

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die alkoholischen Lösungen der isomeren Additionsproducte findet Zersetzung unter Abspaltung von Anilin statt. Dabei bildet sich gleichzeitig in geringer Menge eine Substanz vom Schmp. 183^o, welche noch nicht näher untersucht wurde.

Zum Schlusse sage ich Hrn. Dr. F. Francis, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit wiederholt mit Rathschlägen unterstützte, meinen besten Dank.

Ladies' College, Cheltenham.

186. P. Duden und R. Freytag: Ueberführung der Lävulin- säure in Cyclopentadienabkömmlinge.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. März 1903.)

Von dem durch seine Reactionsfähigkeit ausgezeichneten Cyclopentadien, das Krämer und Spilker¹⁾ im Steinkohlentheer-Vorlauf auffanden, Thiele²⁾ und andere Forscher³⁾ näher untersuchten, sind bisher nur ganz vereinzelte Derivate synthetisch erhalten worden. So beschrieben Carpenter⁴⁾ und Newmann⁵⁾ das Tetraphenyl- und Triphenyl-Cyclopentadien, die aus den entsprechenden cyclischen Pinakonen durch Wasserentziehung entstehen, als hochschmelzende, beständige Verbindungen.

Einfachere Abkömmlinge jenes Kohlenwasserstoffes, die auch die eigenartige Natur desselben besser erkennen lassen als diese phenylirten Derivate, können synthetisch aus dem Lävulinsäureester erhalten werden. Bringt man denselben in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat zusammen, so vereinigen sich zwei Moleküle des Esters unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und gleichzeitiger Verseifung der Carbäthoxylgruppen zu einer Dicarbonsäure der Formel $C_{10}H_{12}O_4$. Je nach den gewählten Versuchsbedingungen lässt sich an ihrer Stelle auch die entsprechende Estersäure von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_4$ isoliren. Die Molekulargrösse dieser Verbindungen ergibt sich aus dem Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes C_8H_{12} (Sdp. 135^o), der aus der Dicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure resultirt.

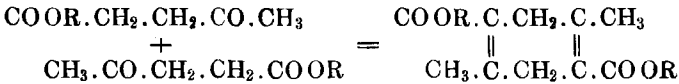
¹⁾ Diese Berichte 29, 552 [1896].

²⁾ Diese Berichte 33, 666 [1900]; Ann. d. Chem. 314, 296.

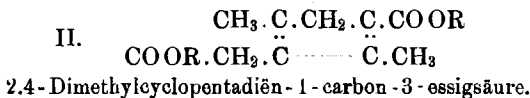
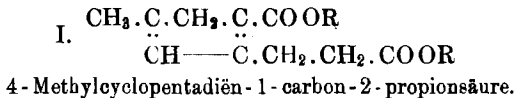
³⁾ Diese Berichte 33, 2259, 3348 [1900]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 302, 223.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 302, 236.

Der Verlauf dieser Synthese ist nicht eindeutig, da die Lävulinsäure zwei Methylen- und eine Methyl-Gruppe besitzt, die sich an der Condensation beteiligen können. Man wird in erster Linie an ein Analogon der Herrmann-Baeyer'schen Succinylobernsteinsäureester-Synthese denken, da Bernsteinsäure und Lävulinsäure die gleiche Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ besitzen, deren Anwesenheit der Succinylobernsteinsäureester seine Entstehung verdankt. Die symmetrische Verkettung zweier Moleküle Lävulinsäureester würde dementsprechend zu der $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-2.5-dimethylterephthalsäure führen:



Indess lässt sich keine Verwandtschaft der synthetischen Säure mit dem so genau bekannten niederen Homologen, der $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure, nachweisen. Es gelingt nicht, sie zu der ebenfalls in der Literatur beschriebenen 2.5-Dimethylterephthalsäure zu oxydiren; sie verliert ferner, im Gegensatz zu den bekannten Dihydroterephthalsäuren, leicht Kohlensäure, liefert eine Monocarbonsäure und weiterhin einen leicht veränderlichen Kohlenwasserstoff. Diese Substanzen zeigen, ebenso wie die Dicarbonsäure selbst, gegen verdünnte Mineral-säuren eine Empfindlichkeit, die bei den hydrierten Terephthalsäure-abkömmlingen nicht beobachtet wird. Diese Eigenschaften, ebenso wie gewisse Farbenreactionen, die man bei diesen Substanzen beobachtet, weisen vielmehr darauf hin, dass man es hier mit Cyclopentadienabkömmlingen zu thun hat. Je nachdem sich die dem Carbonyl benachbarte Methyl- oder Methylen-Gruppe an der Condensation beteiligt, können folgende zwei Derivate dieses Ringsystems sich aus der Lävulinsäure bilden:



Mit diesen Formulierungen steht das Verhalten der synthetischen Säure in bestem Einklang: Sie enthält eine reactionsfähige Methylen-Gruppe, welche sie, wie das Cyclopentadien selbst, zur Bildung intensiv gefärbter Azokörper und Fulvenabkömmlinge befähigt.

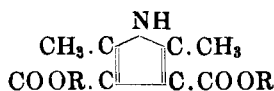
Dagegen haben wir noch nicht entscheiden können, welche Stellung die Substituenten in der synthetischen Säure einnehmen. Die grössere Wahrscheinlichkeit hat wohl die Formel I, weil man bei allen Con-

densationen der Lävulinsäure — Benzallävulinsäure¹⁾, Furfurallävulinsäure²⁾, Oxallävulinsäureester³⁾ — die durch alkalische Reagentien bewirkt werden, beobachtet hat, dass das Methyl leichter als das Methylen reagirt. Wir benutzen deshalb im Folgenden die Formulierung I und behalten uns vor, diesestellungsfrage durch die Untersuchung der Reductionsproducte der Dicarbonsäure zu entscheiden.

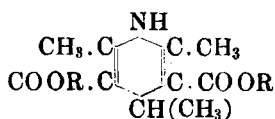
Ausschlaggebend für die Auffassung des Lävulinsäurecondensationsproductes als Cyclopentadienabkömmling ist endlich die Beobachtung, dass die freie $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure, welche dieselbe Atomgruppierung C:C.CH₂:C:C enthält, mit Benzaldehyd, Formaldehyd und Diazobenzolsalz unter den Bedingungen nicht zu reagiren vermag, unter welchen die synthetische Säure leicht auf jene einwirkt.

Damit scheidet die oben discutirte Cyclohexadienformel aus.

Die geringere Reactionsfähigkeit des Methylens in der freien $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure gegenüber dem Cyclopentadienabkömmling ist ein Beispiel dafür, dass die »auflockernde« Wirkung der Aethylenbindung auf benachbarte Gruppen stärker ist, wenn die ungesättigten Gruppen auch unter einander in Bindung stehen. Sie tritt also im Fünfring mehr hervor als in anderen Atomcombinationen. Dieser Umstand ist offenbar für die Natur der ungesättigten 5-gliedrigen Ringe wesentlich. Ihm ist es wohl zuzuschreiben, dass z. B. das Pyrrol stärker sauer ist, als das $\Delta^{2,5}$ -Dihydropyridin, wie sich beim Vergleich von correspondirenden Abkömmlingen dieser beiden Ring-systeme zeigt:



Besitzt schwach saure Eigenschaften; giebt mit Kaliummetall unter Wasserstoffentwicklung und mit alkoholischem Kali unter Wasseraustritt ein Kaliumsalz C₁₂H₁₆KNO₄⁴⁾.



Neutrale Verbindung; wird durch alkoholisches Kali in der Kälte nicht verändert⁵⁾.

Von Versuchen über die Reactionsfähigkeit anderer $\Delta^{1,4}$ -ungesättigter Verbindungen haben wir abgesehen, da von anderer Seite⁶⁾ Mittheilungen hierüber in Aussicht gestellt sind.

¹⁾ Diese Berichte 23, 74 [1890]; 24, 3202 [1891].

²⁾ Diese Berichte 24, 2776 [1891].

³⁾ Diese Berichte 31, 622 [1898].

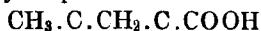
⁴⁾ Diese Berichte 18, 1560 [1885].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 215, 1.

