

Gruenhut und Mitarbb. haben die Molekulargewichte von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrat ebenfalls nach der Methode von Barger bestimmt<sup>21)</sup>. Merkwürdigerweise finden die Autoren jedoch ein steigendes Mol.-Gewicht mit steigender Konzentration. Die Extrapolation auf 0 ist trotzdem die gleiche wie bei uns. Die andersartige Konzentrations-Abhängigkeit ist insofern besonders merkwürdig, als offenbar hier wie dort unter den gleichen Bedingungen gearbeitet wurde<sup>22)</sup>.

Aus unseren Messungen geht hervor, daß  $\gamma$ -Dextrin ein Cyclooktaglucan ist.

Über die röntgenographischen Messungen wird Herr W. Borchert an anderer Stelle berichten; sie stimmen mit unseren Ergebnissen überein.

## 56. Richard Kuhn, Friedrich Zilliken und Heinrich Trischmann: 2-Oxy-4-aminomethyl-benzoësäure; Synthese, Umsetzung mit Redukton und Einwirkung auf aviäre Tuberkelbazillen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg,  
Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 20. Februar 1950.)

Durch katalytische Hydrierung von 4-Cyan-salicylsäure wurde 2-Oxy-4-aminomethyl-benzoësäure (Pamsa) gewonnen. Pamsa hemmt die Atmung und unterdrückt das Wachstum (totale Hemmung) von Tuberkelbazillen in der gleichen Größenordnung wie die bekannte 2-Oxy-4-amino-benzoësäure (Pas), doch wird die Hemmung durch 4-Amino-benzoësäure (Paba) nicht aufgehoben. Pamsa und Pas geben mit Redukton krystallisierende Kondensationsprodukte. Von diesen erleidet nur die Pas-, nicht aber die Pamsa-Verbindung beim Erhitzen mit Paba in wässriger Lösung eine „trans-Schiffisierung“ zum orangefarbenen, grün-gelb-fluoreszierenden Paba-Redukton-Kondensationsprodukt von O’Meara.

Es gibt Beobachtungen, die darauf deuten, daß der Stoffwechsel von Tuberkelbazillen unter gut aeroben Bedingungen (in Oberflächenkulturen) ein anderer ist als bei weniger guter Sauerstoffversorgung (in Tiefenkulturen). Dieser Unterschied verdient bei der Prüfung von Verbindungen auf tuberkulostatische Wirkung Beachtung. H. Erlenmeyer, H. Noll und E. Sorkin<sup>1)</sup> fanden, daß 2-[*p*-Amino-phenyl]-thiazol auch in Gegenwart von Serum Oberflächenkulturen von Tuberkelbazillen hemmt, während Tiefenkulturen durch die gleichen Mengen dieses Thiazols nicht beeinflußt werden. Bei 14 weiteren Verbindungen, die daraufhin geprüft wurden, ergab sich, daß für totale Hemmung in Oberflächenkulturen nach Lockemann eine Konzentration von 1 : 10000 bis 1 : 10000000 (Mol/l) ausreichend war, während in Tiefenkulturen nach Kirchner dieselben Stoffe erst in einer Konzentration von 1 : 1000 (Mol/l) völlig hemmten.

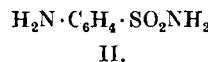
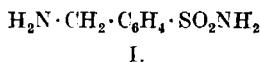
Auf dem Gebiete der Sulfonamide ist im Marfanil<sup>2)</sup>, dem salzauren Salz des *p*-Aminomethyl-benzolsulfonamids (I) durch G. Domagk<sup>3)</sup> eine Verbindung bekannt geworden, die eine „geradezu spezifische Wirkung gegenüber

<sup>21)</sup> N. S. Gruenhut, M. L. Cushing u. G. V. Caesar, Journ. Amer. chem. Soc. **70**, 424 [1948]. <sup>22)</sup> Privatmitteil. von Mrs. N. S. Gruenhut.

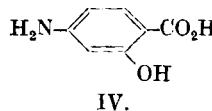
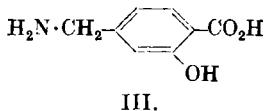
<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta **32**, 1674 [1949]. <sup>2)</sup> M. Klarer, Klin. Wschr. **20**, 1250 [1941].

<sup>3)</sup> Les Prix Nobel en 1947, S. 146.

anaeroben Keimen“ aufweist und sich dadurch vom Sulfanilamid (II) und dessen durch Substitution in der  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ -Gruppe abgeleiteten Derivaten unterscheidet.



