest am Sauerstoff sitzt, wurde allerdings überhaupt nur *o*-chinoides Salz beobachtet.

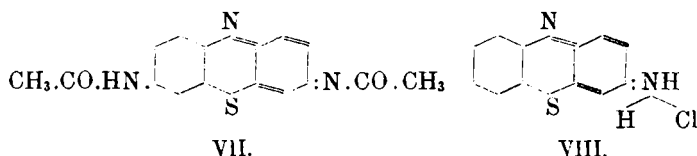
Die braune Methoxyperchlorat-Lösung wird durch Versetzen mit viel Hydrochinon-Lösung reduziert, mit ganz wenig Reduktionsmittel läßt sich auch hier nebenher die Umlagerung in die violette Form

beobachten. Die mit etwas Säure vorher umgelagerte violette Lösung ist gegen Hydrochinon beständig.

Sehr auffällig ist das Verhalten des violetten Perchlorats in Nitrobenzol. Mit wenig Lösungsmittel entsteht eine tief violette Lösung, die bei starker Verdünnung in Braun umschlägt. Diese Erscheinung erinnert an ähnliche Beobachtungen von Hantzsch bei den chromoisomeren Phenyl-acridonium-Salzen¹⁾ und steht scheinbar in Widerspruch mit dem colorimetrischen Verdünnungsgesetz, das kürzlich von J. Piccard zur Entscheidung zwischen Isomerie und Polymerie herangezogen worden ist²⁾ Wir haben aber andererseits in einem neuen von J. Piccard konstruierten Colorimeter feststellen können, daß die Mischlösungen der braunen und violetten Thiazon-salze beim Verdünnen in der Durchsicht Nuance und Farbtiefe gar nicht ändern, also dem Verdünnungsgesetze exakt gehorchen, wie es bei gleicher Molekulargröße der beiden Salze zu erwarten ist. Beim kurzen Erhitzen der violetten Nitrobenzollösung auf 150° bleibt die Farbe unverändert. Deshalb wollen wir dem Nitrobenzol-Versuch keine zu große Bedeutung beimessen, um so weniger, als das Salz auch Krystallwasser enthält.

III. Die Konstitution der stickstoffsubstituierten Verbindungen.

Wir haben die in der Sauerstoff-Reihe gesammelten Erfahrungen auf die stickstoffhaltigen chinoiden Salze angewendet und zunächst nach Kehrmann das Diacetyl-thionin (s. o. Formel III) dargestellt, sowie die dem Salz zugrunde liegende Base (VII).



Letztere gewannen wir aus Diacetyl-leukothionin durch Kochen mit Bleidioxyd in Benzollösung. Das Kehrmannsche Salz ist sicher ortho-chinoid, es hat eine intensive Bande bei $\lambda = 535-560$ im Violett ist kein Band zu beobachten. Wir konnten auch aus der freien Base mit den verschiedensten Mitteln kein *p*-chinoides Salz erhalten. Deshalb halten wir es für sicher, daß auch das einfache Acetamino-phenazthioniumchlorid³⁾ *o*-chinoid gebaut ist. Dafür spricht auch seine relativ geringe Hydrolyse: nach Kehrmann geht aus der neutralen wäßrigen Lösung etwas Base in den Äther. Beim

¹⁾ a. a. O. und A. 384, 135 [1911]. ²⁾ A. 381, 348 [1911].

³⁾ B. 39, 914 [1906].

grünblauen Anilino-phenazthioniumchlorid konnten wir dagegen feststellen, daß schon wenig Äther der neutralen Lösung fast die ganze Base entzieht. Hiernach wäre also die Anilinoverbindung schwächer basisch als das Acetaminoderivat! Der Widerspruch löst sich dadurch, daß die Anilino-Verbindung als *p*-chinoides Salz vorliegt, sie zeigt außer der Absorption im Rot auch starke Absorption im Violett.

