

75. W. Autenrieth und O. Hinsberg: Ueber Oxy- und Aethoxychinoxaline.

(Eingegangen am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

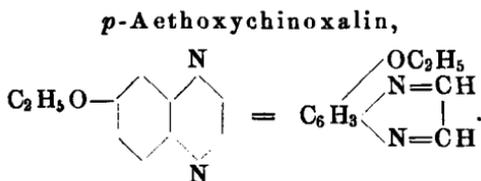
Wir berichteten vor einiger Zeit in dem Archiv der Pharmacie 229, 456 über das Aethoxyphenylendiamin, welches durch Nitriren von Phenacetin und Reduciren des gebildeten Nitrophenacetins leicht entsteht¹⁾ und bewiesen damals durch Darstellung einiger Derivate desselben, dass die Stellung der Substituenten im Benzolkern $\text{OC}_2\text{H}_5 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2$ gleich 1:3:4 ist, d. h. dass die Verbindung als ein Orthodiamin aufzufassen ist.

Da die im Benzolkern Hydroxyl resp. Aethoxyl enthaltenden Chinoxaline und Azine bisher wenig bekannt sind, so haben wir dieses leicht zugängliche Orthodiamin zur Herstellung einiger solcher Verbindungen benutzt.

Die Bz-Aethoxychinoxaline und Azine entstehen leicht nach der von dem Einen von uns entdeckten Reaction²⁾ durch Condensation des Aethoxyphenylendiamins mit einer *o*-Dicarbonylverbindung. — Die Bz-Oxychinoxaline erhielten wir durch Erhitzen der entsprechenden Aethoxyderivate mit starker Salzsäure auf 150—180°. Nur beim Aethoxychinoxalin selbst versagte die Methode; wir mussten das Bz-Oxychinoxalin auf directem Wege durch Condensation des von Hähle kürzlich dargestellten *m*-Oxyphenylendiamins mit Glyoxal herstellen.

Schliesslich haben wir Aethoxy- und Oxypiazthiol dargestellt, welche sich den Chinoxalinen völlig analog verhalten.

Hinsichtlich der Nomenclatur verweisen wir auf Ann. Chem. Pharm. 248, 76.



Das Aethoxychinoxalin entsteht beim Eintragen von Glyoxalbisulfid, im geringen Ueberschusse der theoretischen Menge, in die

¹⁾ Wir bemerken hierbei, dass Herr Dr. Groll in seiner Dissertation »Ueber Para-Phenetidin und Derivate desselben«, Basel 1888, welche wir zur Zeit der Abfassung unserer Arbeit nicht kannten, einige der von uns dargestellten Verbindungen des Phenacetins, nämlich das Nitrophenacetin, Nitrophenetidid und das Aethoxyphenylendiamin bereits beschrieben hat. Beim Nitrophenetidid findet Hr. Dr. Groll einen um 9° niedrigeren Schmelzpunkt wie wir; wir glauben jedoch unsere Angabe aufrecht erhalten zu müssen.

²⁾ O. Hinsberg, Annal. d. Chem. 237, 327.

heisse Lösung des Aethoxyphenylendiamins und tüchtigem Umschütteln, bis Alles in Lösung gegangen ist. Die Chinoxalinbildung ist in wenigen Minuten beendigt. Auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich während des Erkalten das Chinoxalin nahezu vollständig aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder zweckmässiger durch Destillation mit Wasserdämpfen wird es leicht rein erhalten; im letzteren Falle krystallisirt es im Destillate in glänzend weissen, feinen Nadeln aus.

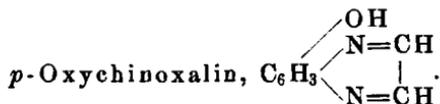
Die Analyse ergab:

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O	Gefunden
C	68.96	68.61 pCt.
H	5.74	5.96 »

Das Aethoxychinoxalin ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kochendem Wasser, wie auch in Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig; doch ist längeres Destilliren nothwendig, um es vollständig überzutreiben. Es schmilzt bei 81° und sublimirt bei höherer Temperatur nahezu unzersetzt. Der Geruch ist ein angenehm aromatischer, anisähnlich. Die Base löst sich in Säuren auf zu in Wasser leicht löslichen Salzen.