⁶⁾ Diese Berichte 33, 666 [1900].

Experimentelles.

4-Methyl-cyclopentadien-1-carbon-2-propionsäure,



Von den verschiedenen Condensationsmitteln, die bei den Versuchen mit Lävulinester Verwendung fanden, führte nur Natriumäthylat zum Ziel, das, wie schon W. Wislicenus¹⁾ beobachtet hat, lebhaft auf den Ester einwirkt. Seine Benutzung hat aber den Uebelstand, dass ein grosser Theil des auch bei niedriger Temperatur äusserst leicht verseifbaren Lävulinesters sich in das Natriumsalz verwandelt, das sich abscheidet und so der Reaction entzieht. Der Lävulinester lässt sich zwar hieraus ohne grosse Verluste regeneriren, doch wird die Darstellung grösserer Mengen des Condensationsproductes durch diesen Umstand etwas erschwert. Wir arbeiteten nach folgender Vorschrift:

Je 50 g Lävulinester werden in dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gelöst und diese Lösung unter guter Kühlung im Kältegemisch mit einer ebenfalls vorher gut gekühlten Lösung von 8 g Natrium in der ausreichenden Menge absoluten Alkohols versetzt. Man schüttelt um, und lässt zunächst im Kältegemisch, dann bei Zimmertemperatur zwei Tage stehen. Die Lösung färbt sich allmählich bräunlich und geseht sehr rasch zu einem dicken Brei von lävulinsäurem Natrium, während das Natriumsalz des Condensationsproductes fast völlig im Alkohol gelöst bleibt.

Man verdünnt nun mit Wasser oder filtrirt, wenn die unveränderte Lävulinsäure wiedergewonnen werden soll, von dem ausgeschiedenen Salze ab. bläst den Alkohol mit Wasserdampf ab und übersättigt die erkaltete Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Das sich abscheidende Oel wird mit Aether gesammelt und der nach dem Abtreiben des Aethers hinterbleibende Oelrückstand mit überschüssiger Natronlauge 1 : 6 5—10 Minuten lang gekocht. Beim Ansäuern der abgekühlten Lösung erhält man eine halbfeste Abscheidung, die auf Zusatz von wenig Aether sich in ein feines, leichtes Pulver verwandelt. Das so erhaltene Product ist nach einmaligem Auskochen mit Methylalkohol, in welchem es in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, genügend rein. Zur Analyse wird es aus Methylalkohol oder Eisessig umkrySTALLISIRT. Man erhält kleine, gekreuzt zusammenliegende Prismen, die bei 218° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Die Ausbeute beträgt, ohne Verarbeitung des zunächst verseiften Esters, 60—65 g Säure aus 1000 g Lävulinester.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2583 [1888].

0.1962 g Sbst. : 0.4376 g CO₂, 0.1108 g H₂O.
 C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 61.22, H 6.12.
 Gef. » 60.80, » 6.26.

Titration: 0.30 g Sbst. : 30.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH.
 Ber. 30.6. Gef. 30.6.

Löslichkeit der Dicarbonsäure: Ein Theil Säure löst sich in ca. 2700 Theilen Wasser von Zimmertemperatur, 140 Theilen Wasser von 100° und ca. 1700 Theilen Aether.

Die Methylcyclopentadiencarbonpropionsäure ist gegen die meisten Oxydationsmittel sehr empfindlich; Fehling'sche Lösung wird in der Wärme kräftig reducirt, Silbernitratlösung färbt sich mit und ohne Zusatz von Ammoniak beim Erwärmen schwarz. Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Säure unter stürmischer Reaction in ein flockiges, rothgelbes Product. Ebenso greifen sie Soda-Permanganat und Brom lebhaft an.

Die Alkali- und Erdalkali-Salze der Säure sind leicht wasserlöslich; das Baryumsalz hinterbleibt beim Eindampfen seiner Lösung als eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse.

0.2718 g Sbst. : 0.1909 g BaSO₄.
 C₁₀H₁₀O₄Ba. Ber. Ba 41.38. Gef. Ba 41.28.

