

Säure schwach übersättigte, völlig verdunstete und nun mit Wasser aufnahm, eine Lösung, aus der auf Zusatz von Ammoniak derselbe Phenyl-äthyl- $\psi$ -thioharnstoff vom Schmp. 111–112° ausfiel.

Ihm dürfte mithin die Formel I zukommen.

5. Mit Phthalsäure-anhydrid. Beim Verschmelzen äquimolarer Mengen dieses Anhydrids und salzsauren  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chlor-äthylamins im Äthylbenzoat-Dampfbade entwickelt sich lebhaft Chlorwasserstoff; nach Aufhören der Gasentwicklung erstarrt die Schmelze beim Erkalten und gibt beim Umkrystallisieren aus Alkohol flache, gestreifte Nadeln vom Schmp. 106–107°. Sie sind das erwartete [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chlor-äthyl]-phthalimid,  $C_6H_5.CH(N:C_2H_4O_2).CH_2Cl$ .  
0.1366 g Sbat.: 0.0704 g AgCl.

$C_{16}H_{12}ClNO_2$ . Ber. Cl 12.44. Gef. Cl 12.75.

### 269. Hugo Bauer: Über Selenazin-Farbstoffe.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 28. Mai 1914.)

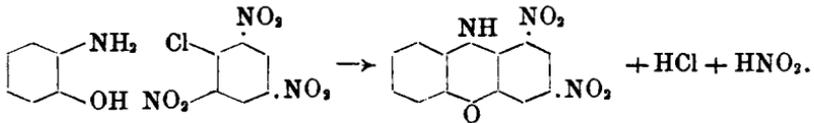
Der Einfluß ringförmig gebundenen Selens auf die therapeutische Wirkung und Nuance von Farbstoffen war bisher unbekannt. Schon vor einigen Jahrzehnten hatte Ehrlich in dem Wunsche, selenhaltige Farbstoffe auf ihre biologische Wirkung hin zu prüfen, sich vergeblich um die Beschaffung des Selen-Analogons des Methylenblaus bemüht. Nachdem die biologische Untersuchung vieler Farbstoffe der Phenazin-, Oxazin-, Thiazin- und Acridin-Reihe ergeben hatte, daß besonders die durch primäre Aminogruppen substituierten Farbstoffe von einfachem Bau eine schädigende Wirkung auf Protozoen ausüben, war die Ergänzung der genannten Farbstoffklassen durch analog gebaute Selenazin-Farbstoffe von großem Interesse. Dahinzielende Versuche wurden auf Veranlassung von Exzellenz Ehrlich vom Verfasser schon zu einer Zeit unternommen, als die hochinteressanten Versuche v. Wassermanns<sup>1)</sup> über die Wirkung selenhaltiger Farbstoffe auf Tumoren noch nicht bekannt waren.

Für die Darstellung von Selenazin-Farbstoffen mit primären Aminogruppen kam eine Methode in Betracht, die Kehrman<sup>2)</sup> zur

<sup>1)</sup> A. v. Wassermann, Franz Keysser und Michael Wassermann, Deutsche medizinische Wochenschrift 1911, 2389. Seitdem sind Farbstoffe mit ringförmig gebundenem Selen dargestellt worden von Lesser und Weiß, B. 45, 1835 [1912] und W. Cornelius, J. pr. [2] 88, 395 [1913].

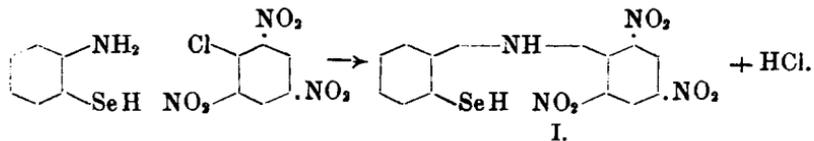
<sup>2)</sup> B. 32, 2601 [1899]; 36, 475 [1903]; 46, 3014 [1913].

