

Das aus Grasse stammende Verbenaöl enthielt 26 pCt. Citral. Das Letztere wurde sowohl mittels der festen Bisulfitverbindung, als mit der Natriumsulfit-Bicarbonat-Methode isolirt. Es zeigte folgende Daten:

Sdp. 15 mm 111–113° (uncorr.). Spec. Gew. bei 20° = 0.888.
 n_D 1.48809. α_D \mp 0°.

Das Semicarbazon, welches roh bei ca. 140° schmolz, lieferte beim mehrfachen Umkrystallisiren das Citralsemicarbazon vom Schmp. 171°, jedoch in merklich grösserer Ausbeute als Citral aus Lemongrasöl.

30 g des Aldehyds wurden in der beschriebenen Weise mit alkalischer Cyanessigsäurelösung geschüttelt und nach der Lösung schnell ausgeäthert. Mit Aether ausziehbar waren 7 g Aldehyd, dessen Semicarbazon nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 171° schmolz, welcher also zum grössten Theil aus Citral b bestand. Beim Ansäuern der alkalisch-wässrigen Flüssigkeit wurde in quantitativer Weise die Citralidencyanessigsäure vom Schmp. 122°, erhalten, welche dem Citral a entspricht.

Das aus Verbenaöl isolirte Citral besteht demnach aus 17–20 pCt. Citral b und ca. 80 pCt. Citral a.

Chem. Lab. der Fabrik Haarmann & Reimer in Holz-
 minden.

145. M. Kerschbaum: Ueber die aldehydischen Bestandtheile des Verbenaöles und über Verbenen.

(Eingegangen am 22. März.)

Verbenaöl ist nach den Literatúrausweisen bis jetzt wenig bearbeitet worden. In dem Werke von E. Gildemeister und F. v. Hoffmann: »die ätherischen Oele«, sind einige Notizen über die Abstammung des Oeles und über Untersuchungen von Verbenaöl verschiedener Herkunft gesammelt. Danach ist der Aldehydgehalt sehr schwankend, derselbe wurde zwischen 28–35 pCt. gefunden; in einem Falle (Schimmel & Co.) wurde der Aldehyd mittels der bekannten Citralidennaphtocinchoninsäure als Citral charakterisirt.

Neuerdings hat Barbier¹⁾ durch Aussieden von Verbenaöl 65–70 pCt. eines Aldehydes erhalten, welcher nach Barbier zwar dieselben Abbauproducte wie Citral und das Citralsemicarbazon b, Schmp. 171°, liefert, dessen Oxim jedoch verschieden sei von dem des Citrals. Da die Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass der von Barbier durch blosses Aussieden isolirte Aldehyd auch nichtaldehydische Bestandtheile von ähnlichem Siedepunkt wie Citral enthielt und dadurch

¹⁾ Bull. soc. chim. 1899, 13, 635.

der Siedepunkt des Oxims herabgedrückt wurde, schien eine Untersuchung der aldehydischen Bestandteile des Verbenaöls auf anderer Grundlage angezeigt.

Es kamen zwei verschiedene, im Handel befindliche Verbenaöle zur Untersuchung, welche in ihrer Zusammensetzung als verschieden sich erwiesen. Beide Oele waren nach der Versicherung der Bezugsquellen unverfälscht.

I. Verbenaöl, bezogen von Chiris-Grasse.

Ueber dieses Oel ist in der vorhergehenden Arbeit bereits kurz berichtet, doch sollen der Vollständigkeit halber hier die Resultate der Untersuchung noch einmal angeführt werden.

Das ziemlich dunkel gefärbte, dem Lemongrasöl ähnlich riechende Oel zeigte nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf folgende Constanten:

Spec. Gew. bei 17° 0.903, $\alpha_D - 12^\circ 30'$.

Zur Isolirung des Aldehyds Citral wurde die von Tiemann¹⁾ angegebene Methode verwendet: 500 g des Oeles wurden mit 900 g Natriumsulfit, 350 g Bicarbonat und 2500 g Wasser 2 Tage an der Maschine geschüttelt. Mit Aether waren dieser Mischung 370 g eines Oeles zu entziehen, welches, wie durch den Versuch erwiesen wurde, keinen Aldehyd mehr enthielt.

