

von E. Bosshard und mir angestellten Versuchen für die Abscheidung des genannten Amids aus Pflanzenextrakten verworthen.

Ob auf dem gleichen Wege auch das bisher noch nicht isolirte Glutamin aus Pflanzensäften zu gewinnen ist, sollen weitere, von uns in Angriff genommene Versuche lehren.

Zürich. Agrikultur-chemisches Laborat. des Polytechnikums.

### 527. Adolf Baeyer und Viggo Drewsen: Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. K. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 2. December.)

Versetzt man eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und darauf mit verdünnter Natronlauge, Barytwasser, oder Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann grün, und scheidet nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von Indigblau ab. An Stelle des Acetons kann man sich mit demselben Erfolge der Brenztraubensäure bedienen: Aldehyd und Acetophenon liefern zwar auch Indigo aber in geringerer Quantität.

Eine genauere Untersuchung der Vorgänge, welche bei dieser merkwürdigen Reaktion stattfinden, hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

#### § I. Orthonitrobenzaldehyd und Aceton.

Nach den Untersuchungen von Claisen<sup>1)</sup> über die Condensation von Bittermandelöl und Aceton bei Gegenwart verdünnter wässriger Alkalien lag die Vermuthung nahe, dass der Bildung von Indigo die Entstehung eines einfachen Condensationsproductes, des Orthonitrocinnamylmethylketons (Orthonitrobenzylidenacetons), vorangehen müsse.

Wir suchten daher zunächst dieses Keton nach Claisen's Vorgang unter Ausschluss von Alkalien durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Orthonitrobenzaldehyd und Aceton darzustellen, aber mit negativem Erfolge. Die bei dieser Reaktion erhaltene, in Nadeln krystallisirende Substanz lieferte, mit Alkalien behandelt, keine Spur von Indigo. Ebenso wenig gelang es uns, Indigo darzustellen, als wir inzwischen durch die Güte der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst in den Stand gesetzt wurden, die gesuchte Substanz, das Orthonitrocinnamylketon, der Einwirkung verdünnter

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2470.

wässriger Alkalien auszusetzen. Dagegen glückte die Gewinnung eines indigobildenden Condensationsproduktes durch eine kleine Modification der oben angegebenen Versuchsbedingungen.

#### Orthonitro- $\beta$ -phenylmilchsäuremethyleton.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton findet zunächst die Bildung eines Condensationsproduktes statt, welches gegen einen Ueberschuss von Alkali sehr empfindlich ist und dadurch in concentrirter Lösung in nicht näher untersuchte Substanzen, in verdünnter in Indigo verwandelt wird. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes kann man dasselbe mittelst Natronlauge, Barytwasser oder auch Ammoniak erhalten. Die erste Bedingung für das Gelingen dieser Operation besteht in der Anwendung eines vollkommen reinen, aus der Natriumbisulfitverbindung dargestellten Acetons. 1 Theil Orthonitrobenzaldehyd wird in 7 Theilen reinen und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Acetons gelöst. Zu dieser Lösung lässt man unter fortwährendem Umrühren eine einprocentige Natronlauge tropfenweise langsam zufließen, bis die Reaction schwach alkalisch bleibt, wozu etwa 2.5 ccm für 1 g Aldehyd erforderlich sind. Ist dieser Punkt eingetreten, was man auch an der beginnenden Indigobildung erkennen kann, destillirt man das Aceton bei möglichst niedriger Temperatur ab und erhält so das Condensationsprodukt als ein braunes, an der Luft krystallinisch werdendes Oel. Zur Reinigung wird dasselbe in Aether aufgelöst und mehrere Male daraus umkrystallisirt. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man die Verunreinigungen aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von wenig Ligroin ausfällt und den Aether verdunsten lässt. Der Körper wird so in farblosen, grossen, undeutlich ausgebildeten Krystallen erhalten; aus Chloroform scheidet er sich beim langsamen Verdunsten desselben in sehr grossen, anscheinend klinorhombischen Prismen ab. Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, aus dem er beim Abkühlen in kurzen, dicken Prismen auskrystallisirt. Beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzt er sich unter Bildung von etwas Indigoblau. Der Körper schmilzt bei 68—69° und ist unter theilweiser Zersetzung flüchtig. Zur Darstellung desselben mittelst Barytwasser versetzt man in derselben Weise wie oben angegeben die Acetonlösung des Aldehydes tropfenweise mit diesem Reagens bis zur bleibenden, schwach alkalischen Reaction und verfährt sonst wie beschrieben. Endlich liefert auch Ammoniak dieselbe Substanz. Die Ausbeute an Rohprodukt ist bei Anwendung von Natronlauge oder Barytwasser quantitativ.

