

Mit Ausnahme der erwähnten Unterschiede verhält sich dieser Körper genau wie der vorherbeschriebene und ist demnach allem Anschein nach der nächste homologe Alkohol der Reihe  $C_nH_{2n}O$ , an den sich wahrscheinlich der von Marchetti<sup>1)</sup> beschriebene Lanolin-Alkohol,  $C_{12}H_{24}O$ , als folgendes homologes Glied anschliesst.

Die Ausbeute an den genannten zwei Alkoholen beträgt 2.5—3 pCt. vom Wollfett.

Auf die Körper B, C und D, die in Untersuchung befindlich sind, sowie auf die fernere Untersuchung der Wollfettbestandtheile kommen wir in Bälde zurück.

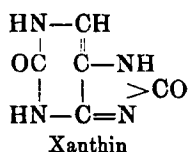
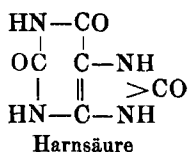
Chem. Labor. von B. Jaffé & Darmstaedter, Lanolinfabrik, Martinikenfelde b. Berlin. December 1895.

### 611. Emil Fischer und Lorenz Ach: Synthese des Caffeins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Alle Versuche, die Harnsäure in Xanthin zu verwandeln, sind bisher erfolglos geblieben; denn die von Strecker<sup>2)</sup> gemachte Angabe, dass diese Reaction durch Natriumamalgam bewerkstelligt werden könne, wurde später als irrhümlich erkannt.<sup>3)</sup> Ebenso vergeblich hat sich der Eine von uns bemüht, aus den methylirten Harnsäuren durch Sauerstoffentziehung mit Chlorphosphor Derivate des Xanthins zu gewinnen; an Stelle derselben erhielt er vielmehr die Purinkörper<sup>4)</sup>, von welchen die Dioxyderivate mit den Xanthinbasen isomer sind. Diese Misserfolge sind wohl hauptsächlich durch die Structurverschiedenheit der Harnsäure und des Xanthins bedingt; denn ein Blick auf die Formeln



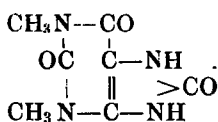
<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 1895, 25, 1 vol. 22.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 131, 121.

<sup>3)</sup> E. Fischer, diese Berichte 17, 328. Wenn trotzdem die Strecker'sche Angabe in manchen Lehrbüchern der Chemie und namentlich der Physiologie noch immer angeführt wird, so beweist das, wie schwierig es ist, einmal eingebürgerte Irrtümer aus der Literatur verschwinden zu machen. Ich habe oft den Versuch unter den verschiedensten Bedingungen mit ganz reiner Harnsäure wiederholt und niemals Xanthin finden können.

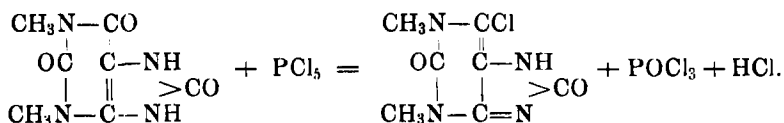
<sup>4)</sup> E. Fischer, diese Berichte 17, 328 und 1776.

zeigt, dass der Unterschied nicht allein in der Anzahl der Sauerstoffatome, sondern auch in der Lage der doppelten Bindung und der Stellung der Wasserstoffatome besteht.

Bei der Einwirkung des Chlorphosphors auf die Harnsäure<sup>1)</sup> und ihre früher bekannten Methylderivate<sup>2)</sup> bleibt die Structur der Kohlenstoffkette unverändert, während Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Alloxankern entfernt wird. Um diesen Verlauf der Reaction zu verhindern, schien es uns nöthig, die beiden Wasserstoffatome des Alloxankerns durch Methyl zu ersetzen, und wir haben nur zu dem Zweck die kürzlich beschriebene neue Synthese der Harnsäure aus der Pseudoharnsäure ausgearbeitet. Wie schon in jener Mittheilung erwähnt ist, gelang dadurch auch die Darstellung der  $\gamma$ -Dimethylharnsäure<sup>3)</sup>:



Das Verhalten der Letzteren hat nun unsere Vermuthung bestätigt; denn sie verwandelt sich beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid und Phosphorpentachlorid auf 140—150° in das Chlorderivat des von Kossel entdeckten Theophyllins<sup>4)</sup>. Der Vorgang entspricht der Gleichung:



Das Chlortheophyllin lässt sich durch Reduction mit Jodwasserstoff sehr leicht in Theophyllin überführen, welches alle Eigenschaften der natürlichen Base besitzt. Durch weitere Methylierung des letzteren entsteht, wie schon Kossel nachgewiesen hat, Caffein. Ebenso leicht kann nach unserer Erfahrung das Chlortheophyllin in Chlorcaffein übergeführt werden, dessen Reduction zum Caffein gleichfalls schon bekannt ist<sup>5)</sup>.

