

Weise durch Zurücktitrieren der freien Base nach Zusatz von Bariumchlorid. Die Ausbeute an Kohlensäure betrug ca. 12 % der Theorie.

Acetaldehyd war in dem Kondensationsgefäß nicht nachweisbar.

Zur Isolierung des Glyoxals wurde das Filtrat vom ausgeschiedenen Gold mit einer schwach essigsauren Lösung frisch destillierten Phenyl-hydrazins versetzt. Man erhält so das bekannte Osazon des Glyoxals, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein ist (Schmp. 169—170°, korrig.). Mit den Angaben der Literatur übereinstimmend, ist es in Wasser und verd. Essigsäure schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich.

0.1113 g Sbst.: 0.2883 g CO<sub>2</sub>, 0.0599 g H<sub>2</sub>O. — 0.1863 g Sbst.: 38.45 ccm N (22°, 749 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (238). Ber. C 70.60, H 5.90, N 23.50.

Gef. » 70.65 » 6.05, » 23.59.

Die Ausbeute an Glyoxal betrug ca. 86 % der Theorie.

Bei der Ausführung der Versuche hat mich Hr. cand. chem. Adolf Johannsen in dankenswerter Weise unterstützt.

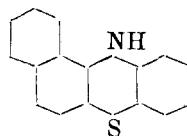
---

**81. F. Kehrmann und Takis Ch. Christopoulos:**  
**Über Azthioniumsalze der Naphthalin-Reihe.**

(Eingegangen am 14. Januar 1921.)

Wie früher<sup>1)</sup> mitgeteilt ist, verwandeln sich die Thio-Derivate des Phenyl- $\alpha$ - und - $\beta$ -naphthylamins, sowie des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinaphthylamins unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln in Gegenwart starker Säuren in die entsprechenden Azthioniumsalze. Da nun die bisher erhaltenen Resultate noch etwas lückenhaft sind, so haben wir das Studium dieser Klasse von Körpern fortgesetzt und wollen die neuerdings gesammelten Erfahrungen nachstehend mitteilen.

Thio-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-amin,



Wir haben das Verfahren von Kym<sup>2)</sup>, welcher 15 g Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-amin mit 4 g Schwefel während 6—7 Stdn. bis auf 240° erhitzt, dadurch ergiebiger gestalten können, daß wir nur auf höchstens 210° erhitzen. Die Schwefelwasserstoff-Entwicklung ist alsdann nach 8 Stdn. beendet. Die Aufarbeitung der Schmelze mit Hilfe des Pikrats in der früher beschriebenen Art<sup>3)</sup> ergab so bis zu 40% der theoretischen

<sup>1)</sup> A. 322, 44 [1902].

<sup>2)</sup> B. 23, 2464 [1890].

<sup>3)</sup> l. c.

Ausbeute an fast reinem, aus Alkohol umkristallisiertem Produkt. Nach nochmaligem Krystallisieren aus Ligroin wurden glänzende, goldgelbe Täfelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 130.5° gefunden wurde. Die rein gelben Lösungen in Alkohol, Benzol, Eisessig usw. fluorescieren schön bläulichgrün.

Wie Kym schon bemerkt hatte, färbt sich der Körper mit konz. Schwefelsäure tiefblau und mit etwas Salpetersäure lebhaft weinrot. Die blaue Lösung in Schwefelsäure entwickelt reichlich SO<sub>2</sub>-Gas; verdünnt man nach beendeter SO<sub>2</sub>-Entwicklung mit Eiswasser, so erhält man zunächst eine klare weinrote Lösung des einsäurigen Sulfats der gebildeten Azthionium-Verbindung, die sich jedoch bald in der unten angegebenen Weise zersetzt.

Durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink erhält man ein Acetyl-derivat, welches aus Benzol in farblosen, bei 132° schmelzenden Krystallchen herauskommt.

Sulfoxid des Thio-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-amins,



Man erhält diesen Körper durch 1-stündiges Kochen einer mit der nötigen Menge Wasserstoffsuperoxyd und etwas gepulvertem Natriumbicarbonat versetzten alkoholischen Lösung des vorigen. Das schwerlösliche Sulfoxid krystallisiert teilweise nach dem Erkalten; zur Vervollständigung seiner Ausscheidung fällt man mit Wasser, trocknet und krystallisiert wiederholt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol um. Farblose, in Wasser unlösliche Krystallkörner, welche in organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind und sich, ohne zu schmelzen, bei ungefähr 194° unter Schwärzung zersetzen.



