

Dem Kohlenwasserstoff gebe ich diese Constitution, einmal weil, wie oben gezeigt, die doppelten Bindungen nicht benachbart stehen können, ausserdem weil wir zweifellos eine Analogie mit dem Uebergang von Tanaceton in Isothujon haben. Die weitere Untersuchung wird hierüber Aufklärung geben. Wir besitzen in diesem Kohlenwasserstoff den ersten Fünfring mit zwei doppelten Bindungen, und zwar mit dem Limonentypus des Sechsringsystems.

Sabinenalkohol, $C_9H_{16}O$.

Reducirt man das Sabinenketon, $C_9H_{14}O$, in bekannter Weise mit Natrium und Alkohol, so erhält man einen Alkohol, dessen Analysen auf $C_9H_{16}O$ hiiweisen. Daneben entsteht zweifellos $C_9H_{18}O$. Wir hätten demnach den ersten bekannten Fall, dass sich ein Dreiring, der neben einer Ketogruppe steht, analog verhält einer doppelten Bindung, dass also auch hierin grosse Analogie besteht in den Bindungsverhältnissen eines Dreirings und einer doppelten Bindung. Die Untersuchung über diese Verhältnisse wird fortgesetzt.

Bei dem Versuch, den Alkohol $C_9H_{16}O$ mit Bichromat und Schwefelsäure rückwärts zum Keton zu oxydiren, wurde nur wenig Keton erhalten, der grösste Theil wurde durch die Säure in obigen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} verwandelt.

Greifswald, im Mai 1902.

335. C. Neuberg und W. Neimann: Eine Methode zur Isolirung von Aldehyden und Ketonen.

(Aus dem chemischen Labor. des Patholog. Instituts der Universität Berlin.)

[Vorgetragen in der Sitzung am 20. Januar von Hrn. C. Neuberg.]

(Eingegangen am 27. Mai 1902.)

Die üblichen Verfahren zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen, wie Ueberführung in Hydrazone, Oxime, Bisulfit- oder Ammoniak-Verbindungen etc., beruhen auf der Krystallisationsfähigkeit oder Destillirbarkeit der Condensationsproducte. Im Folgenden beschreiben wir eine Methode, die frei von diesen Voraussetzungen ist; sie gründet sich auf die Fähigkeit der Thiosemicarbazone genannter Substanzen, $(R')(R)C:N.NH.CS.NH_2$, mit einer Reihe von Schwermetallen unlösliche Salze zu bilden. Der Vortheil dieses Verfahrens liegt darin, dass die Thiosemicarbazone — sie mögen fest oder flüssig sein — selbst nicht isolirt zu werden brauchen, dass sie in Form der Metallsalze aus Gemischen mit anderen Substanzen ab-

geschieden und regenerirt, sowie in die Aldehyde resp. Ketone zurückverwandelt werden können.

Geeignete Salze liefern die Thiosemicarbazone mit Silbernitrat und Kupferacetat, auch mit Quecksilberjodidjodkalium, Mercuriacetat oder Mercuricyanid. Die Quecksilberverbindungen sind meist krystallinisch und in heissem Wasser löslich (daher auch umkrystallisirbar); die Kupfer- und Silber-Salze dagegen amorph und in Wasser, Alkohol und Aether etc. gänzlich unlöslich.

Besonders empfehlenswerth ist die Abscheidung der Thiosemicarbazone als Silberverbindungen. Da Thiosemicarbazid selbst, das von M. Freund¹⁾ entdeckt und von ihm und seinen Schülern näher untersucht ist, mit Schwermetallsalzen Doppelverbindungen eingeht, so muss ein Ueberschuss dieser Substanz vor der Fällung entfernt werden. Dies gelingt leicht, da Thiosemicarbazid in Alkohol schwer und anderen organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist, während die Thiosemicarbazone von diesen Solventien meist leicht aufgenommen werden. Je nach der Löslichkeit der Thiosemicarbazone in Wasser oder organischen Lösungsmitteln ist wässriges oder alkoholisches Silbernitrat zu verwenden.

