

Analyse: Ber. Procente: Pt 23.80.  
 Gef. » » 22.84.

Bemerkenswerth ist, dass das Imidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lediglich ein Diacetat,  $C_{10}H_7N_3O_2 \cdot (C_2H_3O)_2$ , liefert. Die nach Verdünnen des Reactionsproducts mit Wasser und Neutralisiren mit Kaliumcarbonat abgeschiedene harzige Masse liefert beim Umkrystallisiren aus Spiritus dicke, schön ausgebildete, anscheinend rhombische Patten, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Spiritus löslich und schmilzt bei  $138^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_3O_4$ .

Procente: C 58.53, H 4.58, N 14.63.  
 Gef. » » 58.56, 57.31, » 5.28, 5.38, » 15.05, 15.14.

Ich hoffe jetzt das Imidin auch in der Phenyl- und Tolyreihe in grösserer Menge darstellen zu können, um seine Constitution mit Sicherheit ermitteln zu können.

#### 104. A. Pinner: Ueber Imidoäther.

(Eingegangen am 12. März.)

In den letzten Jahren sind von jüngeren Fachgenossen einige weitere Untersuchungen über Imidoäther ausgeführt worden, welche hier kurz beschrieben werden sollen. Ich benutze die Gelegenheit, um das Andenken an einen jüngeren Chemiker, den leider zu früh verstorbenen strebsamen und talentvollen Dr. Martin Sommerfeld zu ehren.

Imidoäther aus Hexylcyanid (Oenanthonitril) von M. Sommerfeld. Durch trockene Destillation von Ricinusöl theils nach den Angaben von Krafft<sup>1)</sup> im Vacuum, theils bei gewöhnlichem Luftdruck, und sorgfältiges Fractioniren der bei  $140-160^{\circ}$  überdestillirenden Antheile wurde Oenanthol vom Sdp.  $150^{\circ}$  dargestellt, dieses durch Hydroxylamin in das bei  $54^{\circ}$  schmelzende, in schönen Tafeln krystallisirende Oxim  $C_6H_{13} \cdot CHNOH$  übergeführt<sup>2)</sup> und letzteres mittels Essigsäureanhydrid in bei  $175-178^{\circ}$  siedendes Oenanthonitril  $C_6H_{13}CN$  verwandelt<sup>3)</sup>. Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch dieses Nitrils und verschiedener Alkohole wurden die Chlorhydrate verschiedener Imidoäther bereitet. Am leichtesten krystallisirt das Salz des Heptenylimidomethyläthers, die Salze der Imidoäther mit höheren Alkoholen krystallisiren um so schwie-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 2034.

<sup>2)</sup> Wittenberger, diese Berichte 16, 2992.

<sup>3)</sup> Lach, diese Berichte 17, 1572.

riger, je grösser das Molekül des Alkohols ist, sodass die Chlorhydrate des Imidobutyl- und Imidoamyläthers überhaupt nur als mit Krystallen durchsetzte Syrupe gewonnen werden konnten. Alle bereiteten Chlorhydrate zeigten grosse Hygroskopicität und zerflossen äusserst leicht an der Luft. Sie sind leicht in Alkohol und Aceton, nicht in Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff löslich und werden durch Wasser leicht zu Oenanthsäureester und Salmiak, durch Erhitzen zu Alkylchlorid und Oenanthsäureamid zersetzt.

Der salzsaure Heptenylimidomethyläther,  $C_6H_{13}C(NH)OCH_3 \cdot HCl$ , krystallisirt in schönen, glänzenden, bei  $88^0$  schmelzenden Blättern.

Analyse: Ber. Procente Cl 19.78.

Gef. » » 19.65, 19.61.

Der salzsaure Heptenylimidoäthyläther,  $C_6H_{13} \cdot C(NH)OC_2H_5 \cdot HCl$ , krystallisirt in Blättern, deren Schmelzpunkt bei  $67^0$  gefunden wurde.

Analyse: Ber. Procente: Cl 18.35.

Gef. » » 18.48.

Der salzsaure Heptenylimidopropyläther,  $C_6H_{13} \cdot C(NH)OC_3H_7 \cdot HCl$ , wurde in bei  $70^0$  schmelzenden Blättern erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Cl 17.11.

Gef. » » 17.35, » 17.40.

Die Schmelzpunkte sind jedenfalls zu niedrig gefunden worden. Versuche, aus den Salzen durch Kaliumcarbonat die freien Imidoäther darzustellen, gaben kein Resultat. Es wurden lediglich Zersetzungsproducte gewonnen.

Durch Zusammenstellenlassen der Chlorhydrate mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak wurde das salzsaure Heptenylamidin  $C_6H_{13} \cdot C \cdot (NH)NH_2 \cdot HCl$  bereitet und durch Verdunstenlassen des Alkohols (beim Verdampfen in höherer Temperatur findet Zersetzung statt), Waschen des Rückstandes mit Aether, Lösen in Aceton und Fällen mit Aether aus der filtrirten Lösung wurde das Amidinsalz gereinigt. Es ist sehr zerfliesslich, sehr leicht in Wasser und Alkohol, leicht in Aceton, nicht in Aether und Benzol löslich. Sein Schmelzpunkt wurde (wahrscheinlich zu niedrig) bei  $66^0$  gefunden.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{13} \cdot C(NH)NH_2 \cdot HCl$ .

Procente: C 51.06, H 10.33, N 17.02, Cl 21.51.