Wir haben uns bemüht, die noch unbekannte 2-Oxy-4-aminomethyl-benzoësäure (III) herzustellen, um zu prüfen, ob diese vielleicht in Tiefenkulturen auf



Tuberkelbazillen eine stärkere Wirkung entfaltet als *p*-Amino-salicylsäure (IV), die J. Lehmann<sup>4)</sup> als tuberkulostatisch erkannt hat.

Die Synthese der 4-Aminomethyl-salicylsäure (III), die wir im Versuchsteil beschreiben, beruht auf Überführung von 4-Amino-salicylsäure in 4-Cyan-salicylsäure und anschließender katalytischer Hydrierung. Die Verbindung, die wir in Analogie zu in der angelsächsischen Literatur gebräuchlichen Abkürzungen als Pamsa bezeichnen, krystallisiert aus Wasser in rechteckigen Plättchen vom Schmp. 299–300°, die sich unzersetzt sublimieren lassen und süßlich schmecken. Die wäßrige Lösung reagiert nahezu neutral und fluoresciert schwach blau; bei längerem Aufbewahren schlägt die Fluorescenz nach Gelbgrün um. Bei Zusatz von starker Salzsäure verschwindet die blaue Fluorescenz, bei Zusatz von Natronlauge wird sie noch intensiver. Aus der neutralen wäßrigen Lösung, in der sie vermutlich als Zwitter-Ion  $\text{H}_3\text{N}^{(+)} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{COO}^{(-)}$  vorliegt, läßt sie sich durch Äther nicht ausschütteln; säuert man jedoch mit Salzsäure schwach an (auf pH 5), so wird die blau fluorescierende Substanz von Äther aufgenommen.

Auf die Atmung von aviären Tuberkelbazillen<sup>5)</sup> wirkt Pamsa ähnlich wie Pas anfangs etwas beschleunigend. Nach einiger Zeit (in den Versuchen der Tafel 1 nach 240 Min.) findet man denselben  $\text{O}_2$ -Verbrauch wie in den Kontrollen ohne Zusatz. Bei noch längeren Versuchszeiten tritt durch Pas und Pamsa eine deutliche Hemmung der Atmungsgeschwindigkeit zutage (nach 420 Min.: 156 und 174 cmm gegenüber 280 cmm).

An humanen Tuberkelbazillen hatte J. Lehmann<sup>4)</sup> eine Atmungssteigerung durch Pas beobachtet. Da die Dauer der Versuche nicht angegeben ist, ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß auch bei humanen Stämmen die anfängliche Beschleunigung bei längeren Versuchszeiten in eine Hemmung übergeht. 5-Amino-salicylsäure (2 mg/ccm) hatte in unseren Versuchen weder eine beschleunigende noch eine hemmende Wirkung auf die Atmung.

<sup>4)</sup> J. Lehmann, *The Lancet*, Jan. 5, 14 [1946].

<sup>5)</sup> *Mycobacterium tuberculosis*, typ. *gallinaceus*, Stamm Stein, des Pathologisch-Anatomischen Instituts der Universität Wien.

## Tafel 1.

Wirkung der 2-Oxy-4-amino-benzoësäure (Pas) und der 2-Oxy-4-amino-methyl-benzoësäure (Pamsa) auf die Atmung aviärer Tuberkelbazillen.

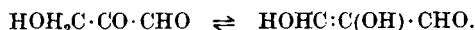
Bakterienkultur: 14 Tage auf Nährösung nach Dubos (mit Tween 80) gewachsen. Im Hauptraum der Warburggefäß: 2.0 ccm  $m/15$  Phosphatpuffer,  $p_H = 6.6$ , + 1 ccm Bakterien-Suspension; im Einsatz: 0.5 ccm 10-proz. Kalilauge. Gasraum: Luft;  $t = 37.0^\circ$ .