Durch Zersetzung der Sulfitlösung mit Natronlauge wurden 120 g Aldehyd erhalten.

Der Letztere wurde durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt und zeigte folgende Daten:

Siedepunkt 15 mm 111—113° (uncorr.). Spec. Gew. bei 20° 0.888, $n_D 1.48809$, $\alpha_D \pm 0^\circ$.

Diese Constanten stimmen mit denen des Citrals aus Lemongrasöl vollständig überein.

Der Aldehyd lieferte ein Semicarbazon, welches vor dem Umkrystallisiren bei 135—140° schmolz, dessen Schmelzpunkt sich jedoch durch Umkrystallisiren aus Alkohol auf 171° bringen liess. Man erhält also aus dem Aldehyd des Verbenaöls dasselbe Semicarbazongemisch, wie aus gewöhnlichem Citral, welches Verhalten darauf schliessen lässt, dass hier ebenso ein Gemisch der beiden, in der vorhergehenden Abhandlung schon beschriebenen, raumisomeren Formen des Citrals vorliegt wie im Citral aus Lemongrasöl. Es wurde jedoch die auch von Barbier angeführte Beobachtung gemacht, dass in diesem Falle die Ausbeute an dem höher schmelzenden Citralsemicarbazon (171°) grösser war, als beim Umkrystallisiren des aus gewöhnlichem Citral erhaltenen Semicarbazongemisches. Es rührt dieses Verhalten,

¹⁾ Diese Berichte 31, 3336.

wie durch die quantitative Bestimmung erwiesen wurde, von einem höheren Procentgehalt des Verbenaölcitrals an Citral b her.

Nach der zur Trennung von Citral a und b angegebenen Methode wurden 30 g des Aldehyds mit der berechneten Menge alkalischer Cyanessigsäurelösung bis zur Lösung geschüttelt und schnell ausgeäthert.

Mit Aether ausziehbar waren 7 g. Dieses Oel lieferte ein Semicarbazon, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren unter geringen Verlusten das Citralsemicarbazon vom Schmp. 171° lieferte, also grösstentheils aus Citral b bestand.

Beim Ansäuern der mit Aether extrahirten alkalischen Lösung wurde in quantitativer Ausbeute nach einmaligem Umkrystallisiren des erstarrten, 33 g betragenden Productes aus Benzol die Citraliden-cyanessigsäure a¹⁾ vom Schmp. 122° erhalten.

Das aus dem Aldehyd des Verbenaöls mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda erhaltene Oxim siedete unter 14 mm Druck glatt zwischen $147-149^{\circ}$ (uncorr.) und erwies sich als identisch mit Citraloxim. Ein Oxim vom Sdp. 10 mm, $119-120^{\circ}$, wie dasselbe von Barbier beschrieben wurde, konnte nicht nachgewiesen werden.

Das untersuchte Verbenaöl enthält also: 26 pCt. Citral und 74 pCt. Terpene und Alkohole.

Das Citral enthält neben Citral a 17—20 pCt. Citral b.

Bei der Untersuchung des mittels der festen Bisulfitverbindung aus dem Verbenaöle isolirten Citrals ergaben sich dieselben Resultate; dasselbe bestand aus einem Gemenge der beiden raumisomeren Citrale in ungefähr demselben Verhältniss wie oben angegeben. Eine Umlagerung des Citrals aus Verbenaöl beim Uebergang in die Hydrosulfonsäure, wie dieselbe von Barbier angenommen wird, findet nicht statt.

II. Verbenaöl, aus spanischen Pflanzen destillirt, bezogen von Pillet et Denfert-Paris.

Das im Geruch von dem vorhergehenden Oele etwas verschiedene Verbenaöl zeigte nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf folgende Daten:

Spec. Gew. bei 17° 0.926, n_D^{20} $+2^{\circ}45'$.

Diese Zahlen weichen von denen des vorhergehend beschriebenen Oeles beträchtlich ab.

3 kg des Verbenaöles lieferten mittels der auch bei Oel I angewendeten Natriumsulfitbicarbonatmethode durch Zersetzung der oft ausgeätherten Sulfitlösung mit Natronlauge 343 g Aldehyd.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3324.

Das vor dem Zersetzen aus der Sulfitlösung mit Aether ausgezogene Oel enthielt keinen Aldehyd mehr und erwies sich als optisch inactiv.