Im scharfen Gegensatz zum Diacetyl-thionin weist das Amino-phenazthioniumchlorid (s. oben Formel IV) bei fast gleicher blauroter Nuance starke Absorption im Violett auf. Es zeigt überhaupt sehr weitgehende Analogie mit dem *p*-chinoiden Thiazon-chlorhydrat, die grüne Lösung seines mehrsäurigen Salzes wird durch konzentrierte Salzsäure am Wasserbad sofort, in der Kälte langsamer in rotbraunes, *o*-chinoides, mehrsäuriges Salz umgelagert. Auch Hydrochinon und Zinnchlorür wirken in analoger Weise umlagernd wie beim Thiazon-chlorhydrat. Das Amino-phenazthioniumchlorid ist also nach Bernthsen¹⁾ als Thiazim-chlorhydrat (VIII) zu formulieren. Da konzentrierte Säuren auch *o*-chinoides Salz enthalten, wird die Diazotierbarkeit in konzentrierter Schwefelsäure (s. S. 2311) selbstverständlich. Die Bildung der mehrsäurigen grünen Salze, die somit als *p*-chinoid zu betrachten sind und auch im Violett absorbieren, hat das Thiazim-chlorhydrat mit dem Lauthschen Violett (Thionin) und auch dem Methylenblau gemein²⁾. Beim Thionin gelingt es zwar nicht mit Salzsäure, aber doch mit den umlagernden Reduktionsmitteln — Hydrochinon und Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure — einen geringen Bruchteil der Substanz in *o*-chinoides, orangerotes Salz umzulagern; die Hauptmenge wird reduziert. Bei der blaugrünen Lösung von Methylenblau in konzentrierter Salzsäure sind dagegen alle Umlagerungsversuche vergeblich geblieben, sie läßt sich mit Zinnchlorür bis zum letzten Tropfen ohne Änderung der Nuance titrieren. Hier existiert keine *o*-chinoide Form des mehrsäurigen Salzes.

Wie in der Sauerstoffreihe sind also die acetylierten Aminoverbindungen auch nur orthochinoid. Während aber bei den einsäurigen Oxy- und Methoxysalzen Desmotropie *o*- und *p*-chinoider Verbindungen zu beobachten ist, sind die einsäurigen Salze der in 3-Stellung aminierten Thiazinverbindungen, also auch das Methylenblau, nur *p*-chinoid.

¹⁾ A. 230, 103 [1885].

²⁾ Die Analogie ist in konzentrierter Schwefelsäure am deutlichsten.

Isomeren farbiger Salze sind schon häufig beschrieben worden, so z. B. bei den Aminoazo-Verbindungen¹⁾, beim Isatin-*p*-dimethyl-amino-2-anil²⁾, bei den Phenylacridonium-Salzen³⁾. Auch in der Azinreihe bei einem Nitro-isorosindulin hat Kehrman ein rotes und grünes Salz⁴⁾ und in einem andren Falle eine grünblaue und rote Base⁵⁾ isoliert und die Farbverschiedenheit durch die Annahme *o*- bzw. *p*-chinoider Konstitution zu erklären versucht, ähnlich wie er dies kürzlich bei den zwei Formen des 3-Oxy-9-phenyl-acridins annimmt⁶⁾. Scharf bewiesen wurde diese Annahme bisher nicht, wenn sie auch vieles für sich hat. In diesem Gebiete ist eben immer, wie der Fall unserer Pikrate (braun-grün) zeigt, auch die Möglichkeit einer Polymerie zu erwägen. Wir haben hier mit Sicherheit zum ersten Male zwei Paare desmotroper Salze nachweisen können, die ein vergleichendes chemisches Studium der *o*- und *p*-chinoiden Verbindungen gestatten, und hoffen, daß man auf dem eingeschlagenen Wege dazu kommen wird, sicherer als bisher die Konstitution der cyclischen Indamine und verwandter Farbstoffgruppen zu beurteilen.

Experimenteller Teil.

I. Die einfachsten Phenazthionium-Salze.

Thiodiphenylamin-dibromid.