Durch diese Beobachtungen ist die totale Syntese des Theophyllins und Caffeins möglich geworden. Der Uebersicht halber stellen wir hier die wichtigsten Phasen derselben zusammen:

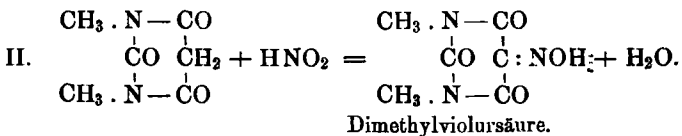
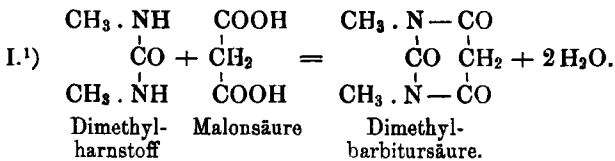
<sup>1)</sup> Ueber diesen Vorgang werden wir bald nähere Mittheilung machen.

<sup>2)</sup> a. a. O. Vgl. auch diese Berichte 28, 2480.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2475.

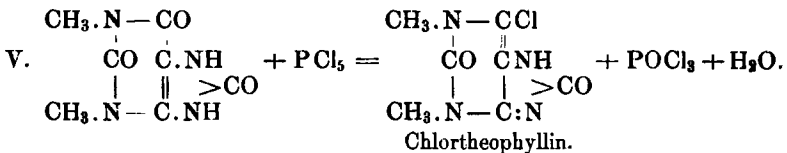
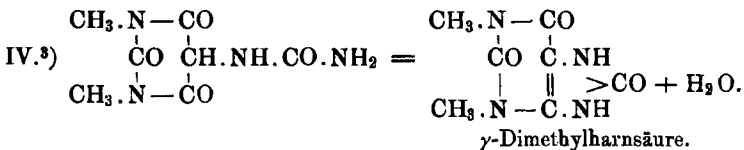
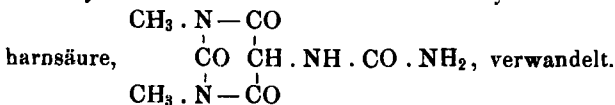
<sup>4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 298.

<sup>5)</sup> E. Fischer, Ann d. Chem. 215, 263.

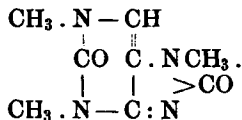


Der Vorgang ist im Folgenden näher beschrieben.

III.<sup>2)</sup> Dimethylviolursäure wird sehr leicht durch Reduction in Dimethyluramil und dieses durch Kaliumcyanat in Dimethylpseudo-



VI. Chlortheophyllin giebt bei der Reduction Theophyllin und dieses bei der Methylierung Caffein:



Einen praktischen Werth kann die Synthese vorläufig nicht beanspruchen, da die Zahl der Operationen viel zu gross und in Folge dessen das Verfahren zu kostspielig ist. Anders würde sich die Frage gestalten, wenn es gelingt, die Harnsäure direct so zu methylieren, dass 2 Methylgruppen in den Alloxankern eintreten.

Das Caffein wird schon jetzt in erheblicher Menge als Heilmittel verbraucht und für den Zweck aus Theeabfällen dargestellt. Ungleich grössere Bedeutung aber hat dasselbe als derjenige Bestandtheil des

<sup>1)</sup> Mulder, diese Berichte 12, 466.

<sup>2)</sup> Techow, diese Berichte 27, 3084 und 3088.

<sup>3)</sup> a. a. O.

