

524. Julius Schmidt: Ueber die Einwirkung von Stickstoffsesquioxyd und Stickstoffperoxyd auf Stilben.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. October 1901.)

Wie ich vor Kurzem<sup>1)</sup> mittheilte, entsteht durch Einwirkung jener rothbraunen Gase, die sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure entwickeln, auf die ätherische Lösung von Stilben das Stilbennitrosit von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}N_2O_3$ . Es schmilzt bei  $195-197^\circ$  unter Zersetzung.

Von den Umwandlungen des Stilbennitrosits wurde besonders diejenige hervorgehoben, welche es beim Kochen mit Eisessig erleidet. Ein Theil des Nitrosits zerfällt dabei unter Abgabe von Stickstofftrioxyd, und dieses führt den Rest des Nitrosits in *symm.* Diphenyldinitroäthan,  $C_{14}H_{12}N_2O_4$ , über, welches bei  $235-236^\circ$  unter Zersetzung schmilzt.

Eine Verbindung von der gleichen Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  erhielt vor längerer Zeit S. Gabriel, als er das durch Calcination von Bleinitrat entwickelte Gemisch von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff auf die benzolische Lösung von Stilben einwirken liess. Er nannte dieselbe »Stilbendinitrür« und gab an, dass sie glasglänzende, lange Nadeln bilde, welche erst um  $300^\circ$  langsam unter Grünfärbung und Entwicklung nitroser Gase schmelzen und sich gleichzeitig verflüchtigen<sup>2)</sup>.

Es war anzunehmen, dass die von mir erhaltene Verbindung und das von Gabriel beschriebene »Stilbendinitrür« structur- oder stereoisomer seien. In der Absicht, einen Vergleich beider Verbindungen durchzuführen, habe ich zunächst die Versuche von Gabriel wiederholt.

Dabei hat sich gezeigt, dass die Angabe von Gabriel auf einem Versehen beruht. Eine Lösung von Stilben in 5 Theilen Benzol erwärmt sich beim Durchleiten von aus Bleinitrat hergestelltem Stickstoffdioxyd und erstarrt bald zu einem Krystallbrei. Die rohen sowohl als auch die aus Eisessig umgelösten Krystalle schmelzen aber nicht, wie Gabriel loc. cit. angiebt, unter Grünfärbung um  $300^\circ$ . Sie schmelzen vielmehr bei  $235-236^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung und stimmen auch in allen übrigen Eigenschaften überein mit dem von mir aus Stilbennitrosit erhaltenen *symm.*  $\alpha$ -Diphenyldinitroäthan<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 623 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2438 [1885].

<sup>3)</sup> Hr. Professor Gabriel, dem ich das Manuscript vor der Drucklegung zugesandt habe, theilt mir Folgendes mit: In meinem Laboratoriumsjournal von 1885 finde ich bezüglich des Schmelzpunktes der betreffenden Verbindung nur die Notiz: »Schmilzt im Diphenylamindampfbade (d. h. um  $300^\circ$ ) lang-

Es gelang aber, ein Isomeres des  $\alpha$ -Diphenyldinitroäthans, das *symm.*  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan, zu fassen.

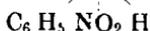
Von den nunmehr mit aller Sicherheit nachgewiesenen, beiden isomeren Verbindungen ist die bereits von mir beschriebene, *symm.* » $\alpha$ -Diphenyldinitroäthan« genannte, die schwer lösliche und schmelzbare (Schmp. 235–236° unter Zersetzung) und krystallisiert in weissen, seidenglänzenden, langen Nadeln. Hingegen löst sich die andere, das *symm.*  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan, weit leichter in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schmilzt schon bei 150–152° und bildet weisse, derbe, schief abgeschnittene Prismen.

Das *symm.*  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan ist wegen seiner Leichtlöslichkeit bisher übersehen worden, obgleich es jedesmal entsteht, wenn nitrose Gase auf Stilben einwirken, gleichgültig ob in ätherischer oder benzolischer Lösung, gleichgültig ob dieselben durch Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure oder durch Glühen von Bleinitrat gewonnen sind.