Gef. » » 51.35, » 10.79, » 17.35, » 21.24, 21.40, 21.31.

Das Platindoppelsalz,  $(C_7H_{15}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$  scheidet sich in goldgelben, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslichen, bei  $157^0$  schmelzenden Nadeln aus.

Analyse: Ber. Procente: N 8.42, Pt 29.17.

Gef. » » 8.81, » 29.07.

Das Nitrat,  $C_7H_{16}N_2 \cdot HNO_3$ , aus dem Chlorhydrat mittels Silbernitrat dargestellt, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei  $131^\circ$  schmelzende Prismen.

Analyse: Ber. Procente: C 43.98, H 8.90, N 21.99.

Gef. » » 43.67, » 8.86, » 22.16.

Das Chromat,  $(C_7H_{16}N_2)_2 \cdot H_2CrO_4$  scheidet sich auf Zusatz von Kaliumchromatlösung zur Chlorhydratlösung aus und krystallisirt aus Wasser in gelben, ziemlich leicht löslichen, bei  $149^\circ$  schmelzenden Blättern, die durch Alkohol schnell zersetzt werden.

Analyse: Ber. Procente: N 14.96.

Gef. » » 15.33, 15.56.

Das Pikrat,  $C_7H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  scheidet sich auf Zusatz wässriger Pikrinsäurelösung zur Chlorhydratlösung in gelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei  $152^\circ$  schmelzen und ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 19.61.

Gef. » » 19.73.

Durch Einwirkung von Methylamin auf Heptenylimidoäther wurde

das symmetrische Dimethylheptenylamidin  $C_6H_{13} \cdot C \begin{matrix} \nearrow NCH_3 \\ \searrow NHCH_3 \end{matrix}$

bereitet, von welchem nur das Platindoppelsalz in analysenreinem Zustande gewonnen werden konnte, indem der nach Verdunstenlassen des Alkohols und des überschüssigen Methylamins und nach Abfiltriren des Salmiaks hinterbleibende Syrup mit Platinchlorid versetzt wurde. Hierauf entstand ein anfangs öligler Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in bei  $183^\circ$  schmelzenden Würfeln krystallisirt und ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich ist.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{20}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Procente: C 29.96, H 5.82, N 7.77, Pt 26.91.

Gef. » » 29.55, » 5.45, » 8.12, » 26.65.

Das mit dieser Verbindung isomere asymmetrische Dimethylheptenylamidin,  $C_6H_{13} \cdot C(NH) \cdot N(CH_3)_2$  wurde durch Einwirkung von Dimethylamin auf salzsauren Heptenylimidoäther bereitet. Nach dem Verdunstenlassen des Lösungsmittels wurde der hinterbleibende Syrup mit Natronlauge versetzt, die freie Base mit Aether ausgezogen und nach Verjagung des Aethers und noch beigemenkten Dimethylamins wieder in das Chlorhydrat verwandelt. So wurde das salzsaure Salz in sehr hygroskopischen, bei  $83-84^\circ$  schmelzenden, in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslichen Prismen erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{20}N_2 \cdot HCl$

Procente: N 14.54, Cl 18.44.

Gef. » » 14.95, » 18.45.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Alkohol in goldgelben kurzen, bei 178° schmelzenden, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und verdünntem Alkohol löslichen Prismen.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{20}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Procente: C 26.91, H 7.77, N 5.82, Pt 29.96.

Gef. » » 27.10, » 8.16, » 5.91, » 29.57.

Heptenylimidophenylthioharnstoff,  $C_6H_{13} \cdot C(NH) \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$  wurde durch Zusammenstehenlassen einer Mischung von Phenylsenföl und mit der berechneten Menge Natronlauge versetztem salzsauren Heptenylamidin erhalten. Die Verbindung scheidet sich in Krystallen ab und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 64° schmelzende Prismen, die leicht in Alkohol, Aceton, Aether, Benzol, nicht in Wasser, kaum in Ligroin sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{13}C(NH)NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ .

Procente: C 63.88, H 7.98, N 15.97.

Gef. » » 63.64, » 8.24, » 16.27.

Heptenyldiphenyldiureid,  $C_6H_{13} \cdot C \begin{matrix} N \cdot CO \cdot NHC_6H_5 \\ NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$ .

Diese Verbindung erhält man durch tropfenweisen Zusatz von Phenylisocyanat zu überschüssigem, mit Natronlauge versetzten salzsauren Heptenylamidin als käsig sich zusammenballenden weissen Niederschlag, welcher etwas Phenylisocyanat einschliesst. Nach beendetem Zusatz zerreibt man den Niederschlag mit etwas frischem freigemachten Amidin, trocknet ihn und krystallisirt ihn aus Aceton um, da er sich schon beim Erhitzen mit Alkohol etwas zersetzt. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und Benzol, etwas leichter in Alkohol und Aceton und schmilzt bei 170°.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{26}N_4O_2$ .

Procente: C 68.85, H 7.11, N 15.30.

Gef. » » 69.12, » 7.41, » 15.68, 15.39.

Das Diureid wird durch Kochen mit Alkohol langsam, durch Kochen mit Eisessig sehr schnell zersetzt zu Heptoylphenylharnstoff,  $C_6H_{13}CO \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ , welcher in langen bei 89° schmelzenden Nadeln krystallisirt und in Alkohol, Aceton, Benzol, nicht in Wasser löslich ist.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{20}N_2O_2$ .

Procente: C 67.74, H 8.06, N 11.29.