Man löst 0.5 g Thiodiphenylamin in 25 ccm absolutem Alkohol und läßt bei -15° eine ebenfalls stark gekühlte Auflösung von 0.5 g Brom (ber. 1 Mol. 0.4 g) in 25 ccm absolutem Alkohol zutropfen. Hierauf wird das abgeschiedene braune Krystallmehl (Prismen) auf Coliertuch abgesaugt und zuerst mit gekühltem, absolutem Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Das Filtrat reagiert neutral, ein Zeichen, daß keine Bromierung eingetreten ist. Da die Substanz sehr leicht unter Kernbromierung Bromwasserstoff abspaltet, wurde eine Probe sofort im Vakuum zur Konstanz getrocknet und nach 40 Minuten analysiert.

Brombestimmung nach Carius: 0.1616 g Sbst.: 0.1684 g AgBr.

$C_{12}H_9NSBr_2$. Ber. Br 44.53. Gef. Br 44.35.

Die frisch bereitete Lösung des Bromids scheidet auf Zusatz von schwefliger Säure fast vollständig bromfreies Thiodiphenylamin ab (Schmelzpunkt ohne Umkrystallisieren 176° statt 182°). Fließ-

¹⁾ J. Thiele, B. **36**, 3965 [1903]; Hantzsch und Hilscher, B. **41**, 1171 [1908]; **42**, 2129 [1909]; A. Hantzsch, B. **46**, 1537 [1913].

²⁾ R. Pummerer und M. Göttler, B. **42**, 4269 [1909].

³⁾ a. a. O. ⁴⁾ B. **31**, 3090 [1898]. ⁵⁾ A. **290**, 281 [1897].

⁶⁾ B. **45**, 3501 [1912].

papier wird von der wäßrigen Bromid-Lösung sofort tief dunkelgrün gefärbt. Mit Jodkalium-Lösung gibt sie eine schwarzbraune Fällung des Jodids. Konzentrierte Salzsäure löst kalt bordeauxrot, konzentrierte Schwefelsäure weinrot.

Thiodiphenylamin-dichlorid.

Das in analoger Weise in Schwefelkohlenstoff erhaltene, rotbraune Dichlorid ist noch viel unbeständiger als das Dibromid. Es entwickelt sofort nach der Isolierung Chlorwasserstoff, infolgedessen gab auch die Halogenbestimmung nach Carius um 5% zu wenig Chlor (21.28). Die wäßrige Lösung zersetzt sich fast momentan unter Abscheidung eines farblosen, chlorhaltigen Niederschlages.

Thiodiphenylamin-dijodid.

Man löst 5 g Thiodiphenylamin in so viel Chloroform, daß bei 5° keine Krystallisation eintritt, ebenso 6.3 g Jod, worauf man die zweite Lösung unter Kühlung zur ersten tropfen läßt. Die schwarzbraunen, körnigen Krystalle saugt man auf Coliertuch ab und verreibt sie dann in der Reibschale wiederholt mit gekühltem Chloroform, bis die Waschflüssigkeit rein violett gefärbt ist. Ausbeute an gereinigtem Produkt 9.6 g (entsprechend 85% der für Dijodid berechneten Menge).

Zur Analyse wurde die im Vakuum getrocknete, fein gepulverte Substanz im Becherglas mit einer kalten Mischung aus 20 ccm wäßriger schwefeliger Säure und 80 ccm Aceton rasch übergossen und nach erfolgter Reduktion mit viel Wasser das vollkommen jodfreie Thiodiphenylamin ausgefällt. Das quantitativ gesammelte Filtrat wurde zur Entfernung von Aceton und schwefeliger Säure am Wasserbad erwärmt, mit Silbernitrat-Lösung gefällt und schließlich zur Lösung von Silbersulfid mit reichlich Salpetersäure versetzt.

0.1313, 0.1103 g Sbst.: 0.1357, 0.1148 g AgJ.

