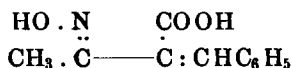


nommen; zur Reinigung wird es am besten aus ca. 70procentigem Weingeist umkrystallisirt. Die Verbindung ist eine Säure, sie löst sich in kohlenurem Natron, Kalilauge und Ammoniak und wird, wenn man die Lösung nicht zu viel erwärmt hat, auf Säurezusatz wieder abgeschieden. Die oben angeführte, als wahrscheinlich zu betrachtende Formel lässt die Säureeigenschaften nicht voraussehen, aber es ist nicht undenkbar, dass die Verbindung bei Einwirkung der Alkalien unter Wasseraufnahme und Salzbildung in:



übergeht, woraus sich beim Ansäuern der ursprüngliche Kern, unter Wasserabspaltung, zurückbildet.

Das Benzylidenketomethylisoxazon ist nämlich gegen alkalische Lösungen ausserordentlich unbeständig. Schon beim einfachen Aufkochen der ammoniakalischen Lösung nimmt man deutlich den Geruch von Benzaldehyd wahr, fährt man mit dem Kochen fort, so geht in wenigen Minuten die ganze Menge des in die Substanz eingetretenen Benzaldehyds mit den Wasserdämpfen über.

Die zur Darstellung des Acetessigesteroxims angewandte Methode der combinirten Wirkung von Anilin und salzsaurem Hydroxylamin auf Acetessigester wird bei Ersatz des letzteren durch Methyl, Dimethyl-, Aethyl-, Diäthyl- u. s. w. -Acetessigester gestattet, die ganze Reihe der Homologen des Ketomethylisoxazolons darzustellen. Hierüber werde ich später Näheres berichten.

Pisa, October 1895.

#### 540. A. Fock: Zur Bestimmung der Grösse des Krystallmoleküls.

(Eingegangen am 29. Oktober.)

Wenn man die isomorphen Mischungen als feste Lösungen betrachtet, wie dies zuerst von van't Hoff geschehen ist, so ist damit<sup>1)</sup> bekauntlich Mittel und Weg gegeben, um zu einer Bestimmung der Molekulargrösse im krystallisirten Zustande zu gelangen. Bezeichnen  $c_1$  und  $c_2$  die Concentrationen zweier isomorpher Salze in der gemeinsamen flüssigen Lösung — oder mit anderen Worten die Anzahl der Moloküle in der Volumeinheit; und bezeichnen ferner  $x_1$  und  $x_2$  die entsprechenden Concentrationen der beiden Salze in den ausgeschiedenen Mischkrystallen als der festen Lösung — oder mit anderen

<sup>1)</sup> vergl. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 504; vergl. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 138.

Worten, die Anzahl der Molekularprocente in den Mischkrystallen, so verlangt die Theorie, dass die Quotienten  $\frac{c_1}{x_1}$  und  $\frac{c_2}{x_2}$  sich constant erweisen, sobald die Molekulargrösse in der festen und flüssigen Lösung die gleiche ist. Ist dagegen das Molekül in dem krystallisirten festen Zustande  $n$ -mal so gross als in dem flüssigen, so sollen nicht  $\frac{c_1}{x_1}$  und  $\frac{c_2}{x_2}$ , sondern  $\frac{c_1}{\sqrt[n]{x_1}}$  und  $\frac{c_2}{\sqrt[n]{x_2}}$ , oder, was dasselbe,  $\frac{c_1^n}{x_1}$  und  $\frac{c_2^n}{x_2}$  constant sein; und wäre umgekehrt das Molekül in der flüssigen Lösung  $n$ -mal grösser als in der festen, so mussten die Quotienten  $\frac{\sqrt[n]{c_1}}{x_1}$  und  $\frac{\sqrt[n]{c_2}}{x_2}$ , oder, was dasselbe,  $\frac{c_1}{x_1^n}$  und  $\frac{c_2}{x_2^n}$  constant sein. Freilich strengere Gültigkeit dieser Regel ist schliesslich überall nur so weit zu erwarten, als wirklich verdünnte Lösungen in Betracht kommen.