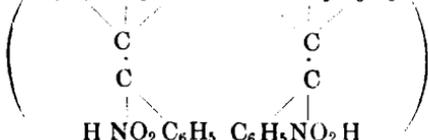
Die Ursache der Verschiedenheit dieser beiden Modificationen des *symm.* Diphenyldinitroäthans ist wohl in dem Vorhandensein zweier *asymm.* Kohlenstoffatomsysteme zu suchen, sodass die eine Modification ( $\alpha$ ) die der Mesoweinsäure entsprechende inactive



(*symm.*  $\alpha$ -Diphenyldinitroäthan.  
Schmp. 235–236° unter Zer-  
setzung),



die andere ( $\beta$ ) die racemische,



(*symm.*  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan,  
Schmp. 150–152°),

der Traubensäure analoge, wäre<sup>1)</sup>.

sam unter vorübergehender Grünfärbung und Schäumen« etc.: dies habe ich in der Abhandlung unzutreffend durch »schmilzt erst um 300° wiedergegeben. Bei einer jetzt mit dem alten Material vorgenommenen Schmelzpunktsbestimmung habe ich Ihre Angabe bestätigt gefunden.

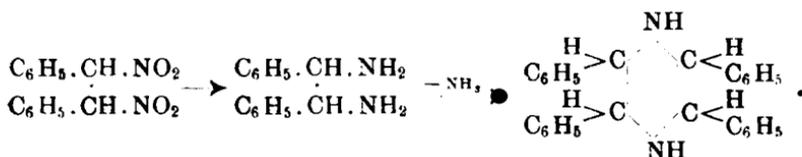
<sup>1)</sup> Die entsprechenden beiden isomeren Verbindungen des Stilbens mit Chlor sind schon seit längerer Zeit bekannt, man vergl. Laurent, Jahresbericht von Berzelius 25, 620, M. Zincke, Ann. d. Chem. 198, 129. Die geometrisch isomeren Stilbendibromüre sind von J. Wislicenus gemeinschaftlich mit Seeler eingehend untersucht worden, diese Berichte 28, 2693 [1895].

Der Parallelismus der Chlor-, der Brom- und der Nitro-Verbindungen des Stilbens ist ein ziemlich vollkommener. Ich habe daher zur Unterscheidung

Den früher<sup>1)</sup> gemachten Mittheilungen über die  $\alpha$ -Verbindung habe ich nichts Neues hinzuzufügen. Die Bemühungen, das Molekulargewicht der Verbindung zu bestimmen, scheiterten an ihrer Zersetzlichkeit und an der Schwerlöslichkeit in allen bekannten Lösungsmitteln. Die erstere Eigenschaft liess auch Versuche, die  $\alpha$ -Modification durch Erhitzen in die  $\beta$ -Modification überzuführen, von vornherein aussichtslos erscheinen.

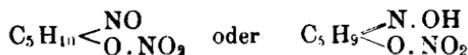
Hingegen ist es gelungen, das  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan durch längeres Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (ca. 155°) in das  $\alpha$ -Isomere überzuführen. Es entsteht ein unscharf schmelzendes Gemenge, dem durch geringe Mengen Lösungsmittel die  $\beta$ -Verbindung unter Zurücklassung der  $\alpha$ -Verbindung entzogen werden kann.

Wie das  $\alpha$ -, so liefert auch das  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure das  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -Tetraphenylpiperazin<sup>2)</sup>.



Ueberblicken wir nun noch einmal das Verhalten des Stilbens gegen Stickstoffoxyde, so fällt es auf, dass dasselbe befähigt ist, sich sowohl mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  als auch mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu vereinigen.