Gef. » » 67.54, » 8.26, » 11.29.

Endlich wurden aus dem Heptenylamidin durch Zusammenstehenlassen mit Acetessigester bzw. dessen Derivaten einige Hexyloxypyrimidine dargestellt.

Hexylmethyloxypyrimidin,  $C_6H_{13} \cdot C \begin{matrix} N-C \cdot CH_3 \\ >CH \\ N-C \cdot OH \end{matrix}$  scheidet

sich allmählich ab, wenn mit der äquivalenten Menge Natronlauge

versetztes salzsaures Heptenylamidin mit Acetessigester und so viel Alkohol versetzt wird, dass klare Lösung eintritt. Nach mehrtägigem Stehen säuert man mit Essigsäure an und krystallisirt aus Aceton um. Lange, bei 82° schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Alkalien und Mineralsäuren.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{18}N_2O$ .

Procente: C 68.04, H 9.28, N 14.43.

Gef. » » 67.69, » 9.18, » 14.41.

Das Silbersalz,  $C_{11}H_{17}N_2OAg$  wurde als Niederschlag aus dem in möglichst wenig verdünntem Ammoniak gelösten Oxyprymidin durch Silbernitrat erhalten.

Ber. Procente: Ag 35.88.

Gef. » » 35.61.

Hexyldimethoxyprymidin,  $C_6H_{13} \cdot C \begin{cases} N-C \cdot CH_3 \\ >C \cdot CH_3, \\ N-C \cdot OH \end{cases}$

wie die vorhergehende Verbindung mit Hilfe von Methylacetessigester dargestellt bildet bei 102° schmelzende, seidenglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol, Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Alkalien und Mineralsäuren löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}N_2O$ .

Procente: C 69.23, H 9.61, N 13.46.

Gef. » » 68.93, 69.24, » 9.91, 9.68, » 13.26, 13.37.

Das Silbersalz,  $C_{12}H_{19}N_2OAg$  ist ein sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: Ag 34.28.

Gef. » » 34.91.

Hexylmethyläthoxyprymidin,  $C_6H_{13} \cdot C \begin{cases} N-C \cdot CH_3 \\ >C \cdot C_2H_5, \\ N-C \cdot OH \end{cases}$

mit Hilfe von Aethylacetessigester bereitet bildet bei 89° schmelzende, seidenglänzende Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{22}N_2O$ .

Procente: C 70.27, H 9.91, N 12.61.

Gef. » » 69.92, » 9.80, » 12.53.

Das Silbersalz  $C_{13}H_{21}N_2OAg$  ist ebenfalls lichtempfindlich.

Analyse: Ber. Procente: Ag 32.83.

Gef. » » 32.79.

Hexylphenyloxyprymidin,  $C_6H_{13} \cdot C \begin{cases} N-C \cdot C_6H_5 \\ >CH \\ N-C \cdot OH \end{cases}$ , mit

Hilfe von Benzoylessigester dargestellt bildet bei 167° schmelzende leicht verfilzende Nadeln. In indifferenten Lösungsmitteln ist es schwerer löslich als die vorhergehenden Verbindungen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_2O$ .

Procente: C 75.00, H 7.81, N 10.94.

Gef. » » 74.90, » 7.93, » 11.07.

Das Silbersalz,  $C_{16}H_{19}N_2OAg$ , weisser, lichtempfindlicher, in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag, ergab 29.90 statt 29.75 pCt. Ag.



Bei der Einwirkung von Oxalessigester auf Heptenylamidin konnten die in primärer Reaction entstehenden Producte nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Es wurde deshalb die Reactionsmasse zur Trockne verdampft, der ölige Rückstand mit Aceton ausgezogen, der Auszug vom Aceton befreit, in verdünnter Natronlauge gelöst und daraus mit Salzsäure gefällt. Aus Alkohol oder Aceton umkrystallisirt bildet die Säure eine körnig-krystallinische Masse, die kaum in Aether und kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol und Aceton sich löst, beim Erhitzen sich dunkel färbt und bei  $219^{\circ}$  unter Kohlensäureentwicklung schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 58.93, H 7.14, N 12.50.

Gef. » » 58.61, » 7.15, » 12.53.

Löst man die Säure in möglichst wenig verdünntem Ammoniak und setzt heisse Chlorbaryumlösung hinzu, so scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz  $(C_{11}H_{15}N_2O_3)_2Ba$ , in farblosen, wasserfreien Nadeln aus, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser sich lösen.

Analyse: Ber. Procente: Ba 23.50.

Gef. » » 23.56, 23.54.

#### Imidoäther aus Cyanessigester von Carl Oppenheimer.

Der Cyanessigester,  $CN \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , liefert mit Alkohol und Salzsäure glatt die salzsauren Imidomalonäther,  $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH)OR \cdot HCl$ . Es ist diese Reaction um so bemerkenswerther, als es nicht gelingt, aus den gechlorten Acetonitrilen die entsprechenden Imidoäther zu gewinnen. Freilich besitzen die aus Cyanessigester entstehenden Imidoäthersalze noch geringere Beständigkeit als die Imidoäther im Allgemeinen und liefern weit schwieriger mit verschiedenen Reagentien analysirbare Derivate.