Diese sehr einfachen Verhältnisse werden nun in der Praxis etwas complicirter, und zwar dadurch, dass die Salze in der wässrigen Lösung — denn um solche handelt es sich ja meistens — fast ohne Ausnahme mehr oder weniger in die Ionen gespalten sind. In solchen Fällen dürfen dann natürlich nicht die Quotienten  $\frac{c_1}{x_1}$ ,  $\frac{c_2}{x_2}$  etc., sondern die nachstehenden  $\frac{c_1(1-d)}{x_1}$ ,  $\frac{c_2(1-d)}{\sqrt{x_2}}$  etc. constant sein, in denen  $d$  den Dissociationsgrad in der betreffend erwässrigen Lösung bezeichnet. Um jene Quotienten berechnen zu können, muss man also den Dissociationsgrad kennen, und das ist zur Zeit ja leider nur in sehr geringem Umfange der Fall.

Man kann indessen diesen störenden Faktor in vielen Fällen, wenn auch nicht ganz, so doch zum grössten Theil eliminiren. Nach Nernst<sup>1)</sup> ist ja bei Salzen mit gleichnamigem Ion der Ionisationszustand von beiden gleich demjenigen an der Gesamtconcentration. Wenn sich also die Gesamtconcentration nicht ändert, so kann sich demnach auch die Dissociation der Componenten nicht ändern; und in solchen Fällen muss demnach der Quotient  $\frac{c_1}{x_1}$  ebenso wohl constant sein wie der Quotient,  $\frac{c_1(1-d)}{x_1}$ , denn der letztere unterscheidet sich dann von dem ersteren nur dadurch, dass er mit der constanten Grösse  $(1-d)$  multiplicirt ist. Solche Fälle liegen aber immer da vor, wo die Löslichkeit der beiden Salze (in Molekularprocenten) annähernd die gleiche ist.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 381.

Aber abgesehen von diesem Umstande, können natürlich auch in solchen Fällen, wo die Dissociation eine verhältnissmässig geringe ist, die Quotienten  $\frac{c_1}{x_1}$  und  $\frac{c_1(1-d)}{x_1}$  hinsichtlich der Constanz nicht erheblich von einander abweichen, und der Sinn der Abweichung lässt sich überdies auf dem Verlauf der Gesamtconcentration a priori constatiren. Treffen aber beide Umstände zusammen, so ist der störende Einfluss der Dissociation so gut wie völlig eliminirt. Denn die Dissociation in der festen Lösung kann — selbst wenn sie einen hohen Grad erreichen sollte —, die Constanz der obigen Quotienten nicht beeinflussen. Die Gesamtconcentration ist ja hier ohne Weiteres constant und dementsprechend haben wir — in Analogie mit der flüssigen Lösung — auch die Dissociation als constant anzusehen. Es steht sonach zu erwarten, dass in vielen Fällen, auch ohne nähere Kenntniss der Dissociation, ein Schluss auf die Molekulargrösse möglich sein wird.

In neuester Zeit sind nun von W. Muthmann<sup>1)</sup> und O. Kuntze sowie M. Herz<sup>2)</sup> solche Arbeiten über die Löslichkeit von Mischkrystallen publicirt worden, welche einen Schluss auf die Molekulargrösse der benutzten Salze im krystallisirten Zustande zulassen. Auffälliger Weise sind aber jene Schlussfolgerungen sowie die dazu erforderlichen Rechnungen von den genannten Forschern nicht durchgeführt worden.

Was das von Muthmann an erster Stelle untersuchte Salzpaar, Monokaliumphosphat, Monokaliumarseniat betrifft, so finden sich die von ihm herrührenden Originalzahlen — soweit erforderlich — mit den von mir berechneten Quotienten  $\frac{c_1}{x_1}$ ,  $\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$ ,  $\frac{c_2}{x_2}$  und  $\frac{c_2}{\sqrt{x_2}}$  in der Tabelle I zusammengestellt.

Die Betrachtung derselben lehrt sofort, dass hier einzig von einer Constanz der Quotienten  $\frac{c_1}{x_1}$  und  $\frac{c_2}{x_2}$  die Rede sein kann, und dass wenn man nur die stark concentrirten Lösungen ausschliesst, auch die Abweichungen vollständig innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung bleiben. Die Tabelle I giebt aber gleichzeitig auch die Erklärung für dieses unzweideutige Resultat, denn die Löslichkeit der beiden Salze ist annähernd gleich, der Einfluss der Dissociation also hier so gut wie eliminirt. Wir gelangen somit glatt und einfach zu dem Schluss, dass bei dem phosphorsaurem Kalium und dem arsen-sauren Kalium das Krystallmolekül mit dem chemischen Molekül identisch ist.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Krystallographie 23, 368 (1894).

