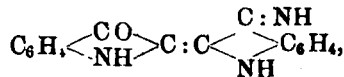
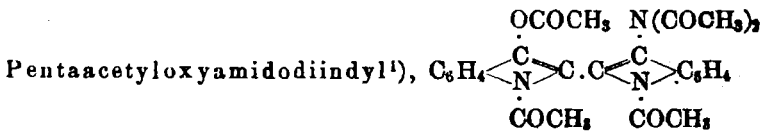


löslich ist. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen blau. Alkalisches Hydroxylamin führt den Körper leicht wieder in Indigooxim über. Wahrscheinlich liegt hier Indigoimid,



vor, doch gelang es nicht, den sehr zersetzlichen Körper, der leicht Ammoniak entwickelt, rein zu erhalten.



Dieser Körper entsteht, wenn man Indigooxim gleichzeitig reducirt und acetylirt.

1 Theil Oxim wird mit 2 Theilen entwässertem Natriumacetat, 3 Theilen Zinkstaub und 12 Theilen Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht. Man filtrirt unter Zusatz von Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt den entstehenden gelben Niederschlag mehrmals ans Alkohol um. Man erhält so ein schweres sandiges Krystallpulver von lichter Strohfارbe. Schmp. 176°, Zersetzung bei 180°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6$. Ber. C 65.96, H 4.86, N 8.88.

Gef. » 66.02, » 5.25, » 9.02.

Die Verbindung ist unlöslich in Aceton, Alkohol, Benzol und Eisessig. Bei starkem Erhitzen entwickelt sie violette Dämpfe wie der Indigo, beim Erwärmen mit Natronlauge erhält man eine Lösung von Indigoweiss, die an der Luft Indigo abscheidet.

214. Benno Hirsch: Ueber halogenisirte Diazoniumrhodanide und deren Umlagerung in rhodanirte Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Im Folgenden berichte ich über die Fortsetzung der von Prof. Hantzsch und mir veröffentlichten Versuche über Diazoniumrhodanide und die eigenthümliche Umlagerung halogenisirter Diazoniumrhodanide in rhodanirte Diazoniumhaloide²⁾.

Wie bereits publicirt wurde, verwandelt sich *p*-Chlorbenzoldiazoniumrhodanid, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SCN}$, unter gewissen Bedingungen in *p*-Rhodanbenzoldiazoniumchlorid, $\text{SCN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$.

¹⁾ Der Complex $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C} : \text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ ist als Diindyl bezeichnet,

²⁾ Diese Berichte 29, 947.

Diese Atomwanderung, also der Austausch des in den meisten Fällen schwer beweglichen, im Benzolkern befindlichen Halogens durch Rhodan ist von mir noch weiter verfolgt worden.

Ich gebe indess zunächst die Eigenschaften der halogenisirten Diazoniumrhodanide an. Monohalogenisirte Diazoniumrhodanide sind wie das einfache Benzoldiazoniumrhodanid im festen Zustande gelb, Dibrom-*p*-toluoldiazoniumrhodanid ist orangegelb, Tribrom- und Trichlor-Rhodanide sind roth gefärbt. Die Intensität der Farbe steigert sich also mit Zunahme der Zahl der im Benzolkern vorhandenen Halogene. Dagegen sind die Lösungen dieser Salze in Wasser meist farblos. Die Löslichkeit in Wasser nimmt ab mit Zunahme der Zahl der Halogene, sodass nicht Monobrom-, wohl aber Di- und Tribrom-Diazoniumsalze durch Rhodankaliumlösung aus wässrigen Diazoniumsalzlösungen als Diazoniumrhodanide gefällt werden können. Sowohl die monohalogenisirten Rhodanide, als auch die ihnen isomeren rhodanirten Diazoniumhaloide kuppeln sofort in normaler Weise, Dibromrhodanide weniger gut und Tribromrhodanide nur schlecht, was aber bekanntlich ganz ähnlich auch für die entsprechenden, übrigen, halogenisirten Diazoniumsalze gilt.

Die Zersetzlichkeit der Diazoniumrhodanide übertrifft die der meisten anderen Diazoniumsalze. Alle Diazoniumrhodanide sind in festem und namentlich in trockenem Zustande so unbeständig, dass die monohalogenisirten Salze im Exsiccator häufig spontan und die mehrfach halogenisirten entweder momentan nach der Bildung oder beim Filtriren und Absaugen explodiren. Etwas beständiger, vielleicht in Folge des Eintritts von Methyl, ist das Dibrom-*p*-toluol-derivat. Dagegen ist das Trichlorsalz das empfindlichste von allen, da es selbst unter 0° sofort nach dem Fällen explodirt.

Danach scheinen die chlorirten Rhodanide die unbeständigsten von allen zu sein. Die wässrige Lösung der Diazoniumrhodanide, namentlich der halogenreicheren, zeigt ebenfalls eine grosse Neigung zur Zersetzlichkeit, wobei Blausäure schon durch den Geruch wahrzunehmen ist.

Noch empfindlicher sind sie gegenüber Alkohol. Nur *p*-Chlor- und *p*-Brom-Salze geben eine Anfangs ziemlich stabile, alkoholische Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur minimal Stickstoff entwickelt. Alle übrigen Salze zersetzen sich schon beim Uebergiessen mit Alkohol unter starker Gasentwicklung und oft unter Erwärmung.

Die Umlagerung der halogenisirten Diazoniumrhodanide, d. i. die Wanderung des Rhodans in den Kern, tritt in ähnlicher Weise, wie dies für das *p*-Chlorsalz beschrieben ist, auch bei den meisten übrigen Rhodaniden ein. Besonders leicht erfolgt sie bei Anwesenheit von Alkohol. Ob das Hinzufügen von Säure be-

schleunigend auf die Umlagerung wirkt, wie früher¹⁾ angegeben wurde, ist nach neueren Untersuchungen am *p*-Chlordiazoniumrhodanid wieder in Frage gestellt. Hiernach scheint Salzsäure wenigstens beim *p*-Chlorsalz geradezu schädlich zu wirken, was dagegen bei *p*-Bromdiazoniumrhodanid nicht der Fall ist. Dieses *p*-Bromsalz verwandelt sich, ganz analog dem *p*-Chlorsalz, sehr leicht in *p*-Rhodandiazoniumbromid.



