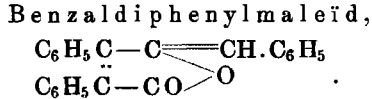


**616. Georg Cohn: Benzaldiphenylmaleid und seine Derivate.**

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCCLXVIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Gabriel.]

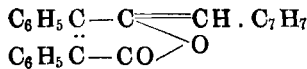
*I. Benzal- und Xylaldiphenylmaleid.*

Wie in einer kürzlich erschienenen Notiz von Hrn. Prof. Gabriel und mir <sup>1)</sup> mitgetheilt worden ist, vereinigt sich Diphenylmaleinsäureanhydrid mit Phenyllessigsäure unter Austritt von Wasser und Kohlensäure zu



*p*-Tolylessigsäure, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H <sup>2)</sup>, condensirt sich in ähnlicher Weise: man erhält eine gelbe, glasige Masse, die aus Eisessig umkrystallisirt wird. Der Körper bildet gelbe, etwas verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 165<sup>0</sup>. Die Analyse ergab Zahlen für

*p*-Xylaldiphenylmaleid,



	Gefunden	Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
C	84.92	85.21 pCt.
H	5.66	5.33 »

Bei Anwendung reiner Materialien ist die Ausbeute quantitativ. Der Körper ist in Alkohol und Eisessig etwas leichter als das Benzaldiphenylmaleid löslich.

In dem Diphenylbenzalmaleid sind, wie ein Blick auf die Constitutionsformel lehrt, ausser den in den Benzolringen event. anzunehmenden Doppelbindungen, noch zwei andere Doppelbindungen vorhanden, von denen die eine dem Diphenylmaleinsäureanhydrid entstammt, die andere durch den Condensationsvorgang geschaffen ist: nur die letztere verräth sich durch ihr Additionsvermögen, sie nimmt Brom, Salpetrigsäure etc. auf, während die erstere unter den gleichen Bedingungen keine Additionen veranlasst. Auch das Diphenylmaleinsäureanhydrid selber addirt bekanntlich nicht Brom.

*a. Brom und Benzaldiphenylmaleid.*

1. Dibrombenzylidiphenylmaleid.

5 g des fein zerriebenen Ausgangsmaterials wurden in 50 ccm Chloroform suspendirt. In die kühl gehaltene Lösung liess man

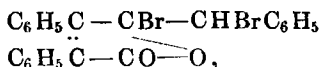
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3228 ff.

<sup>2)</sup> Radziszewsky und Wispek, diese Berichte XV, 1744; XVIII, 1281.

langsam circa 2 ccm Brom eintropfen. Nach 5—10stündigem Stehen bei strenger Winterkälte wurde die Flüssigkeit in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Um Verunreinigungen und Nebenproducte zu entfernen, wurde der Rückstand mit kaltem Aceton zusammengerieben und gut ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohproduct in kochendem Chloroform gelöst und das heisse Filtrat mit dem 3—5fachen Volumen Aceton versetzt. Sehr bald scheidet sich der neue Körper als schweres, blendend weisses Krystallpulver ab. In grossen, derben, rhombischen Blöcken erhält man ihn durch langsamere Krystallisation. Die Verbindung schmilzt unter Gelbfärbung und lebhafter Gasentwicklung bei 154°.

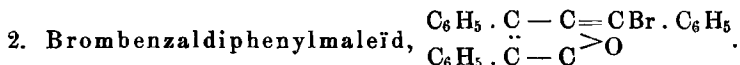
	Gefunden	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Br	33.02	33.06 pCt.

Dibrombenzylidiphenylmaleid,



ist in heissem Benzol, Chloroform und Eisessig leicht und ohne Zersetzung löslich, sehr schwer in heissem Aceton. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. des Ausgangsmaterials = 60 pCt. der Theorie.

Dass sich das Brom nicht an die der Diphenylmaleinsäure eigenthümliche Doppelbindung anlagern würde, war schon von vornherein wahrscheinlich, weil das Diphenylmaleinsäureanhydrid selber kein Brom addirt. Ueberdies steht das Verhalten des Körpers nur mit der oben gewählten Constitutionsformel im Einklang: er zerfällt nämlich in Bromwasserstoff und



Zur Darstellung dieser Verbindung wird der vorige Körper im Schwefelsäurebade auf 155—160° erhalten. Anfangs entweicht eine geringe Menge Brom. Dieselbe Erscheinung hat auch Gabriel<sup>1)</sup> bemerkt, als er von dem Dibrombenzylphtalid zum Monobromkörper gelangen wollte. Er stellte durch genaue Titration fest, dass nur  $\frac{1}{30}$  des im Dibrombenzylphtalid enthaltenen Broms in dieser unregelmässigen Weise entweicht, und dass der Rückstand demnach die fast reine Monobromverbindung enthalten musste. Im vorliegenden Falle gelang es, den Körper krystallisirt zu erhalten. Das spröde glasartige Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten gepulvert und aus wenig heissem Aceton, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisirt. Der Körper scheint durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht reiner

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2444.

zu werden; aber durch freiwillige Verdunstung der ätherischen Lösung erhält man ihn in sehr gut ausgebildeten, messbaren Krystallen, die dem rhomboëdrischen System anzugehören scheinen und leicht mechanisch von Verunreinigungen getrennt werden können. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°.

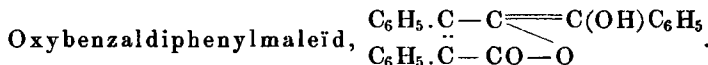
	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{15}BrO_2$
Br	19.39	19.85 pCt.