Die Lösung des Chinoxalins in concentrirter Schwefelsäure ist blutroth gefärbt, welche Färbung auf Zusatz von Wasser verschwindet und in Gelb übergeht.

Wird die Base mit Zinn und concentrirter Salzsäure längere Zeit gekocht, so wird ein Theil derselben in harzige Producte übergeführt, während ein anderer Theil unter Zerstörung des stickstoffhaltigen Ringes in Aethoxyphenylendiamin übergeht¹⁾; letzteres wurde durch seine Reaction mit Phenanthrenchinon leicht nachgewiesen. Dieses Verhalten ist von einigem Interesse, indem es beweist, dass der nicht mit anderen Atomgruppen belastete Chinoxalining ein relativ wenig beständiges Gebilde ist, viel unbeständiger z. B., als der nicht substituirte fünfgliedrige Ring der Anhydrobasen. Anscheinend sind die Spannungen im Chinoxalininge grösser, wie diejenigen im Ringe der Anhydrobasen.



Die Ueberführung des Aethoxychinoxalins in das Oxychinoxalin scheiterte an der relativ geringen Beständigkeit des Aethoxyderivates. Erhitzt man das Letztere mit concentrirter Salzsäure auf 140–150°, so erhält man das grün gefärbte, schwer lösliche Chlorhydrat eines

¹⁾ Vergl. auch das Verhalten des Toluchinoxalins gegen Zinn und concentrirte Salzsäure. Ann. d. Chem. 237, 327.

Farbstoffes, ausserdem konnten Chloräthyl und in der Lösung reichliche Mengen von Ammoniak nachgewiesen werden; Oxychinoxalin dagegen gelang es nicht aus dem Reactionsproducte zu isoliren. Das eben erwähnte gefärbte Product wurde nicht näher untersucht; es ist offenbar sehr complicirt zusammengesetzt und nur schwer krystallisirt zu erhalten. Allem Anscheine nach wird der Chinoxalinring unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen völlig zerstört, ähnlich wie bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure.

Die Darstellung des Oxychinoxalins ist dagegen leicht zu erreichen, wenn man das von Hähle¹⁾ beschriebene Oxyphenylendiamin²⁾ mit Glyoxalbisulfit in essigsaurer Lösung zusammenbringt.

Das Paraoxychinoxalin bietet in seinen Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit dem Paraoxychinolin; es krystallisirt aus heissem Wasser in schwach gelb gefärbten Nadelchen, welche auch nach der Sublimation einen Stich in's Gelbliche behalten. Die wässrige Lösung ist gelb gefärbt, auch die Salze mit Säuren und Alkalien lösen sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe auf. Die Löslichkeit in kaltem Wasser und Benzol ist gering, die in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether bedeutend grösser; es schmilzt bei 245°. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung; das Platinsalz krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, die in Wasser mässig leicht löslich sind. Mit Zinn und Salzsäure entsteht ein Reactionsproduct, das in gelben Krystallen erhalten wird. Mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat entstehen voluminöse Fällungen von Doppelsalzen.

Die Analyse ergab:

	Ber. für C ₈ H ₅ N ₂ O	Gefunden
C	65.75	65.70 pCt.
H	4.11	4.37 »
N	19.17	18.90 »



Erhitzt man die Mischung der alkoholischen Lösungen von Aethoxyphenylendiamin und Benzil kurze Zeit zum Kochen, so erfolgt leicht Bildung des Chinoxalins, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol im reinen Zustande gewonnen wird. Die Ausbeute ist quantitativ.

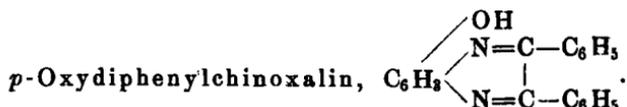
¹⁾ Hähle: Ueber *m*-Nitro-*p*-amidophenol. Journ. f. pr. Ch. 43, 62.