Gewinnung von 1.3-Diamino-phenazoxonium- und -phenazthionium-Salzen angewendet hat, nachdem Turpin<sup>1)</sup> gezeigt hatte, daß Pikrylchlorid mit *o*-Amino-phenol unter Abspaltung von Salzsäure und salpetriger Säure und Ringschließung sich zu 1.3-Dinitro-phenoxazin kondensieren läßt:



In gleicher Weise wie *o*-Amino-phenol konnte Kehrman auch *o*-Amino-thiophenol zur Reaktion bringen. Die Übertragung dieser Synthese auf die Selenreihe konnte erst versucht werden, nachdem es mir gelungen war, das *o*-Amino-selenophenol in Form seines reaktionsfähigen Zinksalzes darzustellen<sup>2)</sup>.

Die Einwirkung von Pikrylchlorid auf das Zinksalz des *o*-Amino-selenophenols geht in der Weise vonstatten, daß unter Austritt von Salzsäure Pikrylamino-selenophenol entsteht, während die freiwerdende Salzsäure gleichzeitig durch das Zink gebunden wird:



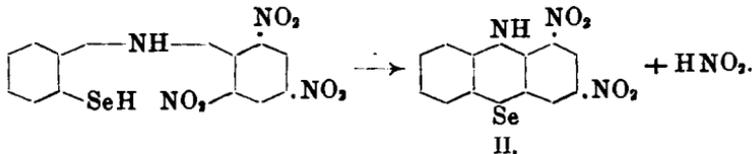
Deshalb kann auch ein Zusatz von Natriumacetat, wie er bei Verwendung der freien Phenole notwendig ist, fortfallen. Die Eigenschaften des entstehenden Kondensationsprodukts berechtigen zu dem Schluß, daß der Eingriff des Pikrylchlorids an der Aminogruppe stattgefunden hat, wie auch aus Gründen der Analogie zu erwarten war<sup>3)</sup>. Die Löslichkeit in Soda deutet auf das Freibleiben der Selenomercaptan-Gruppe, während eine primäre Aminogruppe, z. B. mit Dimethylamino-benzaldehyd, sich nicht mehr nachweisen läßt. Da die Reaktion jedoch nicht quantitativ verläuft, so ist die gleichzeitige Bildung eines isomeren Kondensationsprodukts wahrscheinlich, und das Vorhandensein einer in Alkohol leicht löslichen, braunen Substanz in den Mutterlagen, die nicht näher untersucht wurde, deutet auf diese Möglichkeit hin.

<sup>1)</sup> Soc. 59, 714 [1891].

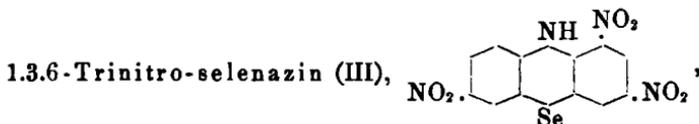
<sup>2)</sup> B. 46, 92 [1913].

<sup>3)</sup> Vergl. dazu Mitsugi, Beyschlag und Möhlau, B. 43, 927 [1910]; Kehrman und Steinberg, B. 44, 3011 [1911]; Möhlau, Beyschlag und Köhres, B. 45, 131 [1912]; Kehrman und Ringer, B. 46, 3014 [1913].

Die Schließung des Selenazin-Ringes im Pikrylamino-selenophenol erfolgt in alkoholisch-alkalischer Lösung unter Abspaltung von salpetriger Säure, wobei sich längeres Kochen in verdünnter Lösung als vorteilhaft erwies:



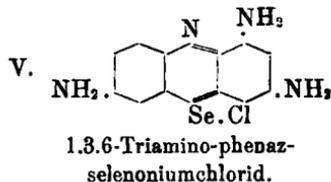
Das so entstehende 1.3-Dinitro-selenazin zeigt die gleichen Eigenschaften wie das entsprechende Dinitro-thiazin. Durch vorsichtiges Nitrieren in Eisessig mit der berechneten Menge Salpetersäure wird es in



übergeführt.