### 3. Kalilauge und Dibrombenzyl-diphenylmaleid.

Löst man den feinst gepulverten Dibromkörper (1 Mol.) in kochender alkoholischer Kalilauge (2 Mol. Kaliumhydrat enthaltend) auf, so scheidet sich Bromkalium ab. Nach 5–10 Minuten langem Kochen gießt man in Wasser, verdampft den Alkohol, filtrirt und fällt in der Kälte tropfenweise mit Salzsäure. Der gelbe Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Auch mit sehr conc. wässriger Kalilauge (nicht Natron!) gelingt die Zersetzung des Dibrombenzyl-diphenylmaleids, wenn man längere Zeit kocht. Der fein gepulverte Bromkörper färbt sich allmählich dunkelbraun. Sobald er sich zu wenigen halbfesten Klumpen zusammengeballt hat, ist die Operation beendet. Man löst die braune Masse, die das Kaliumsalz der neuen Verbindung darstellt, in Wasser und fällt mit Salzsäure. Mag man nun wässrige oder alkoholische Kalilauge nehmen, immer ist die Verharzung so beträchtlich, dass die Ausbeute nur circa 25 pCt. des Ausgangsmaterials beträgt. Der Körper krystallisirt in langen, gelben Nadeln, die bei 205° schmelzen, aber einige Grade vorher sintern. Er löst sich nicht in Ammoniak, leicht aber in Kaliumhydrat. Aus letzterer Lösung wird er schon durch Kohlensäure quantitativ ausgefällt. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{23}H_{16}O_3$
	I.	II.	
C	80.50	80.99	81.20 pCt.
H	4.95	4.80	4.70 »

Diese Daten stimmen auf



Man sieht also, dass durch Kalilauge offenbar zunächst der oben beschriebene Monobromkörper und aus diesem durch Eintritt von OH für Br die Hydroxylverbindung entstanden ist. Mit der angegebenen Formel stehen die Eigenschaften der Verbindung in bester Uebereinstimmung. Es wäre denkbar, dass der Körper sich in die isomere Form  $C_6H_5 \cdot C - CH - CO C_6H_5$ ,  $C_6H_5 \cdot C - CO > O$  umgelagert hätte. Erlenmeyer<sup>1)</sup> hat näm-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 309; XIV, 320.

lich den Satz aufgestellt, dass Verbindungen, die an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom eine Hydroxylgruppe enthalten, in die isomere Aldehyd- resp. Ketonform überzugehen pflegen; jedoch ist diese Regel bekanntlich nicht allgemein gültig. Ich brauche nur an das Indoxyl zu erinnern, das im freien Zustande nach den Untersuchungen von Baeyer nur in der Hydroxylform  $C_8H_4 \begin{matrix} C \cdot OH \\ \diagdown \\ \diagup \\ NH \end{matrix} = CH$  existiren kann. Da ferner ein Versuch<sup>1)</sup>, die Ketongruppe durch ein Oxim nachzuweisen, negativ verlaufen ist, so liegt kein Grund vor, von der Hydroxylformel abzugehen.

*b. Kalilauge und Benzaldiphenylmaleid.*

5 g Benzaldiphenylmaleid werden mit 25 g conc. Kalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt oder kurze Zeit gekocht, bis die Verbindung zu einem braunen Oel zusammengeschmolzen ist. Dieses stellt das Kaliumsalz eines neuen Körpers dar. Man löst es in heissem Wasser und fällt die erkaltete Lösung mit Salzsäure. Zur Reinigung krystallisirt man die Fällung mehrmals aus heissem verdünnten Alkohol um, oder löst sie in kochendem Benzol und fällt sie durch ein 4—5 faches Volumen Lignoïn in weissen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt über 80 pCt. Mit alkoholischer Kalilauge erhält man die Verbindung zwar sofort reiner, aber auch in schlechterer Ausbeute. Es empfiehlt sich, die folgenden Bedingungen innezuhalten. Man lässt die feinst gepulverte Substanz 24 Stunden mit der äquimolecularen Menge absolut alkoholischer Kalilauge unter öfterem Schütteln stehen. Das rein gelbe, schön krystallisirte Kaliumsalz wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und noch feucht in Wasser gelöst; aus der Lösung scheidet Salzsäure eine weisse, flockige Verbindung ab. Sie sintert nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei circa 170° und schmilzt bei 183—85°. Die Sinterung ist leicht zu erklären. Der Körper ist nämlich aus dem Lacton durch Aufnahme der Elemente des Wassers entstanden.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}O_3$ .
C	80.93	80.70 pCt.
H	5.48	5.26 »

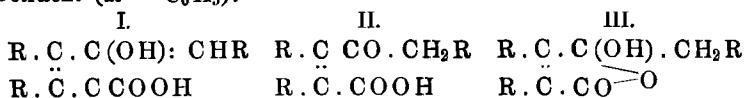
Das aufgenommene Wasser wird nun bei höherer Temperatur allmählich wieder abgespalten, wobei sich Benzaldiphenylmaleid quan-

<sup>1)</sup> Der Körper wurde mit dem gleichen Gewicht Hydroxylaminchlorhydrat und 20 ccm 96 pCt. Alkohol 8 Stunden auf 175° erhitzt. Ausser Salmiak war nur unkrystallisirbares Harz entstanden.

titativ zurückbildet. Den gleichen Erfolg hat Kochen mit Phosphoroxchlorid<sup>1)</sup>.

Der Körper ist in Alkohol leicht, in Benzol schwerer, in Ligroin nur spurenweise, in Ammoniak nicht löslich, leicht dagegen in Natronlauge. Ein Ueberschuss von Natriumhydrat fällt ihn wieder aus. Ebenso wird er durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung quantitativ ausgeschieden. Er hat also ganz ähnliche Eigenschaften wie die vorher besprochene Verbindung. Ein Acetylderivat oder ein Methyläther konnte nicht erhalten werden. Bei derartigen Versuchen bildete sich stets Benzaldiphenylmaleid zurück.