Ein derartiger Fall scheint noch nicht bekannt zu sein; wohl aber findet man bei der Durchsicht der Angaben über die Reactionsfähigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegenüber den Oxyden des Stickstoffes, dass in einigen Fällen die Kohlenwasserstoffe mit  $\text{N}_2\text{O}_4$ , in anderen mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  zusammentreten. Wallach<sup>3)</sup> hat gezeigt, dass die Assimilation von  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu Amylen in der Weise erfolgt, dass an ein Kohlenstoffatom eine Nitroso- (oder Isonitroso-), an ein anderes eine Nitrat-Gruppe herantritt, sodass das Additionsproduct als



zu formuliren ist.

der beiden Dinitroverbindungen die von Wislicenus bei den Dibromiden angewandten, bezw. bewiesenen Bezeichnungen und Raumformeln angenommen, obgleich ich die Configurationen der Dinitroverbindungen wegen Mangel an dem kostbaren Material bisher nicht feststellen konnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 623 [1901].

<sup>2)</sup> Man vergl. diese Berichte 34, 627 [1901].

<sup>3)</sup> Ueber Nitrosate und Nitrosite, sowie über einige aus denselben darstellbare Verbindungen, Ann. d. Chem. 241, 288 [1887].

Er bezeichnete derartige Verbindungen als Nitrosnitrate oder (abgekürzt) Nitrosate zum Unterschied von den Additionsproducten der Kohlenwasserstoffe zu  $N_2O_3$ , die er Nitrosnitrite oder Nitrosite benannte.

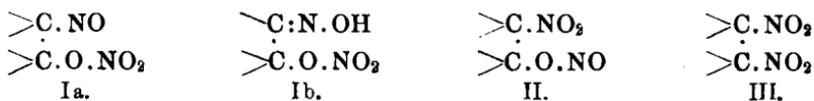
Ich habe das Amylennitrosat nach den Angaben von Wallach hergestellt und dasselbe genau verglichen mit den Verbindungen, welche ich durch Addition von  $N_2O_4$  an Stilben und an Tolan<sup>1)</sup> erhielt.

Bei den charakteristischen Eigenschaften und der eminenten Reactionsfähigkeit des Amylennitrosats war es leicht, die principielle Verschiedenheit desselben von den genannten Verbindungen zu erkennen.

Gabriel<sup>2)</sup> wies nach, dass dem Benzylidenphthalid, Benzalphthalimidin und Aethindiphtalid die Fähigkeit zukomme,  $N_2O_4$  aufzunehmen. Für diese Additionsproducte kann es nach Wallach als unzweifelhaft gelten, dass sie keine Nitrosate sind; vielmehr enthalten sie wahrscheinlich die Gruppe  $\begin{matrix} \cdot C \cdot (NO_2) \\ \cdot C \cdot (O \cdot NO) \end{matrix}$ , sind also Nitronitrite, welche den Salpetrigsäurerest leicht verlieren, um in wahre Nitroverbindungen überzugehen.

Auch für die Annahme dieser Nitro-Nitrit-Gruppe in den Additionsproducten von  $N_2O_4$  an Tolan und Stilben liegt kein Grund vor, sodass schliesslich nur übrig blieb, dieselben als Dinitroverbindungen zu formuliren; diese Formulierungsweise wird man durch die Eigenschaften und Reactionen der Verbindungen bestätigt finden, insbesondere durch deren Ueberführung in Tetraphenylpiperazin.

Man erkennt also, dass bei der Einwirkung von Stickstoffoxyden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich sowohl mit  $N_2O_4$ , als auch mit  $N_2O_3$  verbinden können. Bei der Addition von  $N_2O_4$  zu ungesättigten Verbindungen erfolgt die Bindung der Bestandtheile durchaus nicht immer in demselben Sinne, sondern es können Nitrosate (Ia oder Ib), Nitronitrite<sup>3)</sup> (II) oder Dinitroverbindungen (III) entstehen.



Der Bau des ungesättigten Radicals wird für die Bildung des einen oder des anderen Verbindungstypus bestimmend sein.<sup>4)</sup> Um dies-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 34, 619 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1251, 1436 [1885]; 19, 837 [1886].

