

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.

$C_{20}H_{12}NSClO_4$ . Ber. Cl 8.93. Gef. Cl 8.97.

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. Dér 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 Frl. Ramm habe 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. Kehrman: 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. Kehrman 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].

Unhaltbar ist meiner Ansicht nach nur die Schlußfolgerung von v. Braun und Aust<sup>1)</sup>, daß der Farbenwechsel beim Übergang des gelben Diacetyl-rosamins in orangerotes Rosamin und des orangegelben Diacetyl-thiopyronins in scharlachrotes Thiopyronin am einfachsten durch den Übergang der *ortho*-chinoiden Struktur in die *para*-chinoide zu deuten sei, und zwar deswegen unhaltbar, weil auch bei Beibehaltung *ortho*-chinoider Struktur ein ebensolcher Farbwechsel eintreten wird.

Hingegen steht S. 170 meiner von ihm zitierten Abhandlung<sup>2)</sup>: »Man wird also schließen, daß das dreisäurige Salz des Rosamins ein *ortho*-chinoides Carbonium-Salz ist, während zur sicheren Beurteilung der Konstitution des ein- und zweisäurigen Salzes bisher alle Anhaltspunkte fehlen«, und ferner S. 173: »Man kann aus dem Mitgeteilten schließen, daß, während die Oxy-derivate in *ortho*- und *para*-chinoiden Formen existieren, es bisher an der Kenntnis von Tatsachen fehlt, um dieses auch für die Amido-Verbindungen bestimmt zu beweisen«, endlich S. 174: »Ich kann in den von den HHrn. v. Braun und Aust mitgeteilten interessanten Tatsachen einen Beweis für die *para*-chinoide Form der einsäurigen Pyronin-Salze nicht erblicken; die Frage ist nach wie vor noch nicht spruchreif.«

Das ist auch heute noch meine Meinung; eine *para*-chinoide Formulierung der ein- und vielleicht auch zweisäurigen Rosamin- und Pyronin Salze ist keineswegs auszuschließen, jedoch gestatten die bisher bekannt gewordenen Tatsachen noch keine sichere Entscheidung der Frage.

## II.

A. Hantzsch wendet sich in einer Abhandlung<sup>3)</sup> gegen die Schlußfolgerungen, die Hempel und ich<sup>4)</sup> in betreff der Konstitution der Salze von Azokörpern mit Säuren gezogen haben. Wir müssen es indessen ablehnen, auf die Kritik dieses Fachgenossen zu erwidern und bemerken dieses hier nur, damit unser Schweigen nicht etwa als Zustimmung gedeutet werde.

Mit Bezug auf den Inhalt seiner Fußnote (l. c. S. 522 unten) möchten wir die Abhandlungen von Hantzsch, B. 41, 1171 [1908] und B. 42, 2129 [1909], der Aufmerksamkeit der Interessenten empfehlen.

Noch einen Druckfehler möchten wir bei dieser Gelegenheit berichtigen; es muß S. 869, Zeile 6 von unten der Arbeit von Hempel und mir heißen »viersäuriges Salz des Chrysoidins«, nicht einsäuriges.

<sup>1)</sup> B. 49, 989 [1916].

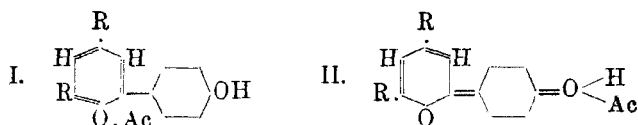
<sup>2)</sup> A. 414, 131 [1917].

<sup>3)</sup> B. 52, 520 [1919].

<sup>4)</sup> B. 48, 1933 [1915]; 50, 856 [1917].

## III.

In der 7ten seiner interessanten Mitteilungen<sup>1)</sup> über Pyrylium-salze wirft Hr. Dilthey die Frage auf, ob die Salze eines von ihm dargestellten Oxy-pyryliums der Formel I.<sup>2)</sup> oder der Formel II. ent-



sprechen und kommt nach Diskussion des Für und Wider zur Entscheidung, daß keine von beiden genüge, sondern daß die Kraft, welche den elektrolytisch abdissoziierten negativen Rest bindet, nicht einem einzelnen Atom zukommt, sondern eine Funktion des Gesamtkomplexes sei.

Mir erscheint dieses zu weitgehend<sup>3)</sup>. Es wäre doch noch zu untersuchen, ob die betreffenden Salze optisch in die Reihe des Fuchsons oder in diejenige der hydroxyl-freien Pyryliumsalze gehören. Dieselbe Frage muß auch bei anderen schon länger bekannten Verbindungen aufgeworfen werden, insbesondere bei den Salzen des Fluorons, Oxy-fluorons, Phenyl-fluorons, Fluoresceins usw.

Ich verspreche mir von dem spektroskopischen Studium hierhergehöriger Salze, welches schon seit längerer Zeit<sup>4)</sup> in Angriff genommen ist, bestimmte Aufschlüsse und behalte mir daher einstweilen vor, hierauf zurückzukommen.

Lausanne, November 1920, Organ. Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> B. 53, 261 [1920].

<sup>2)</sup> Dilthey bevorzugt die Wernersche Formulierung.

<sup>3)</sup> Theorien, wie diejenigen von H. Kauffmann, v. Georgievicz und ähnliche, sind, wie mir scheint, zur Erklärung vieler Einzel-Erscheinungen der gesamten Chemie der »Onium«-Farbstoffe nicht geeignet. Ich werde dieses später begründen.

<sup>4)</sup> A. 414, 173 (Anmerkung) [1917].