Daß die neu eingeführte Nitrogruppe die Stellung 6 einnimmt, ist in hohem Grade wahrscheinlich, nachdem diese Konstitution von Kehrman<sup>1)</sup> für das Trinitro-thiazin bewiesen ist. Dasselbe Trinitro-selenazin entsteht auch mit Natriumnitrit in Eisessig, ein Verfahren, das Kehrman<sup>2)</sup> kürzlich in der Thiazin-Reihe beschrieben hat. Die charakteristische Eigenschaft der entsprechend substituierten Nitrophenoxazine und -thiazine, intensiv gefärbte, alkohollösliche Natriumsalze zu bilden, zeigen auch die Nitro-selenazine. Das Natriumsalz des Dinitro-selenazins ist mit violetter, das des Trinitro-selenazins mit rein blauer Farbe in Alkohol löslich.

Die Reduktion der Nitrokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure führt zu den Zinndoppelsalzen der Amino-selenazine, die durch Oxydation mit Eisenchlorid in Selenazin-Farbstoffe übergehen, die hier in Anlehnung an Kehrman *ortho*-chinoid formuliert und als Phenazselenonium-Salze bezeichnet werden sollen<sup>3)</sup>.



<sup>1)</sup> B. 36, 483 [1903].

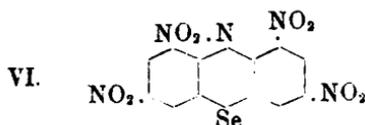
<sup>2)</sup> B. 46, 3017 [1913].

<sup>3)</sup> D. R.-P. 261969.

Der Diamino-Farbstoff ist mit braungrüner, der Triamino-Farbstoff mit violetter Farbe in Wasser löslich. Auf tannierter Baumwolle zeigt der violette Farbstoff eine deutlich blaustichigere Nuance als das entsprechende Thiazin-Derivat<sup>1)</sup>. Das Selen wirkt also auch in diesem Falle stärker farbvertiefend als der Schwefel, was mit den bisherigen Beobachtungen übereinstimmt. Bemerkenswert ist die größere Empfindlichkeit, die der Selenazin-Ring dem Thiazin-Ring gegenüber zeigt und die besonders bei der Reduktion des Dinitro-selenazins zutage tritt: schon bei Anwendung von Wasserbadtemperatur findet Zerstörung des Ringes unter Entbindung von Selenwasserstoff statt.

In biologischer Beziehung teilen die Selenazin-Farbstoffe mit den entsprechenden Oxazinen und Thiazinen die Eigenschaft, die Trypanosomen blepharoplastlos zu machen. Weitere Einzelheiten sind aus der Publikation von R. Gonder<sup>2)</sup> zu ersehen.

Wendet man bei der Nitrierung des Dinitro-selenazins in Eisessig einen Überschuß von Salpetersäure an, dann läßt sich aus der tiefrot gefärbten Lösung eine Substanz isolieren, deren Zusammensetzung und Konstitution nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Die Analysen ergeben, daß zwei weitere Nitrogruppen in das Molekül eingetreten sind, stimmen jedoch wegen mangelnder Reinheit der Substanz nicht scharf mit der Theorie überein. Der durch Reduktion und folgende Oxydation entstehende Farbstoff erwies sich durch Eigenschaften und Analyse als identisch mit dem vorher beschriebenen 1.3.6-Triamino-phenazselenoniumchlorid. Daher ist als sicher anzunehmen, daß die eine der beiden Nitrogruppen in die 6-Stellung eingetreten ist, während die andre sich wahrscheinlich mit dem Ringstickstoff verbunden hat unter Bildung eines Nitramins folgender Konstitution:



Bei der Reduktion sowohl wie bei der Einwirkung von Alkali wird die am Stickstoff sitzende Nitrogruppe abgespalten. Im letzteren Falle entsteht das blaue Alkalisalz des Trinitro-selenazins.