<sup>3)</sup> Ich habe in meiner früheren Abhandlung, diese Berichte 34, 623 [1901], das *symm.-α*-Diphenyldinitroäthan auch als Stilbendinitrit bezeichnet. Diese Bezeichnung ist, weil sie falsche Vorstellungen von der Constitution der Verbindung erweckt, unzulässig, und deshalb nicht mehr zu verwenden.

bezügliche Gesetzmässigkeiten aufzudecken, ist ein umfassendes experimentelles Material nothwendig, mit dessen Sammlung ich mich noch längere Zeit zu beschäftigen gedenke<sup>1)</sup>.

### Experimentelles.

Einwirkung von Stickstoffsessquioxyd und Stickstoffperoxyd, dargestellt aus arseniger Säure und concentrirter Salpetersäure, auf Stilben.

In die Lösung von 30 g Stilben in 600 ccm Aether leitet man bis zur Sättigung die (nicht getrockneten) Gase ein, welche sich beim Erwärmen von concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.23) mit arseniger Säure entwickeln und sorgt gleichzeitig für zweckmässige Kühlung. Nach zwei- bis drei-stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Stilbennitrosit (durch Tuch) abfiltrirt und mit Aether so lange gewaschen, bis derselbe farblos abläuft<sup>2)</sup>.

Das mit dem Waschäther vereinigte Filtrat wird zur Befreiung von Stickoxyden wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium auf dem Wasserbade eingedampft. Das *symm.*- $\beta$ -Diphenyldinitroäthan hinterbleibt in Form von derben Krystallen, denen wenig eines nach Benzaldehyd riechenden Oeles anhaftet. Nach dem Abpressen auf Thon oder Waschen mit wenig Aether sind dieselben fast rein und schmelzen bei ca. 145°.

Die Ausbeute, ermittelt durch fünf derartige Versuche, beträgt  
18–20 g Stilbennitrosit und  
12–15 g *symm.*- $\beta$ -Diphenyldinitroäthan.

*Symm.*- $\alpha$ -Diphenyldinitroäthan konnte nicht aufgefunden werden, entsteht also sicherlich nicht in nennenswerther Menge<sup>3)</sup>. Es ist nicht ausgeschlossen, dass es in geringer Menge auftritt und sich dem Nitrosit beimengt; sein Nachweis dürfte in diesem Falle, weil die physikalischen Eigenschaften beider Verbindungen sehr ähnliche sind, kaum zu führen sein.

Einwirkung von Stickstoffperoxyd, dargestellt durch Erhitzen von Bleinitrat, auf Stilben.

Eine Lösung von Stilben (30 g) in 5 Theilen Benzol (150 g) erwärmt sich beim Durchleiten der durch Erhitzen von Bleinitrat dar-

<sup>1)</sup> In allerjüngster Zeit (diese Berichte 34, 2829) hat E. Leupold mitgetheilt, dass auch die Stilben-*o*-carbonsäure bei der Einwirkung von nitrosen Gasen  $N_2O_4$  addirt.

<sup>2)</sup> Ueber die Eigenschaften und Reactionen des Nitrosits vergl. die I. Mittheilung, diese Berichte 34, 625 [1901].

<sup>3)</sup> Die entgegenstehende frühere Angabe, diese Berichte 34, 625 [1901], ist nunmehr hinfällig geworden.

gestellten Gase und erstarrt allmählich zu einem Krystallbrei. Wenn die Lösung mit Stickstoffdioxid gesättigt ist, werden die Krystalle (durch Tuch) abfiltrirt und mit wenig Benzol gewaschen. Sie schmelzen bei 235—236° unter Zersetzung und stimmen auch in allen übrigen Eigenschaften mit dem *symm.- $\alpha$* -Diphenyldinitroäthan überein<sup>1)</sup>.