²⁾ Das Nitroamidophenol wurde mit Zinkstaub und Natronlauge in wässriger Lösung reduziert, freilich mit geringer Ausbeute.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{22}H_{18}N_2O$	Gefunden
C 80.98	80.82 pCt.
H 5.52	6.02 „

Das Aethoxy-diphenylchinoxalin krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 150° schmelzen und in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Wasser nahezu unlöslich sind. Concentrirte Schwefeläure löst das Chinoxalin mit tiefrother Färbung auf; es wird aus dieser Lösung durch Wasser als gelblichweisser Niederschlag gefällt. Die Gegenwart der beiden Phenylgruppen im Stickstoffringe macht den letzteren bei Weitem beständiger, wie den Ring des einfachen Aethoxychinoxalins, wenigstens bezüglich des Verhaltens gegen concentrirte Salzsäure. Es kommt hierbei offenbar die Anziehung der beiden Phenylgruppen zu den übrigen Atomen oder Atomgruppen des Systems in Betracht.

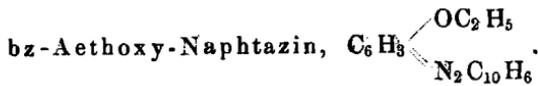


Wird die vorherige Verbindung mit nicht zu wenig concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr 6 bis 8 Stunden lang auf $160\text{--}180^{\circ}$ erhitzt, so bildet sich leicht unter Abspaltung der Aethylgruppe, als Chloräthyl, das *p*-Oxydiphenylchinoxalin. Durch Auflösen des Reactionsproductes in heisser verdünnter Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das Phenol rein erhalten.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2O$	Gefunden
C 80.54	81.02 pCt.
H 4.70	5.30 „

Das *p*-Oxydiphenylchinoxalin krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Prismen, die bei 251° schmelzen; durch Sublimation erhält man das Phenol in gelblichweissen, feinen Nadelchen. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich. Die Lösung in Natronlauge ist gesättigt gelb gefärbt. Die Substanz besitzt gleichzeitig die Eigenschaften eines Phenols und einer schwachen Base und bildet dementsprechend mit Kali- oder Natronlauge, wie auch mit Mineralsäuren wenig beständige Salze. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Phenol wie das Aethoxyderivat.



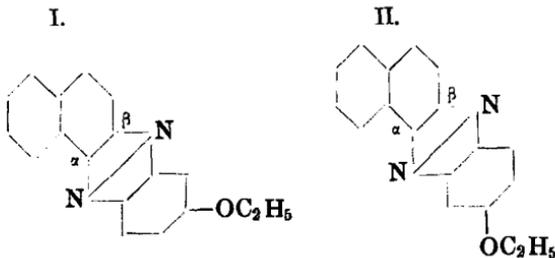
Das bz-Aethoxy-naphtazin entsteht, wenn man die auf 0° abgekühlten Auflösungen von β -Naphtochinon und Aethoxydiazin in Eisessig zusammengiesst und einige Zeit stehen lässt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt das Reactionsproduct in Form eines braunen Niederschlages aus, aus welchem sich das reine Azin nicht durch Umkrystallisiren gewinnen lässt; dagegen gelingt die Reindarstellung leicht durch vorsichtige Sublimation des Rohproductes. Wird das Sublimat aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das Naphtazin in feinen, gelblichen Nadelchen.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 186—187°. Mit concentrirter Salzsäure entsteht ein schwer lösliches gelbrothes Salz. Fügt man zu der salzsauren Lösung Zinnchlorür, so werden schwarzviolette Nadelchen eines Reductionsproductes gefällt. Die Lösung des Naphtazins in concentrirter Schwefelsäure ist im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden violettroth.

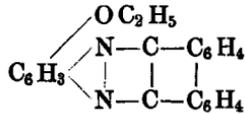
Die Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden
N	10.22	10.00 pCt.