Kaffees und Thees, welcher die belebende Wirkung dieser Getränke auf die Nerven- und Herzthätigkeit ausübt. Sobald die Base durch die künstliche Bereitung ein billiges Material wird, kann man daran denken, einen wirklichen Ersatz für Kaffee und Thee zu schaffen, indem man den schon gebräuchlichen oder noch verfeinerten Surrogaten durch Zusatz von Caffein auch die physiologische Wirkung der natürlichen Genussmittel ertheilt.

Wir glauben deshalb, dass die Industrie sich früher oder später der Caffein-Synthese bemächtigen und dabei wahrscheinlich die von uns gefundenen Beziehungen zwischen der Harnsäure- und Xanthin-Gruppe benutzen wird.

#### Verwandlung der $\gamma$ -Dimethylharnsäure in Chlorthephyllin.

1 Theil reine, scharf getrocknete und sehr fein gepulverte Dimethylharnsäure wird mit 2 Theilen Phosphorpentachlorid und 4 Theilen Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr möglichst gut gemischt und auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Dabei ist es vortheilhaft, während der ersten Stunde des Erhitzens den Röhreninhalt durch Schütteln möglichst zu mischen, um das Zusammenbacken der Dimethylharnsäure zu verhindern. Nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden ist dieselbe zum grössten Theil gelöst und die Flüssigkeit braun gefärbt, bald darauf beginnt die Krystallisation des Chlorthephyllins, dessen feine Nadeln schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach  $2\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen lässt man erkalten, trennt die Krystalle von der tief dunklen Mutterlauge durch Absaugen und wäscht dieselben mit Aether. Das schmutziggelbe Product wird mit der 10fachen Menge absolutem Alkohol ausgekocht, wobei ein verhältnissmässig kleiner Rückstand bleibt. Aus dem Filtrat scheidet sich in der Kälte das Chlorthephyllin langsam in feinen Nadeln ab. Die eingedampfte Mutterlauge liefert eine zweite Krystallisation. Die Ausbeute an diesem schon recht reinen Product beträgt 45—50 pCt. der angewandten Dimethylharnsäure. Bei einem Versuche, wo die Temperatur auf  $140$ — $145^{\circ}$  gehalten und der Röhreninhalt durch eine mechanische Vorrichtung (Wippe) fortwährend bewegt wurde, stieg sie sogar auf 60 pCt. Zur weiteren Reinigung wird das Chlorthephyllin in ganz schwach alkalischer Lösung mit Thierkohle kurze Zeit erwärmt, aus dem Filtrat durch Salzsäure wieder gefällt und schliesslich aus heissem Aceton umkrystallisirt. Es bildet dann feine, meist büschelförmig vereinigte Nadeln, welche nur einen ganz schwachen Stich ins Gelbe besitzen und die Formel  $C_7H_7N_4O_2Cl$  haben.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_4O_2Cl$

Procente: C 39.16, H 3.26, N 26.1, Cl 16.54.

Gef. » » 39.29, » 3.52, » 25.59, » 16.56.

Das Chlortheophyllin schmilzt nicht ganz scharf gegen  $300^{\circ}$  unter Zersetzung. In heissem Alkohol ist es leicht, in Aceton etwas schwerer und in Chloroform schon recht schwer löslich. Von kochendem Wasser verlangt es mehr als 150 Theile zur Lösung, sehr viel leichter wird es von starken Mineralsäuren gelöst. Es besitzt selbst ziemlich stark saure Eigenschaften, denn seine wässrige Lösung reagirt sauer und es löst sich leicht in verdünnten Alkalien und Ammoniak. Das Natriumsalz wird aus der concentrirten wässrigen Lösung durch starke Natronlauge in feinen weissen Nadeln gefällt. Aehnlich verhält sich die Kaliumverbindung. Das Silbersalz, dessen Bereitung später beschrieben wird, bildet ebenfalls feine, farblose Nadeln, die sich aber am Lichte allmählich färben und in Wasser so gut wie unlöslich sind. Durch längeres Erhitzen mit überschüssigen Alkalien wird das Chlortheophyllin völlig zerstört, dasselbe findet sehr rasch statt beim Erwärmen mit starker Salpetersäure. Mit Chlorwasser giebt es die bekannte Reaction des Xanthins und seiner Derivate.