Zeit i. Min.	O <sub>2</sub> -Verbrauch in cmm		
	Leeratmung	Pas 1.4 mg/ccm	Pamsa 1.4 mg/ccm
120	25	36	39
180	46	54	58
240	72	74	76
300	112	99	100
360	170	124	130
420	280	156	174

Das Wachstum der untersuchten aviären Tuberkelbazillen wird nach Bestimmungen, die wir Frau A. Birkofe r verdanken, in Nährösung nach Dubos (mit Tween 80) durch Pamsa und Pas der Größenordnung nach etwa gleich stark total gehemmt. Vollständige Hemmung bei Versuchsdauern von 2-3 Wochen bei  $37^\circ$  erfolgt in beiden Fällen durch etwa 1 mg/ccm. Um die Wachstumsgeschwindigkeit auf 50% (Trübungswerte) herabzusetzen, wurden nur 0.001 mg/ccm Pas, aber etwa 0.5 mg/ccm Pamsa benötigt. J. Lehmann<sup>4,6</sup>) fand, daß die Wirkung von Pas auf humane Tuberkelbazillen (BCG-Stamm) durch 4-Amino-benzoësäure (Paba) aufgehoben wird. Für die im hiesigen Institut benützten Stämme trifft dies auch zu. Bei Anwendung von Pamsa als Hemmstoff (1 mg/ccm) war jedoch keine Aufhebung der Wirkung durch Paba (bis zu 1 mg/ccm) festzustellen. Es trat keine Enthemmung ein.

Dieser Unterschied zwischen Pamsa und Pas wird dem Verständnis nähergebracht durch das Verhalten beider Verbindungen gegen Redukton und durch das Verhalten der Kondensationsprodukte Pamsa-Redukton und Pas-Redukton gegen Paba.

Im Laufe der letzten Jahre ist vor allem von O'Meara<sup>7)</sup> in Dublin die Vorstellung begründet worden, daß Kulturen sulfonamid-empfindlicher Bakterien (Streptokokken u. a.), die sich in der logarithmischen Phase der Entwicklung befinden, eine stark reduzierende Substanz vom Charakter eines Endiols bilden, die möglicherweise mit dem von H. v. Euler und C. Martius<sup>8)</sup> entdeckten Redukton (V) identisch ist:



## V.

1947 konnte O'Meara<sup>7)</sup> zeigen, daß *Streptococcus pyogenes* das Kondensationsprodukt Redukton-*p*-Amino-benzoësäure als Wuchsstoff zu verwerten vermag, während freie *p*-Amino-benzoësäure bei diesem Organismus dazu nicht

<sup>6)</sup> *Experientia* **V**, 365 [1949].

<sup>7)</sup> R. A. Q. O'Meara, *Irish Journ. med. sc.* **1** [1942]; R. A. Q. O'Meara, P. A. McNally u. H. G. Nelson, *Nature (London)* **154**, 796 [1944]; *Lancet* **11**, 747 [1947]; H. S. Forrest u. J. Walker, *Nature (London)* **161**, 721 [1948]; E. A. Bell, W. Cooker u. R. A. Q. O'Meara, *Biochem. Journ.* **45**, 373 [1949]. <sup>8)</sup> A. 505, 73 [1933].

befähigt ist. 1949 fand er, daß das Kondensationsprodukt Redukton-Sulfathiazol durch *p*-Amino-benzoësäure zersetzt wird, wobei sich das orangerote, grüngeiß fluoreszierende Kondensationsprodukt Redukton-*p*-Amino-benzoësäure bildet, daß dagegen Marfanil aus seiner Bindung an Redukton durch *p*-Amino-benzoësäure unter denselben Bedingungen nicht verdrängt werden kann. Dies macht es verständlich, daß die wachstumshemmende Wirkung des Sulfathiazols und anderer Sulfonamide auf Bakterien durch Paba aufgehoben werden kann, diejenige von Marfanil dagegen nicht.

Daß auch wachsende Tuberkelbazillen stark reduzierende Stoffe bilden, ist mit Hilfe von Naphthotriazoliumsalzen, Triphenyl-tetrazoliumchlorid (TTC) und weiteren Tetrazoliumverbindungen als Indicatoren festgestellt worden<sup>9)</sup>. Wir waren daher daran interessiert, zu prüfen, ob sich die Vorstellungen O'Mearas von Streptokokken usw. auf Tuberkelbazillen und gleichzeitig von den Sulfonamiden auf Pas und Pamsa übertragen lassen. Die folgenden Beobachtungen sprechen dafür, daß die Verhältnisse auf beiden Gebieten analog liegen.

