

auf Mesityloxyd<sup>1)</sup> untersucht haben und dabei zu einem ähnlichen Resultat gekommen sind. In der Kälte scheint sich hauptsächlich das Diacetonhydroxylamin  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3$  zu bilden, während

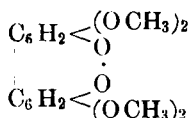


in der Wärme mehrere Körper entstehen.

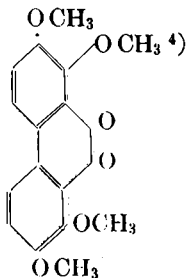
#### 42. C. Liebermann und J. Flatau: Ueber Cörlignonfarbstoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Das Cörlignon ist, seit der Feststellung seiner Constitution durch den Einen<sup>2)</sup> von uns, der einzige Vertreter einer eigenartigen, zweikernigen Chinongruppirung geblieben, wenn man von der 6 Jahre später von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> synthetisch dargestellten analogen Aethylverbindung absieht. Seit jener Zeit haben die Anschauungen über die Constitution der Chinone beträchtlich gewechselt, sodass es gegenwärtig nicht ausgemacht erscheint, ob man dem Cörlignon noch die frühere Hyperoxydform



die man übrigens im Sinne der heutigen Ringhypothese wohl ringförmig als



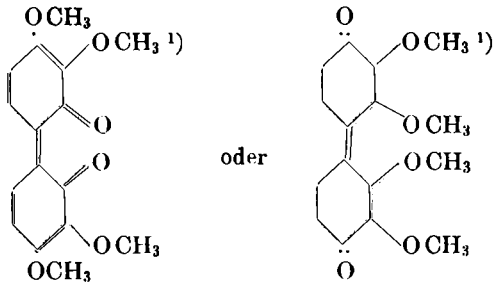
<sup>1)</sup> Naegeli, diese Berichte 16, 495.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 5, 746; 6, 781; u. Lieb. Ann. 169, 221.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 801.

<sup>4)</sup> Die Stellung der 3 Substituenten jedes Kernes bleibt hier wie in den folgenden Formeln soweit willkürlich, dass lediglich ihre gegenseitige 1, 2, 3-Stellung festgelegt ist.

zu deuten geneigt sein könnte, oder eine Diketoformel:



zuschreiben soll.

Aus diesem Grunde erschien eine erweiterte Constitutionserforschung des Cörlignons wünschenswerth. Beim Beginn der hierauf gerichteten Untersuchung sind wir auf eine ausgedehnte Gruppe schöner blauer Farbstoffe gestossen, über welche wir nachstehend berichten wollen.

Erhitzt man Cörlignon einige Augenblicke mit Anilin, so entsteht eine prächtige Blaufärbung. Besser verfährt man so, dass man 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Cörlignon und mehr oder weniger Eisessig einige Minuten kocht oder  $\frac{1}{2}$  Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Der gebildete Farbstoff geht dabei mit tiefblauer, indulinartiger Farbe in Lösung.

Mit derselben Leichtigkeit und unter ähnlichen Erscheinungen reagiren nicht allein die Homologen des Anilins, sondern die verschiedensten primären aromatischen Amine, namentlich wenn man die Reaction durch kleine Veränderungen in der Art des Erhitzens oder der Concentration der Essigsäure zweckentsprechend modificirt. Von den folgenden Aminen haben wir die Farbstoffe bereits rein dargestellt und meist eingehend analysirt.

Anilin, *o*-, *m*- und *p*-Toluidin, *s*-Xylidin,  $\psi$ -Cumidin, *m*- und *p*-Chloranilin, *p*-Bromanilin, *o*- und *p*-Anisidin, *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoësäure, *p*- und *m*-Anilinsulfosäure, Anilindisulfosäure, Amidoacetanilid, *m*-Nitranilin (violett), *o*-Nitro-*p*-Toluidin, *p*-Nitro-*o*Toluidin u. A.

Die mehr indifferenten Substituenten bilden also weder an sich noch vermöge ihrer Stellung ein wesentliches Hinderniss für die Reaction. Alle diese schön blauen Verbindungen gehören ihrem Bau nach derselben Grundgruppierung an, und variiren unter sich nur entsprechend den jedesmal mit eingeführten Substituenten und den durch diese bedingten Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Die Stellung der 3 Substituenten jedes Kernes bleibt hier wie in den folgenden Formeln soweit willkürlich, dass lediglich ihre gegenseitige 1, 2, 3-Stellung festgelegt ist.