Als Constitutionsformeln kommen für den Körper folgende in Betracht ( $R = C_6H_5$ ):



Nach der ersten Formel läge eine Oxy-, nach der zweiten eine Ketonsäure, nach der dritten ein Oxylacton vor. Gegen I und II spricht der Umstand, dass sich die Verbindung nicht in Ammoniak löst; gegen II ausserdem die Beobachtung, dass kein Oxim erhalten werden konnte. Es ist hierbei zu erinnern, dass Benzal-<sup>2)</sup> sowie *m*-<sup>3)</sup> und *p*-<sup>4)</sup> Xylalphtalid mit Alkali Ketonsäuren  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (resp.  $C_7H_7$ ) liefern. Somit bleibt nur noch die Formel III über. Mit dieser steht der phenolartige Charakter der Verbindung durchaus in Einklang. Durch die Analogie mit dem vorher besprochenen Oxybenzaldiphenylmaleid, in dem ja der Lactonring erwiesenermaassen vorhanden ist, gewinnt diese Formel in hohem Grade an Wahrscheinlichkeit. Wir nennen also unsere Verbindung Benzyl oxydiphenylmaleid (Formel III).

#### *c. Ammoniak und Benzaldiphenylmaleid.*

1) 5 g Maleid wurden mit 20 ccm 10 proc. alkoholischen Ammoniak 4 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die man auf dem Wasserbad zur Trockniss eindampft. Der schwach gelb gefärbte krystallinische Rückstand wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bis man blendend weisse Krystalle erhält, die aus mikroskopischen rhombischen Platten bestehen und bei 203—204° schmelzen. Die Ausbeute beträgt über 90 pCt. der Theorie. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

<sup>1)</sup> Ich bemerke hierzu, dass möglicher Weise ein Gemenge isomerer (stereoisomerer?) Substanzen vorliegt. Aber selbst durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren blieben die Eigenschaften der Verbindungen unverändert.

<sup>2)</sup> Gabriel, diese Berichte XI, 1019.

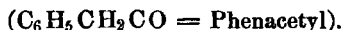
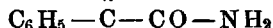
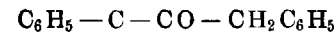
<sup>3)</sup> Heilmann, diese Berichte XXIII, 3160.

<sup>4)</sup> Privatmittheilung von Hrn. A. Ruhemann.

	Gefunden			Ber. für $C_{23}H_{19}NO_2$
	I.	II.	III.	
C	81.15	81.47	—	80.91 pCt.
H	5.81	5.82	—	5.57 »
N	—	—	4.27	4.10 »

Die Verbindung ist aus dem Lacton durch Aufnahme der Elemente des Wassers entstanden. Sie ist das

Amid der  $\beta$ -Phenacetyl- $\alpha$ - $\beta$ -diphenylacrylsäure,

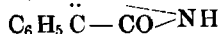
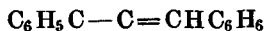


2) Wird das fein zerriebene rohe Amid in die vierfache Menge kochenden Eisessig möglichst schnell in grossen Portionen eingetragen, so erstarrt die Lösung plötzlich während des Kochens zu einem gelben, steifen Krystallbrei. Zur Analyse krystallisirt man ihn aus heissem Eisessig, in dem er ziemlich leicht löslich ist, um; die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Schmelzpunkt liegt bei  $241 - 242^\circ$ . Die Verbindung ist in kochendem Alkohol nur spurenweise löslich. Die Analyse ergab, dass die neue Substanz aus der vorigen durch Abspaltung von Wasser hervorgegangen ist:

	Gefunden		Ber. für $C_{23}H_{17}NO$
	I.	II.	
C	85.32	—	85.45 pCt.
H	5.39	—	5.27 »
N	—	4.24	4.33 »

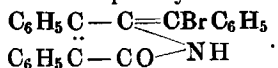
Demnach ist der Körper

Benzaldiphenylmaleimidin,



3) Um in dem vorigen Körper die Anwesenheit der activen doppelten Bindung nachzuweisen, wurde er in Chloroform suspendirt und solange mit Brom tropfenweise versetzt, als die Farbe noch verschwand. Während sich das Maleimidin löst, entweicht Bromwasserstoff; ebenso bei der nachfolgenden freiwilligen Verdunstung. Der schwach gelb gefärbte krystallinische Rückstand wurde mit Aceton verrieben und genau so wie das bereits beschriebene Brombenzaldiphenylmaleid gereinigt, da er dieselben Löslichkeitsverhältnisse in Chloroform und Aceton zeigt. Die Verbindung stellt weisse, verfilzte Nadeln dar, die bei  $213 - 214^\circ$  ohne Zersetzung schmelzen und der Analyse zufolge bestehen aus:

Brombenzaldiphenylmaleïmidin,



Gefunden	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> NOBr
Br    20.17	19.90 pCt.

Die Verbindung ist offenbar durch Austritt von Bromwasserstoff aus einem zunächst entstandenen unbeständigen Additionsproduct hervorgegangen.

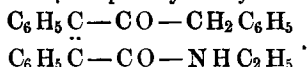
*d. Aethylamin und Benzaldiphenylmaleïd.*

1. Die Einwirkung des Aethylamins auf das Maleïd verläuft analog der des Ammoniaks. Man wendet eine 10 proc. alkoholische Lösung an. Der Röhreninhalt bildet meist eine schwach gefärbte, klare Flüssigkeit, manchmal auch eine steife weisse Krystallmasse. Man dampft zur Trockniss ein und krystallisirt das Product am besten aus Benzol um. Die feinen weissen, kugelförmig vereinigten Nadeln schmelzen bei 172—173°. Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> N O <sub>2</sub>
	I.	II.	
C	81.47	—	81.30 pCt.
H	6.45	—	6.23 »
N	—	4.04	3.79 »

Der Körper ist also

*β*-Phenacetyl-*α*-*β*-diphenylacrylsäureäthylamid,

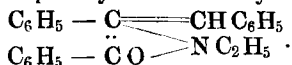


2. Die Abspaltung von Wasser aus der vorigen Verbindung geschieht durch kochenden Eisessig in derselben Weise, wie es bei dem *β*-Phenacetyl-*α*-*β*-diphenylacrylsäureamid beschrieben wurde. Da aber die neue Verbindung in Eisessig sehr leicht löslich ist, so muss man sie durch Wasser ausfällen. Das sehr bald krystallinisch erstarrte Oel wird aus Alkohol umkrystallisirt. Der schwach gelb gefärbte Körper schmilzt bei 144—146° und ist in den meisten organischen Solventien leicht löslich:

	Gefunden		Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> NO
	I.	II.	
C	85.21	—	85.47 pCt.
H	6.27	—	5.98 »
N	—	4.34	4.00 »

Die Verbindung ist also

Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin,

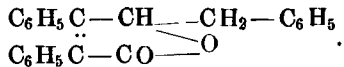


## II. Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Benzaldiphenylmaleid.

Ein inniges Gemenge von 10 g Benzaldiphenylmaleid mit 5 g rothem Phosphor wurde in 50 ccm schwach siedender Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 — 1.96 allmählich unter stetem Schütteln eingetragen. Nachdem man einige Zeit am Luftkühlrohr erhitzt hat, sintert das Gemenge zusammen und schwimmt bald als braunes Oel auf der Jodwasserstoffsäure. Hierauf kocht man noch 1—2 Stunden, lässt erkalten und giesst die Flüssigkeit von dem bald erstarrenden Oel ab. Um das freie Jod zu entfernen, das die Krystallisation des neuen Körpers ungemein erschweren würde, kocht man das Harz mit einer sehr stark verdünnten Natriumbisulfitlösung, pulvert es dann, löst in Alkohol und leitet in der Wärme schweflige Säure ein. Dann filtrirt man von dem Phosphor ab, dampft ein und erhält beim Erkalten kleine, harte, weisse Krystalle, die den Schmelzpunkt 127 bis 128° zeigen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Körper ist in Chloroform, Alkohol, Benzol leicht, in Ligroin spurenweise löslich. Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}O_2$
C	84.45	84.66 pCt.
H	5.82	5.52 »

Somit unterscheidet sich die Verbindung von dem Ausgangsmaterial durch ein Plus von zwei Wasserstoffatomen. Sie addirt nicht Brom und löst sich weder in Ammoniak noch in wässriger Kalilauge, sie ist demnach



### Benzyl-diphenylmaleid.

Das Ergebniss der Hydrirung erscheint merkwürdig, wenn man zum Vergleich die Resultate heranzieht, die Gabriel bei der Hydrirung des Benzalphtalids gewonnen hat. Er beobachtete die Bildung einer Säure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Vorliegender Körper ist dagegen, wie die vorangehenden und folgenden Versuche zeigen, zweifellos ein Lacton. Bei den Versuchen, eine höher hydrirte Verbindung durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° zu gewinnen, wurden nur amorphe, weisse Producte erhalten.

#### a. Kalilauge und Benzyl-diphenylmaleid.

Alkoholische Kalilauge löst Benzyl-diphenylmaleid leicht in der Wärme auf; man verdampft den überschüssigen Alkohol unter Wasserzusatz, verdünnt, filtrirt von einer geringen Trübung ab und fällt nach dem Erkalten mit Salzsäure. Es entsteht ein Niederschlag in weissen



Flocken, die sich beim Umrühren harzig zusammenballen. Sie werden krystallinisch, wenn man sie mit Alkohol zusammenreibt; man krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig, dem man Wasser bis zur Trübung hinzufügt, um. Die dem Aussehen nach einheitlichen Nadeln fangen schon bei 90 — 100° an zu sintern, schmelzen aber erst bei 173 — 174° vollständig. Nach sehr oft wiederholter Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln verändert sich der obige Schmelzpunkt nicht, wenn auch der Körper dann später (bei 120 — 140°) zu sintern beginnt. Die Ausbeute ist sehr schlecht.

	Gefunden	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>
C	79.92	80.23 pCt.
H	6.20	5.81 »

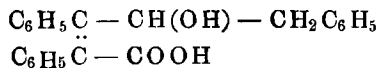
Der Körper ist also aus dem Benzylidiphenylmaleid durch Aufnahme von Wasser hervorgegangen. Er ist im Gegensatz zu dem Einwirkungsproduct von Kalilauge auf das Benzaldiphenylmaleid, welches zwei Wasserstoffatome weniger enthält, eine starke Säure, die sich in Ammoniak- sowie verdünnter Natron- oder Sodalösung leicht löst, um durch concentrirtes Natriumhydrat oder Karbonat als Natronsalz wieder ausgefällt zu werden. Das Silbersalz, durch Silbernitrat aus schwach ammoniakalischer Lösung in weissen Flocken ausgefällt, wurde analysirt:

	Gefunden	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> AgO <sub>3</sub>
Ag	23.76	23.95 pCt.

Durch wiederholtes Umschmelzen konnte keine einheitliche Substanz erhalten werden. Phosphoroxchlorid regenerirt das Benzylidiphenylmaleid. Da der Lactonring, wie aus den Eigenschaften des Productes hervorgeht, gesprengt ist, so muss man dem vorliegenden Körper die Bezeichnung

*αβδ*-Triphenyl-*γ*-oxypropylidenessigsäure

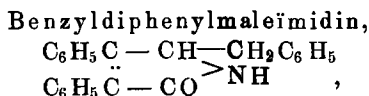
und die Formel



geben. Diese enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, dessen Anwesenheit die Existenz stereoisomerer Modificationen bedingen kann.