Damit ist also auch der Austausch des in *p*-Stellung befindlichen Broms gegen Rhodan festgestellt worden.

Dass auch das Jod mit Rhodan seinen Platz wechseln wird, ist zwar sehr wahrscheinlich, doch konnte diese Thatsache, abgesehen von anderen experimentellen Schwierigkeiten, auch deshalb nicht festgestellt werden, weil das durch Umlagerung zu erwartende Rhodandiazoniumjodid höchst unbeständig bzw. kaum isolirbar sein würde, gemäss den im Würzburger Laboratorium angestellten Versuchen über die Eigenschaften der Diazoniumjodide.

Orthochlor-Diazoniumrhodanid lagert sich ebenfalls, freilich viel weniger glatt als das Parasalz, in Orthorhodan-Diazoniumchlorid um. Dagegen ist Metachlor-Diazoniumrhodanid zu Folge zahlreicher, bisher angestellter Versuche, trotz seiner starken Zersetzlichkeit, nicht der Atomwanderung zugänglich.

Es besteht also auch bei dieser neuen Reaction eine Uebereinstimmung zwischen Ortho- und Para-Derivaten und ein Gegensatz zu den Meta-Derivaten. Ortho- und Para-Halogene werden gegen Rhodan ausgewechselt, Meta-Halogene höchst wahrscheinlich nicht.

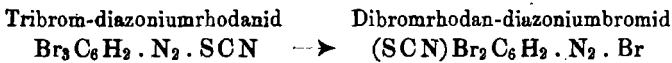
Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, wird die Stabilität bzw. Explosibilität halogenisirter Diazoniumrhodanide nicht, wie früher vermuthet wurde, in allen Fällen durch die Umlagerungstendenz in rhodanirte Diazoniumhaloide bedingt. Denn auch das Metachlor-Rhodanid ist trotz seiner Unfähigkeit, sich umzulagern, dennoch unter gewissen Bedingungen höchst explosiv. Jedoch hat sich bestätigt, dass die umgelagerten Rhodan-Diazoniumhaloide umgekehrt zu den stabilsten Diazoniumsalzen gehören.

Bei di- und tri-halogenisirten Diazoniumrhodaniden compliciren sich die Verhältnisse bei der Atomwanderung. In dieser Hinsicht wurde am genauesten das symmetrische Tribrom-diazoniumrhodanid, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SCN}$, untersucht. Die Umwandlung des isolirten rothen Salzes, dargestellt aus den molekularen Mengen von Tribrom-diazoniumsulfat und Rhodankalium, tritt sehr leicht und rapid ein, ver-

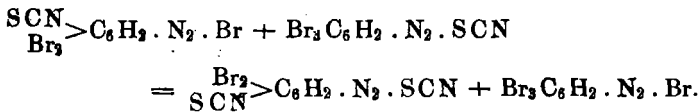
¹⁾ Diese Berichte 29, 951.

läuft aber insofern nicht glatt und einheitlich, als aus $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SCN}$ durch Berührung mit kaltem Alkohol höchstens in geringer Menge das zu erwartende einfachste Umlagerungsproduct, das Salz $(\text{SCN})\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$, entsteht. Es entstehen vielmehr einerseits kaum lösliche gelbe Salze, die anscheinend Gemische von Diazoniumrhodaniden sind, welche auch im Kern partiell an Stelle von Brom den Rhodanrest enthalten, andererseits entsteht zum Theil Tribrom-diazoniumbromid, welches gelöst bleibt und dann mit Aether ausgeschieden, schon äusserlich an seiner ausserordentlichen Explosibilität kenntlich ist.

Die sich hierbei abspielenden Vorgänge dürften folgendermaassen zu deuten sein. Zuerst erfolgt wirklich gemäss obiger Gleichung die einfache Umlagerung



aber nur bei einem Theil des Salzes; das gebildete Dibromrhodanbromid wird sich nun mit unverändertem Tribrom-Rhodanid theilweise zu unlöslichem Dibromrhodan-Rhodanid und löslichem Tribrom-bromid umsetzen:



Arbeitet man dagegen gleich von Anfang an mit viel überschüssigem Rhodankalium, ohne vorher das rothe Salz isolirt zu haben, so wandern, bei richtig eingehaltenen Bedingungen fast vollkommen, an Stelle der drei Bromatome drei Rhodangruppen in den Benzolkern. Es entsteht im Wesentlichen als Endproduct der Atomwanderung Trirhodan-Diazoniumrhodanid, $(\text{SCN})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SCN}$, das nur noch durch geringe Mengen bromhaltigen, unvollständig umgelagerten Salzes verunreinigt ist. Das Trirhodan-Rhodanid ist ein durch fast vollständige Unlöslichkeit ausgezeichnetes Salz, das aber im Uebrigen alle Eigenschaften der Diazoniumkörper besitzt.

Die Leichtigkeit, mit der alle drei Bromatome des Tribrom-diazoniumsalzes durch Rhodan sogar in wässriger Lösung ersetzt werden, zeigt, dass auch hier, wie beim Austausch gegen Chlor, die Atomwanderung mit zunehmender Zahl der Halogenatome beschleunigt wird.

Aber auch hier scheint der leichte Austausch des Rhodans mit den im Benzolkern befindlichen Halogenen nur den Diazoniumsalzen zuzukommen; denn im Gegensatz zu den sehr reactionsfähigen Salzen des Tribromdiazoniums reagirt z. B. Tribromanilin in keiner Weise mit Rhodankalium.

Ueberhaupt weist die Atomwanderung zwischen Rhodan und Halogen in jeder Weise so weitgehende Analogie zu der von Hantzsch

mit Schleising und Jaeger ¹⁾ studirten Umlagerung mehrfach bromirter Diazoniumchloride in chlorirte Diazoniumbromide auf, dass auf die daselbst bereits gezogene Parallele nur verwiesen zu werden braucht.

Experimentelles.