$C_{12}H_9NSJ_2$. Ber. J 56.03. Gef. 55.86, 56.26.

In Wasser ist das Jodid unlöslich, Aceton löst leicht mit brauner Farbe, beim Erwärmen tritt durch Reduktion Entfärbung ein. Die Acetonlösung läßt sich mit Thiosulfat titrieren, gibt aber keine scharfen Werte. Auch Natronlauge entfärbt die Acetonlösung, mit Wasser fällt halogenfreies Thiodiphenylamin aus. Versetzt man die Acetonlösung mit wäßrigem Natriumacetat, so erhält man eine tiefgrüne Abscheidung, die aus Aceton durch vorsichtigen Wasserzusatz in grünen Nadeln erhalten wird. Dieses neue Salz leitet sich nicht mehr vom Thiodiphenylamin ab, sondern von einer nicht näher untersuchten, farblosen, wohl dimolekularen Base, die mit wenig Jod eine blaue, mit mehr Jod eben die grüne Lösung liefert. Durch Behandeln mit Zinkstaub wird letztere über Blau wieder farblos.

Chloride.

Das von Kehrman beschriebene Eisenchlorür-Doppelsalz des Phenazthioniumchlorids hat uns bei der Titration mit Zinn-

chlorür Werte gegeben, die Kehrmanns Formel ausschließen. Da Kernchlorierung durch Wiedergewinnung von reinem Thiodiphenylamin ausgeschlossen war, muß ein ($\frac{1}{3}$) meri-chinoides Eisenchlorür-Doppelsalz vorliegen. Das erklärt auch, warum sich beim Verdünnen der salzsauren Lösung Thiodiphenylamin abscheidet.

Titration mit $\frac{1}{10}$ -N. Zinnchlorür:

0.0528, 0.0818 g Subst. verbrauchten 1.42 bzw. 2.21 ccm.

(1 Phenazthioniumchlorid + 2 Thiodiph. + 1 FeCl₂). Ber. 1.45 bzw. 2.15 ccm.

Auch aus Diphenylamin-*o*-sulfoxyd mit 22-prozentiger wäßriger Salzsäure wird keine Lösung von holochinoidem Phenazthionium-chlorid erhalten, sondern mindestens die Hälfte des Chlorids zersetzt sich unter Wanderung des Halogens in den Kern. Die entstandene grünlich-orange Lösung läßt sich ohne Trübung mit Wasser verdünnen.

Titration mit Zinnchlorür:

0.0716 g Sulfoxyd in Salzsäure gelöst verbr. 11.75 ccm $\frac{2.8}{100}$ -N Sn Cl₂.

Für Phenazthioniumchlorid wäre berechnet: 23.78 ccm Sn Cl₂.

Phenazthionium-perchlorat.

0.5 g Diphenylamin-*o*-sulfoxyd¹⁾ werden 10 ccm 70-prozentiger Überchlorsäure gelöst und in die olivgrüne Flüssigkeit unter Kühlung vorsichtig Eisstückchen eingetragen. Dabei scheidet sich das Phenazthionium-perchlorat in braunroten, krystallinischen Flocken ab, die abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum zur Konstanz getrocknet werden.

0.1034, 0.1042, 0.1326 g Subst.: 0.0452, 0.0470, 0.0590 g Ag Cl.

C₁₂H₈NSO₄Cl + H₂O. Ber. 11.23. Gef. 10.82, 11.16, 11.01.