Von den fernerhin dargestellten Verbindungen, welche das Cörlignon mit:

Amidophenol, Amidothymol (roth), *m*- und *p*-Phenylendiamin  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin. Nitro- $\psi$ -cumidin, Amidoazobenzol u. A. hervorruft, ist die Zugehörigkeit zum gleichen Bau zwar wahrscheinlich, aber analytisch noch nicht genügend festgelegt.

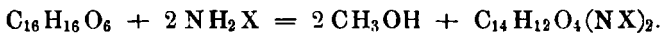
Die Reaction ist demnach eine sehr allgemeine für die aromatischen Amine, soweit dieselben nicht durch anderweitige Substituenten zu leicht oxydabel sind, und damit der bekannten oxydirenden Wirkung des Cörlignons nach anderer Richtung anheim fallen. Die Schwierigkeit der Reindarstellung einiger der letztgenannten Verbindungen hängt damit zusammen. Auffallend ist die Schwierigkeit, die Resultate der Benzolreihe auf die Verbindungen der Naphthalinreihe zu übertragen.

Secundäre aromatische Basen wie Monomethylanilin, Acetanilid, Diphenylamin wirken unter den obigen Bedingungen nicht auf Cörlignon ein. Wenn demgegenüber Benzylanilin einen blauen Farbstoff giebt, so beruht dies, wie aus dem sehr langsamen und unvollkommenen Eintritt der Reaction und dem gleichzeitig wahrnehmbaren Geruch nach Benzaldehyd geschlossen werden darf, darauf, dass hier in der Reaction eine allmähliche Benzylabspaltung stattfindet, die Anilin entstehen lässt. Auch zeigte der entstandene Farbstoff die Eigenschaften und Zusammensetzung des Anilinfarbstoffes. Tetrahydrochinolin, das sehr heftig auf Cörlignon einwirkt, reducirt dasselbe einfach mittels der angelagerten Wasserstoffe zu Hydrocörlignon und giebt eine farblose Lösung.

Ebenso wenig wirken tertiäre Basen, wie Dimethylanilin, Chinolin u. A. Wenn Chinolin eine Blaufärbung mit Cörlignon giebt, so rührt diese von einer nicht genügend beseitigten Verunreinigung mit Anilin her. 1—2 pCt. Anilin im Chinolin lassen sich auf diese Art noch nachweisen.

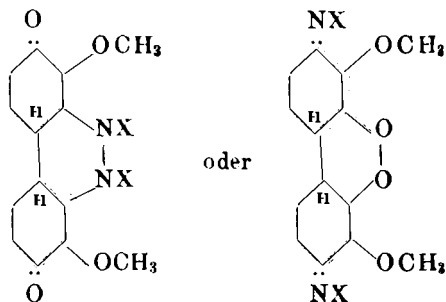
Von vorn herein war bei diesen Blaufärbungen der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, dass denselben indulinartige Reactionen zu Grunde liegen könnten, bei deren Bildung das Cörlignon nur als Oxydationsmittel mitwirkt. Dass dies indessen nicht der Fall ist, zeigen die Eigenschaften, z. B. Löslichkeitsverhältnisse der Verbindungen, ihre Unfähigkeit mit conc. Schwefelsäure blaue Sulfosäuren zu bilden, die vollständige Abspaltung der Salzsäure, wenn man ihren Lösungen in alkoholischer Salzsäure Wasser zufügt u. A. m. Hydrocörlignon tritt zwar meist, aber stets in nur ganz untergeordneter Menge, auf. Das verschwindende Cörlignon geht also offenbar in das Farbstoffmolekül mit ein. Dies zeigt sich auch in der Nachweisbarkeit von aus dem Cörlignon stammenden Oxymethylen in den Farbstoffen, wie aus den Analysen der letzteren.