<sup>1)</sup> Das Dinitro-thiazin verhält sich beim Nitrieren ähnlich wie das Dinitro-selenazin; vergl. auch Kehrman, B. 46, 3017 [1913].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Immunitätsforschung u. exper. Therapie 15, 257 [1912].

## Experimentelles.

## o-Pikrylamino-selenophenol (Formel I).

25 g Pikrylchlorid werden in 500 ccm Alkohol heiß gelöst und mit 21 g Zinksalz des o-Amino-selenophenols<sup>1)</sup>, die mit 100 ccm 50-proz. Alkohol zu einem Brei angerieben worden sind, versetzt. Die weiße Suspension des Zinksalzes färbt sich sofort durch Bildung des Pikrylamino-selenophenols orange, und bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade vertieft sich die Farbe immer mehr. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis weiße Partikel nicht mehr zu bemerken sind, was nach etwa 1½ Stunden der Fall ist. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die Mutterlauge enthält noch eine braune, in Alkohol leicht lösliche Substanz, die nicht weiter untersucht wurde.

Nach dem Trocknen stellt das Präparat ein braunrotes Pulver dar, das kein Zink mehr enthält, in Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich ist. Die üblichen Lösungsmittel lösen schwer. Ausbeute 33 g. Natronlauge löst mit brauner Farbe, Soda ebenfalls nach Befeuchten der Substanz mit Alkohol, Säuren lösen nicht.

## 1.3-Dinitro-selenazin (Formel II).

19.2 g Pikrylamino-selenophenol ( $\frac{1}{10}$  Mol.) werden mit 450 ccm Alkohol angerührt und mit 10 ccm 10-n. Natronlauge versetzt. Die entstandene, dunkel braunrote Lösung wird auf dem Wasserbade 2—3 Stunden erwärmt, wobei sich allmählich dunkle Kryställchen abscheiden, während die Lösung sich violett färbt. Wenn die Menge des Niederschlags sich nicht mehr vermehrt, wird abgesaugt und mit Alkohol, dann gründlich mit Wasser ausgewaschen. Das getrocknete Dinitro-selenazin stellt ein dunkles Krystallpulver dar und ist für die weitere Verarbeitung genügend rein. Ausbeute 6—8 g. Sehr schwer löslich in Alkohol, gut, besonders in der Wärme, in Benzol und Eisessig mit dunkelroter Farbe. Die Suspension in Alkohol färbt sich auf Zusatz von Natronlauge intensiv violett unter Bildung eines Natriumsalzes.

Zur Analyse wurde aus Benzol umkrystallisiert. Fast schwarze, glänzende Nadelchen, unter dem Mikroskop durchsichtig rotbraune Prismen. Schmilzt bei 195—196°.

0.1224 g Sbst.: 0.1933 g CO<sub>2</sub>, 0.0225 g H<sub>2</sub>O. — 0.2515 g Sbst.: 26.7 ccm N (19°, 754 mm). — 0.1275 g Sbst.: 14.4 ccm N (19°, 707 mm). — 0.2176 g Sbst.: 0.0514 g Se.

<sup>1)</sup> B. 46, 92 [1913].

$C_{12}H_7O_4N_3Se$ . Ber. C 42.86, H 2.08, N 12.50, Se 23.51.  
Gef. » 43.07, » 2.06, » 12.27, 12.24, » 23.62.

### 1.3.6-Trinitro-selenazin (Formel III).

3.4 g Dinitro-selenazin ( $\frac{1}{100}$  Mol.) wurden fein zerrieben, in 240 ccm Eisessig suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur eine Mischung von 0.8 ccm Salpetersäure 1.4 mit 5 ccm Eisessig unter fortwährendem Rühren zugesetzt. Die Temperatur erhöht sich nicht, man läßt einen ganzen Tag rühren, saugt ab, wäscht mit Eisessig und trocknet auf dem Wasserbade. Die Mutterlauge ist von nebenher gebildetem Nitramin tiefrot gefärbt. Die Ausbeute an Trinitro-Verbindung beträgt 2.6 g.