Die Analyse der reinen Substanz führte zu der Formel  $C_{10}H_{11}NO_4$ .

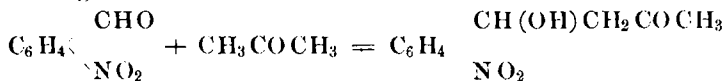
I. 0.2041 g gaben 0.4270 g  $CO_2$  und 0.1006 g  $H_2O$ ,

II. 0.1953 g gaben 0.4102 g  $CO_2$  und 0.0942 g  $H_2O$ ,

III. 0.2020 g gaben 12.40 ccm Stickstoff bei  $19^0$  und 716.9 mm Barometerstand.

	Berechnet	I.	Gefunden	III.
			II.	
C	57.41	57.05	57.28	— pCt.
H	5.26	5.47	5.35	— „
N	6.69	—	—	6.63 „

Bei der Bildung der Substanz ist also nicht wie bei der Condensation von nicht nitrirtem Bittermandelöl und Aceton Wasser ausgetreten, sondern es hat eine einfache Addition beider Componenten stattgefunden, wie es z. B. auch bei der Entstehung von Aldol aus Aldehyd der Fall ist. Der vorliegende Körper steht daher auch aller Wahrscheinlichkeit nach in derselben Beziehung zum Orthonitrocinnamylketon wie das Aldol zum Crotonaldehyd und bildet sich nach folgender Gleichung:



Da es aus theoretischen Gründen wahrscheinlich ist, dass bei der Condensation zwischen einer Methyl- und einer Aldehydgruppe die Bildung einer aldolartigen Substanz stets der Wasserabspaltung vorangeht, so ist hiernach auch anzunehmen, dass der Unterschied in dem Verhalten des nicht nitrirten und des nitrirten Benzaldehydes gegen Aceton nur in der grösseren Beständigkeit des nitrirten aldolartigen Körpers zu suchen ist, welche die beim nicht nitrirten Condensationsprodukt sofort eintretende Wasserabspaltung verhindert. Dass dem wirklich so ist, zeigt das Verhalten unseres Condensationsproduktes gegen Essigsäureanhydrid, indem dadurch die Wasserabspaltung genau in demselben Sinne wie bei der Condensation von Bittermandelöl und Aceton mittelst Natronlauge herbeigeführt wird.

#### Orthonitrocinnamylmethylketon.

1 Theil des Condensationsproduktes wurde mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe mit Natronlauge nicht mehr die Indigoreaktion gab, was nach  $1\frac{3}{4}$  Stunden der Fall war. Das nach dem Abdampfen des Essigsäureanhydrides zurückbleibende braune und bald krystallinisch erstarrende Oel wurde zur Reinigung in Aether aufgelöst und mit Thierkohle im Wasserbade behandelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Substanz in Form farbloser, feiner, zu grossen Warzen vereinigtger Nadeln.

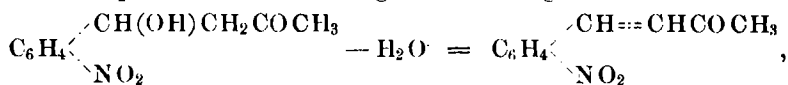
Beim wiederholten Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel wurde sie bald in Warzen, bald in langen flachen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 58—59°. Die Analyse führt zu der Formel  $C_{10}H_9NO_3$ .