Der Umstand, dass die Farbreaction nur mit primären Basen erfolgt, also Amidgruppen erfordert, liess uns anfänglich an einen Ersatz der Ketonsauerstoffe des Cörulignons durch die Reste  $>NX$  glauben, zumal die ersten Analysen annähernd mit einer Reaction stimmten, bei der 1 Mol. Cörulignon sich mit 2 Mol. Base unter Austritt zweier Mol. Wasser vereinigt hätte. Als wir dann aber einiger Zweifel wegen, die namentlich darin bestanden, dass die Farbstoffe sich nicht zu Cörulignon zurückoxydiren liessen, sowie zur besseren Begründung der Formel zu einer quantitativen Bestimmung der Oxy-methyle nach Zeisel in einzelnen Farbstoffen übergingen, zeigte es sich, dass nur die Hälfte der unter obiger Annahme in den Verbindungen zu erwartenden Methoxyle gefunden wurde. Eine Controllanalyse am Hydrocörulignon hatte ganz scharf dessen 4 Methoxyle ergeben (gef. 19.68 pCt.  $CH_3$ , ber. 19.61 pCt.  $CH_3$ ), und gezeigt, dass Zeisel's Methode auch in dieser Gruppe durchaus anwendbar ist. Dass die Abspaltung der beiden Methyle bei der Farbstoffbildung aber nicht etwa Hydroxyle hinterlassen hatte, ging daraus hervor, dass z. B. die Farbstoffe mit Anilin, Toluidin etc. sich nicht in Alkali lösen, also keine Phenolhydroxyle haben. Hieraus ergibt sich, dass die Reaction so erfolgt, dass die beiden Basenreste 2 Methoxyle des Cö-rulignons unter Austritt von Methylalkohol ersetzen nach der Gleichung:



Mit diesem Vorgang stimmen auch die Analysen der Producte gut überein.

Die ausführlichen Formeln der einzelnen Farbstoffe ergeben sich hiernach aus den eingangs aufgestellten, vorläufig gleichwerthigen Formelbildern. Nur ist es bei dem Ersatz von Oxymethyl durch den einwerthigen Aminrest nicht recht verständlich, weshalb nur primäre, nicht auch secundäre und tertiäre Basen die Reaction zeigen. Man muss annehmen, dass der eine am Stickstoff eingeführte Wasserstoff beim Zustandekommen der Farbstoffe eine besondere Verwendung erfährt. Dies würden die folgenden Formeln der Farbstoffe verständlich machen:



welche mit demselben Vorbehalt der Vertheilung der Substituenten wie oben vorläufig als der Ausdruck dieser Verbindungen gelten mögen.

Hiernach fallen die Farbstoffe als besondere Species unter die Gruppe der Chinonanilide, tief dunkel gefärbter Verbindungen, welche aber keineswegs den Farbenreichtum unserer Verbindungsgruppe, speciell auch Nichts von den die Letztere charakterisirenden prächtigen Blaufärbungen zeigen. Noch jüngst haben *Astre*<sup>1)</sup> und *Astre und Ville*<sup>2)</sup> Chinonanilide aus Benzolchinon und Trichlorchinon mit den Amidobenzoësäuren dargestellt, und wir haben uns bei der Wiederholung ihrer Arbeiten überzeugen können, dass hierbei nur recht schwach rothe oder in den alkalischen Lösungen auch tiefere gelbbraune Färbungen erhalten werden, so dass das Tinctionsvermögen weit geringer ist und in einer andern Spectralregion liegt. Naphthochinonanilid ist eine gelbrothe Substanz. Diese Betrachtung ist deshalb nicht uninteressant, weil sie auf die Ursache der blauen Färbung unsrer Substanzen hinweist. Erstere stehen nämlich zu den letzteren in dem Verhältniss der Phenyl- zu den Diphenyl-Verbindungen, welches bei den Azofarbstoffen die analoge Verschiedenheit der früher bekannten Azofarbstoffe zu den später aufgefundenen weit dunkleren und vielfach nach Blau hin liegenden Benzinfarbstoffen begründet.

Mit dem Chinoncharakter unsrer Farbstoffe stimmt auch ihre leichte Reducirbarkeit. Sie gehen leicht, z. B. schon durch schweflige Säure, in Leukverbindungen über. Diese Reductionsfähigkeit erschwert ihre Anwendung in der Färberei beträchtlich. Bezüglich der Letzteren sind die Versuche noch nicht genügend abgeschlossen. Sie färben theils aus der reducirenden Küpe, theils direct aus Lösungen, zeigen aber vorläufig noch eine mangelhafte Beständigkeit.