Das Aethoxynaphtazin kann in zwei structurisomeren Verbindungen vorkommen, je nachdem das zur Aethoxygruppe in Meta- oder das in Parastellung stehende Stickstoffatom mit dem α -Kohlenstoffatom des Naphtochinons zusammentritt:



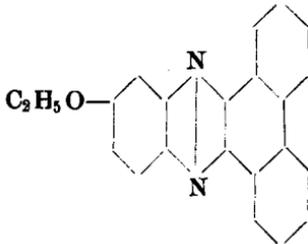
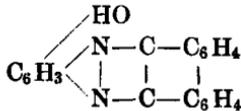
Das eben beschriebene, bei 186° schmelzende Naphtazin ist wahrscheinlich das höher schmelzende Isomere, da sich in der Mutterlauge ein niedriger schmelzender Körper vorfindet, der jedoch nicht völlig rein erhalten wurde.

p-Aethoxy-Phenanthrazin.

Diese Verbindung bildet sich leicht und in quantitativen Ausbeute beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösung des Diamins mit einer heissen Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig. Es scheidet sich alsbald das Phenanthrazin als voluminöser, bräunlich-weisser Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisirt wird oder in siedendem Chloroform gelöst und aus dieser Lösung durch Alkohol ausgefällt wird.

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	84.01	83.38 pCt.
H	5.08	5.48 »

Das reine Aethoxyphenanthrazin bildet gelblichweisse, feine Kryställchen, die bei 210° schmelzen und in Aether, Alkohol, Eisessig sehr schwer, leichter in Chloroform löslich sind; in Wasser ist es ganz unlöslich. Die schön blauviolett gefärbte Lösung des Azins in concentrirter Schwefelsäure geht beim Verdünnen mit Wasser in gelb über unter Abscheidung des Phenanthrazins. Mit concentrirter Salzsäure bildet es ein schwer lösliches, ziegelrothes Chlorhydrat. Nach seiner Bildungsweise hat das *p*-Aethoxyphenanthrazin folgende Constitution:

*p*-Oxy-Phenanthrazin.

Man erhält dieses Phenol aus Aethoxyphenanthrazin und starker Salzsäure nach dem bei dem Oxydiphenylchinoxalin angegebenen Verfahren. — Aus der alkalischen Lösung des Reactionsproductes wird das Phenol am besten mit Essigsäure gefällt. Zur Reinigung wird das gefällte Product in viel Alkohol gelöst und diese mit Lösung Wasser versetzt, wodurch das Phenol als voluminöser, flockiger gelber

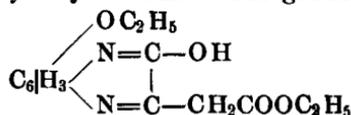
Niederschlag erhalten wird. Man kann auch das Rohproduct aus Eisessig umkrystallisiren.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

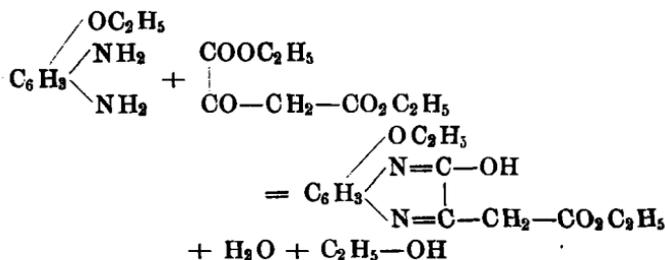
	Ber. für C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O	Gefunden
C	81.08	80.97 pCt.
H	4.06	4.55 „

Das reine Oxyphenanthrazin bildet schwefelgelbe, feine Nadelchen — aus Eisessig krystallisirt — die in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr schwer löslich sind; die Löslichkeit in siedendem Eisessig ist etwas grösser. Es schmilzt über 300° und sublimirt, beinahe unzersetzt, in hellgelben feinen Kryställchen. Es ist in kochender Natronlauge mit dunkelrother Farbe löslich; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das schön orangerothe, in Wasser und kalter Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz aus. Versucht man dasselbe durch Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen Natron zu befreien, so zerfällt es theilweise in die Componenten. Suspendirt man das Salz in viel Wasser und lässt einige Zeit stehen, so scheidet sich das reine Phenol als schwefelgelber, voluminöser Niederschlag aus; es ist dies eine Methode, die man vortheilhaft benutzen kann, um das reine *p*-Oxyphenanthrazin zu erhalten; wahrscheinlich wirkt bei dieser Zerlegung die Kohlensäure der Luft und des Wassers ein. Ebenso bildet es mit Salzsäure ein braunrothes Salz, das mit viel Wasser zerfällt. Das Oxyphenanthrazin hat Farbstoffcharakter. Wolle und Baumwolle werden beim Kochen mit einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes bei Gegenwart von Soda gelb gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe auf, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