Zur Darstellung des salzsauren Imidomalonäthylesters leitet man in ein Gemisch äquimolecularer Mengen Cyanessigester und Alkohol unter guter Kühlung einen langsamen Strom Salzsäuregas. Innerhalb 24 Stunden scheiden sich grosse, glasglänzende, farblose Prismen des Salzes aus, welche meist geringe Mengen von Salmiak eingeschlossen enthalten, bei  $95^{\circ}$  zusammensintern und bei  $102^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ .

Procente: N 7.16, Cl 18.16.

Gef. » » 8.23, » 18.51.

Der freie Imidoäther wurde als schwach gelbliches Oel erhalten. Er ist nicht analysirt worden. Durch Erwärmen zersetzt sich das Salz in Chloräthyl und Malonaminsäureester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ .

Zur Constatirung dieser nach Art aller salzsauren Imidoäther verlaufenden Zersetzung wurde eine etwas grössere Menge zersetzt, der Rückstand in Aceton gelöst und die Lösung verdunsten gelassen. Die Verbindung hinterbleibt zunächst ölig, erstarrt aber allmählich zu grossen, bei  $50^\circ$  schmelzenden Nadeln, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst leicht sich lösen und nur durch völliges Verdunstenlassen des Lösungsmittels wieder in fester Form zu gewinnen sind.

Analyse: Ber. für  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ .

Procente: C 45.80, H 6.87, N 10.69.

Gef. » » 46.17, » 7.03, » 11.51.

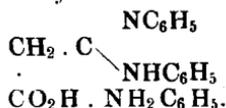
Lässt man den salzsauren Imidoäther mit alkoholischem Ammoniak zusammenstehen, so werden beide Oxäthylgruppen durch  $\text{NH}_2$  ersetzt und man erhält das Imidomalonamid,  $\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ , als salzsaures Salz. Dasselbe scheidet sich in grossen, glänzenden, rhombischen Prismen aus, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol sich lösen, beim Aufbewahren allmählich ihren Glanz verlieren und bei  $150^\circ$  ohne zu schmelzen sich zersetzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: N 30.55, Cl 25.81.

Gef. » » 31.00, » 25.44.

Das freie Amidin konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. Durch Einwirkung von Methylamin und von Dipropylamin auf den salzsauren Imidoäther wurden harzige Producte gewonnen, durch Einwirkung von Anilin in alkoholischer Lösung beim Erwärmen eine aus Methylalkohol in feinen, bei  $223^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirende an der Luft braun werdende Substanz, welche wahrscheinlich das Anilinsalz der diphenylirten Acetamidincarbonsäure ist:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 72.62, H 6.04, N 12.10.

Gef. » » 72.54, 73.11, » 5.38, 5.27, » 12.36, 12.10.

Acetamido-methyloxyrimidin,  $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{N}-\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \text{N}-\text{C} \cdot \text{OH} \end{array} > \text{CH}$

erhält man leicht aus Acetessigester und salzsaurem, mit der berechneten Menge Natronlauge versetzten Imidomalonamid. Man lässt das Ge-

misch mehrere Tage stehen und krystallisirt die ausgeschiedene Masse aus Wasser um. Feine weisse, bei 250° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, sehr leicht in kaltem, leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_3O_2$ .

Procente: C 50.30, H 5.37, N 25.15.  
Gef. » » 50.48, » 4.95, » 25.24

Acetamido-phenyloxypyrimidin,  $NH_2CO \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} N-C \cdot C_6H_5 \\ >CH \\ N-C \cdot OH \end{matrix}$

entsteht in gleicher Weise bei Anwendung von Benzoylessigester und krystallisirt aus verdünntem Spiritus in feinen Nadeln, welche bei 243° schmelzen und schwerer löslich sind, wie die vorhergehende Verbindung.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}N_3O_2$ .

Procente: C 62.88, H 4.80, N 18.34.  
Gef. » » 62.97, » 4.71, » 18.44.

Eine grössere Zahl neuer Oxypyrimidine ist gleichzeitig von Hrn. Carl Oppenheimer mit Hülfe von Acetondicarbonester bereitet worden. Die Darstellung des Letzteren ist, etwas abweichend von den Angaben v. Pechmann's, direct durch Eingiessen des Reactionproducts aus Citronensäure und Schwefelsäure in sehr stark gekühlten absoluten Alkohol bewirkt und in den meisten Fällen der rohe mit Aether extrahirte Ester benutzt worden. Man fügt zur Lösung eines salzsauren Amidins die berechnete Menge Kaliumcarbonat und der Acetondicarbonester und so viel Alkohol, dass klare Lösung eintritt, lässt mehrere Tage stehen, wobei Krystallausscheidung erfolgt, macht dann mit Essigsäure schwach sauer, um etwa gelöst gebliebene Substanz zu fällen, und krystallisirt aus Alkohol um.

Phenyl oxypyrimidinessigsäureester,  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} N-C \cdot CH_2CO_2C_2H_5 \\ >CH \\ N-C \cdot OH \end{matrix}$ , aus Benzamidin und Acetondicarbonester

bereitet, bildet lange feine, bei 155° schmelzende Nadeln, die kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, leicht in Alkalien und Mineralsäuren sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_2O_3$ .

Procente: C 65.12, H 5.43, N 10.85.  
Gef. » » 65.40, » 5.47, » 10.87.

