

## Vorträge.

### 246. Ed. Schaer: Ueber verschiedene Reactionen der Kupferoxydsalze bei Gegenwart von Cyanverbindungen.

In der ersten Hälfte des Jahres 1868 beschäftigte sich mein verehrter Lehrer Schönbein einlässlicher mit der schon vor vielen Jahren von Pagenstecher, Apotheker in Bern, aufgefundenen Reaction, d. h. der Bläuung des gelösten Guajakharzes durch Kupferoxydsalze in Verbindung mit Blausäure. Zu derselben Zeit war ich zunächst unabhängig von Schönbein und durch gänzlich verschiedene Rücksichten ebenfalls zu der erwähnten, lange Jahre hindurch vergessenen Reaction zurückgeführt und zu einem nähern Studium derselben veranlasst worden. Die beiderseitigen durchaus übereinstimmenden Beobachtungen wurden zuerst in der schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie (Jahrgang 1868), von Schönbein auch noch in abgekürzter Form in den Mittheilungen der königlichen Academie der Wissenschaften zu Göttingen veröffentlicht und die Erweiterung seiner Erfahrungen über jene eigenthümliche Reaction war eine seiner letzten Arbeiten, welche, im Manuscript zurückgelassen, als Nachtrag in die Verhandlungen der naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Basel aufgenommen wurden. Das Hauptergebniss der fraglichen Untersuchung war die Thatsache, dass die Lösungen der Kupferoxydsalze auch in sehr grosser Verdünnung bei Zufügen wässrigen Cyanwasserstoffs oder gelöster alkalischer Cyanüre zwei der ausgesprochensten Reactionen der sogenannten Qzonide zeigen, nämlich einmal die charakteristische Bläuung des Guajakharzes und sodann die Bläuung des Jodkalium enthaltenden Stärkekleisters; zugleich hatte Schönbein auch ermittelt, dass diese Wirkungen nicht nur in den erwähnten Lösungen eintreten, sondern auch von den beiden bekannten Kupfercyaniden in Substanz, d. h. von dem braunen Cyanid und dem grünen Cyanür-Cyanid hervorgebracht werden und zwar unter Reduction zu weissem, nicht bläuendem Cyanür und unter Freiwerden von Cyanwasserstoff. Endlich reihte sich daran die weitere Beobachtung, dass die genannten beiden Reactionen auch von concentrirten Lösungen des schwefelsauren und salpetersauren Kupfers bewirkt werden, weit leichter dagegen auch von wenig concentrirten Lösungen der löslichen organischen Kupfersalze (essigsäures und ameisensaures Kupfer), die jedoch in ihrer Wirkung den genannten Cyanverbindungen noch ausserordentlich nachstehen. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass diese Facta im vollkommensten Einklange mit zwei schon lange bekannten Thatsachen stehen, dass nämlich Kupferoxydsalze aus Jodkaliumlösungen unter Bildung von Kupfer-

jodür Jod ausscheiden, und zweitens dass in einer mit schwefliger Säure vermengten Lösung von Kupferoxydsalzen Blausäure oder Cyanalkalien nicht Kupfercyanid, sondern weisses Cyanür ausfallen. Dass dieses weisse Cyanür sich aus dem Cyanid durch leichtes Erwärmen unter Entweichen von Cyan rasch bildet, ist eine ebenfalls bekannte Erfahrung und hat Schönbein zudem auch gezeigt, dass die beiden obenerwähnten Kupfercyanide durch wässrige schweflige Säure unter Freiwerden von Blausäure und Bildung von Schwefelsäure in Cyanür verwandelt werden.