bz-Aethoxy-oxychinolalinessigsäureäthylester



Der Oxalessigester, dessen Untersuchung in seinem Verhalten gegen *o*-Diamine uns Hr. W. Wislicenus gütigst überlassen hat, reagirt in normaler Weise, wie eine α -Ketonsäure, mit Aethoxyphenylendiamin, im Sinne folgender Gleichung:

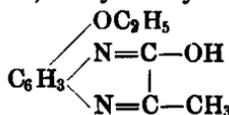


Die Condensation erfolgt am besten in verdünnter essigsaurer Lösung beim gelinden Erwärmen; durch Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Productes aus mässig verdünntem Alkohol wird das Chinoxalin rein gewonnen.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
N 10.14	10.02 pCt.

Das Chinoxalin bildet aus Alkohol krystallisirt, feine, schön gelbe Nadeln, die bei 186° schmelzen; es ist in Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösung des Chinoxalins in Natronlauge ist farblos; diejenige in concentrirter Schwefelsäure schwach gelbroth.

bz-Aethoxy-Oxymethylchinoxalin

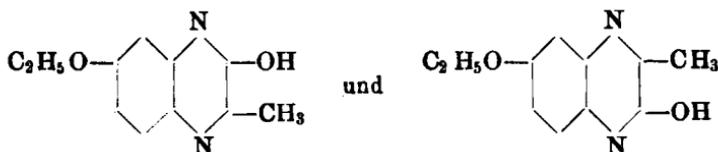


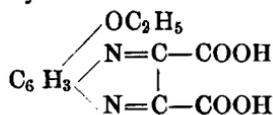
Wird die vorhergehende Verbindung mit etwas mehr als 2 Aequivalenten wässriger Natronlauge einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet das Reactionsproduct auf Zusatz von verdünnter Salzsäure eine weisse Krystallmasse aus, die durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen erhalten wird. Wie aus der Analyse zu ersehen ist, liegt in dieser Substanz nicht die freie Carbonsäure, sondern das *bz*-Aethoxy-Oxymethylchinoxalin vor.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
N 13.72	13.52 pCt.

Es findet somit bei der Einwirkung von Natronlauge auf den Ester gleichzeitig Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure statt; die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein.

Dieses Chinoxalin ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in kochendem Wasser wenig in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich; Schmp. 224° . Es hat die Eigenschaften einer schwachen Base und einer schwachen Säure. In Alkalien, nicht aber in Alkalicarbonat, löst es sich farblos auf, in starker Salzsäure und Schwefelsäure ist es mit gelbrother Färbung löslich. Diese Verbindung, sowie die vorhergehende kann in zwei structurisomeren Formen entstehen; wahrscheinlich sind die von uns dargestellten Präparate zusammenkrystallisirende Gemenge der beiden Isomeren.

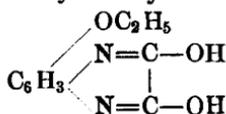


p-Aethoxychinoxalindicarbonsäure

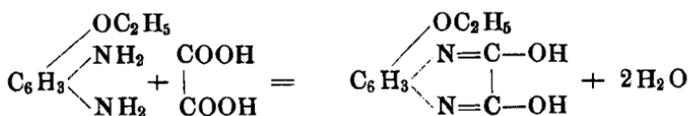
Dioxyweinsaures Natrium condensirt sich mit Aethoxyphenylen-diamin leicht unter den in früheren Arbeiten angegebenen Bedingungen; beim Ansäuern des Reactionsproductes mit verdünnter Salzsäure scheidet sich die Dicarbonsäure nach längerem Stehen in spiessigen Krystallen aus, die aus Wasser umkrystallisirt werden.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$	Gefunden
C 54.98	55.54 pCt.
H 3.81	4.25 »

Die Säure ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, in Aether weniger leicht löslich; sie schmilzt bei 186° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und wird von concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe gelöst, welche durch Wasserzusatz verschwindet und in Gelb übergeht.