#### *b. Ammoniak und Benzylidiphenylmaleid.*

Es boten sich verschiedene Wege, das

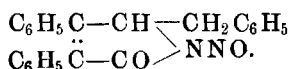


zu bereiten, nämlich die Reduction 1. des Benzaldiphenylmaleimidins, 2. seines Bromderivates, 3. seines später zu besprechenden Nitroderi-

vates. Es wurde mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor reducirt. Im ersten Falle erhielt man jedoch unverändertes Ausgangsmaterial zurück; der zweite und dritte Weg ergab geringe Mengen der gewünschten Substanz. Zu ihrer Darstellung eignet sich aber nur die folgende Methode. Das Benzylidiphenylmaleid wurde mit alkoholischem Ammoniak 7 Stunden auf 180° (100° reichen nicht aus!) erhitzt. Das langsam abgekühlte Rohr war mit zahlreichen, gruppenförmig vereinigten rhombischen Platten von messbarer Grösse erfüllt. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 169—70°. Aus ihrer Lösung in Chloroform werden sie durch Aether ausgefällt. Die Analyse bestätigte, dass das erwartete Benzylidiphenylmaleimidin vorlag.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> NO
	I.	II.	
C	84.79	—	84.92 pCt.
H	6.06	—	5.85 »
N	—	4.49	4.31 »

Der Körper ist ein völliges Analogon des Benzylphtalimidins<sup>1)</sup>. Wie dieses und das Phtalimidin selbst, bildet er ein Nitrosamin



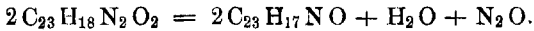
Zur Darstellung desselben verreibt man das Maleimidin mit dem doppelten Volumen Benzol und leitet in das Gemenge salpetrige Säure bis zur völligen Lösung ein. Sobald das Benzol durch freiwillige Verdunstung entfernt ist, wird der gelbe, harzige Rückstand erst aus Methyl- dann aus Aethylalkohol umkrystallisirt, bis er bei 135—36° schmilzt. Der Körper zeigt die Liebermann'sche Reaction. In Alkohol ist die Verbindung ziemlich leicht löslich. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	I.	II.	
C	78.14	—	77.97 pCt.
H	5.32	—	5.09 »
N	—	7.99	7.91 »

Zu einem unerwarteten Resultat kam ich, als ich dieses Nitrosamin mit Kalilauge (33 pCt.) kochte: Unter stürmischer Gasentwicklung schmolz es zu einer zähen, bald ölig werdenden Masse zusammen. Das Reactionsproduct erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig als Benzaldiphenylmaleimidin. Nach dem Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1262; XX, 2863.

halten des Nitrosophthalimidins<sup>1)</sup> hätte man erwarten sollen, zu dem Benzylidiphenylmaleid zu gelangen. Wenn das bei der Reaction sich entwickelnde Gas, wie es den Anschein hatte, aus Stickoxydul bestand, so könnte man folgende Zersetzungsgleichung aufstellen:

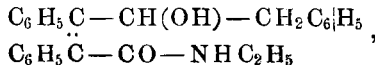


Phosphoroxychlorid und Benzylidiphenylmaleimidin. Als ich das Brombenzaldiphenylmaleid der Reduction unterwarf, fiel mir auf, dass der Alkohol, der zum Umkrystallisiren des reducirten Productes angewandt wurde, sich tief violett färbte. Auscheinend derselbe Farbstoff lässt sich in reichlicher Menge erhalten, wenn man Benzylidiphenylmaleimidin einige Zeit mit trockenem<sup>2)</sup> Phosphoroxychlorid gelinde erwärmt. Den Ueberschuss des letzteren Reagenzes zerstört man mit Wasser, wäscht den dunkeln Rückstand mit heissem Wasser gut aus, löst ihn in kochendem Alkohol und fällt die violette Lösung heiss mit alkoholischem Ammoniak, wodurch sich eine braunrothe, in Alkohol schwerlösliche Base abscheidet. Ihre Salze werden durch Wasser zersetzt. Der Körper färbt weder Seide noch Wolle. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit brauner Farbe. Aehnliche Eigenschaften kommen dem prachtvoll rothgefärbten Product<sup>3)</sup> zu, das Gabriel aus Benzylphthalimidin mittelst Phosphoroxychlorid erhalten hat. Beide Verbindungen werden demnach analog gebaut sein. Ihre Constitution ist noch völlig unaufgeklärt.

### c. Aethylamin und Benzylidiphenylmaleid.

Benzylidiphenylmaleid wurde mit 10 procentigem alkoholischen Aethylamin 3—4 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt. Der eingedunstete, harzige Rückstand wurde, mit Alkohol verrieben, nach längerer Zeit krystallinisch. Nach mehrfachem Umkrystallisiren wurden in sehr geringen Mengen weisse, flache Nadeln erhalten, die bei 194—96° schmolzen. Den Analysen zufolge lag nicht, wie man es nach dem mit Ammoniak erhaltenen Resultate erwarten durfte, ein Aethylimid, sondern ein Amid, das

Aethylamid der  $\alpha$ - $\beta$ - $\delta$ -Triphenyl- $\gamma$ -oxypropyliden-  
essigsäure,



vor.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2593.

<sup>2)</sup> Spuren von Wasser beeinträchtigen oder verhindern die Reaction.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2865.



a) *Salpetrige Säure und Benzaldiphenylmaleid.*

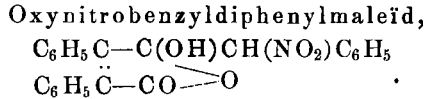
## 1. Oxynitrobenzylidiphenylmaleid.