Die rein blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Eis rot und trübt sich dann unter Ausscheidung von Phenonaphtho-thiazon. Versetzt man hingegen mit Eis und gleichzeitig mit ziemlich viel Überchlorsäure von 20 %, so fällt das dunkelrote Perchlorat des Naphtho-phenazthionums in glitzernden Krystallchen heraus.

Salze des  $\alpha$ -Naphtho-phenazthionums,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{N} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{S}(\text{Ac}) \end{array} \text{C}_6\text{H}_4.$

Leichter und reiner erhält man das oben erwähnte Perchlorat auf folgende Weise. Man versetzt eine gesättigte Lösung von Thio-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-amin in Eisessig allmählich mit einer Mischung von 1 Tl. gesättigter wässriger Eisenchlorid-Lösung und 2–3 Tln. Eisessig.

Die Lösung färbt sich sofort dunkelviolettblau und scheidet bald einen Krystallbrei dunkelblauer mikroskopischer Nadelchen aus, ein Eisen-Doppelsalz einer Chinhydrone-artigen Zwischenstufe der Oxydation. In Berührung mit einem genügenden Überschuß der Oxydationslösung verschwinden dieselben schnell und machen einer neuen Krystallisation dunkelroter Nadelchen Platz, welche ein Eisen-Doppelsalz der holochinoiden Stufe repräsentieren. Will man letzteres Salz isolieren, so saugt man ab und wäscht zuerst mit Eisessig und dann mit Äther (vergleiche weiter unten die Beschreibung der Eigenschaften); handelt es sich hingegen um die Darstellung des Perchlorats, so vermischt man nach beendetem Zusatz des Eisenchlorids den Krystallbrei zuerst mit viel 20-proz. Überchlorsäure und verdünnt dann unter Schütteln etwas allmählich mit viel Wasser. Hierbei löst sich anfangs das Eisen-Doppelsalz mit fuchsinroter Farbe, wird aber fast momentan als in verd. Überchlorsäure fast unlösliches Perchlorat wieder ausgefällt. Letzteres wird nach beendetem Umwandlung abgesaugt und mit sehr verd. Überchlorsäure und schließlich mit ganz wenig Wasser gewaschen. Es bildet dunkel schokoladenbraune kleine Nadeln mit violettem Metallschimmer, ist in kaltem Wasser wenig mit roter Farbe löslich und zersetzt sich schnell beim Erwärmen unter Bildung von Pheno-naphtho-thiazon.

Zur Analyse digeriert man das über Schwefelsäure getrocknete gepulverte Salz mit Benzol und wäscht auf dem Filter damit aus, um beigemengte Spuren von Thiazon zu entfernen, dann trocknet man nochmals im Exsiccator.

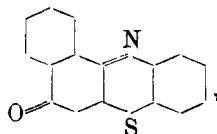
$C_{16}H_{10}NSClO_4$ . Ber. Cl 10.21 Gef. Cl 10.25.

Das vorstehend erwähnte Eisenchlorid-Doppelsalz löst sich leicht in kaltem Wasser zu einer intensiv fuchsinroten Flüssigkeit, die sich aber in wenigen Minuten trübt und Thiazon ausscheidet. Es entspricht, nachdem es bei gewöhnlicher Temperatur über Natronkalk getrocknet worden ist, der Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}NSCl + FeCl_3$ .

Ber. Cl 31.83, Fe 12.55. Gef. Cl 30.92, Fe 12.78.

Ein Perbromid erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn man die gesättigte Eisessig-Lösung des Thio-phenyl-naphthyl-amins mit einer Mischung von 1 Tl. Brom und 2 Tln. Eisessig im Überschuß versetzt. Es scheidet sich als dunkelrotbraunes Pulver aus, wird abgesaugt und mit Eisessig und zuletzt mit Äther gewaschen. Die Substanz zersetzt sich schnell schon bei Zimmertemperatur; wir haben uns ihrer zur Darstellung von Derivaten bedient, die weiter unten beschrieben sind.