Zur Reinigung wurde aus Benzol umkrystallisiert und so ein Krystallpulver von undurchsichtigen Prismen erhalten. Die Substanz schmolz unscharf bei 220—223°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig. Die Suspension in Alkohol gibt mit Natronlauge die reinblaue Färbung des Natriumsalzes.

0.1288 g Subst.: 17.0 ccm N (19.5°, 747 mm). — 0.1900 g Subst.: 24.6 ccm N (17.5°, 758.5 mm). — 0.1834 g Subst.: 0.0388 g Se.

$C_{12}H_6O_6N_4Se$ . Ber. N 14.70, Se 20.74.  
Gef. » 15.09, 15.13, » 21.16.

Ersetzt man in der obigen Vorschrift das Salpetersäure-Eisessig-Gemisch durch etwa 2.5 g Natriumnitrit, so verläuft der Prozeß in derselben Weise. Die auf diesem Wege erhaltene Substanz gab folgende Analysenzahlen:

0.1738 g Subst.: 22.3 ccm N (18.5°, 763 mm). — 0.2024 g Subst.: 0.0407 g Se.  
Ber. N 14.70, Se 20.74.  
Gef. » 15.04, » 20.11.

### 1.3.6-Trinitro-selenazin-nitramin (Formel VI).

10 g fein gepulvertes Dinitro-selenazin werden in 300 ccm Eisessig verrührt unter Zusatz einer Mischung von 8 ccm Salpetersäure 1.4 mit 8 ccm Eisessig. Unter andauerndem Rühren bei Zimmertemperatur geht ein großer Teil des Dinitrokörpers mit tiefroter Farbe in Lösung. Nach 6—8 Stdn. wird vom Ungelösten abgesaugt, die Mutterlauge in Wasser gegossen und der rote, flockige Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Rotes, amorphes Pulver, Ausbeute 7 g. Etwas löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol wurden undeutliche, dunkelrote Krystalle erhalten, die nach vorherigem Sintern bei 182° schmolzen.

0.0784 g Subst.: 11.0 ccm N (18.5°, 747 mm). — 0.0890 g Subst.: 12.7 ccm N (19°, 759 mm). — 0.2079 g Subst.: 27.9 ccm N (20°, 761 mm). — 0.1905 g Subst.: 0.0343 g Se.

$C_{17}H_5N_5O_8Se$ . Ber. N 16.43, Se 18.54.  
Gef. > 16.11, 16.60, 15.60, > 18.01.

Auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dinitro-selenazin bildet sich in geringer Menge das Nitramin, das sich aus der rotgefärbten Mutterlauge isolieren läßt.

Die Reduktion verläuft wie die des Trinitro-selenazins und führt zu demselben Produkt.

Zerreibt man die Substanz mit Alkohol unter Zusatz von etwas Natronlauge, so tritt Lösung mit tiefblauer Farbe ein, die für das Natriumsalz des Trinitro-selenazins charakteristisch ist. Säuert man mit Essigsäure an und filtriert den braunen Niederschlag ab, dann läßt sich im Filtrat mit Diphenylamin-Schwefelsäure die abgespaltene Salpetersäure nachweisen. Bei Prüfung auf salpetrige Säure mit Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin trat nur eine ganz geringe Färbung auf.

