

nitropropan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$ , bildete ein Oel von salpetrigsäure-ähnlichem Geruch, das nicht weiter untersucht wurde. Dagegen schied sich aus derselben Lösung ( $\text{CN}_3\text{O}_6\text{Ag} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ) bei  $-70^\circ$  keine gelbe Doppelverbindung, sondern höchstens (bei grösserer Concentration) festes, farbloses Jodäthyl ab. Wohl aber entstand bei dieser tiefen Temperatur aus Benzyljodid die analoge Doppelverbindung, die jedoch noch unbeständiger war, als das Methyljodidproduct, da es sich augenblicklich an der Luft, selbst bei etwa  $-7^\circ$  unter Explosion zersetzte. Allyljodid reagirte analog wie Benzyljodid; die gelbe Doppelverbindung fiel bei  $-75^\circ$  noch rascher aus, zersetzte sich aber noch rascher, so z. B. unter Aether schon bei  $-10^\circ$ . Die erhaltenen Trinitroderivate wurden nicht untersucht.

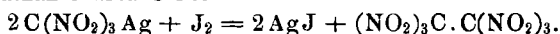
### 393. A. Hantzsch: Trinitromethan und Triphenylmethan.

(Eingegangen am 19. Juni 1906.)

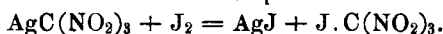
Die Derivate des Trinitromethans und die des Triphenylmethans zeigen nicht nur eine formelle, sondern auch eine weitgehende chemische Analogie, die wegen der Wichtigkeit der Triphenylmethanderivate für die Theorie der Farbstoffe und auch wegen der Eigenartigkeit des durch Gomberg's ausgezeichnete Untersuchungen bekannt gewordenen »freien Triphenylmethyls« um so mehr hervorgehoben zu werden verdient, als sich aus der sicher bestimmten Constitution der farbigen Trinitromethanderivate auch neue Gesichtspunkte für die Beurtheilung der noch unsicheren Constitution der farbigen Triphenylmethanderivate ergeben.

Die Analogie zwischen der Trinitroreihe und der Triphenylreihe zeigt sich zunächst höchst charakteristisch in der Erfolglosigkeit der folgenden von Hrn. K. S. Caldwell angestellten Versuche zur Isolirung des Hexanitroäthans,  $(\text{NO}_2)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$ , die den bekannten wichtigen Versuchen Gomberg's zur Isolirung des Hexaphenyläthans,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , vergleichbar sind.

Bei der grossen Reactionsfähigkeit des Nitroformsilbers, das auch in indifferenten (ätherischen) Lösung selbst weit unter  $0^\circ$  mit Alkylhaloïden schnell und glatt Jodsilber und Trinitroäthane erzeugt, war eine analoge Reaction auch mit freiem Jod zu erwarten, die zum Hexanitroäthan führen sollte:



Allein die Umsetzung führt nicht zum Hexanitrokörper, sondern zu dem bisher noch unbekanntem Jodpikrin:



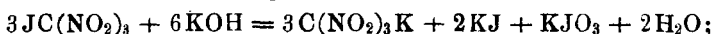
1 Mol. Silbernitroform entfärbt in ätherischer Lösung 1 Mol. Jod momentan, sogar bei  $-75^{\circ}$ . Das farblose Aetherfiltrat hinterlässt farblose, dicke Prismen von

Jodtrinitromethan, die bei  $58^{\circ}$  unter Bräunung schmelzen, aus Aether, Benzol oder Ligroin leicht umkrystallisirt werden können und sich nur in alkoholischer Lösung langsam unter Abscheidung von Jod zersetzen. Durch Silbernitratlösung wird Jodpikrin in der Kälte sehr langsam, beim Kochen in wässriger, alkoholischer Lösung aber quantitativ in Jodsilber übergeführt.

JCN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Ber. J 45.8. Gef. J 45.6.

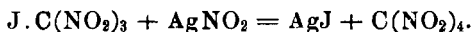
Mol.-Gew.-Best. in Benzol. Ber. 265. Gef. 259.

Durch Kali wird Jodpikrin sofort zersetzt nach der Gleichung:



sämmtliche Reactionsproducte wurden in bekannter Weise nachgewiesen.