Von den Ausgangsproducten zur Darstellung der halogenisirten Diazoniumrhodanide muss nicht nur das entsprechende Diazoniumchlorid, sondern, wenigstens in einigen Fällen, auch das Rhodankalium völlig rein sein. Es hat sich nun gerade im Verlaufe dieser Untersuchung herausgestellt, dass auch das reinste Rhodankalium des Handels verschiedener Herkunft stets mit mehr oder minder erheblichen Mengen von Rhodanammonium verunreinigt ist. Man muss daher letzteres zur Reinigung ein bis zweimal aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiren, bis mit Nessler'schem Reagens keine Ammoniakreaction mehr entsteht.

Dieses reine Rhodankalium wurde zu der Reaction mit *p*-Chlor- und *p*-Brom-Diazoniumsalzen verwendet. Auch bei Tribrom-diazoniumsalzen ist dies theilweise geschehen. Die Versuche mit den übrigen Salzen sind älteren Datums, also mit etwas unreinem Rhodankalium ausgeführt worden und sollen später nochmals controllirt werden.

Da die monohalogenisirten Diazoniumrhodanide wegen ihrer Hygroskopicität und Zersetzlichkeit bezw. Explosibilität wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht analysirbar sind, kann ich mich nur auf eine kurze Beschreibung dieser Salze beschränken.

p-Chlordiazoniumrhodanid, $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{SCN}$. Für dieses bereits früher beschriebene Salz haben sich einige Abweichungen von den früher erhaltenen Resultaten ergeben. Ob dies von der Beschaffenheit des *p*-Chlordiazoniumchlorids (das früher vielleicht nicht ganz neutral, sondern noch mit etwas saurem Salz verunreinigt war) oder, was wahrscheinlicher ist, von der Verunreinigung des Rhodankaliums mit Rhodanammonium herrührte, darüber muss eine spätere Untersuchung Aufschluss geben. Jedenfalls aber dürfte [das früher beschriebene Salz bereits reichliche Mengen des durch Umlagerung entstandenen isomeren Rhodandiazoniumchlorids enthalten haben.

Relativ reinstes *p*-Chlordiazoniumrhodanid lässt sich folgendermaassen darstellen:

2 ccm einer absolut alkoholischen Lösung von 0.8 g neutralem *p*-Chlordiazoniumchlorid ²⁾ wurden bei -8° mit einer gut mit Eis gekühlten Lösung von genau 0.443 g Rhodankalium in 15 ccm absol.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2334.

²⁾ Diese Berichte 30, 1151.

Alkohol versetzt, welche letztere sich durch Kochen bereiten lässt, ohne alsdann beim Abkühlen festes Salz auszuscheiden. Das sofort in fast quantitativer Menge ausgefallene Kaliumchlorid wurde durch Filtration an der Pumpe in einen im Kältegemisch befindlichen trocknen Kolben entfernt, hierauf das Filtrat in ein grösseres, mit Kältemischung umgebenes Becherglas gegossen und so lange mit absolutem Aether versetzt, bis eine weitere Fällung nicht mehr auftrat. Das so erhaltene *p*-Chlordiazoniumrhodanid ist nahezu rein. Denn obgleich es nicht getrocknet und quantitativ analysirt werden konnte, wurde wenigstens constatirt, dass es nur Spuren von ionisirtem Chlor enthielt. Denn eine quantitative Untersuchung des durch Silbernitrat in der wässrigen Lösung erhaltenen Niederschlages ergab, dass derselbe aus 98.84 pCt. Silberrhodanid und 1.16 pCt. Silberchlorid bestand.

Chlordiazoniumrhodanid bildet eine anscheinend amorphe Masse und ist nicht nur äusserst leicht löslich in Wasser, sondern, im Gegensatz zu meiner früheren Angabe, auch in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich; ferner giebt dieses fast reine Rhodanid in absolut alkoholischer Lösung durch Versetzen mit einem Tropfen concentrirter Salzsäure starke Gasentwicklung und wird alsdann nicht, wie dies früher für das unreine Salz angegeben war, durch Zusatz von Aether vollständig als Chlorid gefällt; der so erhaltene Niederschlag zeigte vielmehr noch starke Rhodanreaction.

p-Rhodan-Diazoniumchlorid, $\text{SCN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$.

Dieses schon früher beschriebene Salz lässt sich am besten folgendermaassen direct unter Benutzung der Atomwanderung darstellen: Die quantitativen Mengen von neutralem Chlordiazoniumchlorid und Kaliumrhodanid werden in absolut alkoholischer Lösung bei 0° vermischt und vom ausgefallten Chlorkalium abfiltrirt, aber nicht im Kältegemisch, sondern bei gewöhnlicher Temperatur. Nach ungefähr 5 Minuten langem Stehen bei etwa 18° wird unbeschadet der stets wahrnehmbaren Gasentwicklung gewöhnlicher Aether hinzugefügt, wobei sich unter zunehmender Gasentwicklung das schon fast vollkommen umgelagerte Salz nach und nach absetzt.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct filtrirt, in gewöhnlichem Alkohol durch gutes Rühren und langsames Erwärmen auf etwa 30° gelöst, wieder filtrirt und mit gewöhnlichem Aether gefällt. Dieses nunmehr reine Salz ist fast ganz weiss, zeigt schönen Perlmutterglanz, löst sich vollkommen klar und farblos in Wasser und giebt keine Spur von Rhodanreaction. Aus 0.98 g $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ wurden 0.6 g rohes und 0.4 g reines Salz erhalten, was einer Ausbeute von 36 pCt. entspricht.

p-Brom-Diazoniumrhodanid. Dieses bisher noch nicht beschriebene Salz lässt sich fast genau so wie das entsprechende Chlorrhodanid gewinnen.