Pheno-naphtho-thiazon,



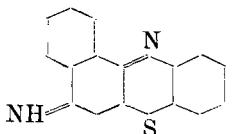
erhält man mit fast theoretischer Ausbeute, wenn man die mit Eisenchlorid völlig oxydierte Eisessig-Lösung des Thio-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-

amins bei Gegenwart eines genügenden Überschusses des Oxydationsmittels mit so viel Wasser versetzt, daß zuerst alles mit tiefroter Farbe in Lösung geht. Nach 24 Stdn. hat sich die Flüssigkeit völlig entfärbt und einen reichlichen, flockigen, dunkel orangefarbenen Niederschlag abgesetzt, den man absaugt, mit Wasser wäscht und nach dem Trocknen aus Benzol umkristallisiert. Die Eigenschaften sind früher<sup>1)</sup> beschrieben.

Zur Kontrolle wurde eine Schwefel-Bestimmung ausgeführt.

$C_{16}H_9NSO$ . Ber. S 12.16. Gef. S 11.80.

Pheno-naphtho-thiazim,



A. Bernthsen<sup>2)</sup>, welcher das Phentiazim,  $HN:C_6H_3\begin{smallmatrix} N \\ < \\ S \end{smallmatrix}C_6H_4$ , entdeckt hat, stellte es aus 3-Nitro-thiodiphenylamin-sulfoxid durch Reduktion zum Amino-thiodiphenylamin und darauffolgende Oxydation mit Eisenchlorid dar. Wie vor einigen Jahren mitgeteilt wurde<sup>3)</sup>, erhält man denselben Körper ziemlich glatt durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenazthionium-perbromid.

Ganz analog verwandelt sich das Perbromid des  $\alpha$ -Naphthophenazthionums in Pheno-naphtho-thiazim, indem das Ammoniak in Stelle 6 angreift: Man trägt frisch dargestelltes, noch feuchtes Perbromid in Anteilen in überschüssiges alkoholisches Ammoniak ein, indem man durch Rühren oder Schütteln für gleichmäßige Verteilung Sorge trägt. Säuert man darauf nach  $\frac{1}{4}$ -ständigem Stehen mit verd. Salzsäure an, so färbt sich die vorher orangefarbene Lösung, in der ein dunkler flockiger Niederschlag eines Nebenproduktes suspendiert ist, intensiv kirschrot.

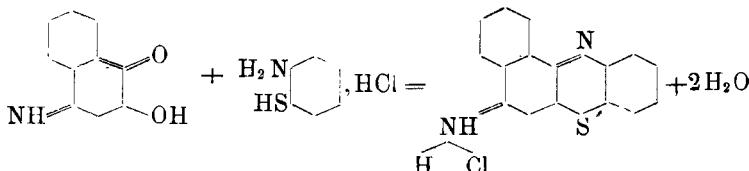
Um daraus den Farbstoff zu isolieren, läßt man den Alkohol bei Zimmertemperatur verdunsten, bewirkt völliges Aussalzen durch Einröhren von etwas gepulvertem Kochsalz, saugt ab, wäscht mit wenig Wasser nach, bis das Filtrat sich rot zu färben beginnt, entzieht dem Rückstand durch kochendes Wasser den Farbstoff und fällt aus dem roten Filtrat entweder durch Kochsalz das Chlorid oder mittels Ammoniak die Base aus.

<sup>1)</sup> A. 322, 55 [1902], dort »Phenonaphthazthion« genannt, entsprechend der damaligen Auffassung seiner Konstitution.

<sup>2)</sup> A. 230, 82.

<sup>3)</sup> B. 49, 2831 [1916].

Das Chlorid  $C_{16}H_{10}N_2S \cdot HCl$  erwies sich als völlig identisch mit einem Salz, welches Hr. Stahrfoß<sup>1)</sup> vor kurzem in meinem Laboratorium durch Kondensation von *o*-Amino-thiophenol-Chlorhydrat mit [3-Oxy-naphthochinon-1.4]-imid-1 entsprechend der Gleichung:



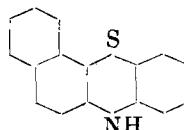
erhalten und beschrieben hat.