I. 0.1929 g Substanz gaben 0.4429 g  $CO_2$  und 0.0892 g  $H_2O$ .

II. 0.2068 g Substanz gaben 0.474 g  $CO_2$  und 0.0896 g  $H_2O$ .

	Gefunden	Berechnet	
		I.	II.
C	62.82	62.62	62.59 pCt.
H	4.71	5.13	4.81 „

Der Körper ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform sehr leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Seine Entstehung aus dem Condensationsprodukt wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:



wonach derselbe als Orthonitrocinnamylmethylketon aufzufassen ist. Der direkte Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung wurde uns sehr durch die Vergleichung mit dem oben erwähnten Höchst'er Präparat erleichtert, welches sich in jeder Beziehung als identisch mit dem unsrigen erwies. Nach der darauf bezüglichen Patentschrift D. R. P. No. 20255 wird 1 Theil Monobenzylidenacetone (Cinnamylmethylketone) mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben und durch Zusatz eines Gemisches von der berechneten Menge Salpetersäure von 1.46 specifischem Gewicht mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure bei 0—15° nitrirt.

Das nach dem Ausfällen und Waschen mit Wasser erhaltene Gemisch der Para- und Orthonitroverbindungen wird durch Krystallisirenlassen aus wenig Alkohol grösstentheils von der Paraverbindung befreit, und die Orthoverbindung aus der Mutterlauge durch Wasser als krystallinisch erstarrendes Oel gefällt. Die vollständige Reinigung der Orthoverbindung scheint nur schwierig zu gelingen, da die Substanz auch nach vielfachem Umkrystallisiren aus Aether einen nicht ganz scharfen Schmelzpunkt zeigte. Indessen lässt die vollständige Uebereinstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften keinen Zweifel an der Identität beider Substanzen zu. Das durch Nitriren gewonnene Präparat schmilzt nach der Reinigung etwa bei 59° und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Aether den oben beschriebenen warzenförmigen Habitus der Krystalle. Endlich liefern beide Substanzen nach der oben angeführten Patentschrift behandelt unter denselben Erscheinungen Indigo. Löst man nämlich das eine oder das andere Präparat in Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von alkoholischem Kali gelbroth und wird nach einigem Stehen nicht mehr durch Wasser gefällt. Fügt man jetzt eine Säure hinzu, so

scheidet sich ein amorpher, braunrother Niederschlag aus, nach dessen Entfernung die Flüssigkeit sowohl beim Kochen als auf Zusatz von Natronlauge Indigo abscheidet. Der Vorgang, der hierbei stattfindet, besteht offenbar nicht in einer einfachen Wasseraufnahme und Bildung des aldolartigen Zwischenproduktes, da ja sonst die Indigoausscheidung schon in der alkalischen noch nicht angesäuerten Flüssigkeit stattfinden müsste, und bleibt vorläufig unaufgeklärt.

Um das Vorhandensein einer Nitrogruppe in dem Condensationsprodukt aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton nachzuweisen, wurde dasselbe durch Kochen mit Eisessig und chromsaurem Kali oxydirt. Nach dem Verjagen des Eisessigs wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb eine krystallinische Masse zurück, die sich in wenig heissem Wasser auflöste und beim Erkalten desselben schwach gelblich gefärbte, süß schmeckende und bei  $145^{\circ}$  schmelzende Nadeln lieferte. Diese Eigenschaften charakterisiren die Substanz hinlänglich als Orthonitrobenzoësäure, welche bei  $147^{\circ}$  schmilzt.

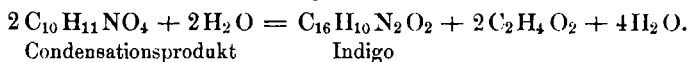
#### Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton.