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Berlin 1895, 43.

Tabelle I.  
 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ .

No. des Versuchs	Dichte der Lösung	$y = \frac{c_1 + c_2}{\text{Mol.}^0/\text{o} \text{ KH}_2\text{AsO}_4 \text{ der Lösung}} \cdot 100$	$\frac{c_2}{\text{mg Moleküle KH}_2\text{AsO}_4 \text{ in 1 L Lösung}}$	$\frac{x_2}{\text{Mol.}^0/\text{o} \text{ KH}_2\text{AsO}_4 \text{ in der Milchkrystalle}}$	$\frac{c_2}{x_2} \cdot 10$	$\frac{c_2}{\sqrt{x_2}}$	$\frac{c_1}{\text{mg Moleküle KH}_2\text{PO}_4 \text{ in 1 L Lösung}}$	$\frac{x_1}{\text{Mol.}^0/\text{o} \text{ KH}_2\text{PO}_4 \text{ in der Milchkrystalle}}$	$\frac{c_1}{x_1} \cdot 10$	$\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$
1	1.1634	0.00	—	—	—	—	1834.9	100.00	—	—
2	1.1720	12.01	208.7	8.70	239.9	70.76	1615.4	91.30	176.8	169.0
3	1.1773	18.09	332.1	14.58	227.8	86.79	1504.3	85.42	176.1	162.8
4	1.1848	27.77	511.3	21.68	235.8	109.8	1329.8	78.32	169.8	150.3
5	1.1903	36.30	670.6	30.26	221.7	121.9	1176.8	69.74	168.7	140.9
6	1.1971	42.41	840.4	39.64	212.0	133.5	1010.6	60.36	167.4	130.1
7	1.2004	55.02	997.8	50.01	199.5	144.4	815.6	49.99	163.2	115.4
8	1.1999	65.75	1141.6	61.36	186.1	145.7	594.7	38.64	153.9	85.67
9	1.2000	77.59	1299.3	72.40	179.5	152.7	375.2	27.60	135.9	71.07
10	1.2009	86.94	1425.5	84.95	184.5	170.1	214.2	15.05	143.0	55.47
11	1.1955	100.00	1567.5	100.00	—	—	—	—	—	—

Tabelle II.  
KMnO<sub>4</sub>, K · ClO<sub>4</sub>.

No. des Versuchs	Dichte der Lösung	$y = \frac{c_2}{c_1 + c_3} \cdot 100$ Mol.-% KMnO <sub>4</sub> der Lösung	$c_2$ Moleküle KMnO <sub>4</sub> in 1 L Lösung	$x_2$ Mol.-% KMnO <sub>4</sub> der Mischkrystalle	$\frac{c_2}{x_2} \cdot 10$	$\frac{c_2}{y}$	$c_1$ mg Moleküle KClO <sub>4</sub> in 1 L Lösung	$x_1$ Mol.-% KClO <sub>4</sub> der Mischkrystalle	$\frac{c_1}{x_1} \cdot 10$	$\frac{c_1}{y}$
1	1.0055	0.00	—	—	—	—	63.910	100.00	6.391	6.391
2	1.0079	35.032	29.375	2.838	103.50	17.44	54.478	97.162	5.607	5.527
3	1.0102	54.900	56.212	5.868	95.79	23.20	46.178	94.132	4.906	4.759
4	1.0111	67.408	67.726	9.778	69.26	21.66	42.745	90.222	4.738	4.500
*	1.0121	66.631	79.042	10.808	73.13	24.04	39.585	89.192	4.498	4.191
5	1.0142	72.098	99.807	15.362	62.53	24.98	38.625	84.038	4.596	4.213
6	1.0148	74.024	108.14	19.276	56.10	24.63	37.950	80.724	4.701	4.224
7	1.0163	78.041	122.24	23.560	51.88	25.18	34.39	76.439	4.499	3.983
*	1.0163	75.391	119.21	24.276	49.11	24.20	38.91	75.724	5.188	4.471
8	1.0167	79.134	128.08	26.396	48.52	24.93	33.77	73.604	4.588	3.936
9	1.0178	79.442	135.34	30.944	43.74	24.33	35.03	69.056	5.073	4.215
10	1.0185	81.342	144.46	34.315	42.10	24.66	33.14	65.685	5.045	4.089
11	1.0201	83.634	159.17	40.120	39.67	25.13	31.15	59.879	5.202	4.026
12	1.0208	85.034	167.81	44.422	37.78	25.18	29.53	55.578	5.313	3.961
*	1.0215	88.146	179.62	64.705	27.76	22.33	24.16	35.295	6.812	4.065
13	1.0220	87.905	183.09	67.331	27.19	22.31	25.19	32.669	7.711	4.407
14	1.0236	87.667	195.29	74.757	26.12	22.59	27.47	25.243	10.88	5.467
15	1.0238	89.268	198.49	75.957	26.13	22.78	23.86	24.043	9.924	4.866
*	1.0235	90.753	197.82	77.946	25.38	22.41	20.16	22.054	9.141	4.293
16	1.0244	90.436	201.55	84.469	23.86	21.93	21.27	15.513	13.71	5.400
*	1.0244	88.579	200.50	85.266	23.51	21.71	25.85	14.734	17.54	6.734
17	1.0266	89.214	233.75	94.372	24.77	24.06	28.26	5.628	50.21	11.89
18	1.0283	94.779	258.14	96.480	26.76	26.28	14.22	3.520	40.40	7.579
19	1.0271	100.00	264.27	100.000	26.43	26.43	—	0.000	—	—