Die Silbersalze sind weisse, oft käsige Niederschläge, die sich zum Theil erst nach längerem Stehen oder Erwärmen schwärzen; sie lassen sich ohne Zersetzung trocknen, wenn sie, möglichst vor Licht geschützt, abgesaugt und in den Dunkelexsiccator über concentrirte Schwefelsäure gebracht werden²⁾. Eine oberflächliche Färbung ist übrigens für die Regenerirung des Thiosemicarbazons oder Rückverwandlung in Aldehyd resp. Keton belanglos.

Erstere führt man aus, indem man das Silbersalz in wässriger, alkoholischer oder ätherischer Suspension (je nach der Löslichkeit des freien Thiosemicarbazons) mit Schwefelwasserstoff zerlegt oder mit einer aus der Silbertitration berechneten Menge Salzsäure schüttelt und das Filtrat der Silberverbindungen eindampft.

Die Rückverwandlung in Aldehyde resp. Ketone erfolgt durch Spaltung der Thiosemicarbazone oder ihrer Silbersalze direct mit Mineralsäuren. Bei mit Wasserdampf flüchtigen Substanzen verwendet

¹⁾ Freund und Irmgart, diese Berichte 28, 306 u. 948 [1895]; Freund und Schander, diese Berichte 29, 2301 [1896]. Vergl. auch W. Marckwald, Busch u. A.

²⁾ Die Bestimmung des Silbers in diesen schwefelhaltigen Verbindungen kann entweder nach H. Salkowski (diese Berichte 26, 2497 [1893]) durch Glühen und Schmelzen oder nach J. Volhard durch Titration erfolgen; im letzteren Falle muss die Substanz im Erlenmeyer-Kölbchen mit etwas rauchender Salpetersäure bis zur Lösung erhitzt werden. Die Entfernung von etwa ungelöstem Schwefel ist überflüssig.

man, worauf uns Hr. Prof. Harries freundlichst aufmerksam gemacht hat, zweckmässig Phtalsäureanhydrid¹⁾, das Tiemann und Schmidt zur Zerlegung von β -Cyclocitral-semicarbazon und C. Harries zu der von *A*-Menthen-2-on-semicarbazon angewandt haben; auch hier können direct die Metallsalze der Thiosemicarbazone bei entsprechender Vermehrung des Phtalsäureanhydrids zur Spaltung benutzt werden.

Die Silberverbindungen, welche allein etwas näher untersucht wurden, enthalten auf jeden Thiosemicarbazidrest ein Atom Silber. Bei der relativ grossen Beständigkeit der Salze dürfte das Metall vielleicht nicht am Stickstoff haften²⁾, sondern am Schwefelatom, d. h. die Metallsalze würden sich von einer tautomeren Form der Thiosemicarbazone ($R.R'C:N.NH.CS.NH_2$) ableiten und nach der Formel $R.R'C:N.N:C(SMe).NH_2$ constituirt sein.

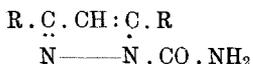
Die beschriebene Methode ist allgemeinerer Anwendung fähig; sie hat sich schon bei der Isolirung von Aldehyden aus den Oxydationsproducten der Gelatine bewährt³⁾. Während sie bei einer grossen Anzahl von Substanzen, die den verschiedensten Körperklassen angehören (s. im Folgenden), ausführbar ist, versagt sie bei den Zuckerarten. Dieselben geben zwar zum Theil sehr schön krystallisirende Thiosemicarbazone, jedoch verleiht ihnen die Anhäufung der Hydroxylgruppen im Zuckermolekül einen so sauren Charakter, dass sich die gebildeten Metallsalze sofort wieder auflösen; bei Gegenwart von Alkalien oder Ammoniak kommt es zwar zu Fällungen, indessen zersetzen sich diese Niederschläge nach wenigen Augenblicken.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass Thiosemicarbazid manche Vorzüge vor dem in letzter Zeit viel gebrauchten salzsauren Semicarbazid besitzt. Zunächst ist es nach dem eleganten Verfahren von Freund und Schander⁴⁾ bequemer und billiger darzustellen als Semicarbazid, dann wird es sofort als freie Base erhalten, deren Anwendung öfters vortheilhafter als die eines Chlorhydrates ist.