Die trockne, reine Substanz ist sehr beständig, sie löst sich in Wasser ziemlich schwer mit intensiv rotbrauner Farbe und bitterem Geschmack. Die Lösung reagiert zunächst neutral, trübt sich aber sehr rasch, wobei saure Reaktion eintritt. Fließpapier wird sofort tiefgrün gefärbt. Konzentrierte Salzsäure oder Ameisensäure lösen sehr leicht rotbraun; diese Lösungen werden von Zinnchlorür momentan entfärbt und scheiden mit viel Wasser reines Thiodiphenylamin ab. Die wäßrige Lösung des Perchlorats gibt an Benzol keine Base ab. Setzt man aber etwas Natriumformiat zu, so geht

¹⁾ Diphenylamin-*o*-sulfoxyd wurde nach Smiles (a. a. O.) aber nicht kalt in Acetonlösung, sondern heiß in Alkohol dargestellt. 3 g Thiodiphenylamin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, 1 ccm 10-proz. alkoholisches Kali zugegeben, dann mit 3 g 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und auf dem Wasserbad im ganzen 2 Stunden erhitzt; nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurden noch einige Tropfen Perhydrol zugegeben. Beim Stehen an einem kühlen Ort krystallisiert im Lauf von 12 Stunden die Hauptmenge aus, der Rest kann mit Wasser gefällt werden. Ausbeute 75% der berechneten Menge.

eine rote Base in das Benzol, die nicht das Spektrum der *o*-chinoiden Salze zeigt, aber beim Durchschütteln mit verdünnter Überchlorsäure das Perchlorat zurückbildet.

Grünes Diperchlorat. Diphenylamin-*o*-sulfoxyd löst sich in konzentrierter Schwefelsäure wie in Überchlorsäure mit olivgrüner Farbe. In der letzteren Lösung ist ein Diperchlorat enthalten. Eine Probe des Sulfoxyds wurde mit einem Überschuß von 70-prozentiger Überchlorsäure über Natronkalk und Phosphorpentoxyd in absolutem Vakuum zur Konstanz eingedunstet. Die schließlich, nach ungefähr einem Jahr, verbleibende Gewichtszunahme liegt ziemlich nahe bei dem für wasserfreies Diperchlorat berechneten Wert.

0.1200 g Sulfoxyd nahmen um 0.0936 g zu.

Ber. für wasserhaltiges Monoperchlorat 0.056 g.

» » wasserfreies Diperchlorat 0.1020 »

Braunes Phenazthionium-pikrat.

1 g Thiodiphenylamin wird in 40 ccm Alkohol gelöst, ebenso 3.7 g Pikrinsäure und 3.5 g kryst. Eisenchlorid zusammen in 100 ccm Alkohol; beide Lösungen werden auf -10° abgekühlt und die erstere zur zweiten zulaufen gelassen. Nach einigen Minuten scheidet sich eine braune Krystallisation ab, die rasch auf Coliertuch abgesaugt und sofort mit Äther gewaschen wird. Zum Vergleich wurde auch grünes Pikrat nach Kehrman dargestellt und analysiert (III).

0.1296, 0.1216, 0.1170 g Sbst.: 0.2404, 0.2266, 0.2174 g CO_2 , 0.0356, 0.0326, 0.0308 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}$. Ber. C 50.68, H 2.36.

Gef. braunes Pikrat » 50.60, 50.82, » 3.07, 3.00.

» grünes » » 50.67, » 2.94.

Im allgemeinen werden braunes und grünes Pikrat von organischen Lösungsmitteln mit brauner bis grünbrauner Farbe aufgenommen, das braune immer rascher. Die Lösungen zersetzen sich sehr bald unter Bildung einer definitiven Grünfärbung. Gekühltes Nitrobenzol löst bei Verwendung von nicht zu wenig Substanz das grüne Pikrat momentan grün, das braune braun, beide Lösungen stellen sich dann auf einen grünlichbraunen Ton ein, der bald der grünen Zersetzungsfarbe weicht. Sehr verdünnte Lösungen des grünen in Nitrobenzol sind sofort braun. Gekühltes *o*-Nitrotoluol löst das grüne Pikrat grün, bei gelindem Anwärmen mit der Hand wird die Lösung grünbraun; beim Abkühlen wieder bräunlichgrün; beim Anwärmen aufs neue grünbraun; dann wird aber infolge beginnender Zersetzung das Phänomen undeutlich. In Ameisensäure lösen sich beide Pikrate leicht mit rotoranger Farbe und gleicher Intensität, beim Verdünnen mit Wasser tritt keine Änderung ein. Die Titration mit Zinnchlorür gab keinen brauchbaren Farbenumschlag. Zur Entscheidung, ob eine der beiden Substanzen ein Chinhydron ist, haben wir

deshalb beide mit abs. Alkohol + Thiodiphenylamin + Pikrinsäure in der Kältemischung übergossen und nach einigen Minuten abgesaugt. Beide Präparate waren ganz unverändert.