#### Verwandlung des Chlortheophyllins in Theophyllin.

Dieselbe geschieht sehr leicht durch Reduction mit Jodwasserstoff. Erwärmt man das Chlortheophyllin mit der 8fachen Menge starker Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, so löst es sich und die Flüssigkeit färbt sich bald tief braun. Zur Reduction des Jods ist es zweckmässig, gepulvertes Jodphosphonium zuzusetzen und die Wirkung des letzteren durch öfteres Umschütteln zu beschleunigen. Unter diesen Bedingungen ist die Reduction des Chlortheophyllins in 15—20 Minuten beendet, was man leicht an der Farbe der Lösung erkennt. Bei Anwendung von weniger Jodwasserstoff dauert dieselbe entsprechend länger. Wird die Flüssigkeit jetzt auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so bleibt jodwasserstoffsäures Theophyllin als schwach gefärbte Krystallmasse zurück. Um daraus die Base ohne Verlust abzuscheiden, löst man in Wasser, fügt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzu und verdampft den Ueberschuss des letzteren. Beim Abkühlen fällt dann das Theophyllin krystallinisch aus; es wird filtrirt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und aus der 8fachen Menge heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Es bildet dann schöne farblose Nadeln, welche, an der Luft getrocknet, die von Kossel festgestellte Formel  $C_7H_8N_4O_2 + \frac{1}{3}H_2O$  haben.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  9.09.

Gef.       »       »       9.07.

Die getrocknete Base gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_4O_2$ .

Procente: C 46.67, H 4.44, N 31.11.

Gef. » » 46.46, » 4.53, » 31.14.

Die Ausbeute an Theophyllin ist, abgesehen von den unvermeidlichen Verlusten, fast quantitativ. Das Präparat zeigte volle Uebereinstimmung mit einer Probe Theophyllin, welche Hr. Kossel uns zur Verfügung stellte. Der Vergleich erstreckte sich auf den Schmelzpunkt, den äussern Habitus der Krystalle, die Löslichkeit in Wasser, auf die Silberverbindung und das Aurochlorat. Schliesslich haben wir auch noch unser Präparat nach den Angaben von Kossel in Caffëin übergeführt, dessen Schmelzpunkt mit dem des natürlichen Caffëins ganz gleich gefunden wurde.

Der Thee enthält nach der Angabe von Kossel das Theophyllin in so geringer Menge, dass seine Gewinnung daraus eine wenig lohnende Aufgabe ist. Durch die vorliegende Synthese wird die Base trotz der grossen Zahl der Operationen leichter zugänglich. Man geht dabei am besten von dem Caffëin aus und verwandelt dasselbe nach unserer Vorschrift (diese Berichte 28, 2475) in Dimethyluramil. Letzteres geht bei Anwendung von reinem Kaliumcyanat fast quantitativ in Dimethylpseudoharnsäure über. Diese liefert beim Schmelzen mit Oxalsäure 60 pCt.  $\gamma$ -Dimethylharnsäure, aus welcher man 35—40 pCt. reines Theophyllin gewinnt. Die Ausbeute an letzterem beträgt deshalb etwa 10 pCt. des angewandten Caffëins und die Arbeit ist nicht allzu gross, da die Operationen leichter auszuführen sind, als man nach der Natur der Reactionen vermuthen sollte.

#### Verwandlung des Chlortheophyllins in Chlorcaffëin.

Dieselbe gelingt sehr leicht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz. Um das letztere zu bereiten, löst man 1 g Chlortheophyllin in etwa 40 ccm Ammoniak, fügt eine Lösung von 2 g Silbernitrat und dann so viel starkes Ammoniak hinzu, bis der sehr voluminöse Niederschlag wieder gelöst ist. Verjagt man jetzt das Ammoniak durch Erhitzen, so fällt das Silbersalz in feinen, farblosen Nadeln aus, welche bei längerer Dauer der Operation eine graue Farbe annehmen. Seine Menge ist ungefähr gleich der des angewandten Chlortheophyllins, da ein Theil des Salzes in Lösung bleibt. Das bei 100° getrocknete Präparat wurde mit der gleichen Menge Jodmethyl und dem doppelten Gewicht Aether im geschlossenen Rohr 20 Stunden auf 100° erhitzt. Um das Chlorcaffëin, welches über den Silbersalzen als weisse Krystallmasse abgesetzt war, zu isoliren, wurde der Röhreninhalt nach dem Verdampfen des Aethers mit ungefähr 50 Theilen Wasser ausgekocht und das aus der filtrirten Lösung beim Erkalten

krystallisirende Chlorcaffein aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Seine Menge betrug ungefähr 50 pCt. der Theorie. Das Product schmolz zusammen mit einer Probe von reinem Chlorcaffein an demselben Thermometer bei 187—188° und besass auch die übrigen Eigenschaften desselben.