Anmerkung. Bei den mit \* bezeichneten Versuchen war die Temperatur um 2—4° höher.

Anders gestalten sich die Verhältnisse bei dem von Muthmann untersuchten zweiten Salzpaar, dem Kaliumperchlorat und dem Kaliumpermanganat. In der Tabelle II finden sich in gleicher Weise wie in der Tabelle I die zur Beurtheilung der Sachlage erforderlichen Zahlen zusammengestellt.

Bei Betrachtung derselben fällt sofort die grosse Constanz des Quotienten  $\frac{c_2}{\sqrt{x_2}}$  in die Augen, während  $\frac{c_2}{x_2}$  sich um das  $\frac{3}{4}$  bezw. 4-fache seines Werthes ändert. Es drängt sich damit natürlich ohne Weiteres die Ansicht auf, dass hier das Krystallmolekül doppelt so gross sein muss als das chemische. Indessen wir haben zunächst zu untersuchen wie weit die Verhältnisse etwa durch die Dissociation beeinflusst sein können. Die Löslichkeit der beiden Salze ist ja recht verschieden und dementsprechend werden jene Verhältnisse nur verständlich, wenn die Dissociation des Kaliumpermanganates eine verhältnissmässig geringe ist. Das dürfte aber wohl, so weit unsre Kenntnisse reichen, durchaus wahrscheinlich sein, während andererseits sich eine Constanz der übrigen Quotienten  $\frac{c_2}{x_2}$  etc. selbst bei Annahme sehr starker Dissociation nicht herausrechnen lässt.

Die Betrachtung der Quotienten für das Kaliumperchlorat führt, wie leicht ersichtlich, zu dem gleichen Resultat, doch bleibt hier zu berücksichtigen, dass für die maassgebenden verdünnten Lösungen — wegen der indirecten Bestimmung des Salzes — die Fehler sich erheblich grösser gestalten.

An dem Schluss, dass bei diesem Salzpaar das Krystallmolekül doppelt so gross ist als das chemische dürfte somit an der Hand der Theorie der festen Lösung nicht zu zweifeln sein.

Mit dem Kaliumperchlorat und dem Kaliumpermanganat ist nun isomorph das Rubidiumpermanganat, und dementsprechend steht wohl zu erwarten, dass auch bei diesem Salz das Krystallmolekül aus Doppelmolekülen besteht. Nach den Untersuchungen von Muthmann sollen aber die Permanganate des Kaliums und Rubidiums nur innerhalb sehr enger Grenzen zusammenkrystallisiren. »Rubidiumpermanganat vermag nicht mehr als höchstens 8 pCt. des Kaliumsalzes und Kaliumpermanganat sogar nur etwa 1 pCt. Rubidiumsals aufzunehmen«. Demnach wäre hier die Ermittlung der Grösse des Krystallmoleküls sehr erschwert bezw. unmöglich. Betrachtet man indessen die von Muthmann gegebenen Zahlen etwas näher, so zeigt sich, dass dieselben nicht richtig interpretirt worden sind; sie lehren nämlich ganz unzweideutig, dass diese beiden Salze in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren. In der Tabelle III finden sich wiederum die zur Beurtheilung der Sachlage erforderlichen Zahlen zusammengestellt.

