

Das frisch gewonnene Salz ist trocken und geruchlos, verschmiert aber oberflächlich beim Liegen im Präparatenglas nach einem Tage und ist so unbeständig, dass es schon am Sonnenlicht in kurzer Zeit zersetzt wird. Beim Krystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man ebenso wie aus Essigester, ausschliesslich das Monoadditionsproduct. In kaltem Chloroform löst sich zwar das primäre Salz leicht auf, beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt aber ein bräunliches, nicht krystallisirbares Oel, das etwas nach Jodessigester riecht.

Der labile Aethylendi-tetrahydroisochinoliniumjodid-essigsäureäthylester existirt also nur bei Temperaturen unter 50° und wie es scheint, auch nur im ungelösten Zustande, da die Auflösung mit mehr oder minder grosser Dissociation verbunden ist.

## 228. H. Decker und H. Engler: Ueber einige Ammoniumverbindungen.

[Zwölfte Mittheilung <sup>1)</sup>.]

(Eingeg. am 23. März 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald)

Die Umlagerung der Cyclammoniumhydroxyde in die isomeren Oxydihydrocyclamine scheint bei einigen Amino- und Oxy-Derivaten derselben nicht in normaler Weise einzutreten. Aus den Literaturangaben über die verschiedenen, hierher gehörenden Verbindungen lässt sich ersehen, dass sich in einigen Fällen beständige, betainartige, vom Ammoniumtypus sich ableitende Anhydride bilden, in denen die Wanderung des Sauerstoffs vom Stickstoff zum Kohlenstoff nicht mehr stattfindet. In denselben wird jetzt allgemein die Brückenbindung des Sauerstoffs angenommen. Daneben sind andererseits Verbindungen bekannt, die sich von stellungsisomeren Oxyderivaten ableiten, dieselbe Zusammensetzung, aber durchaus abweichende Eigenschaften zeigen, und in denen der Eine <sup>2)</sup> von uns die Ketonbindung des Sauerstoffs, gegenüber der hauptsächlich von O. Fischer auch in diesen Fällen gebrauchten Brückenbindung vertheidigt hat.

Wir haben nun direct die Eigenschaften zweier solcher Isomeren, des sich von 2-Oxychinolin ableitenden 1-Methyl-2-Chinolons <sup>3)</sup> und des von 6-Oxychinolin sich ableitenden, von Claus und Ho-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2588 [1902].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 62, 266. Zur Constitution der Pyridone etc.

<sup>3)</sup> 2-Keto-1-Methyl-1.2-Dihydrochinolins.

witz <sup>1)</sup> dargestellten Oxychinoliniummethylanhydrids verglichen, um die Möglichkeit einer analogen Structur zu prüfen.

Eine bequeme Darstellungsweise für das Anhydrid ist die Fällung einer concentrirten 6-Oxychinolinjodmethylatlösung mit 30-procentiger Kalilauge, wobei die Base als Hydrat in gelben Nadeln vollständig aus der Lösung ausfällt und umkrystallisirt werden kann. Das rothe Anhydrid erhält man nach der von Claus und Howitz angegebenen Methode durch Trocknen im warmen Luftstrom.

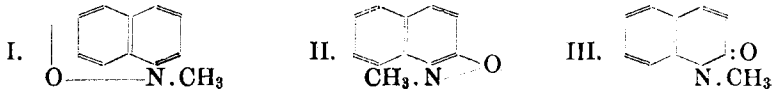
In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften und das Verhalten der beiden Isomeren neben einander gestellt:

Bezeichnung:	Anhydrid des 6-Oxy-1-Methylchinoliniumhydroxyds,	1-Methylchinolon
Zusammensetzung:	$C_{10}H_9ON$	$C_{10}H_9ON$
Farbe:	roth, Hydrat gelb, Lösung gelb	farblos
Verhalten in der Wärme:	Zersetzt sich, ohne zuschmelzen. Bei höherer Temperatur entweichen indolartig riechende Dämpfe	Schmp. 72°, Sdp. 320°
Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen:	nicht flüchtig	flüchtig
Geruch:	geruchlos	angenehm aromatisch
Löslichkeit in Benzol:	unlöslich	sehr leicht löslich
Löslichkeit in kaltem Wasser:	verwandelt sich an der feuchten Luft sofort in das Hydrat, das in Wasser sehr leicht löslich ist	wenig löslich, (ca. 1.5 Theile in 100 Theilen Wasser)
Geschmack:	Bitter wie quaternäre Ammoniumbasen	scharf beissend wie tertiäre Basen
Reaction der Basen:	basisch	neutral
Reaction der Salze:	neutral	stark sauer, durch Wasser wird die Base gefällt
Molekulargewicht der Basen:	unbekannt	einfach

