

Gruenhut und Mitarbb. haben die Molekulargewichte von α - und β -Nitrat ebenfalls nach der Methode von Barger bestimmt²¹⁾. 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 wurde²²⁾.

Aus unseren Messungen geht hervor, daß γ -Dextrin ein Cyclooctaglukan 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-benzoesäure; 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-benzoesäure (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-benzoesäure (Pas), doch wird die Hemmung durch 4-Amino-benzoesäure (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 orange-roten, grüngelb-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. Sorkin¹⁾ 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 Marfanil²⁾, dem salzsauren Salz des *p*-Aminomethyl-benzolsulfonamids (I) durch G. Domagk³⁾ eine Verbindung bekannt geworden, die eine „geradezu spezifische Wirkung gegenüber

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

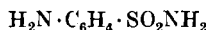
¹⁾ Helv. chim. Acta **32**, 1674 [1949]. ²⁾ M. Klarer, Klin. Wschr. **20**, 1250 [1941].

³⁾ Les Prix Nobel en 1947, S. 146.

anaeroben Keimen“ aufweist und sich dadurch vom Sulfanilamid (II) und dessen durch Substitution in der SO_2NH_2 -Gruppe abgeleiteten Derivaten unterscheidet.

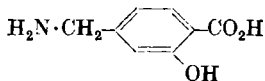


I.

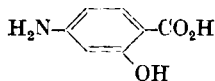


II.

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



III.



IV.

Tuberkelbazillen eine stärkere Wirkung entfaltet als *p*-Amino-salicylsäure (IV), die J. Lehmann⁴⁾ 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 Fluoreszenz nach Gelbgrün um. Bei Zusatz von starker Salzsäure verschwindet die blaue Fluoreszenz, bei Zusatz von Natronlauge wird sie noch intensiver. Aus der neutralen wäßrigen Lösung, in der sie vermutlich als Zwitter-Ion $\text{H}_3\text{N}^{(+)}$ · $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{COO}^{(-)}$ 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 Tuberkelbazillen⁵⁾ wirkt Pamsa ähnlich wie Pas anfangs etwas beschleunigend. Nach einiger Zeit (in den Versuchen der Tafel I nach 240 Min.) findet man denselben 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. Lehmann⁴⁾ 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.

⁴⁾ J. Lehmann, The Lancet, Jan. 5, 14 [1946].

⁵⁾ Mycobacterium tuberculosis, typ. gallinaceus, Stamm Stein, des Pathologisch-Anatomischen Instituts der Universität Wien.

Tafel 1.

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

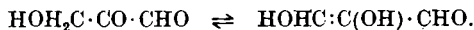
Bakterienkultur: 14 Tage auf Nährlösung nach Dubos (mit Tween 80) gewachsen. Im Hauptraum der Warburggefäße: 2.0 ccm $m/15$ Phosphatpuffer, $p_H = 6.6$, + 1 ccm Bakterien-Suspension; im Einsatz: 0.5 ccm 10-proz. Kalilauge. Gasraum: Luft; $t = 37.0^\circ$.

Zeit i. Min.	O ₂ -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. Birkofer verdanken, in Nährlösung 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° 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^{4,6)} fand, daß die Wirkung von Pas auf humane Tuberkelbazillen (BCG-Stamm) durch 4-Amino-benzoesäure (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'Meara⁷⁾ 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. Martius⁸⁾ entdeckten Redukton (V) identisch ist:



V.

1947 konnte O'Meara⁷⁾ zeigen, daß Streptococcus pyogenes das Kondensationsprodukt Redukton-*p*-Amino-benzoesäure als Wuchsstoff zu verwerten vermag, während freie *p*-Amino-benzoesäure bei diesem Organismus dazu nicht

⁴⁾ Experientia V, 365 [1949].

⁷⁾ 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].

⁸⁾ A. 505, 73 [1933].

befähigt ist. 1949 fand er, daß das Kondensationsprodukt Redukton-Sulfathiazol durch *p*-Amino-benzoesäure zersetzt wird, wobei sich das orangerote, grüngelb fluoreszierende Kondensationsprodukt Redukton-*p*-Amino-benzoesäure bildet, daß dagegen Marfanil aus seiner Bindung an Redukton durch *p*-Amino-benzoesäure 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 Indikatoren festgestellt worden⁹⁾. 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 Oxyaminosäure 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 Fluoreszenz und man erhält das Pamsa-Redukton vom Schmp. 264°.

O'Meara formuliert die von ihm gewonnenen Kondensationsprodukte des Reduktions als Schiffische Basen. Danach könnte man die hier beschriebenen Verdrängungsreaktionen, bei denen Aminosäure I + Redukton \rightarrow Schiffische Base I + H₂O + Aminosäure II \rightarrow Schiffische Base II + Aminosäure I liefert, als „*trans*-Schiffisierungen“ auffassen. Es bedarf jedoch noch der Prüfung, ob wirklich Schiffische Basen vorliegen oder aber Enamin-Derivate, die den *N*-Glykosiden vergleichbar wären. Es sei daran erinnert, daß die in der älteren Literatur als Schiffische Basen beschriebenen Kondensationsprodukte von Aldosen mit Aminen sich durchweg als *N*-Glykoside bzw. als Isoglucosamin-Derivate erwiesen haben¹⁰⁾. 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 Reduk- tonverbindung in vitro	Paba enthemmt in vivo
H ₂ N·C ₆ H ₄ ·SO ₂ NH ₂ (II)	+	+	+
H ₂ N·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·SO ₂ NH ₂ (I) ...	+	—	—
H ₂ N·C ₆ H ₃ (OH)·CO ₂ H (IV)	+	+	+
H ₂ N·CH ₂ ·C ₆ H ₃ (OH)·CO ₂ H (III)	+	—	—

⁹⁾ R. Kuhn u. E. Ludolphy, A. 564, 35 [1949].