Zu 7 ccm einer im Kältegemisch gekühlten, absolut alkoholischen Lösung von 0.79 g *p*-Brom-diazoniumchlorid wurde eine auf 0° abgekühlte Lösung von 0.35 g Kaliumrhodanid in 12.5 ccm absol. Alkohol hinzugefügt und im Uebrigen in oben beschriebener Weise weiter verfahren. Durch Zusatz des absoluten Aethers setzte sich an den Wänden des Gefässes eine röthlich-barzige Masse ab, die erst durch Rühren mittels Glasstab fest und gelb wurde. Dieses Salz ist sehr schwer löslich nicht nur in absolutem, sondern auch in gewöhnlichem Alkohol, aber doch äusserst hygroskopisch, sodass es wegen seines Feuchtigkeitsgehaltes auch nach dem Streichen auf Thon bisher nicht getrocknet bezw. zur Explosion gebracht werden konnte. Frisch dargestellt löst es sich in Wasser leicht und völlig klar und giebt äusserst starke Rhodanreaction. An der Luft zersetzt es sich sehr schnell, wird dunkler und löst sich alsdann nicht mehr klar in Wasser.

p-Rhodan-Diazoniumbromid, $\text{CNS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$.

Dieses neue Salz lässt sich wie folgt aus dem isomeren *p*-Brom-Rhodanid erhalten: Wird das in der oben beschriebenen Weise im Kältegemisch erhaltene *p*-Brom-Diazoniumrhodanid mit gewöhnlichem Alkohol in der nachher bezeichneten Weise ausgelaugt, so wird beim Versetzen des Filtrates mit gewöhnlichem Aether das umgelagerte Salz fast vollkommen rein erhalten, denn es gab selbst in concentrirtester wässriger Lösung nur noch schwache Rhodanreaction. Hierbei wurden aus 0.97 g $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ 0.44 g $\text{SON} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$ erhalten, was einer Ausbeute von 41 pCt. entspricht. Weit bequemer erhält man es jedoch, wenn man das so unbeständige Bromdiazoniumrhodanid überhaupt nicht isolirt. Man braucht nur die ursprüngliche, bei 0° aus Bromdiazoniumchlorid und Rhodankalium erhaltene, absolut alkoholische Lösung des *p*-Bromdiazoniumrhodanids nicht im Kältegemisch, sondern bei gewöhnlicher Temperatur vom gleichzeitig ausgefallenen Kaliumchlorid abzufiltriren und ungefähr 8–10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Alsdann wird durch gewöhnlichen Aether bereits in grossen Mengen das umgelagerte Salz ausgeschieden, das nur noch mit geringen Mengen Rhodanid verunreinigt ist.

Zur vollständigen Reinigung wurde das Salz wiederholt (mindestens 4-mal) mit je etwa 15 ccm gewöhnlichem Alkohol unter gutem Verrühren langsam bis auf 30° erwärmt und dann das Ganze decantirt und filtrirt. Sofortiger Zusatz von gewöhnlichem Aether zu jedem Filtrat erzeugte dann eine Fällung des reinen Salzes, das

keine Rhodanreaction mehr gab. Es wurde auf diese Weise aus 0.923 g $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ 0.48 g reines Rhodandiazoniumbromid erhalten, was einer Ausbeute von 47.5 pCt. entspricht.

Während freie Salzsäure in der Chlorreihe ungünstig wirkt, ist dieselbe der Umlagerung des *p*-Bromsalzes unter folgenden Bedingungen günstig:

Das in einem nicht gekühlten Kolben abgesaugte Filtrat aus den wieder auf etwa 0° abgekühlten, absolut alkoholischen Lösungen von Bromdiazoniumchlorid und Kaliumrhodanid wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt und dann nach einigen Minuten mit gewöhnlichem Aether gefällt. Das hierbei ausgeschiedene, hellgelbe Salz war besonders schön krystallisirt und gab in verdünnter wässriger Lösung nur noch schwache Rhodanreaction. Ausgehend von 0.97 g $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ wurden 0.77 g dieses noch nicht ganz reinen Salzes erhalten.

Nachdem das Salz genau in der oben angegebenen Weise durch Auslaugen mit gewöhnlichem Alkohol gereinigt war, erwies es sich, der Analyse zu Folge, als vollkommen reines *p*-Rhodanbenzoldiazoniumbromid.

CNS. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$. Ber. Br 33.06, S 13.22.
Gef. • 33.06, » 13.16.

Das *p*-Rhodandiazoniumbromid ist fast vollkommen weiss, besitzt kaum einen Stich in's Gelbliche und bildet somit in Bezug auf Farbe eine Ausnahme von allen bisher bekannten, intensiv gelben Diazoniumbromiden. Seine wässrige Lösung ist vollkommen klar und farblos und giebt auch bei stärkster Concentration keine Spur einer Rhodanreaction. Es ist schwer löslich auch in gewöhnlichem Alkohol und im Exsiccator sehr beständig. Gegen 94° explodirt es mit ungeheurer Heftigkeit; jedoch scheint der Explosionspunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens und anderen Nebenumständen etwas abzuhängen, da Salze von verschiedener Darstellung bisweilen erst bei 97° , ja sogar einmal erst bei 104° detonirten.

p-Joddiazoniumrhodanid konnte aus dem Gemische der kalten, absolut alkoholischen Lösung des *p*-Joddiazoniumchlorids und des Rhodankaliums nach Abfiltriren des Kaliumchlorids durch absoluten Aether nicht gefällt werden, da die Lösung, wegen der grossen Schwerlöslichkeit des *p*-Joddiazoniumchlorids, zu verdünnt war.

o-Chlordiazoniumrhodanid wurde nach der für die *p*-Salze ausgearbeiteten Methode im Kältegemisch als ein dunkelgelbes Salz isolirt, das schon bei 46° explodirte. Als es zum Zweck der Analyse noch einmal mit absolutem Aether ausgewaschen worden war, explodirte es sogar spontan beim Herabnehmen vom Filter mit furchtbarer Heftigkeit. Im Gegensatz zu dem *p*-Salz zersetzt es sich mit Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stürmisch unter Erwärmen.