Durch Zusammenstehen mit Natronlauge in der Kälte wird der Ester leicht verseift und in die

Phenyl oxypyrimidinessigsäure,  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} N-C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ >CH \\ N-C \cdot OH \end{matrix}$

übergeführt. Diese Säure, aus dem Natronsalz durch Salzsäure ab-

geschieden, bildet aus verdünntem Spiritus umkrystallisirt, glänzende Blättchen, welche schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol sich lösen. Beim Erhitzen schmilzt die Säure unter Zersetzung bei 216°. Das ist aber nicht etwa der Schmelzpunkt der Säure, sondern des aus der Säure entstehenden, bereits früher beschriebenen Phenylmethyloxypyrimidins, welches, wie durch einen besonderen Versuch noch dargethan worden ist, glatt unter Kohlensäureentwicklung beim Erhitzen der Phenylloxypyrimidinessigsäure entsteht.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_2O_3$ .

Procente: C 62.61, H 4.35, N 12.18.

Gef. » » 62.83, » 4.59, » 12.18.

Setzt man zur heissen wässrigen Lösung der Säure Silbernitrat, so krystallisirt beim Erkalten des Filtrats das Silbersalz,  $C_{12}H_9N_2O_3Ag + H_2O$  in schönen lichtempfindlichen Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden und bei 268° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  5.22, Ag 32.05.

Gef. » » 5.29, » 31.75.

*p*-Tolyloxypyrimidinessigester,  $C_7H_7.C \begin{matrix} N-C.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ >CH \\ N-C.OH \end{matrix}$

wie die Phenylverbindung aus *p*-Tolylamidin dargestellt, bildet lange, silberglänzende, bei 164° schmelzende Nadeln, die schwer in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 66.18, H 5.88, N 10.29.

Gef. » » 66.40, » 6.03, » 10.53.

Die aus dem Ester dargestellte

*p*-Tolyloxypyrimidinessigsäure,  $C_7H_7.C \begin{matrix} N-C.CH_2.CO_2H \\ >CH \\ N-C.OH \end{matrix}$ ,

ist kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln und beginnt bei 210° Kohlensäure abzuspalten, um bei 214°, dem Schmelzpunkt des *p*-Tolylmethyloxypyrimidins, zu schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2O_3$ .

Procente: C 63.93, H 4.91, N 11.48.

Gef. » » 63.54, » 5.11, » 11.15.

$\beta$ -Naphthylloxypyrimidinessigester,  $C_{10}H_7.C \begin{matrix} N-C.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ >CH \\ N-C.OH \end{matrix}$ , mit Hilfe von  $\beta$ -Naphtamidin dargestellt,

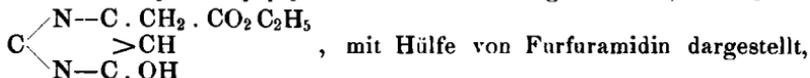
krystallisirt aus verdünntem Spiritus in bei 193° schmelzenden Nadeln, die kaum in Wasser, Aceton, Benzol, schwer in Alkohol, leicht in Eisessig sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 70.13, H 5.19, N 9.09.

Gef. » » 70.06, » 5.16, » 9.53.

Furyloxyppyrimidinessigester,  $C_4H_3O$ .



bildet schwach roth gefärbte, bei  $164^0$  schmelzende Nadeln. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9N_2O_4$ .

Procente: C 58.06, H 4.84, N 11.30.

Gef. » » 57.85, » 5.01, » 11.55.

Einige andere Amidine, z. B. Acetamidin, Phenylacetamidin, liefern keine krystallisirenden Producte.

Imidoäther aus *m*-Nitrobenzonitril von Gustav Kunze.

*m*-Nitrobenzonitril ist bereits von Neubert <sup>1)</sup> zur Darstellung von Nitrobenzimidöäther und Nitrobenzamidin benutzt worden. Da aber von Neubert die Untersuchung in anderer Richtung ausgeführt worden ist, hat Hr. Kunze nach bekannter Methode aus reinem, farblosen, bei  $117^0$  schmelzenden *m*-Nitrobenzonitril, welches nach den Angaben von Schöpf <sup>2)</sup> bereitet worden war, den salzsauren *m*-Nitrobenzimidöäther ebenfalls dargestellt und denselben mittels Ammoniak in salzsaures *m*-Nitrobenzamidin umgewandelt. Den von Neubert und von Tafel und Enoch <sup>3)</sup> gemachten Angaben über die beiden Salze ist kaum etwas weiter hinzuzufügen, als dass das salzsaure Amidin nach Messungen des Hrn. W. Müller in rhombischen Prismen krystallisirt. Aus dem Salz lässt sich das freie Amidin gewinnen, indem man dasselbe in concentrirte Natronlauge einträgt, das abgeschiedene Oel mit alkoholhaltigem Aether ausschüttelt und die ätherische Lösung im Exsiccator verdunsten lässt. Es hinterbleibt das *m*-Nitrobenzamidin,  $C_6H_4NO_2.C(NH)NH_2$  als gelbliche Krystallmasse, die aus wenig Alkohol umkrystallisirt gelbe, bei  $89^0$  schmelzende Prismen bildet und schwer in Wasser, leicht in Alkohol und warmem Benzol, kaum in Ligroin löslich ist.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O_2$ .

Procente: N 25.45.

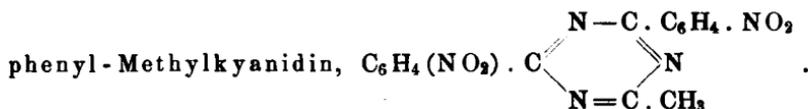
Gef. » » 25.45.

Erhitzt man salzsaures Nitrobenzamidin mit trockenem Natriumacetat und mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit zum Kochen, so entsteht neben geringen Mengen Acetyl-Nitrobenzamid das Di-Nitro-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 265, 144.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1063.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1550.