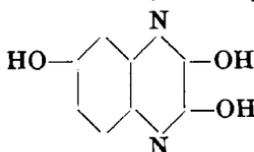
p-Aethoxydioxychinoxalin

Diese Verbindung, die schon in der zu Anfang dieser Abhandlung angeführten Arbeit kurz von uns beschrieben worden ist, bildet sich beim Erhitzen des oxalsauren *m*-Aethoxyphenylen-diamins auf $150-160^\circ$:



oder auch beim Zusammenschmelzen des Diamins mit überschüssiger Oxalsäure bei 160° .

Sie bildet feine, farblose Nadeln, die in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind und über 300° schmelzen.

p-Oxydioxychinoxalin, Trioxychinoxalin.

Das Trioxychinoxalin entsteht beim Erhitzen der eben beschriebenen Verbindung mit concentrirter Salzsäure auf 180° . Das

Product wird in Natronlauge gelöst, die alkalische Lösung mit Thierkohle behandelt und das Trioxychinoxalin mit Essigsäure ausgefällt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	53.93	53.9 pCt.
H	3.38	3.60 >
N	15.73	15.50 >

Die Verbindung bildet kaum gefärbte mikroskopische Nadelchen welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind; die alkalische Lösung ist schwach gelb gefärbt; in concentrirter Schwefelsäure ist der Körper mit gelbgrüner Farbe löslich; beim Erhitzen sublimirt er unter theilweiser Zersetzung.



Diese Verbindung entsteht leicht aus dem Aethoxyphenylendiamin und Natriumbisulfit bei 180°. Das Rohproduct wird am besten der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei längeres Destilliren erforderlich ist, da das Pliazthiol ziemlich schwer übergeht. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln von intensiv anisartigem Gesuche und schmilzt bei 76—77°; es ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit concentrirten Mineralsäuren entstehen gelb gefärbte Salze, die durch Wasser zerlegt werden. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird Schwefelwasserstoff abgespalten und Aethoxyphenylendiamin gebildet. Das *p*-Aethoxypliazthiol verhält sich in seinen physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeit, Flüssigkeit mit Wasserdämpfen, Geruch, und auch gegen Zinn und Salzsäure, dem *p*-Aethoxychinoxalin ausserordentlich ähnlich.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
N	15.55	15.15 pCt.

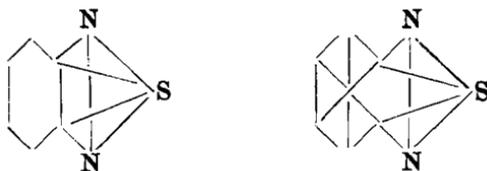


Entsteht beim Erhitzen der eben beschriebenen Verbindung mit starker Salzsäure auf 170°; die Ausbeute ist keine quantitative, vielmehr werden in Wasser sehr schwer lösliche, nicht näher untersuchte Nebenproducte gebildet, von denen sich das Oxypliazthiol durch Auskochen mit Wasser trennen lässt. Es bildet farblose bis schwach gelb gefärbte Blättchen, die sich in heissem Wasser mit gelblicher Farbe auflösen; in Alkohol und Aether ist die Verbindung leicht löslich.

Concentrirte Mineralsäuren lösen das Oxypliazthiol unter Bildung gelbgefärbter Salze, die durch Zusatz von Wasser zerlegt werden. Mit Zinn und Salzsäure wird Schwefelwasserstoff abgespalten, wie aus allen Pliazthiolen, und es hinterbleibt vermuthlich Oxyphenylendiamin. Das Oxypliazthiol schmilzt bei 157—158°.

	Berechnet	Gefunden
N	18.42	18.19 pCt.