Pas gibt mit Redukton unter Orangefärbung ein Kondensationsprodukt (Nadeln vom Schmp. 220° unter Zers.), aus dem sich die Oxyaminoäure durch Paba verdrängen läßt. Pamsa gibt mit Redukton ein Kondensationsprodukt (gelbe Nadelchen vom Schmp. 264°), das beim Erhitzen der wäßrigen Lösung mit Paba unverändert bleibt. Wird umgekehrt das orangerote, gelbgrün fluoreszierende Kondensationsprodukt aus Redukton und Paba in Wasser mit Pamsa erhitzt, so verschwindet die rote Farbe sowie die Fluorescenz und man erhält das Pamsa-Redukton vom Schmp. 264°.

O'Meara formuliert die von ihm gewonnenen Kondensationsprodukte des Reduktons als Schiffsche Basen. Danach könnte man die hier beschriebenen Verdrängungsreaktionen, bei denen Aminosäure I + Redukton → Schiff'sche Base I + H<sub>2</sub>O + Aminosäure II → Schiff'sche Base II + Aminosäure I liefert, als „*trans*-Schiffisierungen“ auffassen. Es bedarf jedoch noch der Prüfung, ob wirklich Schiff'sche Basen vorliegen oder aber Enamin-Derivate, die den *N*-Glykosiden vergleichbar wären. Es sei daran erinnert, daß die in der älteren Literatur als Schiff'sche Basen beschriebenen Kondensationsprodukte von Aldosen mit Aminen sich durchweg als *N*-Glykoside bzw. als Isoglukosamin-Derivate erwiesen haben<sup>10)</sup>. Die Frage „*trans*-Schiffisierung“ oder „*trans*-*N*-Glykosidierung“ ist für die biologische Bedeutung der in Frage stehenden Verdrängungsreaktionen vorerst nicht von ausschlaggebender Wichtigkeit.

Unabhängig von der chemischen Natur der Kondensationsprodukte ergibt sich das folgende Bild:

Substanz	Kondensation mit Reduktion	Paba verdrängt Sbst. aus Reduktonverbindung in vitro	Paba enthemmt in vivo
H <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (II) . . . . .	+	+	+
H <sub>2</sub> N·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (I) . . . . .	+	-	-
H <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH)·CO <sub>2</sub> H (IV) . . . . .	+	+	+
H <sub>2</sub> N·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH)·CO <sub>2</sub> H (III) . . . . .	+	-	-

<sup>9)</sup> R. Kuhn u. E. Ludolphy, A. 564, 35 [1949].

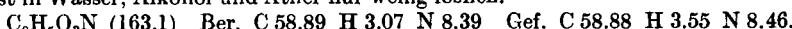
<sup>10)</sup> R. Kuhn u. A. D'ansi, B. 69, 1745 [1936]; R. Kuhn u. F. Weygand, B. 70, 769 [1937]; R. Kuhn u. L. Birkofner, B. 71, 621 [1938].

Es sei noch vermerkt, daß TbI (*p*-Acetamino-benzaldehyd-thiosemicarbazon), TbII (Anisaldehyd-thiosemicarbazon) usw., welche mit Pas und Pamsa die Eigenschaft gemeinsam haben, tuberkulostatisch zu wirken, in erweitertem Sinne auch als Schiffsche Basen aufgefaßt werden können, so daß wir uns veranlaßt sahen, zu prüfen, ob etwa der an Anisaldehyd gebundene Thiosemicarbazon-Rest auf Redukton überzugehen vermag usw. Redukton gibt mit Thiosemicarbazid ein Bis-thiosemicarbazon vom Schmp. 161°. Aber unter den für Pas und Pamsa ausreichenden Bedingungen geht Redukton mit TbI, TbII usw. weder eine Kondensation noch eine doppelte Umsetzung zu diesem sehr charakteristischen Bis-thiosemicarbazon ein. Die Paba-Redukton-Verbindung blieb beim Erhitzen mit TbI und TbII in Alkohol unverändert. Offensichtlich ist der Mechanismus der tuberkulostatischen Wirkungen dieser Thiosemicarbazone von demjenigen, der sich für Pas und Pamsa abzuzeichnen beginnt, wesentlich verschieden.

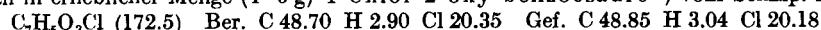
#### Beschreibung der Versuche.

**2-Oxy-4-cyan-benzoësäure:** 15.3 g 2-Oxy-4-amino-benzoësäure (Pas,  $1/10$  Mol) werden feinst gepulvert, in 75 ccm Wasser + 25 ccm konz. Salzsäure suspendiert und bei 0° mit einer eiskalten Lösung von 9 g Natriumnitrit (85-proz.) in 60 ccm Wasser diazotiert.