Man zieht das Reactionsproduct mit kaltem Wasser aus, kocht den ungelösten Theil mit Wasser, worin sich das Acetyl-Nitrobenzamid löst und krystallisirt das Kyanidin aus Alkohol um.

Das Acetyl-Nitrobenzamid,  $C_6H_4NO_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5O$ , bildet gelbliche, bei  $198^\circ$  schmelzende, in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Säuren und Alkalien lösliche Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2O_4$ .

Procente: C 51.92, H 3.85, N 13.46.

Gef. » » 51.96, » 3.96, » 13.49, 13.46.

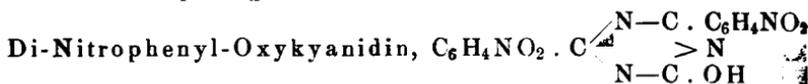
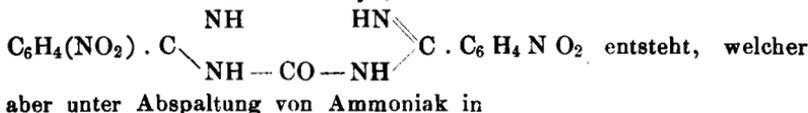
Das Di-Nitrophenyl-Methylkyanidin,  $C_{16}H_{11}N_5O_4$  krystallisirt in gelbbraunen, bei  $185^\circ$  schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}N_5O_4$ .

Procente: C 56.97, H 3.26, N 20.77.

Gef. » » 56.74, » 3.53, » 20.83.

Die Reaction verläuft so wie bei allen aromatischen Amidinen. In gleicher Weise ist der Verlauf der Reaction zwischen Nitrobenzamidin und Chlorkohlenoxyd vollkommen derselbe wie zwischen Benzamidin und Chlorkohlenoxyd, indem hierbei zunächst der Harnstoff



übergeht. Zur Darstellung fügt man zu einer mit etwa 4 Mol. Natronlauge versetzten Lösung von salzsaurem Nitrobenzamidin unter gutem Umschütteln eine Lösung von Chlorkohlenoxyd in Toluol, wobei die Verbindung sofort sich abscheidet und nach dem Abfiltriren durch Waschen mit Alkohol vom Toluol befreit wird. Sie besteht aus äusserst feinen Nadelchen, die bei  $238\text{--}240^\circ$  schmelzen. Wegen der äusserst geringen Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie nicht umkrystallisirt worden.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_9N_5O_5$ .

Procente: N 20.64.

Gef. » » 20.13, 20.24.

Setzt man zu einer mit Natronlauge versetzten Lösung von salzsaurem Nitrobenzamidin unter gutem Umschütteln Chlorkohlensäureäther, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt monoklinische Prismen bildet, bei  $176^\circ$  schmilzt und nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und in den anderen

gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich ist. Er ist das Nitrobenzamidinurethan  $C_6H_4NO_2 \cdot C(NH) \cdot NHCO_2C_2H_5$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}N_3O_4$ .

Procente: C 50.63, H 4.64, N 17.72.  
Gef. » » 50.51, » 4.67, » 17.95.

Nitrobenzenyldiphenyldiureid,  $C_6H_4NO_2 \cdot C(N \cdot CO \cdot NHC_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$  entsteht neben Nitrobenzimidophenylureid  $C_6H_4NO_2 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5)$  als weisser Nieder-

schlag auf tropfenweisen Zusatz von Phenylcyanat zu einer mit Natronlauge versetzten Lösung von salzsaurem Nitrobenzamidin. Man muss nach jedem Zusatz tüchtig durchschütteln und den Niederschlag mit wässriger Amidinlösung zerreiben. Löst man den Niederschlag in genügenden Mengen heissen Alkohols auf, so scheiden sich beim Erkalten feine weisse Nadeln des Diphenyldiureids aus, während aus der gelblichen Mutterlauge allmählich beim Stehen gelbe Prismen des Phenylureids auskrystallisiren. Das Nitrobenzenyldiphenyldiureid ist nicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aceton, wenig in Benzol und Chloroform löslich und schmilzt bei  $173^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{17}N_5O_4$ .

Procente: C 62.53, H 4.21, N 17.37.  
Gef. » » 62.27, » 4.20, » 17.73, 17.60.

Das Nitrobenzimidophenylureid,  $C_6H_4NO_2 \cdot C(NH) \cdot NHCONHC_6H_5$  bildet gelbe rhombische Prismen, die leicht in Alkohol und Aceton sich lösen und bei  $157^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_4O_3$ .

Procente: C 59.15, H 4.23, N 19.72.  
Gef. » » 59.41, » 4.14, » 20.33, 20.31.

Nitrobenzimidophenylthioharnstoff,  $C_6H_4NO_2 \cdot C(NH)NH \cdot CS \cdot NH C_6H_5$  scheidet sich beim Stehenlassen einer mit Phenylsenföhl versetzten alkalischen Lösung von Nitrobenzamidin in tief orangefarbenen Nadelchen aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen sie bei  $169-170^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ .

Procente: C 56.00, H 4.00, N 18.66.  
Gef. » » 55.49, » 4.19, » 18.55.