Der Unterschied in dem Verhalten und den Eigenschaften ist so gross, dass an eine einfache Stellungsisomerie im Sinne der Formeln I und II nicht gedacht werden kann; vielmehr spricht alles dafür, dass die beiden untersuchten Verbindungen als Repräsentanten zweier verschiedener Körperklassen anzusehen sind, und zwar kommt dem Methylchinolon die Formel III mit Ketonsauerstoff und tertiärem Stickstoff zu, dem Oxyanhydrid eine Formel mit Brückensauerstoff

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2], 43, 523; 56, 438.

und fünfwerthigem Stickstoff, die der von Claus und Howitz gebrauchten Formel I nahesteht<sup>1)</sup>. Zur ersteren gehören die *N*-Alkyl-Pyridone, -Chinaldone, -Lepidone, -9-Acridone, Oxycotarnin etc. Diese Verbindungen entstehen aus denjenigen Oxycyclammoniumhydroxyden, welche die Oxygruppe an einem Kohlenstoffatom enthalten, das mit dem Stickstoff in chinonartige Beziehung treten kann, also im Pyridinring, z. B. in den Stellen 2 und 4. Die Bildung kann als normaler Fall der Carbinolumlagerung dieser Oxycyclammoniumhydroxyde aufgefasst werden, da die entstehenden Verbindungen sich nicht vom Ammoniumtypus, sondern vom isomeren Oxydihydroamintypus ableiten und z. B. das 1-Methyl-2-chinolon als inneres Anhydrid des 1-Methyl-2.2-Dioxy-1.2-Dihydrochinolins aufgefasst werden kann.



Befindet sich die Oxygruppe in dem Cyclammoniumhydroxyd an einem beliebigen anderen Kohlenstoffatom des Moleküls, das eine chinonartige Gruppierung mit dem Stickstoff nicht zulässt, so entstehen Verbindungen vom Typus des geschilderten 6-Oxy-1-methylchinolinium-anhydrids, deren einfachste Repräsentanten in der aromatischen Reihe die Phenolbetaïne von Peter Griess<sup>2)</sup> sind. Wir schliessen uns also hierin im Wesentlichen der Auffassung von Claus und Howitz, deren Resultate wir durchaus bestätigt gefunden haben, an.

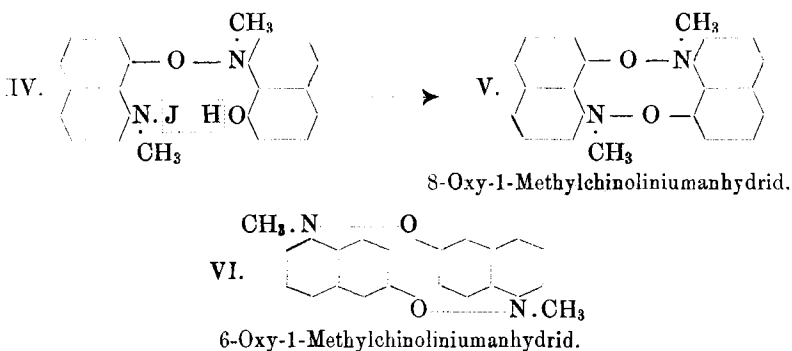
Hierher<sup>3)</sup> gehören die verschiedenen, von Claus, Howitz und Mitarbeitern aus Oxyderivaten der Isochinolin- und Chinolin-Reihe dargestellten gefärbten Anhydride, die Tarcotine von Vongerichten und einige andere Alkaloidderivate, wie Roser zuerst richtig erkannt hatte. Wenn auch die von Claus und Howitz angeführten Formeln vom Typus I dem allgemeinen Verhalten dieser Körperklasse Rechnung tragen, so glaubten wir doch, dem structurellen Ausdruck ihrer Eigenschafren näher zu kommen, wenn wir annehmen, dass die Salzbildung zwischen dem Phenolhydroxyd und der Ammoniumgruppe nicht intramolekular erfolgt, sondern zwischen zum mindesten zwei Molekülen sich abspielt. Dadurch wird die Annahme der sterisch nicht immer möglichen, auseinander gezerzten Stellungen des Brückensauerstoffs überflüssig. Eine wichtige Stütze dieser Ansicht ist die