#### Experimentelles.

Unser Ausgangsmaterial an Cörolignon bestand anfangs aus einigen Vorräthen aus der früheren Arbeit des Einen von uns. Seitdem hat uns der Verein für chemische Industrie zu Frankfurt a/M. mehrere Kilo Rohcörolignon, die aus hochsiedendem Buchentheerkreosot dargestellt waren, in zuvorkommenster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir demselben auch an dieser Stelle unsern besten Dank sagen. Es scheint nicht ausgeschlossen, dass ziemlich beträchtliche Mengen Cörolignon technisch gewinnbar sind.

Für die Arbeit kam nur ganz reines Cörolignon zur Verwendung. Das Rohmaterial kocht man zuerst mit Wasser, das Natriumsulfat und etwas Dimethoxychinon auszieht, dann, nach dem Trocknen, mit Eisessig aus, um den Rest des Dimethoxychinons zu entfernen.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3], 15, 1025.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 120, 684.

Hierauf wird das Rohcörolignon mit 2—3-procentiger Salzsäure und überschüssigem Zinkstaub zu Rohhydrocörolignon reducirt, dieses in soviel siedendem Alkohol gelöst, dass bei etwa 40° noch keine Ausscheidung stattfindet, und mit einer frisch bereiteten, überschüssig anzuwendenden Lösung von Eisenchlorid in Alkohol oxydirt. Das ausfallende Cörolignon ist dann rein. 100 g des Rohmaterials gaben 65 g reines Cörolignon. — Dimethoxychinon giebt den Cörolignonfarbstoffen analoge blane Farbstoffe nicht.

Die erste Isolirung der Farbstoffe bot, wie das Folgende zeigt, keine besonderen Schwierigkeiten. Etwas mehr die Reindarstellung der Analysensubstanzen, wobei es sich darum handelte, sowohl etwa unverbrauchtes Cörolignon, wie gebildetes Hydrocörolignon und einen etwaigen Rest der Ausgangsbasis zu entfernen. Das Cörolignon wird bei richtigen Verhältnissen meist fast ganz aufgebraucht, und ist auch durch seine fast vollständige Unlöslichkeit leicht abtrennbar. Grosse Schwierigkeit bereiteten bisweilen die beiden anderen Begleiter. Mit Vortheil bedienten wir uns zur Trennung bei den einfachen Verbindungen der Gruppe, welche in Alkohol, bisweilen auch in Eisessig, recht schwer löslich sind, des Auskochens mit viel Alkohol oder Eisessig, der spielenden Löslichkeit mancher der Farbstoffe in kaltem Chloroform, und der ebenso grossen Löslichkeit in kalter alkoholischer Salzsäure, aus welcher letzteren der Farbstoff durch Wasser, bisweilen schon durch Alkohol, wiedergefällt wird. Bei den Monaminen fallen dabei nicht die salzsauren Salze, sondern salzsäurefreie Verbindungen aus. Einige Schwierigkeiten bietet die grosse Schwerverbrennlichkeit der Verbindungen. Die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden fast durchgehend mit einer Mischung von Bleichromat und Kaliumdichromat ausgeführt.

Das einfachste Glied unserer Gruppe würde rationell als Dianilidodimethoxydiphenylchinon zu bezeichnen sein, und die übrigen Namen sich entsprechend ableiten. Als kürzeren Ausdruck schlagen wir für die erstere, zu Grunde liegende Verbindung, den Namen Lignonblau vor, und werden uns im Folgenden desselben weiter bedienen.

Lignonblau,  $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_5)_2$ . Wie die folgende Verbindung dargestellt und gereinigt. Gleich letzterer sehr. Aus Chloroform schön kantharidenglänzende Nadeln, die Krystallchloroform enthalten, nach dessen Verjagen bei 110° der Metallglanz verschwindet.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_5)_2$ .

Procente: C 73.24, H 5.16,

Gef. > > 73.82, > 5.68.

*p*-Dimethylignonblau  $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . 10 Theile Cörolignon werden mit 120 Theilen Eisessig erhitzt, und 8 Theile *p*-Toluidin hinzugegeben. Die Reaction tritt augenblicklich ein und

ist in kürzester Zeit beendet. Schon in der Wärme krystallisirt ein Theil des Farbstoffs in mikroskopischen dunklen Nadelchen aus, der grösste übrige Theil beim Erkalten. Der Farbstoff kann aus Eisessig umkrystallisirt werden. In kaltem Chloroform gelöst, krystallisirt er in metallisch glänzenden Nadeln. Die blaue Chloroformlösung zeigt zwei Spectralstreifen seitlich der D-Linie.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{26}N_2O_4$ .