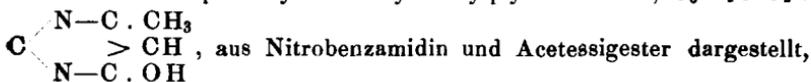
Setzt man zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Nitrobenzamidin Diazobenzolchlorid und darauf Natronlauge, so erhält man Nitrobenzamidindiazobenzol,  $C_6H_4NO_2 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot N_2C_6H_5$ , als ockerfarbenen Niederschlag, der aus Benzol in derben Prismen krystallisirt, leicht in Alkohol, schwerer in Benzol sich löst und bei  $160^{\circ}$  sich zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}N_3O_2$ .

Procente: N 26.02.

Gef. » » 25.83.

*m*-Nitrophenylmethyloxypyrimidin,  $C_6H_4NO_2$ .



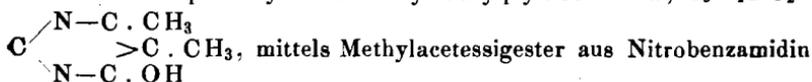
krystallisirt aus Alkohol in kleinen seidenglänzenden, bei  $254^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, die schwer in Alkohol, Aceton, Benzol, leicht in Säuren und verdünnten Alkalien sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_9N_3O_3$ .

Procente: C 57.14, H 3.89, N 18.18.

Gef. » » 57.56, » 4.22, » 18.05.

*m*-Nitrophenyldimethyloxypyrimidin,  $C_6H_4NO_2$ .



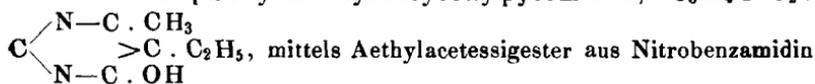
dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in feinen, erst oberhalb  $300^{\circ}$  schmelzenden Nadelchen, die in indifferenten Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}N_3O_3$ .

Procente: C 58.77, H 4.48, N 17.14.

Gef. » » 59.11, » 4.56, » 17.16.

*m*-Nitrophenylmethyläthyloxypyrimidin,  $C_6H_4NO_2$ .



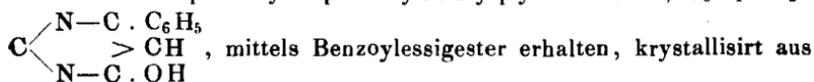
bereitet, krystallisirt aus Eisessig in geblichen monoklinen Blättchen, welche bei  $263^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_3O_3$ .

Procente: C 60.23, H 5.01, N 16.21.

Gef. » » 60.66, » 5.08, » 16.31.

*m*-Nitrophenyl-phenyloxypyrimidin,  $C_6H_4NO_2$ .



Eisessig in derben, stark lichtbrechenden Prismen, die bei  $271^{\circ}$  schmelzen und in indifferenten Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}N_3O_3$ .

Procente: C 65.52, H 3.75, N 14.33.

Gef. » » 65.78, » 4.04, » 14.35.

Lässt man Oxalessigester mit alkalischer Nitrobenzamidinlösung zusammenstehen, so scheidet sich ein bald erstarrendes Oel ab, welches, nach dem Abfiltriren mit Aceton gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, schöne glänzende Nadeln bildet. Dieselben

sind vielleicht das Amidid der *m*-Nitrophenyloxyppyrimidin-carbonsäure. Die Verbindung zersetzt sich anscheinend allmählich schon beim Aufbewahren. Die analoge Verbindung ist früher aus Benzamidin und Oxalessigester erhalten worden. Sie ist jedoch nicht weiter untersucht, sondern durch Versetzen mit Natronlauge zu der

Nitrophenyloxyppyrimidin-carbonsäure,  $C_6H_4NO_2$ .  

$$C \begin{cases} N-C \cdot CO_2H \\ > CH \\ N-C \cdot OH \end{cases}$$
, zersetzt worden. Aus der alkalischen Lösung mit

Salzsäure gefällt, musste dieselbe, da sie in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich sich erwies, durch wiederholtes Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt werden. Sie schmilzt bei  $260^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_7N_3O_5$ .

Procente: C 50.57, H 2.68, N 16.09.  
 Gef. » » 50.66, » 2.99, » 15.87.

Durch Reduction mittels Zinnchlorür (Zink oder Zinn wirken zu heftig) wurden einige der vorstehend beschriebenen Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen reducirt.

Salzsaures Amidobenzamidin,  $C_6H_4NH_2 \cdot C(NH)NH_2 \cdot 2HCl + H_2O$ , wurde durch allmähliches Eintragen von salzsaurem Nitrobenzamidin in eine Lösung von Zinnchlorür in heisser concentrirter Salzsäure bereitet. Man verdünnt mit Wasser, entzinnt mit Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat. Es bildet lange dünne Prismen, ist leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, nicht in Aether löslich und schmilzt unter Zersetzung bei  $260^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente  $H_2O$ : 7.97.

Gef. » » 8.4, 8.3.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_3 \cdot 2HCl$ .

Procente: C 40.38, H 5.30, N 20.19, Cl 34.13.

Gef. » » 40.05, » 5.34, » 20.20, » 33.89, 34.13.

Das Platindoppelsalz,  $C_7H_9N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ , krystallisirt in derben Prismen oder dünnen Nadeln, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlen und erst bei  $125-130^\circ$  wasserfrei werden.

Analyse: Ber. Procente  $H_2O$ : 6.21.

Gef. » » 6.78.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_3 \cdot H_2PtCl_6$ .

Procente: N 7.72, Cl 35.66, Pt 39.15.

Gef. » » 7.80, » 35.88, » 38.91.