Trinitrojodmethan reagirt ferner auch mit Silbernitrit (im Unterschiede zum Silbernitrat) fast momentan in wässrig-alkoholischer Lösung; es entsteht glatt Tetranitromethan:

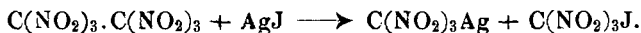


Um so auffallender ist aber die absolute Indifferenz des Jodtrinitromethans gegen das ebenso reactionsfähige Silbernitroform; die Reaction, die zum Hexanitroäthan führen sollte:



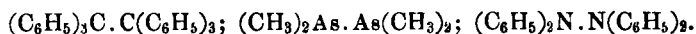
ist unter keinen Umständen zu realisiren. In ätherischer Lösung findet überhaupt kein Umsatz, also keine Abscheidung von Jodsilber statt, und in alkoholischer Lösung scheidet sich Jodsilber so langsam ab, wie bei der freiwilligen Zersetzung des Jodpikrins, ohne dass ein glattes Reactionsproduct zu isoliren wäre.

Es besteht also eine so unüberwindliche Abneigung zur Bildung von Hexanitroäthan, dass Trinitrojodmethan, das doch mit Silbernitrit in Aether glatt Jodsilber und Tetranitroäthan bildet, mit dem viel reactionsfähigeren Silbernitroform unter gleichen Bedingungen nicht einmal spurenweise Silberjodid bildet. Dass sich kein Jodsilber abscheidet, lässt sich vielleicht durch die umgekehrte Betrachtung des Vorganges am leichtesten verstehen, wonach das zu erwartende Hexanitroäthan sich mit Jodsilber rückwärts in Trinitrojodmethan und Nitroformsilber umsetzen würde:



Allein auch diese Betrachtungsweise zeigt nur wiederum die ganz abnorme Reactionsfähigkeit bzw. Unbeständigkeit des Hexanitroäthans. Jedenfalls ist danach Hexanitroäthan wohl nicht existenzfähig, wobei die Frage nach der Ursache dieser Thatsache zunächst aus-

geschaltet werden kann. Wichtig ist nun, dass die Verhältnisse ganz ähnlich, obgleich nicht so extrem, bei dem Kohlenwasserstoff liegen, der aus Triphenylmethylchlorid durch Wegnahme des Chlors entsteht, und der Hexaphenyläthan,  $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$ , sein sollte, aber von Gomberg wegen seiner ganz abnormen Reaktionsfähigkeit als Triphenylmethyl angesehen wird. Bedenkt man aber, dass der Kohlenwasserstoff nach Gomberg's Molekulargewichtsbestimmung tatsächlich dimolekular ist, dass das isomere (bezw. dem Triphenyl polymere) Hexaphenyläthan immer noch vergeblich gesucht wird, und dass die verschiedenen anderen, dem merkwürdigen Kohlenwasserstoff ertheilten Formeln doch mit seiner Bildung und seinem Verhalten nur ganz gezwungen in Uebereinstimmung gebracht werden können, so dürfte meines Erachtens der vielumstrittene Kohlenwasserstoff nicht dimolekulares Triphenylmethyl mit dreiwertigem Kohlenstoff, sondern nichts anderes als einfach Hexaphenyläthan sein. Denn die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs, namentlich die enorme Leichtigkeit, mit der er in die beiden Hälften, d. i. in Triphenylmethanderivate wieder zerfällt, sind mit seiner Auffassung als Hexaphenyläthan nach den obigen Thatsachen recht wohl vereinbar: wenn Hexanitromethan nicht isolirbar ist, sondern statt seiner stets die beiden Hälften (d. i. Trinitromethankörper) unverändert neben einander bestehen bezw. erhalten werden, wenn also zwischen zwei Resten  $C(NO_2)_3$  überhaupt keine Affinität mehr zur Bindung des Doppelmoleküls  $C(NO_2)_3.C(NO_2)_3$  besteht, so ist es nicht zu verwundern, dass der die beiden Reste verbindende Affinitätsbetrag im Hexaphenyläthan  $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$  äusserst gering ist, dass also äusserst leicht Triphenylmethankörper zurückgebildet wird. Somit ist der Zusammenhalt der zwei Aethankohlenstoffatome ähnlich gering geworden, wie z. B. der von zwei Arsenatomen im freien Kakodyl oder der von zwei Stickstoffatomen im Tetraphenylhydrazin nach Wieland<sup>1)</sup>, lauter Stoffe, die trotz ihrer Verschiedenheit das gemeinsam haben, dass die mit einander so locker verbundenen Atome mit ihren übrigen Valenzen an einwertige Kohlenwasserstoffreste gebunden sind:



Von diesen sind alsdann Hexaphenyläthan und Kakodyl insofern einander besonders ähnlich, als beide durch ihre grosse Neigung, durch Sauerstoff und Halogene zu Oxyden und Haloiden gespalten zu werden, als (schwach) positive Radicale erscheinen.

Auch die Existenz und grosse Stabilität des Tetraphenylmethans  $C(C_6H_5)_4$  kann jetzt nicht mehr als Gegengrund gegen die Auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1501 [1906].

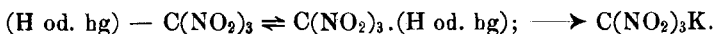
fassung des labilen Kohlenwasserstoffs  $[C(C_6H_5)_3]_2$  als Hexaphenyläthan angeführt werden, seitdem, wie oben gezeigt, trotz der Existenz und Stabilität des Tetranitromethans,  $C(NO_2)_4$ , doch das Hexanitroäthan,  $C(NO_2)_3 \cdot C(NO_2)_3$ , so unbeständig ist, dass es anscheinend überhaupt nicht isolirt werden kann. Denn danach ist aus der Beständigkeit vollkommen substituierter Methanderivate keineswegs zu schliessen, dass auch die entsprechenden vollkommen substituirten Aethanderivate ähnlich beständig sein müssten; im Gegentheil können sich die Stabilitätsverhältnisse bei den Aethanderivaten völlig in ihr Gegentheil verkehren, wenn auch die Ursachen für diesen »wechselnden Affinitätswerth einfacher Bindungen« zur Zeit noch in ein Dunkel gehüllt sind, das auch durch die nahe liegende Annahme »sterischer Hinderung« nicht wesentlich erhellet wird<sup>1)</sup>.

Man könnte gegen die obigen Entwicklungen wohl nur einen Einwand machen: dass nämlich Nitrogruppen und Phenylgruppen sehr verschieden seien, und dass deshalb das, was für die Pernitrokörper gilt, nicht auch für die Perphenylkörper zu gelten brauche. That- sächlich sind aber die Complexe  $C(C_6H_5)_3$  und  $C(NO_2)_3$  bezw. die Verbindungen aus Triphenylmethan,  $RC(C_6H_5)_3$ , und die aus Trinitroäthan  $RC(NO_2)_3$ , hinsichtlich ihrer charakteristischen Eigenthümlichkeiten, nämlich der Salzbildungsfähigkeit und der hierbei auftretenden Körperfärbung, ausserordentlich ähnlich und nur darin verschieden, dass der Complex  $C(NO_2)_3$  natürlich stark negativ, der Complex  $C(C_6H_5)_3$  schwach positiv ist. Deshalb ist die Wasserstoffverbindung  $\overset{+}{H}[C(\overset{-}{NO}_2)_3]$  mit der Hydroxylverbindung  $\overset{-}{HO} \cdot [C(C_6H_5)_3]^+$ , also Nitroform mit Triphenylcarbinol zu vergleichen. Die für die Triphenylmethanreihe besonders eigenartige Salzbildungsfähigkeit und gleichzeitige Halochromie wird nun durch die völlig klaren analogen Verhältnisse der Trinitromethanreihe viel mehr, als bisher, geklärt.