<sup>1)</sup> Es erscheint danach unzulässig, für die Verbindungen der Chinolonklasse dieselbe Brückenbindung anzunehmen und dem Methylchinolon die von O. Fischer gebrauchte Formel zuzulegen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 246, 649 [1880].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 355 [1897].

Existenz des aus 2 Molekülen 8-Oxychinolinjodmethylat und 1 Molekül Alkalien entstehenden, sogenannten rothen Jodids (IV), das bereits von Claus<sup>1)</sup> richtig formulirt worden ist. Die Bildung des 8-Oxy-1-Methylchinoliniumanhydrids (V) aus demselben durch Silberoxyd findet in den Formeln (IV)  $\rightarrow$  (V) die einfachste Erklärung.



Danach würde das besprochene 6-Oxymethylchinoloniumanhydrid nach Formel VI zu schreiben sein<sup>2)</sup>.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf das 6-Oxymethylchinoloniumanhydrid in der Kälte findet keine merkbare Veränderung statt, doch schien es uns nicht ausgeschlossen, dass bei energischer Einwirkung von Alkalien sich die freie Ammoniumbase zurückbilden würde und zur isomeren Carbinolbase isomerisiren könnte, deren Bildung durch Ueberführung in das entsprechende Oxyalkylchinolon nachzuweisen wäre<sup>3)</sup>. Ist es doch bekannt, dass die ähnlich zusammengesetzten Cinchoninsäurealkylbetaine<sup>4)</sup> von Claus durch Behandlung mit Alkalien unter Aufspaltung der Betaïnbindung als leicht fassbare Endproducte der Reaction die 4-Carboxyl-1-Alkyl-2-Chinolone gegeben haben.

In der That findet beim Kochen des Anhydrids mit Natronlauge Zersetzung unter Auftreten des heftig reizenden Geruches statt, der bei den meisten Chinolinderivaten unter diesen Umständen sich geltend

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 54, 11 ff.

<sup>2)</sup> Diese Betrachtungen beziehen sich überhaupt auf die ganze Klasse der betainartigen Verbindungen, ohne dass dadurch in speciellen Fällen die mono- oder poly-molekulare Structur ausgeschlossen wäre.

<sup>3)</sup> Der einfachste Weg, die Isomerisation durch Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung nachzuweisen, bleibt bei der Empfindlichkeit der Hydroxyl- und Amino-Gruppe oxydirenden Agentien gegenüber, unbetretbar.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 272, 221; 276, 284; 282, 369; Journ. f. prakt. Chem. [2], 47, 222.

macht und von Reductionsproducten stammt; allein wir konnten aus der Reactionsmasse nicht das gesuchte Chinolon isoliren. Da wir weitere Versuche in dieser Richtung machen wollen, haben wir die Oxychinolone auf anderem Wege dargestellt, um ihre Eigenschaften kennen zu lernen und ihre An- und Abwesenheit bei Zersetzung des Anhydrids mit Sicherheit constatiren zu können. Die hierbei gewonnenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt, sowie die Darstellung des 6-Amido-1-Methylchinolons, das wir zu demselben Zwecke angesichts des beabsichtigten Studiums der Zersetzung der 6-Amido-1-Methylchinoloniumsalze bereitet haben.