Von den Schwermetallsalzen ist das Kupfersalz ein charakteristischer grünlicher Niederschlag, der auch in siedendem Wasser unlöslich ist.

Das Silbersalz bildet einen flockigen Niederschlag, der sich im Exsiccator sehr rasch dunkel färbt. Die Werthe der Silberbestimmung fallen in Folge dessen um ca. 1 pCt. zu hoch aus.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Methylcyclopentadiencarbonpropionsäure gegen verdünnte Mineralsäuren. Versetzt man ihre heisse wässrige Lösung mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure und hält einen Augenblick im Kochen, so färbt sich die Lösung plötzlich gelbgrün und scheidet eine ölige Säure ab. Bei Anwendung grösserer Mengen erhält man die Letztere als dunkelgefärbtes, harziges Product. Gleichzeitig tritt ein intensiver, widerlicher, an die höheren Fettsäuren erinnernder Geruch auf. Natriumamalgam greift die Säure auch bei Wasserbadtemperatur nur langsam an; man erhält eine ölige, noch ungesättigte Säure, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Monoäthylester der Methyl-cyclopentadien-carbonpropionsäure.

Die oben beschriebene Condensation liefert den Haupttheil der entstehenden Dicarbonsäure zunächst in Form des Monoäthylesters. Man kann ihn isoliren, indem man das mit verdünnter Schwefelsäure

aus der Originallösung ausgefällte Rohöl mit wenig Ligroïn aufnimmt und zur Krytallisation stellt. Allmählich scheidet sich eine verfilzte Krystallmasse ab, die aus Ligroïn in langen Nadeln vom Schmp. 103—104° krystallisirt. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln und in heissem Wasser leicht löslich und wird durch wässriges Alkali leicht zu der Dicarbonsäure vom Schmp. 218° verseift.

0.1764 g Sbst.: 0.4152 g CO₂, 0.1110 g H₂O. — 0.1889 g Sbst.: 0.5444 g CO₂, 0.1224 g H₂O. — 0.1638 g Sbst.: 0.3853 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₄. Ber. C 64.28,

H 7.14,

Gef. » 64.22, 64.16, 64.10, » 6.97, 7.19, 7.14.

Das Silbersalz der Estersäure erhält man als einen weissen, flockigen Niederschlag, der nicht so lichtempfindlich ist wie das Silbersalz der Dicarbonsäure.

0.1711 g Sbst.: C₁₂H₁₅O₄Ag. Ber. Ag 32.62. Gef. Ag 33.37.

Dimethylester der Methyl-cyclopentadiën-carbonpropionsäure.

Zur Ueberführung in den Dimethylester verwandelt man die Säure durch Verschmelzen mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zunächst in das Chlorid und giesst die resultirende klare Flüssigkeit in Holzgeist ein. Wasserzusatz scheidet ein bräunliches Oel ab, das nach dem Entfernen der anhaftenden Salzsäure im Vacuum destillirt wird. Man erhält so ein fast farbloses, dickes Oel, das auch im Kältegemisch nicht fest wird. Sdp. 290° unter Atmosphärendruck, 185° bei 20 mm Druck.

0.1479 g Sbst.: 0.3478 g CO₂, 0.0914 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₄. Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 64.09, » 6.82.

Eine charakteristische Probe für den Ester ist die starke Rothfärbung, die er beim Zusammengeben mit einer alkoholischen Kali- oder Natriumäthylat-Lösung zeigt. Noch intensiver ist diese Farbenreaction mit dem gebromten Product, das beim Bromiren des Esters in Chloroformlösung entsteht. Man erhält auf Zugabe von 2 Atomen Brom ein Dibromid, das spontan Bromwasserstoff verliert und in ein bei 67° schmelzendes, aus Ligroïn in langen Nadeln krystallisirendes Monobromid übergeht. Nach der Analyse ist dieses Präparat mit etwas höher bromirten Producten verunreinigt. Mit alkoholischem Kali oder Barytwasser übergossen, liefert es intensiv fuchsinrothe Lösungen; nach dem Aufkochen fällt beim Ansäuern eine gelbe flockige Säure aus, die von Pottasche wieder mit rother Farbe aufgenommen wird. Diese Farbenreactionen dürften darauf beruhen, dass eine Carbäthoxylgruppe mit der Methylengruppe des Cyclopentadiënrings reagirt.