II. Derivate des 3-Oxythiodiphenylamins.

1. Thiazon.

Darstellung: Die Kehrmannsche Darstellung des Thiazons aus Thiodiphenylamin und Eisenchlorid haben wir wesentlich verbessert, sie liefert jetzt bei Verarbeitung kleiner Mengen etwa 60 % Ausbeute an dem Chinon. 3 g krystallisiertes Eisenchlorid werden in 20 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser am Wasserbad eben gelöst und dann in 100 ccm siedendes Wasser eingegossen. Diese Lösung wird eben aufgeköcht und sofort unter gutem Umschütteln mit der kochenden Lösung von 0.5 g Thiodiphenylamin in Alkohol versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich ohne Ausscheidung sofort dunkelrot und wird noch $1\frac{1}{2}$ –2 Minuten aufs Wasserbad gesetzt, dann langsam erkalten gelassen.

Nach 3 Stdn. krystallisieren kupferglänzende Blättchen von fast reinem Thiazon aus (Schmp. 162–163° statt 165–166°).

Braunes *p*-chinoides Thiazon-jodhydrat.

0.2 g Thiazon werden im Reagensglas mit 20 ccm 22-prozentiger gekühlter Salzsäure verrieben, die braune Lösung abgesaugt, mit 100 ccm 8-prozentiger Salzsäure und hierauf mit 400 ccm Wasser verdünnt, dann mit 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodkaliumlösung versetzt. Nach einigen Minuten beginnt die Krystallisation graubrauner, haarfeiner, fächerförmig angeordneter Nadeln. Man saugt ab, wäscht mit ganz verdünnter Jodwasserstofflösung und schließlich mit ganz wenig Wasser nach. Den über Schwefelsäure getrockneten, fein gepulverten Niederschlag behandelt man mit kaltem Benzol zur Extraktion von Thiazon, das aus dem braunen Jodid sehr leicht durch Hydrolyse entsteht. Das im trocknen Zustand schwarzgraue Jodid enthält noch etwas Chlorwasserstoff, nach dessen Abzug für Thiazon-jodhydrat ungefähr stimmende Werte erhalten wurden.

Violettes (*o*-chinoides)-Oxy-phenazthioniumchlorid.

Man verreibt Thiazon innig mit 22-prozentiger Salzsäure, saugt von Ungelöstem ab und läßt die braune Lösung stehen. Allmählich krystallisiert aus der sich violett färbenden Flüssigkeit das violette Chlorhydrat in langgestreckten, haarfeinen Nadeln, die über Schwefelsäure (nicht im Vakuum) zur Konstanz getrocknet wurden (Analyse I). Da diese Substanz etwas zu viel Chlorwasserstoff enthielt, wurde ein reines Produkt in Benzollösung mit der berechneten Menge Äther-Chlorwasserstoff dargestellt (Analyse II und III). Ein Überschuß von Chlorwasserstoff lieferte auch hier Produkte von etwas zu hohem Chlorgehalt.

0.3326, 0.0912, 0.1094 g Sbst.: 0.2038, 0.0524, 0.0616 g AgCl.
 $C_{12}H_7NOS, HCl$. Ber. Cl 14.21. Gef. Cl 15.16 (I) 14.22 (II), 13.93 (III).