Was bei dem nähern Eingehen auf die Pagenstecher'sche Reaction sofort am meisten auffallen musste, war die ganz aussergewöhnliche Empfindlichkeit derselben, welche derjenigen der empfindlichsten rein chemischen Reactionen meines Erachtens ohne Bedenken an die Seite gestellt werden darf. Es würde hier ohne Zweifel zu weit führen, eine grössere Reihe von Belegen für diese Behauptung vorzuführen, und es ist dies um so weniger geboten, als die Einfachheit der Reactionen selbst es leicht möglich macht, sich jeden Augenblick von deren grosser Empfindlichkeit zu überzeugen, die es erlaubt, den Cyanwasserstoff in einem Liquidum, welches noch weit weniger als ein Milliontheil davon enthält, bei richtiger Manipulation augenfällig genug nachzuweisen. Ich verweise daher einfach auf die erwähnten Arbeiten Schönbeins, der verschiedene specielle Versuche über die Empfindlichkeitsgrenzen anstellte und erlaube mir hier nur zu erwähnen, dass mit Hülfe unsrer neuen Reaction auch zwei in der Pharmacie nicht unwichtige, bis jetzt noch unerledigte Fragen entschieden werden können. Zuerst die Frage, ob Pflanzenorgane, die bei Destillation mit Wasser Blausäure liefern, wie namentlich Kirschlorbeerblätter, auch an den lebenden Pflanzen Blausäure ausdünsten, und zweitens, welches der Grund der Erscheinung sei, dass die erwähnten Blätter nach dem Austrocknen keine Blausäure mehr durch Destillation liefern. Zahlreiche Versuche, die ich darüber in diesem Sommer anstellte, führen mich dazu, die erste Frage entschieden negativ, die zweite dahin zu beantworten, dass die Wirkung des Trocknens lediglich in einer Veränderung des in jenen Pflanzentheilen enthaltenen Fermentes, gewöhnlich Emulsin genannt, besteht. Die ganz aussergewöhnliche Leichtigkeit, nach der erwähnten Methode sowohl gelöste, als auch (vermitteltst Guajack-Kupfersalz-papierstreifen) gasförmige Blausäure nachzuweisen, dürfte wohl die Vermuthung wach rufen, dass wir hier eine in forensischer Beziehung sehr vielversprechende Prüfungsmethode, erlangt hätten und in der That ist auch schon in der jüngst erschienenen Schrift von Preyer „Ueber die Blausäure“ in physiologischer Beziehung diese Reaction nach vollkommener Bestätigung der Schönbein'schen Angaben auf das wärmste empfohlen worden. Allein aus dem noch Mitzutheilenden wird man ersehen, mit welchen ganz be-

sonderen Beschränkungen und mit welcher Vorsicht das besagte Erkennungsmittel benutzt werden muss.

Die eigenthümlichen Wirkungen der Kupfercyanide waren mir aus verschiedenen Gründen so interessant, dass ich bald nach der letzten Arbeit Schönbeins, leider ohne noch mit ihm selbst darüber reden zu können, mich mit der Frage beschäftigte, ob die Wirkung auf Guajactinctur und Jodkaliumstärke den Kupfercyaniden allein angehöre, oder vielleicht den verschiedenen Cyanverbindungen des Kupfers überhaupt zukomme. Es möge gestattet sein, hier einschaltend zu erwähnen, dass nach meinen Beobachtungen nicht nur die beiden erwähnten, sondern noch mehrere andere Ozonwirkungen von dem Kupferoxyd in Verbindung mit Blausäure hervorgebracht werden. So namentlich die Ueberführung des Chromogenes Brasilin in eine purpurfarbene, wie das Naphthalinrosa fluorescirende Materie, die Bräunung der Pyrogallussäure und die eigenthümliche, nicht mit der Wirkung der Säure zu verwechselnde Bleichung des schönen Farbstoffes Cyanin, wobei eine höchst interessante lockere Verbindung des Cyanins mit Ozon entsteht.

Die Kupfercyanverbindungen, die ich zunächst in Betracht ziehen musste, waren das Ferrocyan Kupfer und das Ferridcyan Kupfer. Es ergab sich dabei, dass in den Lösungen der Kupfersalze, mit etwas Guajaklösung vermennt, durch Einführung von Ferrocyan Kalium die tiefste Bläuung nach wenigen Augenblicken eintrat und dass eine ebenso intensive Bläuung erfolgte, wenn farblose Mischungen sehr verdünnter Kupferlösungen mit Jodkaliumkleister mit etwas Ferridcyan Kalium versetzt wurden. Wie zu erwarten war, zeigte sich auch, dass das trockene Ferrocyan Kupfer und Ferridcyan Kupfer die Guajactinctur ebenso energisch wie Bleisuperoxyd bläuen und dass das Ferridcyan Kupfer auch den Jodkaliumkleister auf das tiefste färbt, während dagegen Ferrocyan Kupfer in dieser Beziehung aus unbekanntem Gründen nicht wirkt.