#### 6-Amido-1-Methyl-2-Chinolon.

Als Ausgangsmaterial wurde das 6-Nitromethylchinolon<sup>1)</sup>, das durch Nitriren des 1-Methylchinolons mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) in sehr guter Ausbeute und vollständiger Reinheit entsteht, benutzt. 4 g wurden in 100 ccm Alkohol suspendirt und mittels Schwefelammonium reducirt. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendet, und Wasser trübt die Lösung nicht mehr. Nach dem Abfiltriren vom Schwefel wird die gelb gefärbte Lösung eingedampft, wobei das Amidochinolon als gelbes Oel zurückbleibt; es wird mit Natronstückchen getrocknet und in heissem Benzol aufgenommen, aus dem es sich in gelben Krystallen beim Erkalten ausscheidet. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen charakteristischen Geruch. In Wasser ist es äusserst leicht löslich und krystallisirt nicht aus diesen Lösungen, was in Anbetracht des gleichen Verhaltens des Methylchinolons verständlich ist. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, weniger in den übrigen Lösungsmitteln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 165°.

0.1600 g Sbst.: 0.4037 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 68.96, H 5.75.

Gef. » 68.81, » 5.74.

Von Säuren wird das Amidochinolon leicht zu farblosen Lösungen aufgenommen. Es ist dies ein Anzeichen dafür, dass der Chinolon-gruppierung kein chromogener Charakter zukommt, ja, auch die geringen chromogenen Eigenschaften, die das Chinolin besitzt (die einfachen sauren Salze der Amidochinoline sind intensiv roth gefärbt), sich hier nicht mehr finden.

Das saure salzsaure Salz ist sehr leicht löslich und krystallisirt in Nadelchen mit einem Stich in's Rosafarbene. Die Substanz dunkelt bereits bei 100° und schmilzt bei 277°.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 64, 85.

Die Acetylverbindung, mit Acetanhydrid bereitet, lässt sich aus siedendem Wasser, in welchem sie sich schwer löst, in schönen, seidenglänzenden Kryställchen erhalten. Ein Präparat, aus Alkohol krystallisirt, schmilzt bei 278—281° und giebt folgende Zahlen:

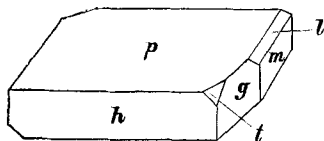
0.2081 g Sbst.: 0.5055 g CO<sub>2</sub>, 0.1032 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.66, H 5.55.

Gef. » 66.25, » 5.51.

#### 6-Aethoxyl-1-Methyl-2-Chinolon (Chinphenetolmethylchinolon).

Diese Verbindung scheidet sich bei Behandlung des entsprechenden Chinphenetoljodmethylats mit alkalischer Ferricyankaliumlösung in Form eines Oeles ab, das getrocknet aus Benzol oder einer Benzol-Petroläther-Mischung in schönen, farblosen Krystallen vom Schmp. 116° erhalten wird. Hr. Jerschoff hatte auch diesmal die Güte, dieselben zu untersuchen:



Gelbe, durchsichtige Krystalle.

Beobachtete Flächen: Prinakoïd h (100)

Prinakoïd g (010)

Prinakoïd p (001)

(gut entwickelt; Abspaltungsfläche)

System: Triklin.

Werth der Axenwinkel: ZX = 89° 40'

ZY = 74° 6'

XY = 108° 34'

rechte, obere Prototetartopyramide t (111)

linkes Hemiprisma  $\bar{m}$  ( $h\bar{k}o$ )

linke, untere Tetartopyramide  $\bar{l}$  ( $hkz$ )

Parameterverhältnis: a : b : c = 3.09096 : 1 : 1.42005.

0.1269 g Sbst.: 0.3280 g CO<sub>2</sub>, 0.0728 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 70.93, H 6.40.

Gef. » 70.49, » 6.38.

Die Löslichkeitsverhältnisse, Geruch und das Verhalten dieser Verbindung sind denen des Methylchinolons sehr ähnlich.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus Salzsäure in farblosen Nadeln, die bei 150° schmelzen, indem sie sich in Salzsäure und Base spalten. Ebenso bewirkt Wasser sofort Ausscheidung des Chinolons.

Bringt man das Chinphenetolmethylchinolon mit Jodwasserstoffsäure zusammen, so entsteht zuerst ein Krystallbrei seines Hydrojodides. Beim Kochen löst sich alles, und beim Erkalten krystallisiren schöne, lange Nadeln (vom Schmp. 215—220° unter Zersetzung und Gasentwicklung) aus, welche das Jodhydrat des 6-Oxymethylchinolons darstellen. Quantitativ lässt sich diese Reaction durch Bestimmung des entstehenden Jodäthyls nach der Zeisel'schen Methode verfolgen:

0.2831 g Sbst.: 0.3043 g JAg.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 22.167. Gef. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 20.583.