Wir haben die aus der roten Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak in orangegelben Flocken ausgefällte Base, welche, wie schon Stahrfoß erwähnt, unbeständig ist, durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat ins Acetyl derivat übergeführt. Dieses ist ganz beständig und krystallisiert aus Benzol in glänzenden dunkelroten Nadeln vom Schmp. 196°. In Wasser unlöslich, löslich in Benzol und Alkohol mit orangeroter Farbe. Konz. Schwefelsäure löst mit grünlich blauschwarzer Farbe, welche auf Wasserzusatz in ein etwas trübes Violett übergeht.

$C_{16}H_{12}OSN_2$ . Ber. S 10.53; Gef. S 10.78.

Ammoniak wirkt also auf Naphthophenazthionium so ein wie Anilin auf  $\beta$ -Naphthochinon und ferner auch analog wie Ammoniak auf Naphthophenazonium, wobei bekanntlich Rosindulin entsteht. Die Chinon-Natur aller dieser Onium-Körper ist also evident.

Thio-phenyl- $\beta$ -naphthyl-amin,



Auch diesen schon von Kym<sup>2)</sup> dargestellten Körper haben wir mit ausgezeichneter Ausbeute durch nur einstündiges Erhitzen bis auf höchstens 210° aus dem Gemisch der Komponenten erhalten, indem wir im übrigen wie früher beschrieben<sup>3)</sup> arbeiteten. Wir erhielten so aus dem Pikrat leicht bis zu 80 % der theoretischen Ausbeute. Die vollkommen reine, aus Ligroin krystallisierte Substanz bildet schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 178°. Die Lösungen in Alkohol und Benzol fluorescieren deutlich grün.

Das Acetyl derivat, mit Hilfe von Acetanhydrid und etwas Chlorzink leicht zu erhalten, bildet farblose, bei 126° schmelzende Krystalle aus Benzol, welche zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

<sup>1)</sup> H. ch. a. 3, 134 [1920]. <sup>2)</sup> B. 23, 2464 [1890]. <sup>3)</sup> A. 322, 44 [1902].

$C_{18}H_{13}NSO$ . Ber. S 11.00. Gef. S 11.39.

Sulfoxyd des Thio-phenyl- $\beta$ -naphthyl-amins,  

$$C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{SO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} C_6H_4.$$

Fein gepulvertes Thio-phenyl- $\beta$ -naphthyl-amin wurde in ziemlich viel Eisessig suspendiert und eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumnitrit in kleinen Anteilen hinzugefügt. Die Verbindung löst sich schnell unter Entwicklung von Stickoxyd, und die Lösung färbt sich zuerst orangefarben, dann bräunlich, um sich zuletzt fast ganz zu entfärben. Ist dieser Punkt eingetreten, so fällt man durch Wasserzusatz das gebildete Sulfoxyd in Gestalt eines gelblich-weißen Niederschlags, saugt ab, wäscht mit Wasser und krystallisiert aus einer Mischung von Alkohol und Benzol um. Man erhält fast farblose, körnige Krystallchen, die sich bei ungefähr  $225^{\circ}$ , ohne vorher zu schmelzen, zersetzen und in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Sie wurden zur Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

$C_{16}H_{11}NSO$ . Ber. N 5.28. Gef. N 5.46.

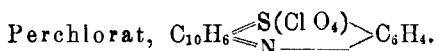
Kalte, konz. Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe zu Azthionumsalz; die Lösung wird auf Zusatz von Eis gelblich blutrot und entfärbt sich nach stärkerer Verdünnung mit Wasser langsam, indem das regenerierte Sulfoxyd ausfällt. Ein dem Pheno-naphtho-thiazon entsprechender Körper entsteht hier nicht, was dafür spricht, daß die chinoide Gruppe sich im Naphthalin-Kern befindet; da nämlich in diesem die *para*-Stellung zum Stickstoff nicht frei ist, so kann ein Thiazon nicht ohne weiteres entstehen.