Versetzt man eine mit Wasser verdünnte Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton mit Natronlauge, so wird, wie schon oben angegeben, Indigo gebildet. Die Ausbeute an Farbstoff ist aber beträchtlicher, wenn man zunächst das Condensationsprodukt darstellt und dieses in wässriger Lösung mit Natronlauge zersetzt.

Zur Darstellung des Indigos wurde das rohe Condensationsprodukt in etwa 150 Theilen heissen Wassers gelöst und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit Natronlauge versetzt. Die Indigoabscheidung ist nach ganz kurzer Zeit beendet. Man lässt nun den Farbstoff sich absetzen, filtrirt die schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag zuerst mit kochendem Wasser und dann mit kochendem Alkohol aus. Der so erhaltene Indigo ist ganz frei von Indirubin und scheint überhaupt ganz rein zu sein.

Um den Vorgang, welcher bei der Indigobildung stattfindet, aufzuklären, wurde das reine Condensationsprodukt in derselben Weise mit Barytwasser behandelt und die vom Indigo abfiltrirte Flüssigkeit zunächst vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreit, dann eingedampft und mit Schwefelsäure versetzt. Hierdurch wurden grosse Mengen von Essigsäure in Freiheit gesetzt, sonst konnte aber ausser einer ganz geringen Quantität eines braunen Harzes keine andere Substanz mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es wird also bei der Indigobildung die  $\text{COCH}_3$ -Gruppe des Condensationsproduktes in Form von Essigsäure, wahrscheinlich unter Wasseraufnahme, ab-

gespalten, während der übrig bleibende Rest  $C_8H_9NO_3$  unter Verlust von zwei Molekülen Wasser in ein halbes Molekül Indigo übergeht, entsprechend folgender Gleichung:

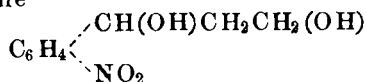


Was die Ausbeute betrifft, so wurden aus dem reinen Condensationsprodukt durch Zersetzung mit Barytwasser 50 pCt. Farbstoff, d. h. 80 pCt. der Theorie, erhalten, während der Orthonitrobenzaldehyd durch Ueberführung in das Condensationsprodukt und Zersetzung desselben im ungereinigten Zustande mittelst Natronlauge bei einer Reihe von Bestimmungen 66 pCt., d. h. 76 pCt. der Theorie, lieferte. Es geht daraus hervor, dass, wenigstens bei den eingehaltenen Bedingungen, die Bildung des Condensationsproduktes fast quantitativ erfolgt, während bei der Ueberführung desselben in Indigo ein etwas grösserer Verlust stattfindet.

## § II. Orthonitrobenzaldehyd und Aldehyd.

Die Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aldehyd bei Gegenwart von Alkalien ist noch nicht hinreichend genau untersucht worden, indessen genügen die vorliegenden Beobachtungen, um den Beweis zu liefern, dass eben so wie bei Anwendung von Aceton zunächst ein aldolartiges Condensationsprodukt gebildet wird, welches in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Alkali zusammengebracht Indigo giebt.

Versetzt man eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in frisch bereitetem Aldehyd mit wenig Barytwasser, so erhält man einen bei etwa  $120^\circ$  schmelzenden, krystallinischen Körper, der in Wasser gelöst auf Zusatz von Natronlauge Indigo ausscheidet. Wird mehr Barytwasser angewendet, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln, die nach der Analyse die Zusammensetzung eines Alkohols der Orthonitrophenylmilchsäure besitzen. Wahrscheinlich wird daher das zuerst gebildete aldehydartige Condensationsprodukt ebenso wie Bittermandelöl durch Alkalien in den entsprechenden Alkohol übergeführt. Die Nadeln schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $108-109^\circ$  unter stürmischer Gasentwicklung und gaben bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel  $C_9H_{11}NO_4$  übereinstimmen; gefunden C 54.9, H 5.9; berechnet C 54.82, H 5.58. Der Körper ist daher wahrscheinlich der Alkohol der Orthonitro- $\beta$ -phenylmilchsäure



Bei Behandlung des zuerst beschriebenen Condensationsproduktes mit Silberoxyd in wässriger Lösung wird eine bei  $127^\circ$  schmelzende,

aus der ätherischen Lösung in kleinen klinorhombischen Prismen auskrystallisierende Säure erhalten, die mit Alkali keinen Indigo giebt, dagegen mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt einen blauen Farbstoff liefert, der sich wie das auf demselben Wege aus der Orthonitrozimmtsäure entstehende Produkt verhält. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier die Orthonitro- $\beta$ -phenylmilchsäure vor.