Der Aldehyd zeigte nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf folgende Constanten:

Sdp. 18 mm, 113–117°. Spec. Gew. bei 20° 0.895, $\alpha_D + 20^\circ$.

Die optische Activität sowie das hohe spezifische Gewicht dieses Oeles liessen darauf schliessen, dass das unverkennbar darin enthaltene Citral mit einem optisch activen Körper, welcher ebenfalls eine labile Hydrosulfonsäure liefert, gemengt sei, und es gelang auch, diesen Körper zu isoliren. Zu diesem Zwecke wurde die 343 g wiegende Menge Oel mit der berechneten Menge alkalischer Cyanessigsäurelösung bis zur Lösung geschüttelt und sofort mehrmals ausgeäthert.

a) Beim Ansäuern der ausgeätherten alkalischen Lösung schieden sich 376 g eines vollständig erstarrenden Oeles ab, welches beim Umkrystallisiren in quantitativer Ausbeute die Citralidencyanessigsäure a vom Schmp. 122° lieferte.

b) Aetherauszug = 82 g, $\alpha_D + 51^\circ$.

Wie aus Vorversuchen hervorging, lieferte dieses Oel ein Semicarbazon, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht auf den Schmp. 171° gebracht werden konnte, und welches so gereinigt identisch war mit dem Citralsemicarbazon b vom Schmp. 171°. Beim öfteren Umkrystallisiren des rohen Semicarbazons aus Benzol wurde dagegen in geringer Menge ein Semicarbazon vom Schmp. 208–209° erhalten, welches offenbar dem das Citral verunreinigenden Körper angehörte.

Die 82 g betragende Menge Oel wurde nun nochmals mit alkalischer Cyanessigsäurelösung eine Stunde an der Maschine geschüttelt. Es waren nach dieser Operation mit Aether nur noch 31 g Oel ausziehbar. Dieses Oel bestand aus dem unten beschriebenen, optisch activen Keton, welches mit dem Namen »Verbenon« bezeichnet werden soll und welches entweder durch Sieden oder besser über das Semicarbazon rein erhalten werden konnte.

Die alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern die dem Citral b angehörende Citralidencyanessigsäure vom Schmp. 94–95°¹⁾.

Verbenaöl II ist also von dem unter I beschriebenen Oel nicht nur durch seinen niedrigeren Citralgehalt verschieden, sondern auch durch den Gehalt eines optisch activen Ketons, welches in dem Letzteren nicht nachzuweisen war. Beiden Oelen gemeinsam ist die Thatsache, dass der in denselben enthaltene Aldehyd Citral ebenso wie Citral aus Lemongrasöl ein Gemisch ist der beiden als Citral a und Citral b bezeichneten Raumisomeren.

¹⁾ S. vorhergehende Abhandlung.

Verbenaöl II enthält nach der obigen Untersuchung 13 pCt. Citral, ca. 1 pCt. Verbenon und 86 pCt. Alkohole und Terpene, deren Natur noch nicht aufgeklärt wurde.

Das Citral wiederum enthält, neben Citral a, 16—20 pCt. Citral b.

Verbenon.

Das aus Verbenaöl II mittels der Natriumsulfidcarbonatmethode isolirte und durch Schütteln mit alkalischer Cyanessigsäurelösung von Citral vollständig befreite Oel gab mit Semicarbazidnatriumacetatlösung sofort ein Semicarbazon, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 208—209° zeigte. Durch Spaltung des Semicarbazons mit Phtalsäureanhydrid und Wasserdampf wurde ein farbloses Oel erhalten, welches folgende Daten zeigte:

Siedepunkt unter 16 mm Druck 103—104° (uncorr.).

Spec. Gew. 0.974 bei 17°, n_D 1.49951, α_D +66°.

Molekularrefraction gefunden	45.82
Für $C_{10}H_{16}O$ $[\bar{r}]$ berechnet	45.80
» $C_{10}H_{16}O$ ohne $[\bar{r}]$ berechnet	44.04
» $C_{10}H_{14}O$ $[\bar{r}]$ berechnet	43.70
» $C_{10}H_{14}O$ $[\bar{r}]_2$ berechnet	45.41

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.96, H 10.53.