Tabelle III.  
 K MnO<sub>4</sub>, Rb MnO<sub>4</sub>.

No. des Ver- suchs	Dichte der Lösung	$y = \frac{c_3}{c_1 + c_3} \cdot 100$ Mol.-% K MnO <sub>4</sub> der Lösung	$c_3$ mg Moleküle K MnO <sub>4</sub> in 1 L Lösung	$x_3$ Mol.-% K MnO <sub>4</sub> der Mischkrystalle	$c_3 \cdot 10$ $x_3$	$\frac{c_3}{x_3}$	$c_1$ mg Moleküle Rb MnO <sub>4</sub> in 1 L Lösung	$x_1$ Mol.-% Rb MnO <sub>4</sub> der Mischkrystalle	$\frac{c_1}{x_1} \cdot 10$	$\frac{c_1}{x_1}$
1	1.0044	0.00	—	—	—	—	48.007	100.00	—	—
2	1.0056	49.053	—	3.104	—	—	—	—	—	—
3	1.0060	54.372	27.038	3.498	77.30	14.46	22.691	96.502	2.351	2.310
4	1.0080	71.896	50.106	5.897	84.97	20.63	19.587	94.103	2.081	2.019
5	1.0110	81.301	79.046	13.747	57.50	21.32	18.178	86.253	2.157	2.003
6	1.0135	80.824	96.183	25.328	37.97	19.11	22.819	74.672	3.056	2.641
7	1.0175	79.350	120.26	34.293	35.07	20.54	31.29	65.707	4.762	3.861
8	1.0230	80.205	165.75	70.199	23.61	19.78	40.91	29.801	13.73	7.494
x	1.0257	82.852	188.30	71.446	26.36	22.28	38.98	28.554	13.65	7.295
x	1.0236	80.500	171.96	74.973	22.94	17.70	41.66	25.027	16.65	8.325
9	1.0268	82.772	198.36	92.499	21.41	20.62	41.29	7.501	55.05	15.43
10	1.0281	81.800	204.97	99.406	20.62	20.56	45.36	0.594	763.6	58.85
x	1.0281	82.881	205.76	99.466	20.69	20.63	42.49	0.534	795.7	58.15
11	1.0271	83.339	207.39	99.363	20.87	20.81	41.46	0.637	650.9	51.95
12	1.0271	89.649	225.12	99.324	22.67	22.59	25.99	0.676	384.5	31.66
13	1.0271	100.00	264.27	100.00	26.43	26.43	0.00	0.000	—	—

Dass zunächst die Muthmann'sche Annahme, die Salze krystallisiren nur innerhalb enger Grenzen zusammen, nicht haltbar ist, lehrt ohne Weiteres die Betrachtung der angegebenen Dichten der betreffenden Lösungen, denn diese müssten eventuell von Versuch 4—10 gleich sein. So lange als 2 verschiedene Arten von Krystallen in der gesättigten Lösung vorhanden sind, ist ja ebenso wie die Zusammensetzung so auch die Dichte der Lösung constant.

Das Missverständniss ist hier jedenfalls dadurch herbeigeführt worden, dass bei diesen Versuchen zufällig — wahrscheinlich mit durch Verunreinigungen der Salze bezw. der Lösungen veranlasst — die relative Zusammensetzung der Lösung  $= y = \frac{c_2}{c_1 + c_2}$  sich so gut wie constant erweist. Maassgebend ist aber nicht die relative, sondern die absolute Zusammensetzung, welche die Concentration mit umfasst.

Die weitere Betrachtung der Tabelle lehrt dann, dass der Quotient  $\frac{c_2}{\sqrt{x_2}}$  hier in gleichem Grade Constanz zeigt wie bei dem vorigen Salzpaar, und dass somit die obige Annahme der Doppelmoleküle ihre Bestätigung findet.