Zu gleicher Zeit hatte ich mich mit dem Verhalten der Cyanverbindungen anderer Metalle beschäftigt, wurde aber gezwungen abzugeben und theilte die mittlerweile gesammelten Erfahrungen in der diesjährigen Vierteljahrsschrift für practische Pharmacie von Wittstein (Heft II) mit. Im Laufe der letzten Wochen fand ich nun Gelegenheit, im Laboratorium des Hrn. Dr. Wichelhaus und mit seiner freundlichen Unterstützung die in der Schweiz begonnenen Versuche noch etwas weiter auszudehnen. Es zeigte sich dabei zunächst, dass ausser den löslichen Cyan-, Ferrocyan- und Ferridcyanmetallen auch die löslichen Nitroprussid- und Schwefelcyanmetalle in Verbindung mit verdünnten Kupferoxydlösungen die erwähnten Ozonidreactions hervorbringen. Namentlich zeichnet sich in dieser Beziehung das Schwefelcyan Kalium aus und da nach den früheren Beobachtungen

zu erwarten stand, dass die bläuende Wirkung des Rhodankaliums auf kupfersalzhaltige Guajaklösung im engsten Zusammenhange mit den Eigenschaften des Schwefelcyankupfers stehen werde, so stellte ich dasselbe besonders dar und fand in der That, dass dieses Präparat auch in vollkommen trockenem Zustande sowohl die Guajaktinctur, als auch den Jodkaliumkleister auf das intensivste bläut, die wässrige Cyaninlösung bleicht u. s. w. Die Empfindlichkeit der Reaction von löslichen Schwefelcyaniden auf kupferhaltige Guajaklösung ist der Reaction der reinen Cyanwasserstoffsäure durchaus an die Seite zu stellen. Zu dieser Ansicht war ich durch einige vorläufige Versuche schon zu Anfang dieses Jahres gekommen, indem ich unter Anderm auch fand, dass sowohl die im Tabakrauche vorkommende Cyanverbindung, die nach den darüber vorliegenden Erfahrungen wohl als Schwefelcyanammonium anzusehen ist, als auch besonders der Gehalt des menschlichen Speichels an einer löslichen Rhodanverbindung vermittelt Kupfersalz und Guajaklösung in der leichtesten und augenfälligsten Weise auch mit den kleinsten Mengen des Materials nachweisbar ist. Ich fand dies auch in meinen neuesten Versuchen vollkommen bestätigt und es kann auch nicht wundern, wenn ich bemerke, dass in Lösungen von Rhodankalium, in welchen der grossen Verdünnung wegen Eisenoxydsalz keinerlei Färbung mehr hervorruft, einige Tropfen Guajaklösung und ebensoviel sehr verdünnte Kupferlösung noch eine deutlichst wahrnehmbare Blaufärbung bewirken. Es sei hier die Bemerkung eingefügt, dass man durch Fällen einer Kupferoxydlösung mit der nothwendigen Menge Rhodankaliums und nachherige Filtration ein gelb gefärbtes Liquidum erhält, welches die erwähnten Ozonid-Reactionen des trocknen Schwefelcyankupfers in höchstem Maasse zeigt, woraus wohl zu schliessen ist, dass auch diese Kupferverbindung in Wasser theilweise löslich ist, wie es schon Schönbein für die beiden Cyanverbindungen, das Cyanid und das Cyanür-cyanid, nachgewiesen hat. Es schien mir nun von Interesse zu sein, auch aus der Reihe der Cyanverbindungen der organischen Chemie wenigstens einige gewissermassen typische Körper herauszunehmen und ihr Verhalten zu dem Gemenge von Kupfersalzlösung mit Guajaktinctur oder Jodkaliumkleister zu studiren. Ich wählte dazu Cyanaethyl, Cyanamyl, das aus dem Senfsamen erhaltene Sulfocyanallyl und aus der Reihe der aromatischen Verbindungen das Cyannaphthalin.