$C_{10}H_{14}O$. » » 80.00, » 9.33.

Gef. » 78.38, » 10.39.

Dieses neue Keton Verbenon ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem, besonders beim Erwärmen hervortretendem, campher- und pfefferminz-ähnlichem Geruch. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, jedoch in allen Verhältnissen mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Permanganatlösung wird beim Schütteln mit einem Tropfen Verbenon sofort entfärbt. Eine Eisessiglösung des Ketons entfärbt Brom nicht.

Mit Aceton in alkalischer Lösung lässt sich der Körper nicht condensiren, statt des Condensationsproductes wird derselbe unverändert zurückerhalten. Alkalien lassen das Keton unverändert, beim Schütteln mit 20-proc. Natronlauge veränderte sich dasselbe nicht.

Semicarbazon des Verbenons.

Dasselbe bildet sich sehr leicht beim Zusammenmischen einer Semicarbazid-Natriumacetat-Lösung mit dem Keton und etwas Alkohol; es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 208—209°. In Alkohol ist das Semicarbazon leichter löslich als das ihm ähnliche Citralsemicarbazon vom Schmp. 171°, weshalb aus einer Mischung der beiden das Letztere leicht erhältlich ist; in Benzol ist es schwerer löslich als das Citralsemicarbazon.

$C_{11}H_{17}N_3O$.	Ber. C	63.77,	H	8.21,	N	20.29.	
$C_{11}H_{19}N_3O$.	»	»	63.16,	»	9.09,	»	20.09.
	Gef.	»	62.99,	»	8.75,	»	20.32.

Abbau des Verbenons.

Die folgenden Oxydationsversuche wurden sowohl mit nur durch Sieden wie mit über das Semicarbazon gereinigtem Verbenon ausgeführt; in beiden Fällen wurden dieselben Resultate erhalten.

5.0 g Verbenon wurden unter anfänglicher Eiskühlung mit 15.0 g Permanganat in 2-proc. Lösung oxydirt. Die noch nicht ganz entfärbte Lösung wurde mit einem Dampfstrom behandelt, wobei alsbald Entfärbung eintrat. In den zuerst übergehenden Antheilen konnten mit *p*-Bromphenylhydrazin-Eisessiglösung Spuren von Aceton nachgewiesen werden als Aceton-*p*-Bromphenylhydrazon vom Schmp. 97°. Es scheint sich demnach bei der Oxydation etwas Aceton gebildet zu haben.

Die heiss vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Bei einer Portion wurden die im Aetherrückstand befindlichen Säuren mit Kupferacetatlösung gekocht, es schied sich jedoch kein Kupfersalz ab. Das aus der nicht angesäuerten Kupferlösung mit Aether ausgeschüttelte Oel gab sofort das unten beschriebene Semicarbazon vom Schmp. 212°, während das Oel, welches durch Ausäthern der mit Schwefelsäure angesäuerten Kupferlösung erhalten wurde, sofort erstarrte und sich als die dem Semicarbazon zugehörige Ketonsäure erwies. Es wurde deshalb bei einer anderen Portion das Oel ohne Kupferacetatbehandlung mit Semicarbazid-Natriumacetat-Lösung versetzt und aus dem sich reichlich abscheidenden Semicarbazon die Ketonsäure durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern gewonnen.

Ketonsäure, $C_9H_{14}O_3$.

Ausser den Spuren Aceton wird bei der obigen Oxydation diese Säure in ausgezeichneter Ausbeute erhalten, sie scheint das einzige wesentliche Oxydationsproduct zu sein. Aus dem Semicarbazon in Freiheit gesetzt, krystallisirt dieselbe sofort und kann aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden. Prismen vom Schmp. 127–128°, ohne Krystallwasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Essigester, schwerer löslich in Benzol.

$C_9H_{14}O_3$.	Ber. C	63.53,	H	8.23.	
	Gef.	»	62.92,	»	8.58.

Die Ketonsäure ist in der Kälte ziemlich beständig gegen Permanganat, dasselbe wird erst in der Wärme reducirt. Brom wird in Eisessiglösung nicht entfärbt; es liegt also eine gesättigte Säure vor. Mit Bromnatron in alkalischer Lösung spaltet dieselbe sofort reich-

lich Bromoform ab unter Bildung einer Säure $C_8H_{12}O_4$; diese Reaction lässt auf eine Methylketonsäure schliessen.