Wurde das Salz in sehr kalten absoluten Alkohol, der mit einem Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt war, gebracht, so löste es sich ohne starke Gasentwicklung. Durch Fällen mit absolutem Aether wurde ein weisses Salz erhalten, das nur noch schwach die Rhodanreaction zeigte und einen Explosionspunkt von 105° hatte, also zweifellos das umgelagerte *o*-Rhodandiazoniumchlorid repräsentierte. Doch war die Ausbeute sehr gering.

m-Chlordiazoniumrhodanid auf analoge Weise, ebenfalls am besten im Kältegemisch erhältlich, bildet sehr deutlich ausgebildete, schöne, gelbe Nadeln von ähnlichen Eigenschaften, wie das *o*-Salz. An der Luft war es in Folge seines Wassergehaltes selbst durch Pressen nicht zur Explosion zu bringen, dagegen explodirten 0.05 g des für die Analyse bestimmten Salzes im verschlossenen Trockengläschen nach einigen Minuten von selbst mit pistolenschussartigem Knall, das Gläschen vollkommen zertrümmernd. Beim Aufbewahren im Exsiccator von braunem Glas, war es nach kurzer Zeit verschwunden und dafür der Exsiccator mit Dämpfen angefüllt. Dadurch Umlagerung das *m*-Rhodandiazoniumchlorid nicht zu erhalten war, wurde bereits im allgemeinen Theil bemerkt. Diese negativen Versuche sollen nicht erst beschrieben werden.

3,5-Dibrom-*p*-toluoldiazoniumrhodanid, ($\text{CH}_3 : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 3 : 5$), wird aus dem entsprechenden Diazoniumsulfat gewonnen. Letzteres erhält man, wenn 2 g Dibromparatoluidin (vom Schmp. 73°) in 20 g absolutem Alkohol aufgelöst, hierauf portionsweise und immer unter gutem Rühren 4 g concentrirte Schwefelsäure und alsdann bei ungefähr 30° 3 g Amylnitrit langsam hinzugefügt werden. Alsdann fällt durch Hinzugabe von Aether das schwach rosa gefärbte Diazoniumsulfat aus. Aus dessen concentrirt wässriger Lösung wird mit wässrigem Rhodankalium das Rhodanid sofort ganz glatt und normal in Gestalt einer orangen Krystallmasse gefällt.

Sehr eigenthümlich ist jedoch eine explosionsartige Ausscheidung aus etwas verdünnter Lösung. Wird z. B. 1 g Diazoniumsulfat in 10 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 0.2 g Rhodankalium in 6 ccm Wasser versetzt, so bleibt diese verdünntere Lösung zuerst klar; bald aber ist ein schwacher Knall hörbar und gleichzeitig das gelblich rothe Salz plötzlich und total ausgefallen.

Für gewöhnlich wurde einer Lösung von 1.5 g Diazoniumsulfat in 4 ccm Wasser eine Lösung von 0.39 g Rhodankalium (molekulare Menge) in 2 ccm Wasser hinzugefügt. Das sofort ausgefallene, orange-farbene Rhodanid löste sich nach dem Absaugen in Wasser nur schwer und hinterliess dabei Spuren eines weissen Rückstandes. Die wässrige Lösung giebt mit alkalischem β -Naphtol deutlich Kuppelung; mit Eisenchlorid intensive Rhodanreaction und entwickelt beim Stehen

viel Cyanwasserstoffsäure. Beim Erwärmen explodirt das Salz nicht, sondern zersetzt sich ruhig zwischen 40 und 50°, wohl aber explodirt es auf Thon gepresst mit grosser Heftigkeit.

Die wässrige Lösung des frisch dargestellten Rhodanids enthielt zu Folge Analyse schon eine Spur eines durch Umlagerung erzeugten Salzes, denn der durch Silbernitrat erzeugte Niederschlag enthielt rund 99 pCt. AgSCN und 1 pCt. AgBr.

Im Exsiccator verlor das Salz anfangs stark, später sehr wenig an Gewicht; nach etwa 5 Tagen war es in Wasser fast unlöslich geworden und gab kaum noch die Rhodanreaction. Jedenfalls findet also schon im festen Zustande bereits die in der Einleitung besprochene Atomwanderung statt. An der Luft scheint diese Umwandlung sich noch schneller zu vollziehen, besonders bei öfterem Umschaukeln des auf dem Thonteller befindlichen Salzes, anscheinend also unter begünstigendem Einflusse des Lichtes.

Mit wenig Alkohol von gewöhnlicher Temperatur übergossen, entwickelt es unter starker Erwärmung und Aldehydbildung stürmisch Stickstoff und liefert hierbei das 3,5-Dibromtoluol, aber nicht in quantitativer Ausbeute. Denn das aus 3 g Diazoniumsulfat gefällte Rhodanid lieferte hierbei durch Destillation mit Wasserdämpfen nur 0.75 g eines Halogenbenzols vom Schmp. 35—39°. Dasselbe enthielt sogar noch etwas Schwefel, wurde aber durch Umkrystallisiren aus Alkohol schwefelfrei und schmolz dann gegen 39°, wie symmetrisches Dibromtoluol. Die Bildung von erheblichen Mengen schwefelhaltiger Producte von braunem Aussehen, die bei der Wasserdampfdestillation zum grössten Theil zurückbleiben, deutet darauf hin, dass durch den bei gewöhnlicher Temperatur hinzugefügten Alkohol bereits ein Theil des Brom-Diazoniumrhodanids in Rhodan-Diazoniumsulfat eingelagert worden war, ehe die typische Zersetzung eintrat. — Diese Atomwanderung lässt sich jedoch, wie zu erwarten, besser bei Berührung mit Alkohol in der Kälte verfolgen und führte in der That zu zwei verschiedenen Salzen. — Zu diesem Zweck wurde das Rhodanid mit gewöhnlichem Alkohol bei Temperatur des Kältegemisches ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden verrührt, wobei eine geringe, aber continuirliche Gasentwicklung nicht zu vermeiden war. Der in grossen Mengen gebliebene Rückstand wurde hierauf filtrirt, von Neuem mit gewöhnlichem Alkohol aufgenommen und die hierbei auftretende starke Gasentwicklung durch zeitweises Kühlen eingedämmt.

Das eine Umlagerungsproduct, welches sich hierbei als intensiv gelber Körper abgeschieden hatte, explodirte bei 58° und zeigte, nach den weiter unten mitgetheilten Erfahrungen in der Tribromreihe, alle Eigenschaften eines rhodanirten Rhodanids, vielleicht von der Formel

$$\begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{SCN} \end{array} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SCN}.$$

Denn es ist sogar in Wasser nur spuren-

weise löslich und kuppelte zwar deutlich mit β -Naphthol, liess aber erst beim längeren Stehen mit Wasser die Rhodanreaction entstehen.