5 g fein zerriebenes Ausgangsmaterial wurden in 30 ccm Benzol<sup>1)</sup> suspendirt, und in das Gemisch ein schneller Strom salpetriger Säure (aus Arsenrioxyd und Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.33) eingeleitet. Man sorgt dafür, dass die Temperatur nicht über 60° steigt, anderseits aber auch alle festen Bestandtheile in Lösung gehen, was nach 20 Minuten fast immer geschehen ist. Häufig scheidet sich dann schon während der Nitrirung, jedenfalls aber während zwei-stündigen Stehens in strenger Winterkälte aus der klaren, dunkelgrünen Lösung ein weisser, krystallinischer Körper aus. Er wird durch einen Asbestpfropfen abfiltrirt und mit kaltem Benzol gut ausgewaschen. Auf Thonplatten getrocknet stellt er ein staubfeines, blendend weisses, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 118—119° dar, der auf 123—125° steigt, wenn man die Verbindung durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung in harten Krystallen erhalten hat. Die Ausbeute beträgt nach dieser Darstellungsweise circa 35 pCt. Sie ist etwas grösser, wenn man das Lacton in der 10fachen Menge Benzol suspendirt und mit dem Zwei- bis Dreifachen der berechneten Menge Stickstofftetroxyd nitrirt. Durch längeres energisches Schütteln geht Alles in Lösung. Nach einigem Stehen scheiden sich 40—44 pCt. der neuen Verbindung aus. Schliesslich kann man auch in Eisessig (5 faches Volumen, Eiskühlung), dem einige Tropfen Wasser zugesetzt werden, nitriren. Man erhält bis 65 pCt., auf das Ausgangsmaterial berechnet. Es wurde constatirt, dass die Bildung der Verbindung zum Theil erst nach der Nitrirung durch den Einfluss der Luftfeuchtigkeit vor sich geht. Als sich nämlich aus der Benzollösung des Lactons, das durch längeres Einleiten von salpetriger Säure nitrirt worden war, selbst durch Einfügen der früher erhaltenen Verbindung nichts ausscheiden wollte, entstand sofort ein reichlicher Niederschlag, sobald man mit wenigen Tropfen Wasser schüttelte. Daher scheidet sich die Verbindung häufig erst beim Verdunsten der Benzollösung aus. Die Verbrennung ergab folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub>
	I.	II.	
C	70.85	—	71.31 pCt.
H	4.57	—	4.39 »
N	—	3.88	3.75 »

<sup>1)</sup> Das Benzol enthielt geringe Mengen Wasser.

Die neue Verbindung besitzt also die Formel  $C_{23}H_{17}NO_5$ . Folglich hat eine Anlagerung von  $HNO_3$  stattgefunden. Nach den Spaltungen, die der Körper zeigt, ist er:

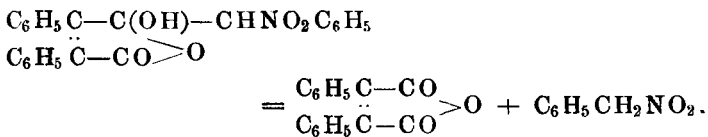


Die Verbindung ist in kaltem Benzol und Eisessig schwer löslich, leicht in Aether; sie zeichnet sich durch grosse Unbeständigkeit aus. Durch heissen Eisessig oder Alkohol, längeres Kochen mit Benzol, durch blosses Erhitzen oder Kochen mit Wasser zersetzt sie sich.

Letzterer Umstand ist ganz besonders geeignet, die Spaltungsproducte kennen zu lernen. Man suspendirt den Körper in wenig Wasser und leitet einen kräftigen Dampfstrom durch das Gemenge. Hierbei schmilzt die Substanz zusammen und mit den Wasserdämpfen geht ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch und Geschmack über, welches mit Aether den Destillaten entzogen, sich als Phenyl-nitromethan,  $C_6H_5CH_2NO_2$ , erwies:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5CH_2NO_2$
N	10.51	10.22 pCt.

In dem Kolben blieb eine feste gelbe Masse zurück. Sie wurde aus Eisessig unter Wasserzusatz umkrystallisirt. Man erhält breite, unregelmässig geformte Blätter, die durch ihren Schmelzpunkt ( $154^\circ$ ) und durch die Fähigkeit, sich mit Resorcin zu einem fluorescirenden Körper zu condensiren, als Diphenylmaleinsäureanhydrid<sup>1)</sup> erkannt wurden. Die Zersetzung des Oxynitrobenzaldiphenylmaleids geht also nach folgender Gleichung vor sich:



## 2. Acetylchlorid und Oxynitrobenzylidiphenylmaleid.

Beobachtungen, die an dem Nitrirungsproducte des Benzaldiphenylmaleimidins gemacht worden waren, liessen es möglich erscheinen, dass das Oxynitrobenzylidiphenylmaleid unter Wasseraustritt in Nitrobenzaldiphenylmaleid (siehe unten) übergehen werde. Doch versagte die Reaction, die in der Imidinreihe schon in der Kälte mit Leichtigkeit vor sich geht, in diesem Falle. Wir erbitzten

<sup>1)</sup> In der That krystallisirt synthetisches Diphenylmaleinsäureanhydrid aus Eisessig in Blättern, aus Alkohol in Nadeln.

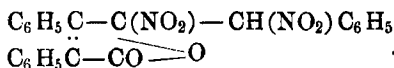
deshalb den Körper mit der 5fachen Menge Acetylchlorid (in ccm) 4 Stunden im Schiessrohr auf 100°. Das unter geringem Druck sich öffnende Rohr enthielt eine schwach gelbgefärbte, klare Lösung. Sie wurde mit kaltem Wasser behandelt. Es schied sich eine schleimige, bald erstarrende Masse ab. Sie wurde aus heissem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt. Die blendend weissen Krystalle schmelzen bei 166°, sintern aber schon circa 10° vorher. Der Körper krystallisirt in rhombischen, häufig sechsseitigen Blättchen. Doch zeigten sich unter dem Mikroskop wenige, nadelförmige Krystalle beigemenget, die wahrscheinlich das Sintern der Verbindung bewirkten und vielleicht erst durch die Einwirkung des Alkohols entstanden sind. Dass der Körper dennoch analysenrein ist, zeigt die Verbrennung:

	Gefunden		Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>6</sub>
	I.	II.	
C	69.73	—	69.93 pCt.
H	4.70	—	4.43 »
N	—	3.41	3.27 »

Es liegt somit eine Acetylverbindung, C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O) vor.

Die Ausbeute beträgt 30—35 pCt. Der Körper verpufft beim Erhitzen.