Das Semicarbazon wird leicht auf die gewöhnliche Weise erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt dasselbe den Schmp. 212° ; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Sodalösung.

$C_{10}H_{17}N_3O_3$. Ber. C 52.86, H 7.49, N 18.50.
Gef. » 52.37, » 7.88, » 18.73.

Säure $C_8H_{12}O_4$ (Norpinsäure).

Die oben beschriebene Ketonsäure wurde in alkalischer Lösung mit Bromnatronlösung unter Eiskühlung versetzt bis zur stehenden Gelbfärbung. Nach Zusatz von etwas Bisulfit zur Entfernung von überschüssigem unterbromigsaurem Natrium wurde das gebildete Bromoform mit Aether entfernt, die alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand erstarrte alsbald. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet die Säure schöne prismatische Krystalle vom Schmp. 173 — 174° , welche leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser sind. Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Kupferacetatlösung einen voluminösen Niederschlag. Gegen Permanganat ist die Säure selbst beim Kochen ungemein beständig. Bromlösung wird nicht entfärbt.

$C_8H_{12}O_4$. Ber. C 55.81, H 6.98.
Gef. » 55.69, » 7.33.

Diese Säure wurde als vollständig identisch befunden mit der von Baeyer ¹⁾ aus der Pinsäure dargestellten Norpinsäure. Ein Vergleich der beiden einestheils aus Verbenon, anderentheils aus Pinonsäure über die Pinsäure erhaltenen Norpinsäuren liess keine Unterschiede erkennen. Der Schmelzpunkt einer Mischung der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Säuren zeigte keine Depression.

Anilsäure. Wird die eben beschriebene Säure $C_8H_{12}O_4$ mit Acetylchlorid abgeraucht, dann mit Anilin kurz erhitzt und die sauren Producte mit Sodalösung aufgenommen, so erhält man beim Ausäuern der Sodalösung eine Anilsäure, welche aus Essigester in feinen Nadelchen krystallisirt und bei 212 — 213° schmilzt.

$C_{14}H_{17}O_3N$. Ber. N 5.66. Gef. N 5.77.

Die nach Baeyer dargestellte Norpinsäure lieferte dieselbe Anilsäure vom Schmp. 212 — 213° .

Baeyer nimmt an, dass die Norpinsäure wahrscheinlich identisch ist mit einer Säure $C_8H_{12}O_4$ vom Schmp. 173 — 174° , welche Georg Wagner ²⁾ durch Behandlung seiner Pinononsäure mit Bromnatron erhalten hat. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass die aus Verbenon erhaltene Methylketonsäure ganz ähnliche

¹⁾ Diese Berichte 29, 1911.

²⁾ Diese Berichte 29, 882.

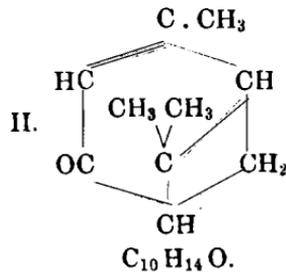
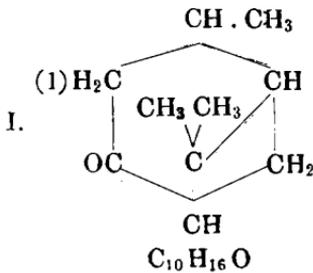
Eigenschaften aufweist, wie solche Wagner für die Pinononsäure angiebt; der Schmelzpunkt wurde 1—2° niedriger gefunden.

Ueber die Constitution des Verbenons.

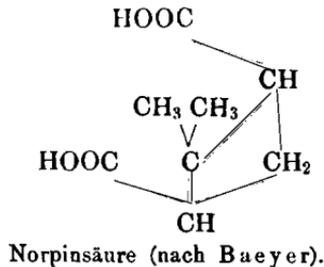
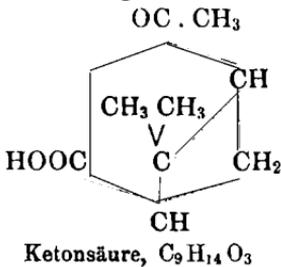
Ueber die Ketonnatur des Verbenons dürften wohl keine Zweifel walten; das Verhalten bei der Condensation mit Aceton und mit Cyaneisigsäure, die quantitative Spaltbarkeit des Semicarbazons, die bei Aldehyden noch nicht beobachtet wurde, sowie die Abbauprodukte lassen sich nur durch die Anwesenheit einer Ketongruppe erklären.