Das mit dem Waschbenzol vereinigte Filtrat wird zur Befreiung von salpetriger Säure zunächst wiederholt mit Wasser, dann mit  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge<sup>2)</sup> durchgeschüttelt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Die hinterbleibenden Krystalle von  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan sind von geringen Mengen eines gelben, schwach nach Benzaldehyd riechenden Oeles durchsetzt. Das durch Abpressen auf Thon oder durch Waschen mit Aether gereinigte Rohproduct schmilzt bei ca. 145°.

Aus 30 g Stilben wurden so durchschnittlich erhalten

12 g *symm.- $\alpha$* -Diphenyldinitroäthan,

10 g *symm.- $\beta$* -Diphenyldinitroäthan.

#### *Symm.- $\beta$* -Diphenyldinitroäthan.

Das  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan krystallisirt aus heissem Eisessig in weissen, derben Prismen, die zweckmässig bei 120° getrocknet werden und dann bei 150—152° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Dieselbe zersetzt sich bei weiterem Erhitzen gegen 200° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.1988 g Sbst.: 0.4512 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O. — 0.2404 g Sbst.: 21.8 ccm N (16°, 739 mm). — 0.2442 g Sbst.: 22.2 ccm N (16°, 743 mm). — 0.5494 g bewirkten beim Auflösen in 15.50 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.65°.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.71, H 4.41, N 10.29, Mol.-Gew. 272.

Gef. » 61.89, » 4.76, » 10.27, 10.35, » 267.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Essigester, leicht in Aether, Aethyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Ligroin. Die Lösungen zeigen auch nach dem Kochen keine Eisenchloridreaction. Eine Isomerisation des Diphenyldinitroäthans, ähnlich derjenigen, wie sie Hantzsch und Schultze<sup>3)</sup> beim Phenylnitromethan nachgewiesen haben, scheint sich nicht herbeiführen zu lassen.

Beim Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure verhält sich die Verbindung ähnlich wie das  $\alpha$ -Isomere. Sie giebt eine braunrothe Flüssigkeit, die sich in Wasser mit hell weinrother Farbe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 626 [1901].

<sup>2)</sup> Die Natronlauge färbt sich intensiv braunroth.

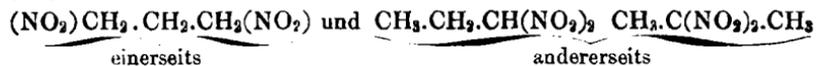
<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 699, 2251 [1896].

löst. Uebersättigt man diese Lösung mit Alkali, so nimmt sie eine intensiv blau- bis roth-violette Farbe an.

Von verdünnter Kalilauge (ca.  $\frac{1}{5}$ -Normal) wird das  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan nicht merklich verändert. Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge (1:1 $\frac{1}{2}$ ) erhält man zunächst eine intensiv gelbe Lösung (Kaliumsalz), die sich bei längerem Kochen zersetzt: Es tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, und schliesslich scheidet sich ein fester Körper ab, der aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmp. 212–214<sup>o</sup> krystallisirt<sup>1)</sup>.

Die verhältnissmässig geringe Beständigkeit der beiden Diphenyldinitroäthane überrascht im ersten Augenblick, da die Nitroparaffine im Allgemeinen als beständige, unzersetzt destillirende Verbindungen bekannt sind. Es sei deshalb darauf hingewiesen, dass Dinitroparaffine, in welchen die beiden Nitrogruppen an verschiedenen (nicht tertiären) Kohlenstoffatomen haften, weniger beständig zu sein scheinen.

So haben z. B. Victor Meyer und Keppler<sup>2)</sup> am 1.3-Dinitropropan constatirt, dass zwischen den Isomeren



eine völlige Verschiedenheit im Verhalten besteht. Das erste ist ein leicht verharzendes, höchst unbeständiges, weder bei Luftdruck noch im Vacuum destillirbares Oel, während die beiden anderen völlig unzersetzt destilliren.