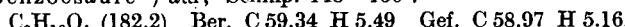
Die Lösung des Diazoniumsalzes läßt man unter starkem Röhren in eine auf 0° gekühlte Lösung laufen, die in üblicher Weise aus 25 g Kupfersulfat ( $5\text{H}_2\text{O}$ ) in 80 ccm Wasser + 27.5 g Kaliumcyanid in 50 ccm Wasser bereitet und mit 250 ccm Benzol überschichtet ist. Man röhrt zunächst 30 Min. bei 0°, dann 30 Min. bei Zimmertemperatur und erhitzt schließlich noch  $1/2$  Stde. auf dem Dampfbad. Danach wird mit  $n$  HCl angesäuert, wobei ein brauner Niederschlag ausfällt. Man schüttelt ohne Abtrennung des Niederschlags 3 mal mit Äther (je 500 ccm) aus, entzieht dem Äther-Benzol die Carbonsäuren mit  $n$  NaOH und entfärbt die alkal. Lösung mit etwas Kohle. Beim neuerlichen Ansäuern fallen 1.8–2 g 2-Oxy-4-cyan-benzoësäure aus. Zur Analyse und zur katalyt. Hydrierung wurde 2 mal aus Wasser umkristallisiert, wobei farblose Spieße erhalten wurden. Unter 0.001 Torr sublimiert die Substanz in Nadelchen vom Schmp. 233–234°. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther nur wenig löslich.



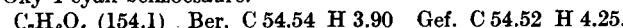
Nimmt man die Diazotierung in stärker salzsaurer Lösung vor (4–5 Mol HCl), so erhält man in erheblicher Menge (4–6 g) 4-Chlor-2-oxy-benzoësäure<sup>11)</sup> vom Schmp. 215°.



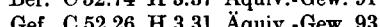
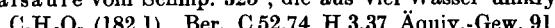
Diazotiert man in alkohol. Suspension, so tritt in überwiegender Menge (7.5 g) 2-Oxy-4-äthoxy-benzoësäure<sup>12)</sup> auf; Schmp. 148°–150°.



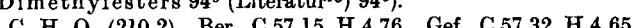
Wird die Lösung des Diazoniumsalzes vor Zusatz zum Kupfercyanid neutralisiert, dann erhält man 5–6 g 2,4-Dioxy-benzoësäure ( $\beta$ -Resoreylsäure) vom Schmp. 208° und nur wenig 2-Oxy-4-cyan-benzoësäure.



Konstitutionsbeweis: 0.50 g 4-Cyan-salicylsäure verwandelten sich bei 5-stdg. Erhitzen mit 70 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß, ohne dabei in Lösung zu gehen, in Oxy-terephthalsäure vom Schmp. 325°, die aus viel Wasser umkristallisiert wurde.



Schmp. des Dimethylesters 94° (Literatur<sup>13</sup>) 94°.

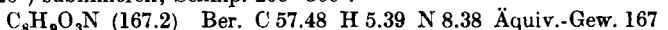


<sup>11)</sup> L. Varnholt, Journ. prakt. Chem. [2] 36, 27 [1887].

<sup>12)</sup> L. Gattermann, A. 244, 63 [1888]. <sup>13)</sup> A. G. Burkhardt, B. 10, 146 [1877].

2-Oxy-4-aminomethyl-benzoësäure: 2.3 g 2-Oxy-4-cyan-benzoësäure wurden in 60 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst und mit 2 g Palladium-Bariumsulfat (5% Pd) in 50 ccm absol. Äthanol hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme kommt nach etwa 1 Stde. zum Stillstand (Gef. 650 ccm, ber. 635 ccm für 2 Mol. Wasserstoff). In reinem Alkohol verläuft die Hydrierung langsamer.

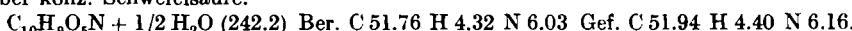
Die 4-Aminomethyl-salicylsäure krystallisiert aus wenig heißem Wasser in rechteckigen farblosen Plättchen, die süßlich schmecken. Unter 0.001 Torr lässt sie sich (Luftbad bis 220°) sublimieren; Schmp. 299–300°.



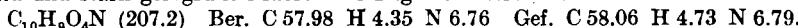
Gef. C 57.53 H 5.34 N 8.14 Äquiv.-Gew. ~500.