### 3. Dinitrobenzylidiphenylmaleid,



Die bei der Darstellung des Oxynitrobenzylidiphenylmaleids restierende, grüne Benzollösung wurde bei circa 30° eingedunstet. Sie hinterlässt einen gelblichen, krystallinischen, von Oel durchsetzten Rückstand. Er wurde mit Aether zusammengerieben, abgesaugt und gut ausgewaschen, bis er fast rein weiss erschien. Zur völligen Reinigung wurde er in Chloroform gelöst, in dem er leicht löslich ist. Auf Zusatz des dreifachen Volumens Aether scheidet sich die Substanz in kleinen, glitzernden Krystallen oder als krystallinisches Pulver ab, das nach Wiederholung des Verfahrens constant bei 146° unter Zersetzung schmilzt. Die Ausbeute beträgt 20—25 pCt. an reiner Verbindung. Sie wird nicht gesteigert, wenn man flüssiges Stickstofftetroxyd anwendet. Zu bemerken ist noch, dass der Körper auch entsteht, wenn man in der 4fachen Menge kochenden Eisessigs<sup>1)</sup> nitriert.

Analyse:

	Gefunden		Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
	I.	II.	
C	66.41	—	66.35 pCt.
H	4.30	—	3.85 »
N	—	6.82	6.73 »

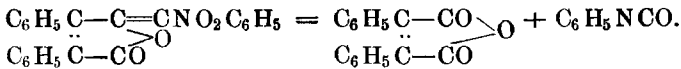
<sup>1)</sup> Wenn man in kaltem Eisessig nitriert, entsteht, wie vorher beschrieben, vorzugsweise Oxynitrobenzylidiphenylmaleid.





Somit liegt in der That das erwartete Nitrobenzaldiphénylmaleïd vor.

Bei ca. 190° beginnt der Körper sich lebhaft zu zersetzen. Erhitzt man ein grösseres Quantum des Nitrobenzaldiphénylmaleïds im Reagenzglas, so tritt plötzlich eine ausserordentlich heftige Verpuffung ein. Man bemerkt den stechenden, zu Thränen reizenden Geruch des Phenylisocyanats und findet im Rückstand Diphenylmaleïnsäureanhydrid. Demnach ist die Zersetzung im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:



Noch schien es von Interesse zu sein, das Nitrobenzaldiphénylmaleïd der Einwirkung von Alkalien und Reductionsmitteln auszusetzen.

Es löst sich leicht in alkoholischer Kalilauge beim Erwärmen. Man verdampft den Alkohol unter Wasserzusatz und fällt die vollständig erkaltete Lösung mit Salzsäure. Es entsteht ein wenig gefärbter amorpher Niederschlag, der schwach nach Phenylnitromethan riecht. Er ist anscheinend mit dem bereits beschriebenen Oxynitrokörper (Schmp. 123—125°) identisch. Hierfür spricht der Schmelzpunkt des mit Aether gut ausgewaschenen Productes (ca. 120°), sowie die Beobachtung, dass es wie jener durch Wasserdampf in Phenylnitromethan und Diphenylmaleïnsäureanhydrid zersetzt wird. Andererseits scheint die Verbindung Lösungsmitteln (wie Aceton) gegenüber noch etwas zersetzlicher als das Oxynitrobenzaldiphénylmaleïd zu sein und somit ist es nicht völlig ausgeschlossen, dass ein isomerer

Körper von der Formel  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{C}(\text{OH})=\text{CNO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{COOH} \end{array}$  vorliegt. Es

sei hier die Bemerkung gestattet, dass sich auch aus den später zu beschreibenden Nitrirungsproducten der Imidinreihe immer durch einfache Reactionen das Diphenylmaleïnsäureanhydrid wieder abspalten lässt.

Schliesslich wurde noch die Reduction des Nitrobenzaldiphénylmaleïds mit kochender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor versucht. Ich erhielt in sehr schlechter Ausbeute eine bei 118° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche Substanz in kleinen harten Krystallen. Da das Nitrobenzalptalid, in gleicher Weise reducirt, einen stickstofffreien Körper, das Isobenzalptalid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{C}\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO}-\text{O} \end{array}$  liefert, so dürfte der von mir erhaltene Körper das Isobenzal-

diphenylmaleid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{CH}=\text{C}\text{C}_6\text{H}_5$ ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{C}}-\text{CO}-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{O}}}$ , sein. Wenn nun auch die

analytischen Zahlen bisher 1—1½ pCt. Kohlenstoff zu wenig lieferten, so ist es doch nicht zweifelhaft, dass ich jenen Körper in Händen gehabt habe. Denn mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit auf 100° erhitzt, gab er lange weisse Nadeln, die in Alkohol äusserst schwer löslich waren und noch nicht bei 260° schmolzen. Das

zu erwartende Isobenzaldiphenylmaleimidin,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{CH}=\text{C}\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{C}}-\text{CO}-\overset{\text{NH}}{\underset{|}{\text{N}}}$ ,

musste, nach Analogie zu urtheilen, in der That sehr schwer löslich sein und sehr hoch schmelzen. Leider muss ich wegen der mangelhaften Ausbeute die weitere Verfolgung der Substanz aufschieben. Man hätte von ihr aus durch Behandlung mit Phosphoroxchlorid und

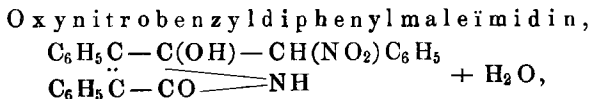
nachfolgende Reduction zum Triphenylpyridin,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{CH}=\text{C}\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{C}}-\text{CH}=\overset{\text{N}}{\underset{|}{\text{N}}}$ ,

gelangen können.

#### b. Salpetrige Säure und Benzaldiphenylmaleimidin.

##### 1. Oxynitrobenzylidiphenylmaleimidin.

Fein gepulvertes Benzaldiphenylmaleimidin (5 g) wurde in 20 ccm Eisessig, dem ca. ½ ccm Wasser zugesetzt war, suspendirt, und in die Flüssigkeit unter sehr guter Eiskühlung salpetrige Säure eingeletet. Das Imid verschwindet allmählich, und bald darauf scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, dessen Menge sich noch vermehrt, während der Kolben 1—2 Stunden im Eis steht. Man filtrirt über Asbest, wäscht mit kaltem Eisessig gut aus und trocknet erst auf Thon, dann im Vacuum. Derselbe Körper entsteht, wenn man in Chloroformlösung nitriert, jedoch in geringerer Menge. Die Ausbeute beträgt nach dem ersten Verfahren 50—60 pCt. Der Körper wird durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen, oft rosettenförmigen Krystallen erhalten, die man leicht von anhaftenden gelben Partikelchen theils mechanisch, theils durch Waschen mit kaltem Benzol<sup>1)</sup> befreit. In kaltem Eisessig und Benzol ist die Verbindung schwer, in heissem Chloroform oder in Aether leicht, in Ligroin nicht löslich. Durch Kochen mit Benzol oder Alkohol wird sie völlig zersetzt. Die Analysen ergaben, dass der Körper

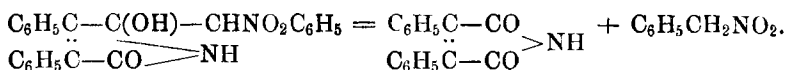


ist.