Zu diesen Versuchen verwendete ich, wie zu den meisten früheren, Kupfersalzlösungen, in denen lösliche Cyan-, Ferrocyan- und Rhodanmetalle keine Niederschläge mehr hervorbrachten, und es ergab sich nun, dass Cyanaethyl, Cyanamyl und Senföl die Bläuung der kupferhaltigen Guajaklösung auf das deutlichste hervorbringen, und zwar am stärksten Cyanaethyl, am schwächsten das Senföl. Auch in gasför-

migem Zustande wirken diese drei Verbindungen bläugend auf Guajakharzpapier, das mit verdünnter Kupferlösung benetzt ist, und zwar nach dem Maasse ihrer Flüchtigkeit, wobei allerdings bei dem Senföl eine sehr langsame Wirkung auffallend ist, wenn die erwähnten Streifen über Senföl aufgehängt werden. Auf das Gemenge von Jodkaliumkleister mit Spuren von Kupfersalz wirken Cyanaethyl und Cyanamyl, nicht aber Sulfoeyanallyl bläugend ein, wie denn auch nur die Dämpfe der beiden ersten das mit Kupferlösung benetzte Jodkalium-Kleisterpapier zu bläuen vermögen. Auch auf Cyanin wirkt Cyanaethyl, nicht aber Senföl, in Verbindung mit Kupferoxydsalz energisch bleichend ein, während bei Cyanamyl die Reaction verhindert wird. Das Bicyannaphthalin ist ohne Wirkung und ebensowenig wirken eine Anzahl anderer Substanzen, die ich, weil in nahen Beziehungen zu den Cyanverbindungen stehend, ebenfalls in die Untersuchung hineinzog und von denen ich den reinen Harnstoff, die Harnsäure, das Alloxantin und das salpetersaure Ammelin nennen will. Dass es ausser dem Senföl auch noch andere in Pflanzenorganen enthaltene oder daraus darstellbare organische Sulfoeyanide giebt, welche jene Reaction ebenfalls zeigen, geht aus dem Umstande hervor, dass z. B. das aus *Cochlearia* off. in der Pharmacie erzeugte alkoholische Destillat die kupferhaltige Guajaktinctur bläut und ebenso ein wässriger Auszug der Samen des weissen Senfs, welche bekanntlich Schwefelcyansinapin enthält und zudem auch die Eisenlösungen zu röthen vermögen.

Bei der grossen Analogie, welche die neuen chemischen Anschauungen zwischen den Verbindungen der Cyansäure und den Sulfoeyaniden haben erkennen lassen, schien es mir endlich von vornherein höchst wahrscheinlich, dass auch die Cyansäure und die löslichen cyansauren Salze in gleicher Weise wie Sulfoeyanwasserstoff und die Sulfoeyanide die charakteristische Bläuung der mit Kupfersalz gemengten Guajaklösung bewirken würden und diese Vermuthung hat sich durchaus bestätigt; das cyansaure Kupfer vermag ebenso wie Sulfoeyankupfer die Guajaktinctur zu bläuen.

Da die Ozon-Reaction des Kupfercyanids, des Ferridcyankupfers und Sulfoeyankupfers festgestellt waren, so glaubte ich vor der Hand davon absehen zu können, die zahlreiche Reihe der weiteren organischen Cyan- und Sulfoeyanverbindungen ebenfalls vorzunehmen, da schon die mitgetheilten Beobachtungen die anfangs berechnete Zeit weit überholten, sofern ich ja mehr und mehr die Nothwendigkeit einsah, bei der grossen Empfindlichkeit der hier vorliegenden Reactionen die Möglichkeit von Täuschungen durch möglichst zahlreiche Einzelversuche und Wiederholungen auf das kleinste Maass zu reduciren. Soviel über die beobachteten Thatsachen und es tritt nun die Frage nahe, in welcher Weise dieselbe wohl zu erklären sein werden.