#### Einwirkung von Phosphorpentabromid und Phosphoroxychlorid auf $\gamma$ -Dimethylharnsäure.

Die Reaction verläuft ähnlich wie bei Anwendung von Pentachlorid und liefert das Bromtheophyllin. Daneben entsteht aber auch, wahrscheinlich durch die Wirkung des Oxychlorids, Chlortheophyllin. Das Product ist also ein Gemenge der beiden Halogenverbindungen, deren Trennung uns noch nicht gelungen ist. 2 Theile scharf getrocknete und fein zerriebene  $\gamma$ -Dimethylharnsäure wurden mit 7 Theilen Phosphoroxychlorid und 4 Theilen Phosphorpentabromid im geschlossenen Rohr unter öfterem Umschütteln 2 $\frac{1}{2}$  Stunden auf 145—150° erhitzt. Zuerst ging der grösste Theil der festen Substanz in Lösung, dieselbe färbte sich röthlich-braun und schied schon in der Wärme eine reichliche Menge von kleinen, gelbbraunen Krystallen ab. Dieselben wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Mit starker schwefeliger Säure übergossen und erwärmt, verwandelt sich dieses Product in ein wenig gefärbtes, schwer lösliches krystallinisches Pulver, dessen Menge 60—70 pCt. der angewandten  $\gamma$ -Dimethylharnsäure betrug. Dasselbe wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, mit etwas Thierkohle kurze Zeit gekocht, mit Salzsäure wieder ausgefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. So resultirten mikroskopisch kleine, farblose Spiesse, welche gegen 320° unter völliger Zersetzung schmolzen. Das Product ist nach der Analyse ein Gemisch von ungefähr 2 Gewichtstheilen Bromtheophyllin und 1 Theil Chlortheophyllin.

Analyse: Berechnet für ein Gemisch von  $\frac{2}{3}$  Bromtheophyllin und  $\frac{1}{3}$  Chlortheophyllin

Procente: C 34.66, H 2.89, N 23.12, Halogen 26.1.

Gef. » » 34.7, » 3.12, » 22.3, » 26.4.

Aus dem gefundenen Halogensilber ist das Halogen nach dem angenommenen Mischungsverhältniss 1 Theil Chlortheophyllin zu 2 Theil Bromtheophyllin berechnet.

In seinen äusseren Eigenschaften ist das Präparat dem reinen Bromtheophyllin sehr ähnlich, durch Jodwasserstoff wird es unter denselben Bedingungen, wie sie zuvor für das Chlortheophyllin beschrieben worden sind, reducirt und glatt in Theophyllin verwandelt.

#### Bromtheophyllin.

Da die zuvor beschriebene Methode stets ein Gemisch von Brom- und Chlortheophyllin giebt, so haben wir zum Vergleich die reine

Bromverbindung aus dem Theophyllin selbst bereitet. Die bei 110° scharf getrocknete und fein gepulverte Base wird mit der fünffachen Menge trockenem Brom zunächst im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 100° und dann nach dem Oeffnen des Rohrs im Oelbad langsam auf 150° erhitzt, bis im Laufe von etwa einer halben Stunde die Entwicklung von freiem Brom aufgehört hat. Die noch immer schwach braunroth gefärbte, trockne Masse wird nun zerrieben und mit starker schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, wobei man zweckmässig, um Flüssigkeit zu sparen, noch Schwefeldioxyd einleitet. Schliesslich wird gelinde erwärmt, bis die feste Masse ganz entfärbt ist. Der grösste Theil des Bromtheophyllins, welches eine sehr schwache Base ist, bleibt hierbei ungelöst. Dasselbe wird filtrirt, mit Wasser gewaschen, dann in warmer, verdünnter Natronlauge gelöst, mit Thierkohle rasch entfärbt, durch Säuren sofort wieder ausgefällt und endlich aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Für die Analyse war das Präparat bei 110° getrocknet.

Berechnet für  $C_7H_7N_4O_2Br$ .

Procente: C 32.41, H 2.70, N 21.63, Br 30.89.