Das zweite Umlagerungsproduct wurde aus dem Filtrat des eben besprochenen, unlöslichen Rhodanids durch Fällen mittels Aether, freilich nur in geringen Mengen (etwa 0.2 g aus 2 g Diazoniumsulfat) in der Form von intensiv gelben Kryställchen erhalten. Dieselben lösten sich in Wasser sehr leicht bis auf eine sehr schwache Trübung verpufften schwach bei 94° , gaben keine Spur von Rhodanreaction, sondern enthielten nur dissociirbares Brom, waren also ein Bromid.

Die Menge des ionisirten Broms betrug 21.2 pCt. Ob das Salz im Wesentlichen aus Bromrhodandiazoniumbromid, $(SCN)C_6H_2Br \cdot (CH_3)_2N_2 \cdot Br$ (Dissoc. Brom ber. 23.88), oder aus Dibromdiazoniumbromid, $Br_2C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N_2 \cdot Br$ (Dissoc. Brom ber. 22.4) bestand, wurde noch nicht entschieden.

Es genügt, durch Existenz dieses Bromids auch hier das Verschwinden des dissociirbaren Rhodans und dessen Ersatz durch Brom, also damit die Atomwanderung, nachgewiesen zu haben.

Durch überschüssige Rhodankaliumlösung wird das Dibromtoluolsalz im Gegensatz zum sogleich zu beschreibenden Tribrombenzolsalz nur schwierig verändert.

Das 2,4-Dibromdiazoniumrhodanid (aus gewöhnlichem 2,4-Dibromanilin) ist weitaus explosibler, als das Dibromtoluoldiazoniumrhodanid und wurde deshalb vorläufig nicht weiter untersucht.

Rhodanide aus Tribromdiazoniumsalzen.

1. Producte aus gleichmolekularen Mengen von Tribromdiazoniumsulfat und Rhodankalium.

Tribromdiazoniumrhodanid, $Br_3C_6H_2 \cdot N_2 \cdot SCN$, wurde wegen der Explosibilität des Tribromdiazoniumbromids am bequemsten aus dem sehr beständigen Sulfat gewonnen. Zur Darstellung dieses Sulfates wurden 5 g sym. Tribromanilin mit 50 g Alkohol gut vermischt und langsam und immer unter gutem Rühren erst mit 10 g concentrirter Schwefelsäure und bei ungefähr 30° mit 4 g Amylnitrit portionsweise versetzt. Nach längerem Rühren wird zuerst alles gelöst, dann das weisse Diazoniumsulfat von selbst ausgeschieden und der Rest durch Hinzufügen von Aether fast quantitativ gefällt.

Beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Tribromdiazoniumsulfat und Rhodankalium erhält man auch bei Anwesenheit von überschüssigem Rhodankalium stets zuerst das blutrothe, äusserst explosive Tribromrhodanid, ausser wenn man in sehr verdünnten Lösungen arbeitet, denn in diesem Falle entsteht aus später zu besprechenden Gründen das umgewandelte gelbe Salz. Mischt man ferner die etwas concentrirten Lösungen auf's Geradewohl, so explodirt bisweilen das

rothe Salz bereits im Augenblicke des Ausscheidens in der Lösung, zwar gefahrlos, aber unter heftigem Krachen und Aufspritzen. Um dies zu vermeiden und verhältnissmässig reinstes Tribromrhodanid zu isoliren, haben sich die folgenden Grenzen der Concentration als günstig erwiesen. Zu einer in einem Schälchen befindlichen eiskalten Lösung von 1 g Tribromdiazoniumsulfat in 4—10 ccm Wasser wird die molekulare Menge von 0.22 g Rhodankalium, ebenfalls in 4—10 ccm kaltem Wasser gelöst, hinzugefügt. Das sofort in rothen Nadeln gefällte Salz lässt sich wegen seiner beispiellosen Explosibilität nicht analysiren, ja in trockenem Zustande kaum bearbeiten. Es lässt sich bei einiger Uebung in kleinen Mengen (aus 1 oder 2 g Diazoniumsulfat) bei sehr langsam wirkender Saugpumpe zwar filtriren und durch Auswaschen mit wenig Eiswasser von der Mutterlauge trennen, hält sich aber unter diesen Umständen nur, so lange es noch sichtbar feucht ist. Wenn man es vollkommen absaugt, so explodirt es, jedenfalls durch den Luftzug der Pumpe, schon auf dem Filter ausnahmslos. Dagegen ist das noch feucht auf Thon gebrachte Salz bisher weder an der Luft, noch im Exsiccator von selbst explodirt, wohl aber geschah dies oft bei der leisesten Berührung mit einem Silberspatel mit enormer Heftigkeit.

Die typische intramolekulare Atomwanderung tritt hier ganz besonders deutlich sichtbar ein. Denn das trockne rothe Salz wird von der Oberfläche aus ziemlich rasch gelb. Die unteren Parthien bleiben allerdings auffallend lange roth und werden erst durch äusserst vorsichtiges Umwenden, anscheinend durch Berührung mit dem Lichte, umgelagert.

Das noch feuchte rothe Salz löst sich in viel Wasser zu einer arblösen, aber stets etwas trübe bleibenden Flüssigkeit, in der weisse Flöckchen eines durch Umlagerung erzeugten, so gut wie unlöslichen Salzes suspendirt sind. Die Lösung giebt starke Rhodanreaction und mit alkalischem β -Naphtol eine braunrothe Färbung, zersetzt sich aber ziemlich rasch unter Bildung von Blausäure.