Das freie Amidobenzamidin konnte in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden. Es wurde nur ein gelb-braunes Oel gewonnen, welches der Hauptsache nach aus dem freien Amidin bestand, denn es lieferte dasselbe Platindoppelsalz.

Da das Amidobenzamidin eine zweisäurige Base ist, welche sowohl die Reactionen der aromatischen als auch die der aliphatischen Amine zeigen musste, wurden bei der geringen Menge vorhandenen Materials nur zwei Derivate dargestellt, welche einerseits den Unterschied, andererseits die Gleichheit in der Reactionsfähigkeit der beiden  $\text{NH}_2$  darthun sollten.

Setzt man zu Diazobenzolchlorid eine Lösung des salzsauren Amidobenzamidins und neutralisirt die Flüssigkeit mit Natronlauge, so erhält man einen gelben Niederschlag von Amidobenzamidindiazobenzol von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH} \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. Procente N: 29.28.

Gef. » » 29.02.

Es ist also nur das  $\text{NH}_2$  der Amidingruppe mit dem Diazobenzol in Reaction getreten.

Setzt man hingegen Chlorkohlensäureäther zu mit Natronlauge versetztem salzsauren Amidobenzamidin, so erhält man einen Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisirt, farblose, bei  $152\text{--}153^\circ$  schmelzende Nadeln bildet und in heissem Wasser, in Alkohol, Aceton etc. löslich ist. Dieser Niederschlag ist



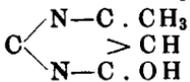
Es sind also beide  $\text{NH}_2$  mit dem Chlorkohlensäureäther in Wechselwirkung getreten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 55.91, H 6.19, N 15.05.

Gef. » » 55.69, » 6.10, » 15.23, 15.16.

Amidophenylmethoxyypyrimidin,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .



, wurde sowohl durch Einwirkung von Acetessigester auf Amidobenzamidin, als auch durch Reduction des Nitrophenylmethoxyypyrimidins mittels Zinnchlorür bereitet. Das stark basische Pyrimidin krystallisirt aus ätherhaltigem Alkohol in gelblichen glänzenden Nadeln, schmilzt bei  $177^\circ$  und ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Säuren löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: C 65.67, H 5.47, N 20.90.

Gef. » » 65.58, » 5.68, » 21.05, 21.12,

Das salzsaure Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ , durch Reduction des Nitrophenylmethoxyypyrimidins bereitet, bildet lanzettförmige Krystalle, die erst bei  $140\text{--}150^\circ$  völlig wasserfrei werden und dann bei  $265^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}N_3O \cdot HCl \cdot 5 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  27.78, N 12.82.

Gef. » » 27.58, » 12.84.

Das wasserfreie Salz lieferte:

Analyse: Ber. Procente: C 55.58, H 5.06, N 17.68, Cl 14.94.

Gef. » » 55.30, » 5.10, » 17.91, » 15.24.

Das Salz ist leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Das Platindoppelsalz,  $C_{11}H_{11}N_3O \cdot H_2PtCl_6 + 2 H_2O$ , kristallisirt langsam in grossen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei  $100^\circ$  ein  $H_2O$ , das zweite bei  $130-140^\circ$  verlieren.

Das lufttrockene Salz gab 30.03 pCt. Pt, berechnet für  $C_{11}H_{11}N_3O \cdot H_2PtCl_6 + 2 H_2O = 30.03$  pCt., nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  lieferte es 30.84 pCt., berechnet für  $C_{11}H_{11}N_3O \cdot H_2PtCl_6 + H_2O : Pt = 30.89$ . Das so getrocknete Salz verlor bei  $140^\circ$  noch 2.78 pCt., berechnet für  $H_2O = 2.86$  pCt. und lieferte nun 31.80 pCt., entsprechend der für das wasserfreie Salz berechneten Menge

Wie man sieht, kommt die zweisäurige Natur auch des Pyrimidins im Platindoppelsalz zur Geltung.

## 105. Fr. Heusler: Beiträge zur Chemie des Braunkohlentheers.

(II. Abhandlung.)

[Mittheilung aus den chem. Instituten der Universitäten Göttingen und Bonn.]  
(Eingegangen am 5. März; mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Nachdem ich in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> gezeigt hatte, dass die niedrig siedenden indifferenten Braunkohlentheeröle entgegen der bisher herrschenden Ansicht neben verhältnissmässig geringen Mengen von Paraffinen recht erhebliche Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup> enthalten, habe ich es als meine nächste Aufgabe betrachtet, die Natur derjenigen Körperklassen vollkommen klar zu stellen, welche neben den Paraffinen und Benzolkohlenwasserstoffen in den unter  $180^\circ$  siedenden Braunkohlentheerölen vorkommen. Dieses Ziel ist im Wesentlichen erreicht worden und ich möchte der Mit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1665.

<sup>2)</sup> Meine diesbezüglichen Angaben sind in der Zwischenzeit bestätigt worden durch die Herren Rosenthal, Krey und Höland (vergl. den Jahresbericht des Technikervereins der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie für 1892, abgedruckt in Zeitschr. für angew. Chem. 1893, Heft 3). So erfreulich es mir gewesen ist, dass diese Herren meine Versuche bestätigen konnten, so sehe ich mich doch veranlasst zu bemerken, dass, obschon meine Versuche fast ein Jahr früher als der genannte Jahresbericht veröffentlicht wurden, in dem letzteren erst die Versuche der Herren Rosenthal und Krey und dann die meinigen besprochen werden.