4-Methyl-cyclopentadiën-2-propionsäure.

Erhitzt man die Methylcyclopentadiëncarbonpropionsäure im Vacuum auf 220° , so spaltet sie ziemlich glatt 1 Mol. Kohlensäure ab. Man wird annehmen dürfen, dass das Carboxyl an Stelle 1 zuerst abgetrennt wird. Das Destillat erstarrt zu einer krystallinischen Masse, die durch sorgfältiges Auspressen zwischen mit Ligroïn benetztem Papier von anhaftenden Oelen befreit und schliesslich aus Ligroïn umkrystallisirt wird. Man erhält lange, verfilzte Nadeln vom Schmp. $64-65^{\circ}$.

0.3294 g Sbst.: 0.8521 g CO_2 , 0.2388 g H_2O . — 0.1563 g Sbst.: 0.4080 g CO_2 , 0.1127 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 70.54, 70.70, » 8.04, 8.02.

Titration: 0.15 g Sbst.: 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH.

Ber. 10 ccm. Gef. 10 ccm.

Die Monocarbonsäure ist eine leicht veränderliche Substanz, die, so lange ihr nur Spuren der bei der Destillation entstehenden, öligen Producte anhaften, grosse Neigung zeigt zu verschmieren; auf warmem Wasser schmilzt sie zunächst zusammen, doch beginnt sehr rasch eine Verharzung. Nach dem Kochen gelingt es nicht mehr, die Substanz zum Erstarren zu bringen. Gegen Oxydationsmittel verhält sie sich wie die oben beschriebene Dicarbonsäure. Auch die Schwefelsäure-Reaction zeigt sie in derselben charakteristischen Weise wie jene.

4-Methyl-2-äthyl-cyclopentadiën.

Führt man die Destillation der Methylcyclopentadiëncarbonpropionsäure unter Atmosphärendruck aus, so verliert die Säure glatt zwei Carboxylgruppen, während gleichzeitig der gebildete Kohlenwasserstoff überdestillirt. Es ist zweckmässig, in einer Wasserstoff-Atmosphäre zu arbeiten, um den empfindlichen Kohlenwasserstoff möglichst vor Oxydation zu schützen. Man erhält ein leicht bewegliches, gelbgrün gefärbtes Oel, das von geringen Mengen mitübergegangener Säure durch Ausschütteln mit Pottasche befreit und getrocknet wird. Bei der Destillation zerfällt es in zwei Antheile. Etwa $\frac{2}{3}$ sieden bei 135° , dann steigt das Thermometer allmählich bis 260° an, ohne sich wieder scharf einzustellen. Diese Erscheinung ist durch die Polymerisation des in reinem Zustande bei 135° siedenden Kohlenwasserstoffs verursacht, denn bei wiederholter Destillation des analysenreinen Präparates bilden sich immer auf's Neue erhebliche Mengen des hochsiedenden Polymerisationsproductes.

0.1838 g Sbst.: 0.5937 CO_2 , 0.1857 g H_2O . — 0.2326 g Sbst.: 0.7525 g CO_2 , 0.2296 g H_2O .

C_8H_{12} . Ber. C 88.88, H 11.11.

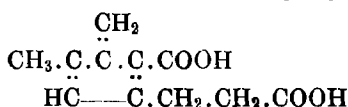
Gef. » 88.08, 88.22, » 11.20, 10.96.

Den Analysen zufolge hat der Kohlenwasserstoff an der Luft etwas Sauerstoff aufgenommen.

Auch gegen Säuren ist das Methyläthylcyclopentadien sehr empfindlich. Mit Eisessig färbt es sich schon in der Kälte grün, mit alkoholischer Schwefelsäure erhält man gelbrothe Lösungen.