Bei der Unmöglichkeit einer directen Analyse wurde wenigstens gezeigt, dass in dem primären Salze noch alle drei Bromatome im Benzolkern vorhanden sind. Denn beim Uebergiessen des frisch dargestellten und eben nach Vorschrift nur abgesaugten Salzes mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich unter heftiger Stickstoff- und Aldehyd-Entwicklung zum Theil Tribrombenzol, das nach Destilliren im Dampfstrom und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 119—120° schmolz. Während der Berührung mit Alkohol lässt sich allerdings der Eintritt der Atomumlagerung niemals ganz vermeiden, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass das Tribrombenzol stets von erheblichen Mengen rhodanirter Benzole hartnäckig verunreinigt wird, die aber, weil viel schwerer mit

Wasserdämpfen flüchtig, beim Destilliren anfangs grossentheils zurückbleiben.

Die Atomwanderung überwiegt jedoch dann die Zersetzung, wenn man das Salz mit Alkohol bei sehr tiefer Temperatur in Berührung lässt, wie der folgende Versuch zeigt.

Das aus 1 g Tribromsulfat dargestellte, abfiltrirte, noch feuchte Rhodanid wurde mit etwa 50 ccm absolutem Alkohol, die in einem Schälchen im Kältegemisch standen, gut verrührt, bis das Ganze etwa nach 20 Minuten gelb geworden war. Das dabei sich ausscheidende, kaum in Wasser lösliche, gelbe Product giebt erst nach längerem Stehen in Wasser die Rhodanreaction und dürfte vielleicht im Wesentlichen aus dem Salze $\text{Br}_2 \cdot (\text{SCN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SCN}$ bestehen.

Das Filtrat des unlöslichen Productes enthielt in grösseren Mengen Tribromdiazoniumbromid, welches bei verschiedenen Versuchen mit wechselnden Mengen rhodanirter Bromide verunreinigt war. Denn durch Aether wurden Salzgemische gefällt, die zwar nie Rhodanreaction gaben, sondern nur dissociirbares Brom enthielten, aber stets einen wechselnden Explosionspunkt und Schwefelgehalt zeigten. Drei auf diese Weise direct mit Aether gefällte Salze von verschiedener Darstellung enthielten ionisirtes Brom: 18.02, 18.37, 18.49 pCt. dabei war aber stets noch eine nicht unerhebliche Menge Schwefel vorhanden, z. B. in einer Probe 3.05 pCt. (ber. für $(\text{SCN}) \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$ 7.05 pCt.). Durch nochmaliges Lösen der vereinigten Portionen in gewöhnlichem Alkohol und Füllen mit Aether ging der Schwefelgehalt des ausgeschiedenen Salzes auf 1.45 pCt. zurück; das Salz stellte alsdann ein nicht sehr stark verunreinigtes Tribromdiazoniumbromid dar.

$\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$	Ber.	Ionisirtes Br	18.96.	Gesamntes Br	75.83.		
	Gef.	»	»	17.82.	»	»	74.16.

Da das Tribromdiazoniumbromid äusserst explosiv ist, kann bei der Darstellung dieser Salze nicht vorsichtig genug verfahren werden. Etwa 0.2 g explodirten einmal bei leisester Berührung noch auf dem Trichter so heftig, dass derselbe, sowie die Saugplatte völlig zersplittert wurde.

2. Producte aus Tribromdiazoniumsulfat und überschüssigem Rhodankalium.

Tri-rhodandiazoniumrhodanid, $(\text{SCN})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SCN}$.

Dieses Endproduct der Atomwanderung lässt sich sehr gut erhalten, wenn man zu einer im Porcellanschälchen befindlichen Lösung von 1 g Tribromsulfat in 10 ccm eiskalten Wassers eine solche von 1.1—1.3 g (die fünf- oder sechs-fache Menge) Rhodankalium in 10 ccm Wassers, ebenfalls bei etwa 0° hinzufügt und alsdann, nach

dem Ausfallen des rothen Tribromrhodanids, die gesammte Mischung sofort mit 40 ccm gewöhnlichem, im Kältegemisch befindlichem Alkohol verrührt. Hierdurch wird in ungefähr einer Minute das ursprüngliche, rothe, äusserst explosive Rhodanid vollständig in das neue, gelbe, nicht mehr explosive Salz übergeführt.

Zur Reinigung wird das Salz sammt der Mutterlauge in viel Wasser gegossen, dann filtrirt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Sulfatreaction in einem gehärteten Filter an der Pumpe schwach abgesaugt, hierauf mit Alkohol und schliesslich mit Aether sehr gut nachgewaschen und endlich im Exsiccator getrocknet. Reinigen lässt sich das einmal ausgefällte Salz nicht mehr; es musste daher stets direct analysirt werden, wobei es sich fast immer noch als etwas bromhaltig erwies.

Bei der Analyse wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat zuerst das etwa vorhandene Brom, sodann im Filtrat der Gesamtschwefel bestimmt. Weil die Substanz im engen Glasröhrchen leicht bei Berührung mit concentrirter Salpetersäure explodirte, wurde sie, ebenso wie die vorher angegebenen explosiven Salze in einem weiten Röhrchen unpulverisirt eingefüllt, und das Ganze in das Einschmelzrohr, auf dessen Boden ein etwa 2 cm langes, breiteres und offenes Glasrohr stand, eingeführt. Das Einschmelzrohr wurde dann nach Verschluss, unter Umhüllen mit einem Tuch mit der Säure in Berührung gebracht. Auch beim Mischen der an allen Objecten leicht anhaftenden Substanz mit Kupferoxyd muss vorsichtig verfahren werden, denn obgleich das Salz niemals direct explodirt, verpuffte es doch einmal beim Verreiben mit Kupferoxyd.

Die Analyse des mit Alkohol unter 0° umgelagerten Salzes ergab

$(\text{SCN})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot(\text{SCN})$. Ber. N 25.14, S 38.32.

Gef. » 24.44, » 37.82.

Diese Substanz enthielt noch 2.4 pCt. Brom, wodurch sich das Deficit beim Schwefel und beim Stickstoff erklärt.