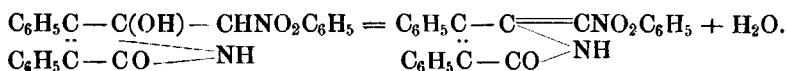
<sup>1)</sup> Das Oxynitrobenzylidiphenylmaleid gab bekanntlich bei gleicher Behandlung ein Acetylderivat (s. oben).

	Gefunden						Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
C	68.64	68.02	68.59	—	—	—	68.32 pCt.
H	5.71	6.07	5.62	—	—	—	4.95 »
N	—	—	—	6.78	6.7	6.75	6.93 »

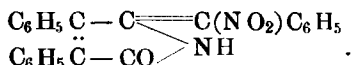
Dass der Wasserstoff immer etwas zu hoch gefunden wurde, mag an der ungemeynen Zersetzlichkeit der Substanz liegen. Die weissen Krystalle färben sich nämlich an der Luft, ja selbst im Vacuum allmählich gelb. Doch gerade aus den Spaltungsproducten geht die Natur der Verbindung evident hervor. Man hat es in der Hand, die Zersetzung nach zwei ganz verschiedenen Richtungen verlaufen zu lassen. Leitet man Wasserdampf über den Körper, so verflüchtigt sich Phenylnitromethan, und im Rückstand verbleibt Diphenylmaleinsäureimid vom Schmelzpunkt 213<sup>0</sup>. Die Zersetzung ist also, wie folgt, verlaufen:



Anders geht die Reaction vor sich, wenn man die Verbindung 24 Stunden mit Acetylchlorid stehen lässt oder kurze Zeit mit diesem Reagenz kocht. Unter diesen Umständen entsteht unter Wasserabspaltung die dem Nitrobenzaldiphenylmaleid entsprechende Imidinverbindung <sup>1)</sup>:



## 2. Nitrobenzaldiphenylmaleimidin,



Nach der bereits angegebenen Darstellungsweise erhält man den in der Ueberschrift genannten Körper in oft messbaren, gelben Nadeln, die bei 201—202<sup>0</sup> schmelzen. Weniger bequem ist eine zweite Darstellungsweise, welche darin besteht, dass man das Benzaldiphenylmaleimidin oder auch das Amid in Benzollösung mit Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftetroxyd behandelt. Nach dem Verdunsten des Benzols wird der Rückstand in Aether gelöst. Die nach einiger Zeit reichlich ausgeschiedenen Flocken werden filtrirt, in heissem Chloroform gelöst und mit dem 2—3fachen Volumen Aether gefällt. Analyse I bezieht sich auf ein nach diesem Verfahren dargestelltes Product, Analyse II auf die aus dem Oxynitrobenzaldiphenylmaleimidin gewonnene Substanz:



c. *Salpetrige Säure und Benzaldiphenylmaleinäthylimidin.*

3 g fein zerriebenes Benzaldiphenylmaleinäthylimidin werden in 6 ccm Benzol suspendirt und mit salpetriger Säure nitriert. Nach dem Eindunsten der Benzollösung bleibt ein Oel zurück, das häufig erst nach längerer Zeit erstarrt. Es wird mit Alkohol verrieben und mehrfach umkrystallisirt. Es schmilzt dann bei  $151^{\circ}$  und bildet prachtvolle, hellgelbe, unregelmässig geformte Blätter, die anscheinend unzersetzt sublimiren, häufig beiderseits zugespitzt und sternförmig vereinigt sind. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	Gefunden			Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_4$
	I.	II.	III.	
C	66.42	67.30	—	67.08 pCt.
H	4.79	4.46	—	4.35 »
N	—	—	8.70	8.70 »

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel  $C_{18}H_{14}N_2O_4$ . Somit kann der Körper nicht vom Benzaldiphenylmaleinäthylimidin deriviren, da dieses 25 Kohlenstoffatome enthält. Dagegen scheint er ein Nitroderivat des noch unbekanntes Diphenylmaleinäthylimids,  $C_{16}H_{10}O_2 : N \cdot C_2H_5$ , zu sein. Die Benzalgruppe ist also abgespalten worden. Ausserdem ist die Nitrogruppe eingetreten und zwar wahrscheinlich in das Aethyl, da bei unseren bisherigen Nitirungen niemals die Phenylgruppen angegriffen worden sind.

617. Robert Otto und Adelbert Rössing: Weitere Beiträge zur Kenntniss aromatischer Thiosulfonsäuren.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 18. November.)

A. *Neue Versuche zur Darstellung einfach geschwefelter Thioanhydride aromatischer Thiosulfonsäuren (Benzolsulfthiosulfonsäureanhydrid, Toluolsulfthiosulfonsäureanhydrid).*

Bei Einwirkung von Chlor sowohl wie von Jod auf Alkalisalze aromatischer Thiosulfonsäuren bilden sich, wie von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit J. Tröger vor einiger Zeit nachgewiesen worden ist <sup>1)</sup>, Polythionverbindungen, die als Thioanhydride von Thio-

<sup>1)</sup> R. Otto und J. Tröger: Thioanhydride von aromatischen Thiosulfonsäuren und Polythiosulfonsäuren. Diese Berichte XXIV, 1125.