Für die Annahme, dass die beiden Diphenyldinitroäthane die Nitrogruppen unmittelbar an Kohlenstoff gebunden enthalten, also echte Nitrokörper sind, scheint mir die Thatsache beweisend zu sein, dass sie sich in Tetraphenylpiperazin überführen lassen.

#### Ueberführung des *symm.* $\beta$ -Diphenyldinitroäthans in $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraphenylpiperazin.

In die schwach siedende Lösung von 5 g  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan in 100 ccm Eisessig werden allmählich 20 g Zinkstaub eingetragen. Die vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrirte Lösung wird durch Eindampfen stark concentrirt, dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt.

<sup>1)</sup> Die bei 120<sup>o</sup> getrocknete Verbindung gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}$  hinwiesen.

0.1904 g Sbst.: 0.5952 g  $\text{CO}_2$ , 0.0982 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1502 g Sbst.: 6.6 ccm N (23<sup>o</sup>, 742 mm). — 0.3162 g Sbst.: 13.2 ccm N (21<sup>o</sup>, 757 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}$ . Ber. C 84.57, H 5.37, N 4.70.

Gef. » 85.26, » 5.73, » 4.60, 4.64.

Eine eingehendere Untersuchung der Verbindung musste vorläufig wegen Mangel an Material unterbleiben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1709, 2638 [1892].

Das Destillat ist vom Teträphenylpiperazin milchig getrübt und enthält ausserdem Ammoniak und geringe Mengen von Stilben. Es geht daraus hervor, dass ein Theil des Diphenyldinitroäthans bei der Reduction gespalten wird.

Man filtrirt vom Stilben ab und sammelt im Filtrat die Base mit Aether. Die ätherische Lösung wird mit Salzsäure eingedampft. Das zurückbleibende Chlorhydrat schmilzt unscharf zwischen 190° und 200°. Man löst es in wenig heissem Wasser und versetzt die Lösung mit rauch. Salzsäure. Alsdann scheidet sich das Teträphenylpiperazinchlorhydrat in den charakteristischen weissen Nadeln vom Schmp. 254—256° aus.

Stuttgart, Technische Hochschule.

### 525. H. Rudzick: Notiz über das Bromallylamin.

[Aus dem II. chem. Univ.-Labor. zu Berlin; mitgetheilt v. W. Marckwald.]  
(Eingegangen am 22. October 1901.)

Durch Einwirkung von Alkali auf das 2.3-Dibrompropylamin hat Paal<sup>1)</sup> das Bromallylamin und weiterhin in Gemeinschaft mit Hermann das Propargylamin dargestellt. Nach den in der nachstehenden Abhandlung mitgetheilten Ergebnissen schien es nun wohl möglich, dass die Bromwasserstoffabspaltung beim Dibrompropylamin wie beim Bromäthylamin unter Bildung einer ringförmigen Base, der Trimethylenimin- oder Aethylenimin-Reihe, vor sich ginge. Zur Entscheidung dieser Frage genügte es festzustellen, ob die noch unbekanntete *p*-Toluolsulfoverbindung des Bromallylamins alkalilöslich sei oder nicht. Der Versuch hat gelehrt, dass Paal<sup>2)</sup> die Bildung der Base richtig gedeutet hat.

*p*-Bromallyl-*p*-toluolsulfamid,  $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_3H_4Br$ .

Wird Bromallylamin in wässriger Lösung mit Alkali und *p*-Toluolsulfochlorid geschüttelt, so entsteht eine klare Lösung. Aus dieser wird durch Ansäuern das Sulfamid ölig gefällt. In Eiswasser erstarrt es zu einer festen Krystallmasse, die in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in kaltem Ligroin aber schwer löslich ist. Wiederholt aus warmem Ligroin durch Abkühlen der Lösung in einer Kältemischung umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 45—46°.

0.2096 g Sbst.: 0.1362 g AgBr.

$C_{10}H_{12}NO_2SBr$ . Ber. Br 27.7. Gef. Br 27.6.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3191 [1888].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 3079 [1889].