Wir lassen nun die Beschreibung der Thiosemicarbazone folgen, die wir zur Prüfung des Verfahrens dargestellt haben:

¹⁾ F. Tiemann und Schmidt, diese Berichte 33, 3721 [1900], und C. Harries, diese Berichte 34, 1930 [1901].

²⁾ Die cyclischen Semicarbazone Th. Posner's, diese Berichte 34, 3973 [1901], von der Form



bilden keine beständigen Silbersalze; daraus kann man schliessen, dass auch die endständige Amidogruppe der Thiosemicarbazone kaum an der Salzbildung betheiligt ist.

³⁾ C. Neuberg und F. Blumenthal: Beiträge zur chem. Physiolog. u. Patholog. 2, Heft 5 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 29, 2500 [1896].

n-Valeraldehyd-Thiosemicarbazon: $C_4H_9 \cdot CH:N.NH.CS.NH_2$.

3 g *n*-Valeraldehyd werden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 3.3 g Thiosemicarbazid versetzt. Engt man nach 24-stündigem Stehen auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich in dem Maasse, wie der Alkohol verdampft, das gesuchte Product krystallinisch ab. Aus Alkohol von 50 pCt. oder aus Aether umkrystallisirt, schmilzt es bei 65°. Das Thiosemicarbazon wird von den meisten organischen Solventien leicht aufgenommen, in Wasser ist es unlöslich.

0.1973 g Sbst.: 0.2880 g $BaSO_4$. — 0.1552 g Sbst.: 36.2 ccm N (18°, 750 mm).

$C_6H_{13}N_3S$. Ber. S 20.13, N 26.42.

Gef. » 20.11, » 26.61.

Das Silbersalz wird aus der alkoholischen Lösung des Thiosemicarbazons mit alkoholischem Silbernitrat gefällt; beim Umrühren setzt es sich leicht in weissen Flocken ab. Diese werden abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Im trocknen Zustande ist das Salz lichtbeständig und zeigt den erwarteten Silbergehalt.

0.1993 g Sbst.: 7.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Rhodanammoniumlösung = 0.0810 g Ag.

$C_6H_{12}N_3S$ Ag. Ber. Ag 40.60. Gef. Ag 40.64.

Isovaleraldehyd-Thiosemicarbazon, $C_4H_9 \cdot CH:N.NH.CS.NH_2$, wird genau wie die vorstehend beschriebene Verbindung dargestellt; es hinterbleibt zunächst als Oel, das erst bei 48-stündigem Stehen im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure erstarrt. Aus Aether umkrystallisirt, zeigt es den Schmp. 52—53° und ist in jeder Beziehung dem Thiosemicarbazon der normalen Verbindung ähnlich.

0.1939 g Sbst.: 0.3220 g CO_2 , 0.1503 g H_2O .

$C_6H_{13}N_3S$. Ber. C 45.28, H 8.18.

Gef. » 45.29, » 8.61.

Silbersalz: 0.2010 g Sbst.: 7.6 ccm $\frac{n}{10}$ -Rhodanammoniumlösung = 0.0821 g Ag.

$C_6H_{12}N_3S$ Ag. Ber. Ag 40.60. Gef. Ag 40.62.

Oenanthol-Thiosemicarbazon, $C_6H_{13} \cdot CH:N.NH.CS.NH_2$, wurde wie die Valeraldehydverbindungen dargestellt; es besteht aus schlecht ausgebildeten, cholesterinähnlichen, lamellenförmigen Krystallen, die ohne weitere Reinigung in das Silbersalz verwandelt wurden.

0.2052 g Sbst.: 0.0758 g Ag.

$C_{18}H_{16}N_3S$ Ag. Ber. Ag 26.73. Gef. Ag 26.93.

Acetophenon-Thiosemicarbazon,

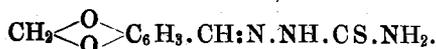


entsteht aus den Componenten beim zweistündigen Kochen am Rückflusskühler in wässrig-alkoholischer Lösung; beim Eindampfen scheidet

es sich als bald erstarrendes Oel aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Trocknen bei 40° im Vacuum schmilzt es bei 108°. Die Silberverbindung kann nur aus verdünnten Lösungen als weisses Pulver erhalten werden, da concentrirte Lösungen gelatiniren.