Das

## 6-Oxy-1-Methyl-2-Chinolon

erhielten wir aus dem jodwasserstoffsauren Salz zuerst durch Zersetzen in der Wärme (im Oelbade bei 210–220°); doch ist es vorzuziehen, durch Wasser zu zersetzen, oder es durch Abstumpfen der heissen, sauren, mit Wasser versetzten Lösung ausfallen zu lassen. Man kann es dann in Alkali lösen und mit Kohlensäure fällen. Diesen Körper haben unterdessen bereits Howitz und Baerlocher<sup>1)</sup> dargestellt. Wir ergänzen deren Angaben nur noch durch die Beobachtung, dass derselbe aus Wasser stets mit einem Molekül Wasser krystallisirt, das er theilweise schon an der Luft verliert, das aber erst bei erhöhter Temperatur sich vollständig austreiben lässt:

I. Substanz 24 Stdn. im Exsiccator; 0.1590 g geben, 1½ Stdn. auf 120° erhitzt, 0.0144 g ab.

II. » 5 Tage » » 0.1544 g geben, 1½ Stdn. auf 120° erhitzt, 0.0134 g ab.

0.1446 g (bei 120° getrocknet) Sbst.: 0.3606 g CO<sub>2</sub>, 0.0674 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. H<sub>2</sub>O 9.32, C 68.57, H 5.14.

Gef. » 9.06, 8.7, » 68.02, » 5.18.

Den Schmelzpunkt des sublimirten Präparates fanden wir bei 228° (20° höher als den des Aethylhomologen). Dieses, sowie die übrigen, unten erwähnten Oxychinolone sind in Natronlauge leicht löslich, werden aber durch einen Ueberschuss in Form eines gelben Natriumsalzes ausgesalzen.

Das 6-Oxy-1-Aethyl-2-Chinolon ist unterdessen ebenfalls bereits von Howitz und Baerlocher auf ähnlichem Wege gewonnen worden, und wir haben in Folge dessen auf die weitere Ausarbeitung der Resultate unserer Versuche verzichtet; hier sei nur angeführt, dass wir zu seiner Darstellung vom 6-Chinanisoljodäthylat ausgegangen sind. Diese noch nicht beschriebene Verbindung krystallisirt aus Wasser in prachtvollen, gelben Tafeln mit einem Molekül Wasser:

0.1672 g Sbst. bei 120°: 0.0088 g Wasser.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ONJ + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 5.40. Gef. H<sub>2</sub>O 5.26.

Wasserfrei schmilzt der Körper bei 179° zu einer rothen Flüssigkeit. Mit alkalischer Ferricyankaliumlösung entsteht daraus das 6-Methoxyl-1-Aethyl-2-Chinolon in Form eines hellgelben Oeles, das wir nicht in krystallinische Form gebracht haben. Angesichts der früher bei den niedrig schmelzenden Chinolonen (Methylisochinolon) gemachten Erfahrungen, wonach dieselben Monate lang in über-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 456 [1903].

schmolzenem Zustande bleiben können, falls man nicht Krystalle zur Verfügung hat, um die Krystallisation anzuregen, ist dieses Verhalten nicht auffallend.

Das salzsaure Salz dieses Chinanisoläthylchinolons schmilzt bei 165° unter Gasentwicklung und bildet schöne Nadeln, die an der Luft und im Exsiccator schnell verwittern.

Das in gelben Büscheln krystallisirende Platinat zersetzt sich um 180° unter starker Gasentwicklung.

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure geht das Chinanisoläthylchinolon leicht in das Hydrojodid des 6-Oxy-1-Aethylchinolons über. Die Base krystallisirt aus Wasser ohne Krystallwasser und schmilzt sublimirt bei 207—208°. (In Uebereinstimmung mit Howitz und Baerlocher.)

Mit Salzsäure entsteht ein in langen Nadeln sich ausscheidendes Salz, das bei 110° getrocknet wurde und bei 215—216° schmilzt.