Die Frage, ob Verbenon ein gesättigter oder ungesättigter Körper, ob seine Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{14}O$ mit einer doppelten Bindung ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Während das Verhalten gegen Brom, welches nicht addirt wird, und die Analysen auf eine gesättigte Verbindung $C_{10}H_{16}O$ hinweisen, spricht andererseits die momentane Entfärbung von Permanganatlösung und vor allem die Bildung einer Hydrosulfonsäure, wie sie bei der Behandlung von Citral und neuerdings von Isomethylheptonon ¹⁾, beides $\alpha\beta$ -ungesättigte Verbindungen, mit Natriumsulfit-Bicarbonatlösung beobachtet wurde, für die Anwesenheit einer doppelten Bindung.

Unter Zugrundelegung der von Baeyer für die Norpinsäure aufgestellten und in meisterhafter Weise bewiesenen Constitutionsformel und unter der Voraussetzung, dass bei der Bromnatronreaction keine Umlagerung eintritt, wie Tiemann eine solche beim Uebergang der Pinonsäure in Pinsäure mittels Bromnatronlösung annimmt, können für das Verbenon nur folgende 2 Constitutionsformeln in Betracht kommen, welche beide einen Vier- und einen Sechs-Ring enthalten:



Der Abbau gestaltet sich folgendermaassen:



¹⁾ Diese Berichte 33, 559.

Sollte später zweifellos constatirt werden, dass bei der Bildung der Pinsäure aus Pinen resp. aus Pinonsäure eine Umlagerung stattfindet, so würde damit auch die Constitution des Verbenons einer erneuten Discussion unterliegen.

Hervorzuheben ist noch, dass unter den Oxydationsproducten keine Pinsäure, welche durch ihr Kupfersalz leicht nachzuweisen ist, gefunden wurde, was der Fall hätte sein müssen, wenn bei Formel I die Ketongruppe die mit (1) bezeichnete Stelle einnehmen würde.

Der Nachweis der geringen Menge Aceton, welche auch bei der Oxydation des über das Semicarbazon gereinigten Verbenons auftrat, also nicht von Citral herrühren konnte, liess zuerst an eine pulegonartige Verbindung denken, doch schliesst die Beschaffenheit des Hauptproductes der Oxydation, der gesättigten Ketonsäure, $C_9H_{14}O_3$, eine solche Constitution aus. Vielleicht wird durch völlige Zertrümmerung eines kleinen Theiles des Ketons eine Spur Aceton gebildet.

Chemisches Laboratorium der Firma Haarmann & Reimer in Holzminden.

146. Heinrich Goldschmidt und Gustav Keppeler: Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.

[IV. Mittheilung¹⁾].

(Eingegangen am 26. März.)

Versuche über die Bildung von Oxyazokörpern.

Schon in der ersten Mittheilung über die Gesetze der Farbstoffbildung wurde die Theorie der Entstehung der Oxyazoverbindungen entwickelt. Es wurde damals an der Hand von Versuchen gezeigt, dass bei der Einwirkung von alkalischen Lösungen von Diazokörpern auf alkalische Phenollösungen nur die durch Hydrolyse aus den Alkalisalzen in Freiheit gesetzten Mengen Diazohydroxyd und Phenol mit einander reagiren. Ist die Concentration des in jedem Augenblick in der Lösung enthaltenen freien Phenols ξ , die des anwesenden Diazohydroxyds η , so ist die Reactionsgeschwindigkeit durch die Formel gegeben:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \xi \cdot \eta.$$

Die Werthe von ξ und η können nach dem Massenwirkungsgesetz aus der jeweiligen bestehenden Concentration von Phenolsalz, Diazosalz und freiem Alkali berechnet werden. Die früheren Versuche wurden mit Diazobenzolsulfosäure und *m*-Kresol resp. *o*-Kresol an-

¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Berichte 30, 670, 2075; 32, 355.