Am zweckmässigsten und einfachsten ist es jedoch, die Darstellung dieses Salzes bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen. Zu diesem Zweck wird genau in der oben angegebenen Weise gearbeitet, nur, dass anstatt kalten Alkohols, ein solcher von gewöhnlicher Temperatur angewendet wird. Die Umwandlung des rothen Salzes in das gelbe erfolgt alsdann in einigen Augenblicken ohne merkbare Stickstoffentwicklung. Das so präparirte und sehr oft nach diesem Verfahren dargestellte Salz explodirte, wie das obige, bei 79 oder 80° und zwar unter starker Detonation. Aus 1 g Tribromsulfat wurde 0.6 g Trirhodanrhodanid, also eine Ausbeute von 78.95 pCt. erhalten. Das nach dieser Methode dargestellte Salz enthielt ebenfalls fast stets reichlich 2 pCt. Brom; so wurden z. B. 2.24—2.12 pCt., ein anderes Mal sogar 2.54 pCt. Brom gefunden, dementsprechend war ein Schwefelgehalt von 37.2 pCt. (statt 38.32) vorhanden. Diese Verunreinigung durch ein bromhaltiges Salz liess sich bei der Un-

möglichkeit, das fast unlösliche Trirhodanrhodanid zu reinigen, trotz zahlloser Versuche nicht entfernen; auch liess sie sich bei der directen Bildung des gelben Salzes, trotz vieler Bemühungen, fast nie vermeiden. Nur ein einziges Mal wurde ein fast bromfreies Salz erhalten, da nur 0.01 pCt. Brom vorhanden waren. Alsdann stimmte auch der Schwefel sehr gut.

Ber. S 38.32, N 25.15.

Gef. » 38.57, » 24.23.

Wahrscheinlich wird das Salz völlig bromfrei nur unter gewissen, sehr subtilen Bedingungen während des Moments der intramolekularen Umlagerung, keinesfalls aber, wie vermuthet werden könnte, nur durch Anwendung eines recht grossen Ueberschusses, z. B. selbst von 10 Molekülen. Rhodankalium. Auch machte es keinen Unterschied, ob hierzu das gewöhnliche, etwas Rhodanammium enthaltende oder das ganz reine Salz verwendet wurde.

Uebrigens bedeutet 2—2.5 pCt. Brom eine relativ geringe Verunreinigung, da selbst das bromärmste Salz, $\text{Br}(\text{SCN})_2 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SCN}$, nicht weniger als 22.5 pCt. Br enthält.

Trirhodandiazoniumrhodanid bildet eine intensiv gelbe, amorphe Masse und ist nur spurenweise in Wasser löslich, sodass die Waschflüssigkeiten zwar deutlich kuppelten, aber nicht einmal die Rhodanreaction zeigten. Erst bei längerer Berührung des festen Salzes mit verdünnter Eisenchloridlösung trat mit zunehmender Intensität die blutrothe Farbe auf. Das Salz explodirt bei gewöhnlicher Temperatur niemals von selbst, dagegen verpufft es, wie schon erwähnt, mit starker Detonation bei 79 oder 80°. — Es ist gegen concentrirte Salzsäure selbst beim Erhitzen sehr beständig und indifferent, löst sich in concentrirter Salpetersäure klar auf und wird durch Wasser, theilweise verschmiert, wieder ausgefällt. Durch siedendes Wasser wird es unter Freiwerden von Rhodanwasserstoffsäure, durch Aceton schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Stickstoffentwicklung und durch Anilin sogar unter starker Detonation zersetzt. Beim Erwärmen mit Alkohol verhält es sich ähnlich, giebt aber eine dunkelbraune harzige Masse, aus der das zu erwartende Trirhodanbenzol nur schwer zu isoliren sein dürfte, da deren vorläufige Untersuchung nur Spuren eines krystallisirten Körpers ergaben.

Ein dem Trirhodandiazoniumrhodanid ähnlicher Körper entsteht auch beim einfachen Mischen der stark verdünnten, wässrigen Lösungen von Tribromdiazoniumsulfat mit überschüssigem Rhodankalium. Fügt man z. B. zu einer Lösung von 1.8 g (8 Molekülen) Rhodankalium in 30 ccm Wasser von 25° eine solche von 1 g Tribromsulfat in 30 ccm von ebenfalls 25°, so entsteht zuerst eine röthlich-braune Lösung, die in ungefähr 20—30 Secunden unter Entfärbung und Blausäureentwicklung das unlösliche Rhodanid abscheidet. Dieses gut mit

Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Salz enthielt aber zu Folge der Analyse nicht weniger als 5.72 pCt. Brom, war also noch viel unreiner, als das auf die obige Weise erhaltene Rhodanid. Es verpuffte auch nur schwach bei 75° und reagirte wohl lebhaft, aber ohne Detonation mit Anilin, verhielt sich aber im Uebrigen wie Trirhodanid. Will man das Salz bei gewöhnlicher Temperatur (18—20°) darstellen, so ist eine noch grössere Verdünnung der wässrigen Lösung rathsam.

Hrn. Professor Dr. A. Hantzsch statue ich hiermit meinen besten Dank ab für das Interesse und die Förderung, die er auch bei Fortführung dieser gemeinsam begonnenen Arbeit mir zu Theil werden liess.

**Berichtigung zur Abhandlung von J. H. Ransom:
Ueber die Reduction von Aethyl-*o*-Nitrophenylcarbonat und
über *o*-Oxyphenylurethan (S. 1055).**

Durch ein bedauerliches Versehen der Druckerei ist in der oben genannten Abhandlung ein Theil in sinnentstellender Weise verschoben worden. Es gehören nämlich die Absätze auf S. 1065, Z. 5—21 v. o. (d. h. von den Worten: »Aber woher kommt das Benzenylaminophenol?« bis zu der Analysenangabe von »C₁₄H₉NO₃«), nicht an diese Stelle, sondern auf S. 1063, Z. 6 v. u. (d. h. vor den Absatz über »*o*-Methoxyphenyläthylurethan«).

Die Redaction.

Berichtigungen.

Jahrgang 31, Heft 6, S. 750, Z. 1 v. o. lies in der Ueberschrift: »J. J. A. Wijs«
statt »J. J. A. Wjs«.

Jahrgang 31, Heft 6, S. 752, Z. 21 v. o. lies: »437« statt »435«.

Jahrgang 31, Heft 6, S. 752, Z. 22 v. o. lies: »126.75« statt »124.75«.