0.2109 g Sbst.: 7.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodanammoniumlösung = 0.0767 g Ag.
 $C_9H_{10}N_3S$ Ag. Ber. Ag 36.00. Gef. Ag 36.36.

Piperonal-Thiosemicarbazon,



Eine heisse, concentrirte Lösung von 2 g Thiosemicarbazid vermischt man mit einer siedenden, alkoholischen Lösung von 3.3 g Piperonal; es scheidet sich fast momentan ein farbloses Oel aus, das nach dem Erkalten erstarrt. Die Substanz, welche in quantitativer Ausbeute entsteht, wird zur Reinigung aus Alkohol (50-procentig) umkrystallisirt. In feuchtem Zustande färbt sie sich an der Luft rosa. Schmp. 185°.

0.1434 g Sbst.: 23.4 ccm N (18°, 762 mm).
 $C_9H_9N_3O_2S$. Ber. N 18.83. Gef. N 18.90.

Silbersalz: Sehr beständiges, weisses Pulver.

0.1992 g Sbst.: 6.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodanammoniumlösung = 0.0648 g Ag.
 $C_9H_8N_3O_2S$ Ag. Ber. Ag 32.72. Gef. Ag 32.58.

Citronellal - Thiosemicarbazon, $C_{10}H_{18}:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, hinterbleibt, wenn man ein Gemisch äquivalenter Mengen der Componenten nach dreitägigem Stehen in wässrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade verdampft, als halb feste Krystallmasse. Zur Reinigung löst man diese in heissem Ligroin, aus dem sich dann nach einigen Tagen das Thiosemicarbazon als körniger Niederschlag ausscheidet. Schlecht ausgebildete Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 54—55° schmelzen.

0.1705 g Sbst.: 27.0 ccm N (17°, 764 mm).
 $C_{11}H_{21}N_3S$. Ber. N 18.50. Gef. N 18.48.

Eine Trennung des Thiosemicarbazons in Isomere ist nicht versucht worden.

Menthon-Thiosemicarbazon, $C_{10}H_{18}:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, scheidet sich in prächtigen Krystallen aus, wenn 2 g Thiosemicarbazid und 3 g Menthon in wässrig-alkoholischer Lösung 24 Stunden stehen bleiben. Aus absolutem Alkohol krystallisirt die Substanz in langgestreckten, prismatischen Nadeln vom Schmp. 155—157°.

0.1788 g Sbst.: 28.8 ccm N (14°, 754 mm).
 $C_{11}H_{21}N_3S$. Ber. N 18.50. Gef. N 18.89.

Das Thiosemicarbazon sowie sein Silbersalz lieferten bei der Destillation mit Phtalsäureanhydrid im Dampfstrom wieder Menthon.

CH:N.NH:CS.NH_2
 Glyoxal-di-thiosemicarbazon, CH:N.NH:CS.NH_2

1 Mol.-Gew. Glyoxal (0.58 g) und 2 Mol.Gew. Thiosemicarbazid (1.82 g) werden in concentrirter, wässriger Lösung gemischt. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einer festen, weissen Masse, die nach Verdünnung mit Wasser abgesaugt wird. Es hinterbleibt in quantitativer Ausbeute ein kleinkrystallinisches Pulver, das aus astähnlich verzweigten Nadelchen besteht und nach dem Trocknen deutlich gelb gefärbt ist. Die Substanz ist sofort analysenrein; sie zersetzt sich unter Braunfärbung über 300°. Das Thiosemicarbazon löst sich ¹⁾ leicht in kalten Aetzkalkalien und warmen, kohlen-sauren Alkalien, etwas schwerer in Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch verdünnte Mineralsäuren wieder ausgefällt. Die trockne Verbindung wird beim Reiben stark elektrisch.

0.1488 g Sbst.: 0.1307 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 0.3382 g BaSO₄. — 0.1491 g Sbst.: 52.7 ccm N (19°, 768 mm).