Hier bekenne ich gern meine Unfähigkeit, auch auf Grund der

Facta selbst eine irgendwie befriedigende Erklärung abzugeben oder auch nur vorzuschlagen; diese Dinge sind, soviel ich auch darüber nachgedacht, zur Stunde noch sehr räthselhaft und ich denke, dass sie es noch einige Zeit bleiben dürften. So lange die Reactionen nur mit Lösungen von Kupfersalzen und Cyanverbindungen ausgeführt wurden, mochte die zuerst von Schönbein gemachte Annahme genügen, dass beim Zusammentreffen von Cyanwasserstoff mit Kupferoxydsalz das Cyanür-cyanid des Kupfers gebildet und dabei eine entsprechende Menge Sauerstoff aus dem Kupferoxyd frei werde, welcher die Guajaktinctur bläue. Diese Erklärung konnte von dem Augenblicke an nicht mehr genügen, wo festgestellt war, dass die Bläuung des Guajakharzes und des Jodkaliumkleisters auch durch reine Cyanverbindung des Kupfers in Substanz bewirkt wird. Schönbein sah sich denn auch im weitern Laufe seiner Untersuchung zu einer Ansicht veranlasst, die ich, um einigermaßen vollständig zu sein, mittheilen muss, wenn sie auch nur kopfschüttelnd entgegen genommen werden mag. Die Leichtigkeit, mit der das Kupferoxyd unter Umständen seinen Sauerstoff abgiebt, hatte ihn dasselbe schon lange als ein ozonidisches Oxyd ansehen lassen und, da nun allerdings weder das Cyanid noch das Cyanür-Cyanid des Kupfers in wasserfreiem Zustande besteht, so glaubte er diese beiden Verbindungen als sehr wenig stabile Verbindungen des Cyanwasserstoffs mit Kupferoxyd auffassen zu müssen und nahm dabei an, dass die Wirkung auf Guajakharz in ihrer Intensität mit der Stärke oder sauren Natur der im Salz enthaltenen Säure in ungefähr umgekehrt proportionalem Verhältnisse stehe, so dass allerdings ersichtlich ist, dass schwefelsaures Kupferoxyd nur schwach bläuend wirken kann, während dagegen die Wirkung bei Kupfercyanid, wenn diese Verbindung wirklich blausaures Oxyd wäre, eine sehr wesentlich erhöhte und auch stärkere sein muss, als bei dem essigsäuren oder ameisensäuren Salzen. Wie gewagt diese Hypothese auch erscheinen mag, sie hat wenigstens das Gute, immer wieder daran zu erinnern, dass wir es in der Bläuung der Guajaktinctur und des Jodkaliumkleisters durch unsere Kupferverbindungen mit wirklichen Ozonreactionen zu thun haben, insofern sich das in diesem Falle gebildete Guajakblau durch sein Verhalten zu einer Reihe von Agentien, namentlich zu  $H^2O^2$  durchaus mit dem durch die wirklichen Ozonide erzeugten identificirt. Da nun aber die besprochenen Reactionen, wie ich speciell hervorheben will, auch in luftfreien Flüssigkeiten und in mit Kohlensäure erfüllten Gefässen vor sich gehen, so werden wir fast gezwungener Weise zu der Annahme geführt, dass es sich hier nur um eine Zersetzung von Wasser durch Cyan handeln kann, bei welchem Vorgang Cyanwasserstoffsäure gebildet und Sauerstoff in Freiheit gesetzt, resp. auf Guajakharz oder Jodkaliumkleister einwirken würden. So einfach und zu-

lässig diese Erklärungsweise auf den ersten Blick auch erscheinen mag, so bietet sie dennoch sehr erhebliche Schwierigkeiten, sobald wir uns an die durch sehr auffallende Beispiele nachweisbare Thatsache erinnern, dass der status nascendi an und für sich ohne Einfluss auf die das Ozon bezeichnende erhöhte chemische Thätigkeit des Sauerstoffes ist, mit andern Worten, dass Sauerstoff *in statu nascendi* und ozonisirter Sauerstoff zwei durchaus verschiedene Zustände sind und der nascirende oder gewöhnliche Sauerstoff nur durch Wärme, Licht und Electricität oder aber durch den Contact mit verschiedenen Materien, wie Platin, Phosphor u. s. w. in Ozon übergehen kann. Es muss daher in Bezug auf die heute mitgetheilten Reactionen die Frage entstehen, ob möglicherweise irgend welchen Verbindungen des Kupfers ein zustandverändernder Einfluss auf nascirenden Sauerstoff zugeschrieben werden muss, wenn aus irgend welchem Grunde die von Schönbein vermuthete Sauerstoffhaltigkeit der Kupfercyanide alles Ernstes zurückgewiesen werden muss, was wohl nur durch nähere Untersuchung entschieden werden kann.