Die Condensation der Cyclopentadienabkömmlinge mit Formaldehyd und Benzaldehyd erfolgt, wie Versuche mit der Dicarbonsäure, dem Dimethylester, der Monocarbonsäure und dem Kohlenwasserstoff zeigten, mit derselben Leichtigkeit wie bei dem Cyclopentadien selbst. Isolirt wurden die Derivate der Methylcyclopentadiencarbonpropionsäure.

4-Methyl-fulven-1-carbon-2-propionsäure,



Versetzt man eine Lösung der Methylcyclopentadiencarbonpropionsäure in verdünnter Natronlauge mit überschüssiger 40-procentiger Formaldehydlösung und erwärmt, so färbt sich die Lösung sofort orange. Nach einigen Minuten fällt verdünnte Schwefelsäure ein canariengelbes, flockiges Product, das beim Durchreiben mit wenig Aether sich in gelbe Krystallkrusten verwandelt, während die saure Mutterlauge beim Stehen noch eine beträchtliche Menge eines flockigen, halb harzigen Productes ausscheidet.

Die Fulvenverbindung krystallisirt aus Holzgeist in derben, verwachsenen Blättern und schmilzt unter Aufschäumen bei 187°.

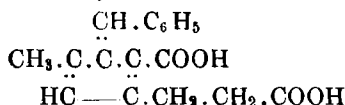
0.1751 g Subst.: 0.4060 g CO₂, 0.0918 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₄. Ber. C 63.46, H 5.76.

Gef. » 63.22, » 5.82.

Das Silbersalz der Säure bildet einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen der Lösung nicht verändert.

4-Methyl-6-phenyl-fulven-1-carbon-2-propionsäure,



Eine alkoholische, mit drei Atom-Gew. Natrium und einem Mol.-Gew. Benzaldehyd versetzte Lösung der Methylcyclopentadiencarbonpropionsäure färbt sich bei Zimmertemperatur sehr rasch dunkelroth, und

nach 12-stündigem Stehen fällt auf Säurezusatz keine unveränderte Dicarbonsäure mehr aus. Man versetzt mit Wasser, treibt den Alkohol ab und fällt die erkaltete Lösung mit Schwefelsäure. Zweckmässig wird gleichzeitig etwas Aether zugegeben, um harzige Producte zu entfernen. Die Fulvenverbindung scheidet sich als tiefrothes Krystallpulver ab, das beim Trocknen einen helleren Farbenton annimmt. Zur Analyse wurde das Präparat aus Holzgeist umkrystallisirt; concentrisch gruppirte Nadeln vom Zersetzungspunkt 203° ; wenig löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Aceton, Holzgeist und Eisessig.

0.1200 g Sbst.: 0.3142 g CO_2 , 0.0632 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. • 71.40, » 5.85.

Silbernitrat fällt aus der Lösung der Säure in Ammoniak einen orangefarbenen, flockigen Niederschlag, der keine krystallinische Structur erkennen lässt.

0.3710 g Sbst.: 0.1592 g Ag. — 0.1995 g Sbst.: 0.0858 g Ag.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ag}_2$. Ber. Ag 43.37. Gef. Ag 42.90, 43.1.

Diazosalz und Methyl-cyclopentadien-carbon-propionsäure.

Benzoldiazoniumchlorid kuppelt in alkoholischer, essigsaurer und alkalischer Lösung leicht mit den beschriebenen Cyclopentadienabkömmlingen. So erhält man beim Zusammengeben einer alkalischen Diazolösung mit einer Lösung der Dicarbonsäure in Natronlauge sofort eine rothbraune Färbung, und beim Ansäuern fällt der Azokörper in bordeauxrothen, voluminösen Flocken aus. Dieselben lösen sich ziemlich leicht mit rothbrauner Farbe in Aether; Lignoïn scheidet sie aus der Aetherlösung anscheinend unverändert wieder ab. Beim Absaugen verwandelt sich der Azokörper in eine fast schwarze, thierkohleähnliche Masse, die von Alkali nicht mehr vollständig aufgenommen wird. Zur Analyse erschien das Product nicht geeignet. Auch die mit der Monocarbonsäure und dem Kohlenwasserstoff in alkalischer Lösung erhaltenen Azokörper erwiesen sich als amorphe, leicht zersetzliche Producte.