### 1.3-Diamino-phenazselenoniumchlorid (Formel IV).

3.4 g Dinitro-selenazin ( $1/100$  Mol.) werden mit Alkohol angefeuchtet, mit 15 ccm Salzsäure 1.19 übergossen und unter fortwährendem Rühren mit 15 g Zinnchlorür versetzt. Dabei darf die Temperatur  $30^\circ$  nicht erheblich überschreiten, da sonst Zersetzung der Substanz unter Entbindung von Selenwasserstoff erfolgt. Beginnt die Reaktion zu erlahmen, so hält man durch Erwärmen die Temperatur auf  $30^\circ$ . Der Nitrokörper geht allmählich in Lösung und an seiner Stelle scheidet sich das Zinndoppelsalz der Diaminoverbindung ab. Nach dem Stehen über Nacht wird die Krystallmasse abgesaugt, mit Salzsäure 1.12 gewaschen, in Wasser gelöst, und das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird durch Durchsaugen von Luft vom Schwefelwasserstoff befreit und mit verdünnter Eisenchlorid-Lösung vorsichtig so lange versetzt, als noch Vertiefung der braungrünen Farbe eintritt (Tüpfelprobe). Der Farbstoff krystallisiert in Nadeln aus, die zur Reinigung in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt werden.

Dunkelgrüne, lange Nadeln, die sich mit grünbrauner Farbe in Wasser lösen. Die lufttrockne Substanz enthält 3 Mol. Krystallwasser, die im Vakuum über Schwefelsäure entweichen. Der wasserfreie Farbstoff zieht an der Luft wieder 1 Mol. Wasser an.

0.0478 g Sbst.: 0.0762 g  $CO_2$ , 0.0157 g  $H_2O$ . — 0.0868 g Sbst.: 9.6 ccm N ( $20^\circ$ , 761.5 mm). — 0.1666 g Sbst.: 0.0405 g Se.

$C_{13}H_{10}N_3SeCl + H_2O$ . Ber. C 43.84, H 3.65, N 12.79, Se 24.05.  
Gef. > 43.48, > 3.67, > 12.87, > 24.31.

Krystallwasser-Bestimmung. A. Lufttrockne Substanz.

0.3284 g Sbst.: 0.0480 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{10}N_3SeCl + 3 H_2O$ . Ber.  $H_2O$  14.81. Gef.  $H_2O$  14.62.

B. Getrocknete Substanz nach 2-tägigem Stehen an der Luft.

0.2972 g Sbst.: 0.0168 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{10}N_2SeCl + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  5.48. Gef.  $H_2O$  5.65.

Die wäßrige Lösung des Farbstoffs wird durch Kochsalz oder Salzsäure gefällt. Nitrat, Bichromat und Chloroplatinat sind schwer löslich. Natronlauge fällt die Base in roten Flocken, die von Äther mit oranger Farbe aufgenommen werden. Soda fällt teilweise, doch wird die Base durch Äther vollständig ausgezogen. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit brauner, in der Durchsicht roter Farbe, eine Spur Wasser ergibt ein tiefes, reines Grün, mehr Wasser braune, mißfarbene Lösung. Tannierte Baumwolle wird braun-olive angefärbt.

### 1.3.6-Triamino-phenazselenoniumchlorid (Formel V).

Die Reduktion des Trinitro-selenazins wird in der beim Dinitrokörper beschriebenen Weise ausgeführt, doch kann die Temperatur bei Beginn der Reaktion bis etwa  $50^\circ$  und zum Schluß bis auf  $80^\circ$  gesteigert werden. Die Abscheidung des Zinndoppelsalzes findet schon während der Reaktion statt und wird durch Abkühlen vervollständigt. Der aus heißem Wasser umkrystallisierte Farbstoff bildet metallisch grünlänzende Nadelchen. Die Krystallwasserbestimmung ergab bei der lufttrocknen Substanz einen Gehalt von  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, die über Schwefelsäure im Vakuum entweichen. Beim folgenden Trocknen bei  $110^\circ$  tritt kein weiterer Gewichtsverlust ein. Der getrocknete Farbstoff ist sehr hygroskopisch, zieht sehr rasch ein Mol. Wasser an und nimmt dann langsam weiter an Gewicht zu. Die Analysen wurden sowohl mit wasserfreier, bei  $110^\circ$  getrockneter, als auch mit wasserhaltiger Substanz ausgeführt.

0.1668 g Sbst.: 25.2 ccm N ( $19^\circ$ , 749.5 mm).