¹⁰⁾ R. Kuhn u. A. Dansi, B. 69, 1745 [1936]; R. Kuhn u. F. Weygand, B. 70, 769 [1937]; R. Kuhn u. L. Birkofer, 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-benzoesäure: 15.3 g 2-Oxy-4-amino-benzoesäure (Pas, $\frac{1}{10}$ 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 Rühren in eine auf 0° gekühlte Lösung laufen, die in üblicher Weise aus 25 g Kupfersulfat (5 H₂O) in 80 ccm Wasser + 27.5 g Kaliumcyanid in 50 ccm Wasser bereitet und mit 250 ccm Benzol überschichtet ist. Man rührt zunächst 30 Min. bei 0°, dann 30 Min. bei Zimmertemperatur und erhitzt schließlich noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Dampfbad. Danach wird mit *n* HCl angesäuert, wobei ein brauner Niederschlag ausfällt. Man schüttelt ohne Abtrennung des Niederschlags 3mal 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-benzoesäure aus. Zur Analyse und zur katalyt. Hydrierung wurde 2mal aus Wasser umkrystallisiert, 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.

C₈H₅O₃N (163.1) Ber. C 58.89 H 3.07 N 8.39 Gef. C 58.88 H 3.55 N 8.46.

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-benzoesäure¹¹⁾ vom Schmp. 215°.

C₇H₅O₃Cl (172.5) Ber. C 48.70 H 2.90 Cl 20.35 Gef. C 48.85 H 3.04 Cl 20.18.

Diazotiert man in alkohol. Suspension, so tritt in überwiegender Menge (7.5 g) 2-Oxy-4-äthoxy-benzoesäure¹²⁾ auf; Schmp. 148°–150°.

C₉H₁₀O₄ (182.2) Ber. C 59.34 H 5.49 Gef. C 58.97 H 5.16.

Wird die Lösung des Diazoniumsalzes vor Zusatz zum Kupfercyanid neutralisiert, dann erhält man 5–6 g 2.4-Dioxy-benzoesäure (β -Resoreylsäure) vom Schmp. 208° und nur wenig 2-Oxy-4-cyan-benzoesäure.

C₇H₆O₄ (154.1) Ber. C 54.54 H 3.90 Gef. C 54.52 H 4.25.

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 umkrystallisiert wurde.

C₈H₆O₅ (182.1) Ber. C 52.74 H 3.37 Äquiv.-Gew. 91

Gef. C 52.26 H 3.31 Äquiv.-Gew. 93.

Schmp. des Dimethylesters 94° (Literatur¹³⁾ 94°).

C₁₀H₁₀O₅ (210.2) Ber. C 57.15 H 4.76 Gef. C 57.32 H 4.65.

¹¹⁾ L. Varnholt, Journ. prakt. Chem. [2] **36**, 27 [1887].

¹²⁾ L. Gattermann, A. **244**, 63 [1888].

¹³⁾ A. G. Burkhardt, B. **10**, 146 [1877].

2-Oxy-4-aminomethyl-benzoesäure: 2,3 g 2-Oxy-4-cyan-benzoesäure 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°.

$C_9H_9O_3N$ (167.2) Ber. C 57.48 H 5.39 N 8.38 Äquiv.-Gew. 167

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-benzoesäure (Pas) mit Redukton: Zu einer Lösung von 0.70 g 4-Amino-salicylsäure in 10 ccm Aceton + 10 ccm Wasser wurden 0.40 g Redukton¹⁴) 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.

$C_{10}H_9O_6N + 1/2 H_2O$ (242.2) Ber. C 51.76 H 4.32 N 6.03 Gef. C 51.94 H 4.40 N 6.16.

Umsetzung von Pas-Redukton mit Paba: 0.25 g des Kondensationsproduktes von 2-Oxy-4-amino-benzoesäure (Pas) mit Redukton wurden mit 0.25 g 4-Aminobenzoesäure (Paba) und 1 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser einige Minuten gekocht. Am Auftreten der intensiv gelbgrünen Fluoreszenz 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 orangeroten Nadeln aus, die im Gegensatz zum Ausgangsmaterial keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid und stark gelbgrüne Fluoreszenz zeigten. Getrocknet wurde bei 100° i. Vak.¹⁵).

$C_{10}H_9O_4N$ (207.2) Ber. C 57.98 H 4.35 N 6.76 Gef. C 58.06 H 4.73 N 6.79.

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

Kondensation von 2-Oxy-4-aminomethyl-benzoesäure (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 Kryställchen 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-benzoesäure (Paba) und 0.5 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser keine Fluoreszenz. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion bleibt positiv. Beim Erkalten scheidet sich die unveränderte Ausgangssubstanz in gelben Kryställchen ab.

„*Trans*-Schiffisierung“ des orangeroten 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 Kryställchen aus, die den oben bereits angegebenen Schmp. 264° zeigen.

$C_{11}H_{11}O_6N$ (237.2) Ber. C 55.70 H 4.64 N 5.91 Gef. C 55.78 H 5.02 N 6.02.

Redukton-bis-thiosemicarbazon: 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.

$C_8H_{10}ON_4S_2 + H_2O$ (252.3) Ber. C 23.81 H 3.97 N 32.35 Gef. C 24.47 H 4.61 N 32.02.

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

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

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