Dieses nur flüchtig durchforschte Gebiet soll noch einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden.

### § III. Orthonitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure.

Eine wässrige Lösung von Orthonitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure liefert auf Zusatz eines Alkalis eine reichliche Menge von Indigblau. Es gelingt ferner auch ein Condensationsprodukt der beiden genannten Substanzen darzustellen, welches mit wässrigem Alkali zusammengebracht Indigo ausscheidet.

#### Orthonitrocinnamylameisensäure.

Claisen und Claparède<sup>1)</sup> haben durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Bittermandelöl und Brenztraubensäure die Cinnamylameisensäure erhalten. In ganz gleicher Weise lässt sich aus dem Orthonitrobittermandelöl das entsprechende Nitroderivat darstellen.

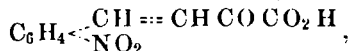
Löst man Orthonitrobenzaldehyd in etwas mehr als der berechneten Menge Brenztraubensäure auf, kühlt die Flüssigkeit auf + 10° ab und sättigt mit Salzsäuregas, so erstarrt die ganze Masse nach 2—3 Tagen zu einem Krystallbrei. Die abgesaugte und mit Wasser gewaschene Krystallmasse wird darauf zur Reinigung aus Benzol umkrystallisirt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>5</sub>.

I. 0.1876 g Substanz gaben 0.3717 g CO<sub>2</sub> und 0.0585 g H<sub>2</sub>O,

II. 0.1831 g Substanz gaben 0.3635 g CO<sub>2</sub> und 0.0544 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	54.29	54.03	54.14 pCt.
H	3.18	3.46	3.30 »

Der Körper hat demnach die Formel,



und kann als Orthonitrocinnamylameisensäure bezeichnet werden. Er schmilzt bei 135—136° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter starker Gasentwicklung, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, schwerer in Benzol und unlöslich in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2472.

Ligroin. Von heissem Wasser wird er in beträchtlicher Menge aufgenommen.

Die Säure giebt ein in schönen Blättchen krystallisirendes Barytsalz, von überschüssigen Alkalien wird sie unter Bildung von Indigblau zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und erleidet dabei eine Veränderung, da Alkalien mit der durch Wasser verdünnten Lösung nicht mehr Indigo geben.

#### Darstellung von Indigo aus Orthonitrocinnamylameisensäure.

Die Säure ist gegen Alkalien sehr unbeständig und wird schon durch kohlen-saures Natron in der Kälte unter Indigbildung zersetzt. Während zur Beendigung dieser Reaction 2—3 Tage erforderlich sind, erfolgt die Indigbildung bei Anwendung von kaustischen Alkalien schneller, jedoch muss man mit dem Zusatz von Alkali vorsichtig sein, weil sonst die Ausbeute an Indigo geringer ausfällt.

In der vom Indigo abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich Oxalsäure nachweisen; die bräunlich gelbe Farbe der Flüssigkeit deutet auch noch die Entstehung von Nebenprodukten an, deren Natur aber nicht aufgeklärt werden konnte.

Vergleicht man die Bildung von Indigo aus dem Orthonitrophenylmilchsäureketon und der eben beschriebenen Säure, so ist die Analogie dieser beiden Vorgänge sofort einleuchtend. In dem esteren Falle wird Essigsäure, im zweiten Oxalsäure abgespalten, während der Rest des Moleküls sich zu Indigo condensirt. Nur bleibt im ersten Augenblick schwer verständlich, weshalb das Derivat der Cinnamylameisensäure Indigo liefert, während das entsprechende Orthonitrocinnamylketon dies nicht thut.