In der Hoffnung, einige weitere Anhaltspunkte für eine befriedigende Erklärung obiger Reactionen zu erhalten, hatte ich schon früher das Verhalten einer Anzahl von Cyanverbindungen anderweitiger Metalle in nähere Untersuchung gezogen und dabei hatte sich herausgestellt, dass die unlöslichen Cyan-, Ferrocyan- und Sulfocyanverbindungen einer Reihe dem Eisen und dem Kupfer benachbarter Metalle wie Zink, Cobalt, Nickel, Cadmium, Blei, Zinn, Quecksilber u. a. ohne jede Wirkung auf die Guajaklösung sind, während dagegen verschiedene Cyanverbindungen des Eisens diese bläuende Wirkung, wenn auch in schwächerem Grade als die Kupfercyanide zeigen. So wird die Guajaktinctur durch das aus Eisenoxydsalzen (die ebenfalls Guajak bläuen) niedergeschlagene Berlinerblau gebläut, während andererseits die verschiedenen Arten des sogenannten weissen Cyaneisens, nämlich die Verbindungen, die durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Ferrocyankalium, durch Fällung oxydfreier Oxydullösungen mit Ferrocyankalium und durch Einwirkung stark reducirender Substanzen auf Berlinerblau entstehen, sich indifferent gegen Guajakharz verhalten, dagegen bei Berührung mit Luft spontan und noch schneller durch Ozonide in blaue Materien übergehen, die nun ebenfalls Guajak bläuen. Die Silbersalze zeigen theilweise sehr deutliche Analogien mit den Kupfersalzen, insofern das salpetersaure Silber Guajaktinctur allmählig und in nicht zu verdünnten Lösungen blau zu färben vermag, während kaltgesättigte Lösungen des sehr wenig löslichen essigsäuren Silbers die besagte Harzlösung sehr intensiv verändern und in gleicher Weise das cyansaure Silber. Auch das Cyansilber bewirkt sowohl in frischgefälltem, als auch in trockenem Zustande die Bläuung des Guajakharzes. Der Umstand aber, dass das

trockene Präparat diese Wirkung in ganz besonderem Maasse zeigt, legt die Vermuthung nahe, es möchte diese Eigenschaft des Cyansilbers von kleinen Beimengungen des sich sehr leicht daraus erzeugenden cyansauren Salzes herzuleiten sein, was um so eher möglich ist, als die Intensität der Wirkung des Cyansilbers diejenige des salpetersauren Salzes nicht übertrifft und derjenigen der Kupfercyanide sehr bedeutend nachsteht.

Ich schliesse diese Mittheilungen in der Hoffnung, dass die besprochenen Reactionen auch für die Chemiker, die sich speciell mit organischer Chemie beschäftigen, nicht ohne alles Interesse sein werden, insofern dieselben einerseits ein Mittel an die Hand geben, die kleinsten Mengen der bei manchen Arbeiten oft auftretenden Cyanverbindungen leicht zu erkennen und andererseits die Guajak-Kupferreaction dazu dienen könnte, den bei den cyansauren und Sulfocyan-Verbindungen der organischen Körper bekannt gewordenen interessanten Metamerien einigermaßen nachzugehen, wenn sich durch weitere Beobachtungen herausstellen sollte, dass nur diejenigen organischen Cyanverbindungen jene Reaction hervorzubringen vermögen, deren moleculare Structur mit derjenigen der Cyanide, Ferrocyanide und Sulfocyanide des Wasserstoffs oder Kaliums oder endlich mit der Constitution der Cyansäure übereinstimmt.

Berlin, im December 1869.

#### 247. Th. Zincke: Zur Synthese aromatischer Säuren.

Vor Kurzem ist von Hrn. Wislicenus feinvertheiltes Silber als geeignetes Mittel zur Verkettung von Kohlenstoffatomen empfohlen worden. Hr. Wislicenus hat mit Hülfe desselben die Adipinsäure erhalten; später Hr. Stackewitz eine Crotonsäure und Hr. Schneider die normale Valeriansäure. Alle bis jetzt gemachten Versuche beschränken sich demnach auf Synthesen von Fettsäuren.

Es lag nun der Gedanke nahe, das Silber auch zur Synthese aromatischer Säuren in Anwendung zu bringen. Die seither zu diesem Zwecke eingeschlagenen Wege betreffen nur zum Theil Synthesen innerhalb aromatischer Gruppen; die Bertagnini'sche und ähnliche Methoden gehören gewissermassen zur Fettreihe, da bei denselben die Verkettung nur durch Reste von Fettkörpern stattfindet. Dagegen sind die Methoden von den HH. Kekulé, Harnitz-Harnitzky und Wurtz, sowie die Ueberführung der aus den Sulfosäuren erhaltenen Cyanide in Säuren wahre aromatische Synthesen. Bei allen wird ein Fettsäurerest direkt in den Benzolkern eingeführt, aber immer nur der Ameisensäurerest, niemals ein Rest von grösserer Complication.