Die wässr. Lösung gibt auf Zusatz von Kupferacetat einen moosgrünen Niederschlag, der an das Kupfersalz der *p*-Amino-salicylsäure erinnert.

Kondensation von 2-Oxy-4-amino-benzoësäure (Pas) mit Redukton: Zu einer Lösung von 0.70 g 4-Amino-salicylsäure in 10 ccm Aceton + 10 ccm Wasser wurden 0.40 g Redukton<sup>14)</sup> in 5 ccm Wasser gegeben. Nach einiger Zeit fielen orangefarbene Nadeln aus. Sie wurden mit Aceton-Wasser gewaschen und aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert; Schmp. etwa 220° (Zers.). Getrocknet wurde bei etwa 20°/17 Torr über konz. Schwefelsäure.



Umsetzung von Pas-Redukton mit Paba: 0.25 g des Kondensationsproduktes von 2-Oxy-4-amino-benzoësäure (Pas) mit Redukton wurden mit 0.25 g 4-Amino-benzoësäure (Paba) und 1 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser einige Minuten gekocht. Am Auftreten der intensiv gelbgrünen Fluorescenz gab sich das Eintreten der „*trans*-Schiffisierung“ zu erkennen. Das gebildete Kondensationsprodukt Paba-Redukton befand sich in Lösung und krystallisierte beim Erkalten der filtrierten Lösung in orangefarbenen Nadelchen aus, die im Gegensatz zum Ausgangsmaterial keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid und stark gelbgrüne Fluorescenz zeigten. Getrocknet wurde bei 100° i. Vak.<sup>15)</sup>.

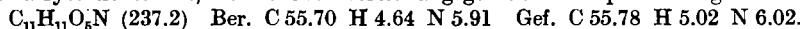


Die auf dem Filter verbliebene Substanz gab mit Eisen(III)-chlorid die für Pas bekannte Violettfärbung.

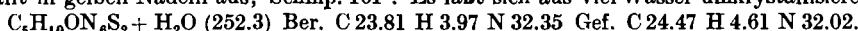
Kondensation von 2-Oxy-4-aminomethyl-benzoësäure (Pamsa) mit Redukton: Zu einer Lösung von 0.70 g 4-Aminomethyl-salicylsäure in 10 ccm Wasser wurden 0.40 g Redukton in 5 ccm Wasser + 5 ccm Alkohol gegeben. Über Nacht krystallisierte im Eisschrank das Kondensationsprodukt in derben gelben Kräställchen aus; Schmp. 264°.

Keine Umsetzung von Pamsa-Redukton mit Paba: 0.10 g des eben beschriebenen Kondensationsproduktes geben beim Kochen mit 0.10 g 4-Amino-benzoësäure (Paba) und 0.5 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser keine Fluorescenz. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion bleibt positiv. Beim Erkalten scheidet sich die unveränderte Ausgangssubstanz in gelben Kräställchen ab.

„*Trans*-Schiffisierung“ des orangefarbenen Paba-Reduktons zum gelben Pamsa-Redukton: 0.10 g kryst. Paba-Redukton wurden mit 0.10 g Pamsa und 0.50 g Natriumacetat in 3 ccm Wasser 5 Min. gekocht. Es tritt alsbald starke Farbaufhellung ein. Aus der heiß filtrierten Lösung fällt im Eisschrank Pamsa-Redukton in gelben Kräställchen aus, die den oben bereits angegebenen Schmp. 264° zeigen.



Redukton-bis-thiosemicarbazid: 0.2 g Redukton werden in eine Lösung von 0.4 g Thiosemicarbazid in 20 ccm 90-proz. Alkohol eingetragen. Das Kondensationsprodukt fällt in gelben Nadeln aus; Schmp. 161°. Es lässt sich aus viel Wasser umkrystallisieren.



TbI (*p*-Acetamino-benzaldehyd-thiosemicarbazid) und TbII (*p*-Methoxy-benzaldehyd-thiosemicarbazid) geben unter entsprechenden Bedingungen – auch in der Wärme – keine Kondensationsprodukte mit Redukton. Die gelbgrüne Fluorescenz von Paba-Redukton wird durch Erhitzen der alkohol. Lösung mit TbI und TbII nicht gelöscht.

<sup>14)</sup> Dargest. nach H. v. Euler u. C. Martius, A. 505, 73 [1933].

<sup>15)</sup> O'Meara, s. Fußn. 7), S. 375, erhielt die Verbindung als Monohydrat.