Was den Quotienten  $\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$  betrifft, so erleidet er freilich ebenso wie  $\frac{c_1}{x_1}$  eine sehr starke Veränderung, aber wenn man das Ganze überblickt, so scheint mir, kann man leicht zu dem Schluss kommen, dass die zu Grunde liegenden Zahlen unbrauchbar sind. Zunächst ist in dieser Beziehung zu beachten, dass die Analyse der Salze auf indirectem Wege einfach durch Titration des  $Mn_2O_7$ -Gehalts erfolgte, und dementsprechend die Fehler namentlich bei den maassgebenden verdünnten Lösungen ungewöhnlich grosse sein müssen. Ausserdem findet aber die Annahme, dass die Salze bezw. Lösungen Verunreinigungen enthalten haben, eine starke Stütze, wenn man den Verlauf der Concentration  $c_1$  betrachtet; und die sonderbare Thatsache, dass diese bei den Versuchen 3 und 12 fast die gleiche ist, dürfte anderweitig kaum verständlich erscheinen. Durch geringe Verunreinigungen können aber bei solchen schwer löslichen Salzen derartige Veränderungen in der Löslichkeit leicht hervorgerufen werden.

Zu Bedenken gegen die obige Annahme der Doppelmoleküle scheinen mir demnach diese Verhältnisse keinen Anlass zu geben.

Auch die von Herz ausgeführten Untersuchungen dürften, wenn man die maassgebenden Quotienten berechnet, zur Ansicht führen, dass die Bestimmung des Molekulargewichts im krystallisirten Zustande allgemein und glatt durchführbar sein wird.



Doch sind die von ihm gelieferten Zahlen zum grössten Theil etwas sehr unvollständig, so dass bei den Schlussfolgerungen einstweilen mancherlei Zweifel übrig bleiben; und es erscheint mir deshalb angezeigt, erst eine Vervollständigung und Ergänzung jenes Materials abzuwarten, bevor man es in dem Sinne dieser Abhandlung verwerthet.

#### 541. Felix Lengfeld und Julius Stieglitz: Ueber Thiamine.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 20. October.)

In der Fortsetzung der Untersuchung über die Darstellung von Thiaminen durch die Reaction zwischen Schwefelchlorid und Amin<sup>1)</sup> haben wir Schwefeldichlorid auch auf ein primäres Amin, Aethylamin, einwirken lassen, in der Erwartung, Thiäthylimin,  $S:NC_2H_5$ , zu erhalten. Durch Reduction sollte dann versucht werden,  $\beta$ -Aethylhydrothiamin,  $C_2H_5NH(SH)$ , darzustellen. In der That wird eine Verbindung von der erwarteten Zusammensetzung  $SN C_2H_5$  erhalten, aber sie hat das vierfache Molekulargewicht und ist also  $(SN C_2H_5)_4$ .

Zu den Versuchen wurde das Aethylamin durch Erhitzen mit festem Kali aus 33 procentiger Lösung ausgetrieben und durch ein langes mit Natronkalk und festem Kali gefülltes Rohr in gut gekühltes Ligoïn (Sdp. 30—40°) geleitet. Die Ligoïnlösung wurde eine Stunde mit einem Stück Aetzkali stehen gelassen und deren Gehalt an Aethylamin dann bestimmt, indem ein aliquoter gewogener Theil der Lösung mit Wasser geschüttelt und mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure titrirt wurde.

Zu 10 g Aethylamin (3 Mol.) in 150 g Ligoïn wurden 7.5 g frisch bereitetes Schwefeldichlorid (etwas weniger als 1 Mol.) in 20 bis 30 g Ligoïn allmählich zugegeben unter stetigem Schütteln und Kühlen in Eis. Die Reaction fand sofort statt unter Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Aethylaminchlorhydrat. Bei vollkommen trockner Lösung findet keine dunkle Färbung statt, sonst kann leicht eine blaue Färbung auftreten. Nach Beendigung der Reaction wurde eine halbe Stunde stehen gelassen, schnell filtrirt, mit Ligoïn ausgewaschen und gegen Feuchtigkeit geschützt. Am nächsten Morgen wurde das Ligoïn bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck abdestillirt (ein Tag) in einem geringen Strom sorgfältig getrockneten Stickstoffs, frei von Kohlensäure und Sauerstoff. Ein hellgelbes, leicht bewegliches Oel blieb, welches im Vacuumexsiccator zwei Tage über Calciumchlorid und wiederholt erneuertem Vaseline stehen gelassen wurde. Das Oel hat einen sehr unangenehmen, zugleich an Carbylamine und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 575.