Procente: C 74.00, H 5.70, N 6.16,  $CH_3$  6.61.

Gef. » » 73.41, 73.80, 73.53, 74.37, 74.43.

H 5.70, 5.97, 5.95, 6.23, 6.24, 6.25.

N 6.07, 5.95, 6.03.

$CH_3$  6.23.

Ausbeute 60—70 pCt. der Theorie. Die alkoholische Lösung bleibt bei Zusatz eines Tropfens alkoholischen Kalis blau. In alkoholischer Salzsäure in der Kälte mit grünblauer Farbe löslich; allmählich entfärbt sich die Lösung unter Bildung der Leukosubstanz, die durch Eisenchlorid wieder in den Farbstoff übergeführt wird. Lange Berührung mit alkoholischer Salzsäure zersetzt die Verbindung. Unmittelbar nach der Lösung wird dagegen der Farbstoff durch Wasser unverändert und salzsäurefrei ausgefällt.

Ein Versuch, die Verbindung bezw. ihr Leukoprodukt durch Salzsäure im Rohr bei  $200^{\circ}$  zu spalten, lieferte hauptsächlich verkohlte Substanz, daneben aber in Lösung eine Verbindung, welche, ausgeäthert, mit Hexaoxydiphenyl viel Aehnlichkeit hatte, aber noch nicht sicher damit identificirt werden konnte.

Hexamethylignonblau  $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_2[CH_3]_3)_2$ . Aehnlich wie die vorige Verbindung mittels  $\psi$ -Cumidins dargestellt. Mit wachsender Methylzahl werden die Homologen des Lignonblaus in ihren Lösungsmitteln leichter löslich. Die Verbindung krystallisirt in roth-metallglänzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{34}N_2O_4$ .

Procente: C 75.3, H 6.7 N 5.5.

Gef. » » 75.50, » 6.96 » 5.38, 5.75.

*p*-Dibromlignonblau  $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_4Br)_2$  aus *p*-Bromanilin. Sehr schwer löslich. Aus heissem Chloroform durch Alkohol gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{20}Br_2N_2O_4$ .

Procente: C 53.42, H 3.42, Br 27.57.

Gef. » » 53.02, » 3.73, » 27.60.

*m*-Dichlorlignonblau  $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4Cl)_2$ , aus *m*-Chloranilin. Verbindung etwas leichter löslich als die vorhergehende.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{20}Cl_2N_2O_4$ .

Procente: C 63.03 H 4.04 N 5.6 Cl 14.4

Gef. » » 62.51, 63.06, 64.00, » 4.69, 4.64, 4.60 » 5.75 » 13.95, 13.95.

*o*-Dimethoxylignonblau,  $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4.OCH_3)_2$ , entsteht aus 2 Mol. *o*-Anisidin und 1 Mol. Cörlignon beim Erwärmen

mit Eisessig. In kaltem Eisessig, noch leichter in kaltem Chloroform löslich. In heissem Benzol löslich, ziemlich schwer in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Den früheren Farbstoffen sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{26}N_2O_6$ .

Procente: C 69.13, H 5.35.

Gef. » » 69.57, » 5.81.

*p*-Anisidin giebt einen analogen Farbstoff, wenn man die siedende Lösung der Base in möglichst wenig Wasser in mit siedendem Eisessig angeschlemmtes Cörlignon einträgt.

Lignonblau-*o*-dicarbonsäure,  $C_{14}H_{12}O_4(N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ , mittels Anthranilsäure dargestellt. Farbstoff in den Lösungsmitteln schwer löslich, nach der Reaction auskrystallisirend. Vom Eisessig ausgewaschen und mit Sodalösung übergossen bleibt er ungelöst, weil das Natronsalz in Soda unlöslich ist. Man kann dann indulinartige Verunreinigungen gut auswaschen. Sobald der Sodaüberschuss entfernt ist, geht er in reinem kalten Wasser leicht mit schön blauer Farbe in Lösung. Aus derselben wird er durch Mineralsäure in violetten Flocken gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{22}N_2O_8$ .

Procente: C 65.37, H 4.28.