$C_{12}H_{11}N_4SeCl$ . Ber. N 17.20. Gef. N 17.36.

0.1745 g Sbst.: 25.1 ccm N ( $20^\circ$ , 753 mm). — 0.2056 g Sbst.: 0.0114 g  $H_2O$  (Krystallwasser).

$C_{12}H_{11}N_4SeCl + H_2O$ . Ber. N 16.30,  $H_2O$  5.24.

Gef. » 16.55, » 5.54.

0.0926 g Sbst.: 0.1385 g  $CO_2$ , 0.0345 g  $H_2O$ . — 0.1259 g Sbst.: 0.0286 g Se. — 0.4109 g Sbst.: 0.0323 g  $H_2O$  (Krystallwasser). — 0.7444 g Sbst.: 0.0577 g  $H_2O$  (Krystallwasser).

$C_{12}H_{11}N_4SeCl + 1\frac{1}{2} H_2O$ .

Ber. C 40.85, H 3.97, Se 22.41,  $H_2O$  7.66.

Gef. » 40.79, » 4.17, » 22.72, » 7.86, 7.75.

Der Farbstoff ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, leicht in heißem mit violetter Farbe löslich. Tannierte Baumwolle wird

schön violett und deutlich bläustichiger als vom Triamino-phenazthioniumchlorid angefärbt. Kochsalz und verdünnte Salzsäure fällen die wäßrige Lösung, das Nitrat, Bichromat und Chloroplatinat ist schwer löslich. Natronlauge fällen die Base in rotbraunen Flocken, die sich in Äther schwer mit rotbrauner Farbe lösen. Mit Soda tritt Fällung ein, doch entzieht Äther keine Base. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit dunkelblauer Farbe, auf Zusatz von etwas Wasser wird die Lösung bräunlichgrün, dann, bei weiterem Wasserzusatz, violett, während der Farbstoff ausfällt.

**270. F. Kehrmann, E. Havas und E. Grandmougin:  
Konstitution und Farbe der Azin-, Azoxin- und Thiazin-  
Farbstoffe. III. Mitteilung über Chinonimid-Farbstoffe.**

(Unter Mitwirkung von Hrn. Speitel).

(Eingegangen am 23. Mai 1914.)

Wir haben am Schlusse unserer ersten Mitteilung<sup>1)</sup> einige Tatsachen und Betrachtungen angeführt, welche die Thiazin-Farbstoffe betreffen, und zur Stütze der von uns gezogenen Schlußfolgerungen die Mitteilung weiteren experimentellen Materials in Aussicht gestellt. Seitdem ist die Untersuchung auch auf die den Thiazinen so ähnlichen Azoxin-Farbstoffe ausgedehnt worden, so daß wir heute in der Lage sind, über alle drei Körperklassen im Zusammenhange zu berichten.

Da inzwischen von Rudolf Pummerer und Sebastian Gaßner<sup>2)</sup> eine Untersuchung über Thiazin-Farbstoffe veröffentlicht worden ist, deren Resultate sich teilweise mit älteren Beobachtungen des einen von uns im Widerspruch befinden<sup>3)</sup>, hat es sich als notwendig herausgestellt, sowohl die Angaben der genannten Forscher, als auch die eigenen nachzuprüfen.

Dabei hat sich gezeigt, daß die älteren Beobachtungen des einen von uns richtig sind und Pummerer und Gaßner sich in einigen Punkten geirrt haben.

Soweit eine Kritik notwendig ist, werden wir sie bei Besprechung der einzelnen Substanzen bringen<sup>4)</sup>.

**Experimenteller Teil.**

Die von uns angewendete Methode ist im wesentlichen die gleiche, welche uns schon bei der vorläufigen Untersuchung des optischen

<sup>1)</sup> I und II, B. 46, 2131, 2802 [1913].    <sup>2)</sup> B. 46, 2310 [1913].

<sup>3)</sup> A. 322, 34 [1902].    <sup>4)</sup> Vergl. die folgende Arbeit.