Nachschrift (von O. Hinsberg). Die zuletzt beschriebenen Versuche zeigen, dass das Aethyl-Oxypliazthiol gegen concentrirte Salzsäure bei 150° beständiger ist, wie das Aethyl-Oxychinoxalin, eine gewisse auffallende Thatsache. Ich habe schon bei einer früheren Gelegenheit¹⁾ auf die Bedeutung aufmerksam gemacht, welche diese Beständigkeit des Pliazthiols resp. Pliaselenolringes bezüglich der Theorie der geschlossenen Ringe hat. Da die Anziehung zwischen Schwefel resp. Selenatom und den beiden benachbarten Stickstoffatomen nur sehr gering ist, müssen andere Anziehungskräfte, in diesem Falle zwischen dem Schwefel oder Selenatom und den Kohlenstoffatomen des Ringes vorhanden sein. Am einfachsten genügt man dieser Forderung durch die Annahme von inneren Bindungen im Pliazthiolring resp. Pliaselenolring, wie dies durch eine der beiden folgenden Schemata ausgedrückt wird:



Ich halte die an oben citirter Stelle ausgesprochene Anschauung auch heute noch für die einfachste und wahrscheinlichste Erklärung der vorliegenden Thatsachen.

Bei der Verallgemeinerung meiner theoretischen Ansichten hielt ich es damals für nöthig, dieselben der Theorie der potentiellen Valenz von Bamberger entgegenzustellen. Herr Bamberger hat mir vor einiger Zeit geantwortet, dass ich seine Theorie missverstanden habe. Da Bamberger bisher nicht versucht hat, die Möglichkeit derartiger Missverständnisse auszuschliessen²⁾, vielmehr zugiebt, dass

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 51.

²⁾ Bamberger, diese Berichte XXIV, 2055: »Dass dem Begriff der potentiellen Valenz keine klare physikalische Vorstellung zu Grunde liegt, scheint mir kein Hinderniss zu sein, welches ihrer Einführung im Wege steht. Sie hat zunächst ihre Aufgabe erfüllt, wenn sie der Annahme zum Ausdruck verhilft, dass neben dem gewöhnlichen Valenzzustand, wie er in der aliphatischen Reihe existirt, noch ein zweiter auftritt.«

Dies ist die letzte Empfehlung der potentiellen Valenz durch Herrn Bamberger.

seinen Ausführungen klare, physikalische Vorstellungen nicht zu Grunde liegen, glaube ich vorläufig keine Veranlassung zu haben, auf die Theorie der potentiellen Valenz nochmals einzugehen.

Freiburg im Brsg.

Laboratorium des Prof. E. Baumann.

76. E. Feith: Berichtigung über Mesitylencarbonsäureester.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Vor kurzem beschrieb ich¹⁾ den Methylester der in der Ueberschrift genannten Säure als Blättchen vom Schmelzpunkt 139—140°. Diese Angabe beruht auf einer Verwechslung. Der Ester, aus dem Silbersalze und Jodmethyl erhalten, ist ein Oel, welches bei 242—244° (corr.) siedet.

Neustadt a. d. Hardt, Januar 1892.

77. P. Bruck: Berichtigung.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Bei meiner letzten Publication über die Jodadditionsproducte der Acetylendicarbonsäure und der Propargylsäure¹⁾ habe ich zu meinem Bedauern übersehen, dass das Propargylsäuredijodid bereits von den Herren B. Homolka und F. Stolz²⁾ dargestellt worden ist und daher den genannten Herren die Priorität für die Auffindung dieser Verbindung gebührt.

78. Victor Meyer: Antwort auf eine irrthümliche Kritik.

(Eingegangen am 8. Februar.)

In einer sehr interessanten Abhandlung über die Nitrirung von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe schreibt Herr Konowaloff¹⁾ u. A.: »Die normalen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe können durch Einwirkung schwacher Salpetersäure nitrirt werden — entgegen den Angaben von V. Meyer und Locher, Liebig's Annalen 180, 140.« — Diese Bemerkung hat mich nicht wenig überrascht. Ich habe niemals

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3544.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 4118.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2284.

⁴⁾ Compt. rend. 114, 27.