Gef. » » 65.93, » 4.80.

Lignonblau-*m*-dicarbonsäure,  $C_{14}H_{12}O_4(N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$   
Der vorigen Verbindung ganz ähnlich.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{22}N_2O_8$ .

Procente: C 65.37, H 4.28,  $CH_3$  5.83.

Gef. » » 65.78, » 4.92, » 6.67, 5.99.

Die blaue ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium keinen, mit Chlorbaryum einen blauen, in reinem Wasser löslichen, mit Bleizucker einen röthlich violetten, in Wasser wenig löslichen Niederschlag.

*p*-Amidobenzoësäure verhält sich den beiden isomeren Säuren ähnlich; bei der Darstellung löst man die Säure in möglichst wenig kochendem Wasser.

Grössere Schwierigkeiten machte zuerst die Darstellung der Sulfosäuren der obigen Farbstoffe durch Anwendung sulfurirter Aniline. Diese Schwierigkeit rührt aber nur von Lösungsverhältnissen her. Man vermeidet sie durch Anwendung conc. wässriger Lösungen der Natriumsalze. Für den Sulfanilsäurefarbstoff verfährt man folgendermaassen:

Lignonblau-*p*-disulfosaures Natrium,  $C_{14}H_{12}O_4(N \cdot C_6H_4 SO_3Na)_2$ . Zu 15 Th. Cörlignon in 16—20 Th. siedendem Eisessig werden 23 Th. sulfanilsaures Natrium, in 15 Th. kochendem Wasser gelöst, hinzugefügt und während einiger Minuten nahe bei 100° erhalten. Der Farbstoff krystallisirt beim Erkalten grossentheils



aus; er wurde darauf mit grossen Mengen Alkohol ausgekocht, worin er unlöslich ist, um ihn von Hydrocörulignon zu befreien, hierauf in siedendem Wasser gelöst, von etwaigem Cörulignon abgetrennt, und aus dieser Lösung mit Alkohol gefällt. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wiederholt man, um von etwa unverändertem sulfanilsaurem Natrium zu trennen, das zwar auch mit Alkohol, aber sehr viel schwerer fällbar ist, als der Farbstoff. Der Farbstoff krystallisirt aus der essigsauen Lösung als Natriumsalz aus. Er lässt sich bei 110° trocknen, ist aber recht hygroskopisch und äusserst schwer verbrennlich. Für den Kohlenstoff wurden daher mangelhafte Resultate erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{20}N_2S_2O_{10}Na_2$ .

Procente: C 49.53, H 3.17, N 4.60, S 10.15, Na 7.38,  $CH_3$  4.76.  
Gef. » » 47.62, 47.59, » 3.88, 3.80, » 4.20, « 10.17, » 7.37, » 4.19.

Die Ausbeute an Farbstoff betrug ca. 75 pCt. der theoretischen. In ähnlicher Weise wird der isomere Farbstoff aus Anilin-*m*-sulfosaurem Natrium erhalten. Anilindisulfosäure giebt einen schönen, aber sehr leicht löslichen, auch durch Kochsalz kaum fällbaren Farbstoff.

Ueber die übrigen oben erwähnten Farbstoffe werden wir später berichten<sup>1)</sup>.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

### 43. Ferd. Tiemann: Ueber Campher.

[II. Mittheilung.]

(Aus dem Berl. I. Chem. Univ.-Laborat., vorgetragen vom Verf.)

Die Glieder der  $\alpha$ -Campholenreihe sind, ebenso wie die meisten ihrer Abbauproducte, seit längerer Zeit bekannt. Der jüngst veröffentlichte erste Theil meiner Campheruntersuchung<sup>2)</sup> handelt von der Ermittlung der chemischen Constitution dieser Körper. Die Glieder der  $\beta$ -Campholenreihe sind dagegen erst im Verlauf der letzten beiden Jahre aufgefunden worden. Die Geschichte dieser Verbindungen ist aus meinen Veröffentlichungen: diese Berichte 28, 1082; 28, 2166, sowie aus den hierunter angeführten Publicationen von A. Béhal:

<sup>1)</sup> Bei der vorstehenden Arbeit habe ich mich des eifrigen und geschickten Beistandes meines Assistenten. Hrn. Dr. G. Cybulski, zu erfreuen gehabt.  
Liebermann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 3006.