Folgende Betrachtung wird zeigen, dass sich diese Schwierigkeit durch Berücksichtigung der Festigkeitsverhältnisse beseitigen lässt.

Vergleicht man die wichtigsten Verbindungen dieser Gruppe in Bezug auf ihre Fähigkeit mit wässrigem Alkali Indigo zu bilden, so erhält man folgende kleine Tabelle:

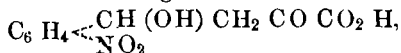
Orthonitrozimmtsäure . . . . .	liefert keinen Indigo,
Orthonitrocinnamylketon . . . . .	liefert keinen Indigo,
Orthonitrocinnamylameisensäure . . .	liefert Indigo.

Die Zimmtsäure besitzt keine Neigung Wasser aufzunehmen, im Gegentheil geht ihr Wasseradditionsprodukt, die Phenylmilchsäure, schon beim Erhitzen auf 180° nach Glaser wieder in Zimmtsäure über. Das Cinnamylketon wird zwar nicht durch Alkalien verändert, lässt sich aber aller Wahrscheinlichkeit nach durch Erhitzen mit Säuren, nach



Analogie des von Claisen<sup>1)</sup> beobachteten Verhaltens des Cinnamylphenylketons, in Bittermandelöl und Aceton unter Wasseraufnahme spalten. Die Cinnamylameisensäure endlich zerfällt nach Claisen und Claparède l. c. schon bei gewöhnlicher Temperatur in Bittermandelöl und Brenztraubensäure, wenn man die Lösung eines Alkalisalzes längere Zeit stehen lässt.

Da nun ferner das Orthonitrocinnamylketon keinen Indigo liefert, wohl aber das Orthonitrophenylmilchsäureketon, so muss man annehmen, dass dem Cinnamylketon die Fähigkeit abgeht Wasser aufzunehmen, während die Orthonitrocinnamylameisensäure dazu ebenso im Stande ist, wie ihre nicht nitrirte Verwandte. Es wird daher wahrscheinlich der Indigobildung in diesem Falle die Entstehung eines aldolartigen Wasseradditionsproduktes vorangehen,



welches durch Abspaltung von Oxalsäure und Wasser in Indigo übergehen kann. Ob diese Orthonitrophenyllactylameisensäure auch das bei der direkten Darstellung des Indigos aus Brenztraubensäure, Orthonitrobenzaldehyd und Alkali auftretende Zwischenprodukt ist, muss vorläufig dahin gestellt bleiben, erscheint aber nach dem oben Gesagten sehr wahrscheinlich.

Die weitere Ausarbeitung dieses Capitels behalten wir uns vor.

## 528. W. Staedel: Zur Geschichte der Metanitrile.

(Eingegangen am 20. November.)

Eine Stelle in der Abhandlung des Hrn. R. Möhlau (diese Berichte XV, 2480) veranlasst mich zu folgender Auseinandersetzung.

Wer die Sätze auf Seite 2481, Zeile 8 bis 13 von oben, liest, ohne die citirten Arbeiten ganz genau zu kennen, wird glauben müssen, Hr. O. Wallach habe im Jahre 1877 die Existenzmöglichkeit einer eigenthümlichen Art von Stickstoffverbindungen vorhergesagt (anderes kann wohl unter dem Ausdruck »prognosticirt« nicht verstanden werden), später habe Hr. O. Doebner eine derartige Verbindung dem Benzophenylnitril dargestellt, welchem sich dann auch das mir entdeckte Isoindol als Verwandtes zugesellt habe.

Die Sache verhält sich jedoch in Wirklichkeit wie folgt: Im März des Jahres 1876 habe ich in Gemeinschaft mit L. Rügheimer der chemischen Gesellschaft eine kurze Mittheilung über die Einwirkung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2465.