Gef. » » 32.65, » 2.96, » 21.58, » 30.30.

Das Bromtheophyllin krystallisirt aus Alkohol, worin es übrigens ziemlich schwer löslich ist, beim Erkalten in sehr kleinen, farblosen Spiessen, welche beim raschen Erhitzen nicht ganz constant zwischen 315 und 320° (uncorr.) unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. In heissem Wasser ist es sehr schwer löslich, von starken Säuren wird es etwas leichter aufgenommen. In überschüssigem Ammoniak und in verdünnten Alkalien ist es leicht löslich, concentrirte Laugen fällen aber aus dieser Lösung die krystallinischen Alkalisalze. Das Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung beim Wegkochen des Ammoniaks als farbloser, amorpher Niederschlag. Durch Jodwasserstoff wird die Bromverbindung leicht in Theophyllin zurückverwandelt.

#### Ueberführung der Dimethylbarbitursäure in Dimethylviolursäure.

Nach einer kurzen Angabe von A. Baeyer<sup>1)</sup> verwandelt sich die Barbitursäure durch die Wirkung von Kaliumnitrit in Violursäure. Derselbe Vorgang findet, wie zu erwarten war, sehr leicht bei der Dimethylverbindung statt. 2 g Dimethylbarbitursäure wurden in 14 ccm warmem Wasser gelöst und in die auf 60° abgekühlte Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von 2 g Natriumnitrit eingegossen, wobei sie sich sofort tief violettblau färbt. Nach kurzer Zeit fällt das Natriumsalz der Dimethylviolursäure als Krystallbrei aus. Die Ausbeute ist sehr gut. Aus warmem Wasser umkrystallisirt, bildet

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 130, 140.



dasselbe kleine Nadeln, welche eine schöne, pfrsichblüthrothe Farbe besitzen und an der Luft bei 15° getrocknet 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Das letztere entweicht theilweise schon im Exsiccator und vollständig beim Erhitzen auf 115°, wobei die Krystalle vorübergehend blauviolett und schliesslich wieder roth werden.

Analyse: Ber. für  $C_6H_6N_3O_4Na + 3H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  20.7.

Gef. » » 20.67, 20.4.

Analyse: Ber. für  $C_6H_6N_3O_4Na$ .

Procente: Na 11.1.

Gef. » » 11.0.

Das Salz unterscheidet sich mithin durch den Krystallwassergehalt etwas von dem Präparat, welches Andreasch<sup>1)</sup> durch Zusatz von starker Natronlauge zu einer alkoholischen Lösung von Dimethylviolursäure erhielt und welchem er die Formel  $C_6H_6N_3O_4Na + 4H_2O$  gab.

Die aus dem Natriumsalz dargestellte Dimethylviolursäure schmolz im wasserhaltigen Zustande bei 124° und trocken bei 141°. So erklärt sich die Verschiedenheit der Angaben von Techow, welcher offenbar für die Schmelzpunktbestimmung die krystallwasserhaltige Säure benutzte, und von Andreasch, welcher das getrocknete Präparat prüfte.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. P. Hunsalz für die werthvolle Hilfe, welche er uns bei dieser Arbeit leistete, besten Dank.

## 612. Wilhelm Koenigs: Ersetzung von Hydroxyl in Chinaalkaloiden durch Wasserstoff. I.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 21. December.)

Erwärmt man die trocknen salzsauren Salze des Chinins und Conchinins,  $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{15}(OH)N$ , oder des Cinchonins und Cinchonidins,  $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{15}(OH)N$ , mit Fünffachchlorphosphor in Chloroform, so tauschen<sup>2)</sup> diese Alkaloide mit Leichtigkeit ihr Hydroxyl<sup>3)</sup> gegen Chlor aus. Die so entstehenden Chloride Chinin- und Conchininchlorid,  $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{15}ClN$ , sowie Cinchonin- und Cinchonidinchlorid,  $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{15}ClN$ , spalten beim Kochen mit

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. 16, 21.

<sup>2)</sup> Koenigs, diese Berichte 13, 285. — Comstock u. Koenigs, diese Berichte 17, 1984; 18, 1219 u. 2379.

<sup>3)</sup> Hesse, Ann. d. Chem. 205, 314. Vergl. auch Skraup u. Konek, diese Berichte 26, 1968.