C₄H₈N₆S₂. Ber. C 23.53, H 4.12, S 31.37, N 41.10.
 Gef. » 23.95, » 3.94, » 31.56, » 41.07.

²⁾ Nach O. Diels (diese Berichte 35, 348 [1902]) ist das dem Glyoxal-di-Thiosemicarbazon verwandte Diacetyl-di-semicarbazon,



von Th. Posner (diese Berichte 34, 9777 [1901]) nicht in Alkalien löslich.

Die tautomere Form desselben, $\text{CH}_3.\text{C:N.N:C(OH).NH}_2$
 $\text{CH}_3.\text{C:N.N:C(OH).NH}_2$, ist offenbar eine

viel schwächere Säure als die entsprechende Form des Glyoxal-di-thiosemicarbazons, HC:N.N:C(SH).NH_2
 HC:N.N:C(SH).NH_2 , im Einklang mit der Erfahrung, dass

Mercaptane allgemein stärker sauren Charakter als die entsprechenden Hydroxylverbindungen besitzen. In Anbetracht dieser Thatsache und unter Berücksichtigung der erwähnten Beobachtungen Posner's über das Verhalten cyclischer Semicarbazone gegen Silbernitrat glauben wir, dass unsere Silbersalze in der That Metall-Schwefelverbindungen sind, um so mehr, als die Alkalilöslichkeit des Diacetylmonosemicarbazons nach O. Diels (l. c.) auf dem Uebergang in die Enolform $\text{CH}_2:\text{C(OH).C:N.NH.CO.NH}_2$ beruht. Einen weiteren Anhalt für die Berechtigung unserer Ansicht erblicken wir darin, dass unsere Silbersalze, die sich von farblosen Wasserstoffverbindungen ableiten, sämmtlich farblos sind. H. Ley und Schäfer haben jüngst (diese Berichte 35, 1316 [1902]) gezeigt, dass Silberstickstoffverbindungen meist intensiv gelb bis roth gefärbt sind. Die Untersuchungen von H. Ley und Schäfer betreffen gerade Urethane, z. B. das Salz $\text{NHAg.COOC}_2\text{H}_5$; da unsere Thiosemicarbazone substituirte Hydrazide des Urethans darstellen, so spricht auch die weisse Farbe der Silbersalze für die Metall-Schwefelbindung.

Die alkalische Lösung der Substanz giebt Niederschläge mit alkalischen resp. ammoniakalischen Lösungen folgender Metalle: Silber, Quecksilber, Kupfer, Mangan, Cadmium, Kobalt, Nickel. Die Existenz derselben spricht für eine Metall-Schwefelverbindung.

Das Silbersalz ist ein gelbgrünes, amorphes Pulver, das 2 Atome Silber enthält.

0.2208 g Sbst.: 10.7 ccm n_{10}° -Rhodanammoniumlösung = 0.1156 g Ag.
— 0.1882 g Sbst.: 0.0981 g Ag.

$C_4H_6N_6S_2Ag_2$. Ber. Ag 51.68. Gef. Ag 52.30, 52.12.

Die gleiche Verbindung entsteht auch aus Glyoxal-Natriumbisulfid in essigsaurer Lösung, und zwar noch aus einprocentigen Lösungen der Componenten in wenigen Secunden.

Auch aus Trichlormilchsäure, die nach Pinner ¹⁾ leicht in Derivate des Glyoxals übergeführt werden kann, entsteht das Dithiosemicarbazon unter den von diesem Autor für die Darstellung von Glyoxalosazon angegebenen Bedingungen; die Reinigung des Thiosemicarbazons muss in diesem Falle durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit Essigsäure vorgenommen werden.

d-Glucose-Thiosemicarbazon,
 $CH_2(OH).(CH.OH)_4.CH:N.NH.CS.NH_2$.

1.8 g *d*-Glucose und 0.9 g Thiosemicarbazid werden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und mit soviel heissem, absolutem Alkohol versetzt, dass keine bleibende Trübung entsteht. Die Reaction vollzieht sich beim Erwärmen (unter Rückfluss) und ist beendet, wenn in der siedenden Flüssigkeit Krystalle auftreten (nach etwa 2 Stunden). Beim Abkühlen bildet sich ein reichlicher Niederschlag; dieser wird aus ca. 80-procentigem Alkohol umkrystallisirt, aus dem im Verlauf von 1—2 Stunden weisse, rhombische Plättchen vom Schmp. 204° anschliessen. In allen Solventien ausser Wasser schwer- oder unlöslich.