Salze des  $\beta$ -Naphtho-phenazthionums,  

$$C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{S(Ac)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} C_6H_4.$$

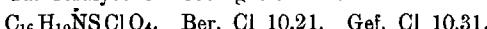
Oxydiert man in Eisessig suspendiertes Thio-phenyl- $\beta$ -naphthyl-amin durch Zusatz einer konzentrierten wäßrigen, mit Eisessig verdünnten Lösung von Eisenchlorid, so erhält man, auch unter Verwendung eines starken Überschusses des Oxydationsmittels, einen dunkelgrünen, pulverig-krystallinischen Niederschlag eines Eisenchlorid-Doppelsalzes der Chinhedron-Stufe, welche etwa 12% Eisen enthält. In Wasser löst sich dieses Salz zuerst orangefarben und zersetzt sich dann schnell unter Ausscheidung dunkler Flocken. Versetzt man die mit Eisenchlorid oxydierte Lösung, welche den Niederschlag des Doppelsalzes suspendiert enthält, mit wäßriger Überchlorsäure von

20 % und dann mit viel Wasser, so verwandelt sich das zuerst in Lösung gehende Eisen-Doppelsalz in das entsprechende *meri-chinoide* Perchlorat, welches, in kaltem Wasser unlöslich, völlig in fast schwarzen, mikroskopischen Nadelchen ausfällt, die man absaugen und ohne Zersetzung mit etwas kaltem Wasser waschen kann. Gegen  $\text{FeCl}_3$  verhält sich demnach Thio phenyl  $\beta$  naphthyl-amin genau wie Thiodiphenylamin. Zur Darstellung der *holo-chinoiden* Salze geht man am besten vom Sulfoxyd aus.



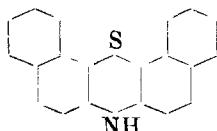
0.2 g reines Sulfoxyd werden in der eben ausreichenden Menge konz. Schwefelsäure kalt gelöst. Die violettblaue Lösung enthält das zweisäurige Sulfat und wird auf Zusatz von Wasser orange-rot unter Bildung des einsäurigen Salzes, welches in Lösung bleibt und sich allmählich unter Ausscheidung von Sulfoxyd zersetzt. Vermischt man jedoch unter guter äußerer Kühlung die blaue Sulfat-Lösung mit dem doppelten Volum 20-proz. Überchlorsäure, so wird sie zuerst orangefarbig, scheidet aber sofort das unter diesen Umständen unlösliche einsäurige Perchlorat als dunkelbraunen, krystallinischen, etwas messingglänzenden Niederschlag aus. Man verdünnt nun mit dem doppelten Volum Wasser, saugt ab und wäscht zweimal mit kleinen Wassermengen nach. In kaltem Wasser ist dieses Salz etwas mit Orangefarbe löslich, zersetzt sich aber rasch darin unter Entfärbung.

Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.



Ein Perbromid scheidet sich als dunkelbraunrotes, krystallinisches Pulver auf Zusatz von überschüssiger, essigsaurer Bromlösung zur Eisessiglösung des Thio-phenyl- $\beta$  naphthyl-amins vollständig aus. Es löst sich in kaltem Wasser anfangs mit roter Farbe, wird aber schnell zerstetzt. Alle Versuche, aus diesem durch Einwirkung von Amin-Basen der Fettreihe Thiazin-Farbstoffe darzustellen, scheiterten bisher, während mit Anilin, wie früher<sup>1)</sup> mitgeteilt wurde, ein solcher leicht zu erhalten ist.

Thio- $\beta$ -dinaphthylamin<sup>2)</sup>,



Wir erhielten diesen Körper mit einer Ausbeute von 80 % der Theorie durch nur 10 Min. langes Erhitzen der Schmelze aus 16 g

<sup>1)</sup> A. 322, 47 [1902] <sup>2)</sup> B. 19, 2240 [1886].

$\beta$ -Dinaphthylamin und 4 g Schwefel auf 200° bis höchstens 210°. Die Schwefelwasserstoff-Entwicklung wird rasch sehr heftig und hört dann plötzlich fast ganz auf. Direktes Umkristallisieren der erstarrten Schmelze aus Benzol, wobei eine geringe Menge eines in diesem Lösungsmittel fast unlöslichen Nebenproduktes erhalten wird, liefert leicht die reine Substanz in hellgelben Nadeln vom Schmp. 233°. Die Lösungen in Benzol, Alkohol und Eisessig sind hellgelb und grün fluoreszierend. Das Acetyl-derivat, mit Hilfe von Acetanhydrid und etwas Chlorzink in gewöhnlicher Art dargestellt, krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 208.5°. Es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

$C_{22}H_{15}NSO$ . Ber. S 9.38. Gef. S 9.49.