Das violette Chlorid ist in rauchender Salzsäure mit blauvioletter Farbe ziemlich löslich, leichter als in verdünnter Säure. Thiazon verhält sich umgekehrt. Alkohol, Eisessig lösen reichlich mit roter bezw. rotvioletter Farbe; Nitrobenzol kalt wenig. Beim Versetzen der alkoholisch-wässrigen Lösung mit Natronlauge entsteht Thiazon. Im Vakuum gibt das Salz allmählich Chlorwasserstoff ab.

2. 3-Methoxy-thiodiphenylamin.

Man löst Thiazon, das mit Alkohol befeuchtet wurde, durch Anwärmen mit wässriger Natronlauge und Hydrosulfit. Die entstandene Küpe wird in einer Stöpselflasche bei 0° tropfenweise mit Dimethylsulfat versetzt, bis sich die alkalische Flüssigkeit an der Luft kaum mehr färbt. Dann wird der weiße, flockige Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter alkalischer Hydrosulfitlösung und schließlich mit heißem Wasser gewaschen.

Die nur in Gegenwart von Säure luftempfindliche Substanz kristallisiert aus Ligroin, das heiß leicht, kalt wenig löst, in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 163°.

0.0912 g Sbst.: 0.2278 g CO_2 , 0.0402 g H_2O .

$C_{13}H_{11}OSN$. Ber. C 68.07, H 4.83.

Gef. » 68.12, » 4.93.

Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig lösen sehr leicht, Alkohol weniger. Konzentrierte gekühlte Schwefelsäure löst sofort blaurot unter Oxydation zu chinoidem Salz; bei langem Stehen wird die Lösung grün. Die blaurote Lösung auf Eis gegossen, gibt eine braunrote Lösung des chinoiden Sulfats, die im Lauf von 5 Minuten violett wird. Auf Zusatz von Hydrochinon tritt die Umlagerung momentan ein; die letztere Lösung zeigt dieselbe Farbtiefe wie die erstere. Hydrochinon hat also lediglich umlagernd gewirkt.

Violettes (o-chinoides) Methoxy-phenazthionium-perchlorat.

0.3 g Leukobase werden in 10 ccm Aceton gelöst, dazu 2 ccm 25-prozentige Schwefelsäure gegeben und lauwarm mit einer Lösung von 0.2 g Chinon in wässrigem Aceton (50-prozentig) versetzt. Man schüttelt einige Minuten um, verdünnt allmählich mit 400 ccm Wasser und setzt 10 ccm 20-prozentige Überchlorsäure zu. Als bald kristallisieren violette Nadeln des orthochinoiden Perchlorats.

0.2596 g Sbst.: 0.1050 g AgCl.

$C_{13}H_{10}O_5NSCl \cdot H_2O$. Ber. Cl 10.26. Gef. Cl 10.01.

Konzentrierte Schwefelsäure löst rotviolett, nach längerem Stehen schmutzig grünbraun.

3. [3-Benzoyl-oxy]-thiodiphenylamin.

Die Darstellung erfolgte analog der des Methoxykörpers durch Benzoylieren einer Thiazonküpe nach Schotten-Baumann. Das Benzoylderivat wurde zuerst aus Benzol umkrystallisiert, dann in heißem Eisessig gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit heißem Wasser versetzt; beim Erkalten krystallisieren Blättchen vom Schmp. 202–203° aus.

0.1346 g Sbst.: 0.3546 g CO₂, 0.0490 g H₂O.

C₁₉H₁₃O₂NS. Ber. C 71.43, H 4.10.

Gef. » 71.85, » 4.07.

Chloroform löst sehr leicht, Benzol, Alkohol heiß leicht, kalt wenig, Eisessig kalt ziemlich schwer. Oxydationsmittel wie Chinon oder Kalumpersulfat in Eisessiglösung unter Zusatz einer Spur Schwefelsäure geben grünlich-orange bis braunrote Lösungen, die im sichtbaren Violett keinerlei Absorption zeigen und durchaus an die einfachen Phenazthioniumsalze erinnern.

III. Stickstoffhaltige Derivate.

6-Acetylamino-thiazon-acetimid.