0.1707 g Oxyäthylchinolon geben 0.2040 g salzsaures Salz.

$C_{11}H_{11}NO_2 \cdot HCl$ . Ber. HCl 16.32. Gef. HCl 16.18.

Aus 18-procentiger Salzsäure lässt sich das Salz umkrystallisiren; mit Wasser wird die Base abgeschieden. Dieses salzsaure Salz scheint somit der Körper gewesen zu sein, den Howitz und Baerlocher als erstes Product der Einwirkung von Salzsäure auf 6-Aethoxyäthylchinolon beobachtet haben.

Das 8-Methoxyl-1-methyl-2-Chinolon ist vor Kurzem von O. Fischer<sup>1)</sup> aus dem 8-Methoxylchinolinjodmethylat nach der von dem Einen von uns aufgefundenen Methode dargestellt worden. Wir gingen zur Darstellung von dem trocknen Natriumsalz des 8-Oxychinolins aus, das mit Dimethylsulfat und Xylol auf dem Wasserbade 2 Stunden erwärmt wurde. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgeschüttelt; die Lösung giebt dann mit alkalischer Ferricyankaliumlösung eine gute Ausbeute des Fischer'schen Körpers, den wir in centimetergrossen, dicken Platten erhalten haben.

Die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure liefert das

#### 8-Oxy-1-methylchinolon.

Dasselbe ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus mit Krystallwasser. Am besten erhält man es aus Alkohol. In Kohlenwasserstoffen ist es sehr schwer löslich. Es sublimirt in schneeweissen Blättchen vom Schmp. 286°.

0.1571 g Sbst.: 0.3936 g CO<sub>2</sub>, 0.0731 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_9O_2N$ . Ber. C 68.57, H 5.14.

Gef. » 68.33, » 5.17.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3674 [1902].



Zur Darstellung des

8-Oxy-1-äthylchinolons

wurde das wasserfreie Natriumsalz des 8-Oxychinolins mit Jodäthyl und Xylol auf dem Wasserbade erwärmt, das entstandene, bereits von Claus und Mohl beschriebene 8-Aethoxylchinolinjodäthylat in das 8-Aethoxy-1-Aethyl-2-Chinolon verwandelt und aus Letzterem mit Jodwasserstoffsäure die Methoxylgruppe abgespalten. Dieses Oxychinolon ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Kohlenwasserstoffen sehr schwer löslich; es sublimirt und schmilzt bei 202—203°.

Mit Bromwasserstoffsäure geht die Abspaltung der Alkoxye in allen Fällen ebenfalls im offenen Gefässe vor sich, doch muss etwa eine Stunde gekocht werden.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unsern besten Dank für das in freundlicher Weise zur Verfügung gestellte 6-Oxychinolin und Chinanisol auszusprechen.  
Genf, Universitätslaboratorium.

229. Fritz Ephraim: Ueber Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze.

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. F. Ephraim.)

Anlässlich einer Untersuchung über Doppelhalogenide des Vanadins, welche demnächst a. a. O. veröffentlicht werden wird, habe ich eine Reihe interessanter Gesetzmässigkeiten aufgefunden, welche der Verallgemeinerung auf sämmtliche Halogendoppelsalze fähig zu sein scheinen. Ueber die Constitution der ausserordentlich mannigfaltigen Halogendoppelverbindungen ist bereits vielfach gearbeitet worden, besonders haben Remsen und Werner werthvolle Vorschläge für ihre Formulierung gemacht, und der Letztere<sup>1)</sup> sowie Pfeiffer<sup>2)</sup> haben durch ihre ausführlichen Literaturzusammenstellungen die Arbeit auf diesem Gebiete in dankenswerthester Weise erleichtert. Pfeiffer macht auch bereits auf gewisse auffällige Regelmässigkeiten bei derartigen Verbindungen aufmerksam, ohne aber eine Erklärung dieser Gesetzmässigkeiten zu versuchen. Schliesslich sei erwähnt, dass Wells<sup>3)</sup> noch in jüngster Zeit nachgewiesen hat, dass die Werthigkeit des nega-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 158.

<sup>2)</sup> Habilitationsschrift, Müller, Werder & Cie., Zürich 1902.

<sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. 28, 245.