0.1032 g Sbst.: 15.4 ccm N (21°, 755 mm).

$C_7H_{15}O_5N_3S$. Ber. N 16.60. Gef. N 16.87.

Ein Silbersalz konnte weder von diesem, noch von den folgenden Zucker-Thiosemicarbazonen aus den vorher angegebenen Gründen erhalten werden.

d-Mannose-Thiosemicarbazon,
 $CH_2(OH).(CH.OH)_4.CH:N.NH.CS.NH_2$,

entsteht ähnlich der Glucoseverbindung; beim Verdampfen der wässrig-alkoholischen, 2 Stunden im Sieden erhaltenen Mischung der Componenten resultirt zunächst ein Syrup, der sich beim Erwärmen mit absolutem Methylalkohol in einen Krystallbrei verwandelt. Die Ver-

¹⁾ A. Pinner, diese Berichte 17, 2001 [1884].

bindung schmilzt bei 187° und gleicht dem Traubenzuckerderivat in den Löslichkeitsverhältnissen.

0.1521 g Sbst.: 21.9 ccm N (17°, 760 mm).

$C_7H_{15}O_5N_3S$. Ber. N 16.60. Gef. N 16.70.

d-Galactose-Thiosemicarbazon,
 $CH_2(OH).(CH.OH)_4.CH:N.NH.CS.NH_2$,

bildet sich, wenn eine Lösung von 1.8 g Galactose und 0.9 g Thiosemicarbazid in möglichst wenig heissem Wasser 2 $\frac{1}{2}$ Stunden mit 50 ccm absolutem Alkohol gekocht wird. Man verdampft dann auf dem Wasserbade bis zum Syrup, löst diesen in 50 ccm Alkohol von 96 pCt., filtrirt und engt ein. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei centimeterlanger, schöner Nadeln vom Schmp. 148°.

Leicht löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol, unlöslich in den meisten organischen Solventien.

0.1020 g Sbst.: 14.8 ccm N (19°, 760 mm).

$C_7H_{15}O_5N_3S$. Ber. N 16.60. Gef. N 16.67.

Die Thiosemicarbazone der Arabinose, Xylose und Rhamnose entstehen auf analogem Wege; sie sind wenig charakteristische, weisse Krystallpulver.

d-Glucuron-Thiosemicarbazon,
 $CO.(CH.OH)_2.CH.CH(OH).CH:N.NH.CS.NH_2$,

ist früher von dem Einen von uns beschrieben¹⁾. Diese Verbindung konnte in ein Silbersalz übergeführt werden. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in etwas mehr als der berechneten Menge heissen, verdünnten Ammoniak gelöst, der Ueberschuss des Ammoniaks verdampft, und die völlig neutrale Lösung in der Kälte mit Silbernitrat versetzt. Es schied sich sofort ein weisser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen gelb bis bräunlich wurde.

Nach der Analyse enthält die Substanz 2 Atome Silber; sie ist demnach durch Aufspaltung des Lactons entstanden und hat die Formel: $COOAg.(CH.OH)_4.CH:N.N:C(SAg).NH_2$.

0.1820 g Sbst.: 7.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Rhodanammoniumlösung = 0.0810 g Ag.

$C_7H_{11}O_6N_3S_2Ag_2$. Ber. Ag 44.91. Gef. Ag 44.50.

Es sei noch erwähnt, dass die Thiosemicarbazone, wie es scheint, durch überschüssiges Silbernitrat quantitativ in die Silbersalze verwandelt werden; wir zweifeln deshalb nicht, dass sich das beschriebene Verfahren unter geeigneten Bedingungen zu einer sehr einfachen, nur auf einer Silberanalyse beruhenden, quantitativen Bestimmung mancher Aldehyde und Ketone gestalten lassen wird.

¹⁾ C. Neuberg, diese Berichte 33, 3318 [1900].