0.2 g Diacetyl-leukothionin werden mit 100 ccm Benzol, 0.1 g PbO₂ unter Rückfluß mehrere Stunden gekocht, heiß filtriert; beim Erkalten krystallisieren konzentrisch vereinigte, rote Spieße aus der braunroten Flüssigkeit. In allen Solvenzien, selbst in Nitrobenzol, ist das Acetimid schwer löslich, im Röhrchen erfolgt erst über 250° allmähliche Zersetzung.

0.1483 g Sbst.: 0.3339 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

C₁₆H₁₃O₂N₃S. Ber. C 61.70, H 4.21.

Gef. » 61.41, » 4.36.

Konzentrierte Schwefelsäure löst blaviolett, verdünnte Salzsäure und Eisessig blaurot. Fällt man die Lösung der Base in Benzol oder Eisessig mit Äther-Chlorwasserstoff, so erhält man ein Chlorhydrat, das in vielen Solvenzien schwerer löslich ist, als das von Kehrman beschriebene. Die wäßrige Lösung ist aber identisch und Absorption im sichtbaren Violett wurde in keiner Lösung beobachtet.

Thiazim-chlorhydrat.

0.0068 g des von Berthsen¹⁾ beschriebenen Chlorzink-Doppelsalzes werden in 50 ccm gekühlter konzentrierter Salzsäure gelöst, die grüne Lösung färbte sich innerhalb 35 Minuten rotbraun und ver-

¹⁾ A. 230, 103 [1885].

brauchte bei der nun folgenden Titration die berechnete Menge Zinnchlorür.



Ber. 0.39 ccm $\frac{5.4}{100}$ n.-Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure. Gef. 0.4 ccm.

Eine Änderung des Oxydationswerts hat also bei der Umlagerung nicht stattgefunden, Spuren von Chlor gehen in den Kern.

300. Ernst Schmitz: Über den Mechanismus der Acrose-Bildung.

[Aus dem Städtischen Chemisch-physiologischen Institut zu Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 3. Juli 1913.)

Im Jahre 1887 entdeckten E. Fischer und Tafel¹⁾, daß aus Acrolein-dibromid beim Wegnehmen des Broms durch Baryt ein Produkt entsteht, aus dem zwei Osazone der Hexan-Reihe dargestellt werden können²⁾. Das gleiche Zuckergemisch wurde erhalten, als Glycerose bei 0° 4 Tage lang in 1-prozentiger Natronlauge stehen blieb. Die beiden Osazone wurden als α - und β -Phenyl-acrosazon bezeichnet.

Das α -Acrosazon konnte als *d,l*-Glucosazon, der zugrundeliegende Zucker später als *d,l*-Fructose³⁾ erkannt werden. Das β -Acrosazon trat in zu geringer Menge auf, um ein Identifizieren zu erlauben. Fischer und Tafel äußerten auf Grund seines niedrigen Schmelzpunktes und seiner Löslichkeitsverhältnisse die Vermutung, daß dem Osazon ein der Sorbose ähnlicher Zucker zugehören dürfte.

Das Auftreten einer Ketose unter den Produkten der Reaktion zeigte, daß es sich nicht um eine einfache Aldol-Kondensation von Glycerinaldehyd handelte, daß vielmehr auch bei Verwendung von Dibrom-acrolein entweder intermediär Dioxyaceton auftreten, oder daß eine zunächst entstandene Aldohexose die Umlagerung in die Ketose erleiden mußte. Beiden Auffassungen gemeinsam ist der Übergang einer Aldehyd- in eine Keto-Gruppe.

¹⁾ B. 20, 1092, 2566, 3384 [1887].

²⁾ Auch eine kürzlich (B. 45, 3256 [1912]) von Lebedew versuchte Modifikation des Verfahrens lieferte nicht den erwarteten Glycerinaldehyd, sondern wahrscheinlich α -Acrose.

³⁾ B. 23, 388 [1890].