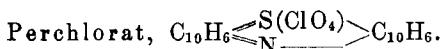
Sulfoxid des Thio- $\beta$ -dinaphthylamins,



Diese Verbindung wird genau so mit Hilfe von Natriumnitrit dargestellt wie das niedere Homologe aus Thio-phenyl- $\beta$ -naphthyl-amin; die Farbenerscheinungen sind ganz ähnlich, anfangs rot, dann farblos. Das mit Wasser gefällte Rohprodukt krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in farblosen, langen Nadeln, die sich gegen 212°, ohne zu schmelzen, zersetzen und in Lösungsmitteln noch weniger löslich sind als das niedere Homologe.

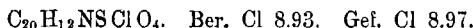
Salze des  $\beta$ -Naphthazthioniums.

Ein *meri*-chinoides Eisenchlorid-Doppelsalz fällt auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid zur Lösung von Thio- $\beta$ -dinaphthylamin in Eisessig in graphitschwarzen, feinen Blättchen. Auch hier geht die Oxydation unter diesen Umständen nicht bis zur *holo*-chinoiden Verbindung, während man, wie weiter oben beschrieben, aus Thio-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-amin so sehr leicht die *holo*-chinoiden Salze darstellen kann. Wie wir später sehen werden, verhält sich Thio- $\alpha$ -dinaphthylamin hierbei ebenso wie das niedere  $\alpha$ -Homologe und gibt ebenfalls leicht *holo*-chinoide Salze.



Das Sulfoxid löst sich in kalter, konz. Schwefelsäure mit blau-violetter Farbe, welche etwas rotstichiger ist als die der Lösung des niederen Homologen, unter Bildung des zweisäurigen Sulfats. Auf Zusatz von Eis wird dieselbe weinrot und verblaßt dann langsam

unter Ausscheidung des Sulfoxyds. Verdünnt man aber anstatt mit Wasser mit einer 20-proz. Lösung von Überchlorsäure, so fällt das in Wasser so gut wie unlösliche einsäurige Perchlorat in Form eines schweren, dunkelroten, krystallinischen Pulvers vollständig aus. Es wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und zur Analyse bei 50—60° getrocknet.



Vergleicht man die Farben der ein- und zweisäurigen Azthioniumsalze aus Thio-diphenylamin, Thio-phenyl- $\beta$ -naphthylamin und Thio- $\beta$ -dinaphthylamin miteinander, so zeigen sich interessante Beziehungen:

I. Der positive optische Effekt der Verwandlung der einsäurigen in die zweisäurigen Salze ist um so größer, je kleiner das Molekül ist, in welchem er sich abspielt.

II. Der durch die stufenweise Vergrößerung des Moleküls der Azthionium-Verbindung bewirkte optische Effekt ist bei den zweisäurigen Salzen negativ, hingegen bei den einsäurigen positiv.

Beide Beziehungen werden durch die folgende kleine Übersicht deutlich.

Phenazthionium	$\beta$ -Naphtho-phenazthionium	$\beta$ -Dinaphthazthionium
einsäuriges Salz orangegelb	orangerot	rot
zweisäuriges » grün	blau	violett.

Gemeinsam mit Fr. Ramm babe ich die Untersuchung auch auf die Azthionium-Verbindungen aus Thio- $\alpha$ , $\beta$ -dinaphthylamin und Thio- $\alpha$ -dinaphthylamin ausgedehnt. Über diese soll später berichtet werden.

Lausanne, 5. Januar 1921, Organ. Labor. d. Universität.

---

## 82. F. Kehrmann: Bemerkungen zu einigen früheren Veröffentlichungen.

(Eingegangen am 14. Januar 1921.)

### I.

Hr. v. Braun<sup>1)</sup> sagt am Schluß seiner Mitteilung »Zur Konstitution des Pyronins«, daß er »einstweilen nicht einsehen kann, warum nach Hrn. Kehrmann die Formulierung des Rosamins und Thio-pyronins als para-chinoide Verbindungen eine Ansicht darstellen soll, die nicht haltbar ist«.

Der Autor schreibt mir in diesen Worten eine Meinung zu, die ich gar nicht vertreten habe und überhaupt gar nicht habe. Die wiederholte Lektüre meiner Arbeit wird ihn wohl davon überzeugen.

<sup>1)</sup> B. 51, 440 [1918].