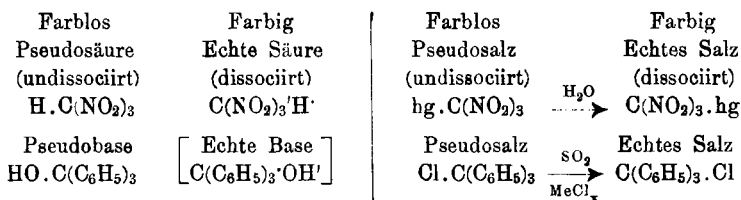
Echtes Trinitromethan ist eine farblose Pseudosäure, die durch Wasser partiell zu den gelben Jonen, durch Alkalien total zu den ebenfalls gelben Salzen des *aci*-Nitroforms isomerisirt wird. Der Wasserstoffverbindung analog ist die Mercuriverbindung, die als farbloses Pseudosalz in wässriger Lösung ebenfalls partiell in die Ionen des

<sup>1)</sup> Auch die Existenz des kürzlich von Gomberg (diese Berichte 39, 1469 [1906]) isolirten Biphenylendiphenyläthans  $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) < \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}$  dürfte, so lange das dem dimolekularen Triphenyl isomere Hexaphenylmethan nicht isolirt ist, nur darthun, dass die Stabilität derartiger Aethanderivate schon durch verhältnissmässig kleine Aenderungen der Constitution sehr erheblich verändert wird.

echten Salzes übergeht. Die Alkalisalze sind total *aci*-Salze. Hierbei bewegt sich also das Wasserstoff- bzw. Metall-Atom vom Kohlenstoff weg und geht an den Sauerstoff der Nitrogruppen bzw. einer derselben, wodurch analog wie beim Phenylnitromethan *aci*-Nitrokörper entstehen:

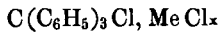


Ganz ähnlich verhält sich das Triphenylcarbinol; es ist eine farblose Pseudobase, aber da  $C(C_6H_5)_3$  viel schwächer positiv als  $C(NO_2)_3$  negativ ist, ein nach A. v. Baeyer etwa dem Aluminiumhydrat vergleichbares, sehr schwach basisches Hydrat. Deshalb existirt  $(C_6H_5)_3C \cdot OH$  nur im undissociirten Zustande, in welchem es dem echten Nitroform vergleichbar ist, nicht aber im dissociirten Zustand, in welchem es dem *aci*-Nitroform vergleichbar wäre. Erst bei dem Chlorid  $(C_6H_5)_3CCl$  tritt unter ähnlichen Umständen, aber aus demselben Grunde auch schwieriger, als beim Mercurinitroform  $(NO_2)_3C \cdot hg$ , die zur Ionen- und Salzbildung führende Umlagerung auf. Triphenylmethylchlorid ist gleich dem Mercurinitroform an sich eine echte organische Verbindung, also ein farbloses Pseudosalz; das Chlorid wird aber nach Walden in Lösung von Schwefeldioxyd und nach A. v. Baeyer in Lösung von Schwefelsäure zu den farbigen Ionen des echten Salzes isomerisirt bzw. durch Addition von anderen Chloriden ( $FeCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $SnCl_4$ ) in feste, farbige, complexe Salze verwandelt. Dieser Parallelismus in den Umwandlungen und das damit stets verbundene Auftreten von Körperfarbe in beiden Reihen zeigt die folgende Nebeneinanderstellung:

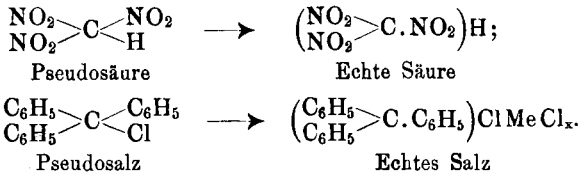


Die chemischen Veränderungen, welche aus farblosen, echten Triphenylmethanderivaten die farbigen Salze erzeugen, sind danach wohl ganz analog denen, welche aus farblosem, echtem Trinitromethan die farbigen *aci*-Salze erzeugen: die Ursache wird hier wie dort eine Umlagerung sein. Wie die Salze aus  $HC(NO_2)_3$ , so entstehen danach auch die Salze aus  $Cl \cdot C(C_6H_5)_3$  dadurch, da hier das Chlor (wie dort der Wasserstoff) aus der directen »organischen« Bindung am Methankohlenstoff (durch  $SO_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $SnCl_4$  u. s. w.) in die zweite Bindephäre (nach Werner), also in die der Phenylgruppen (wie dort in

die der Nitrogruppen) gedrängt wird. Dadurch wird hier das Chlor (wie dort der Wasserstoff) ionisierbar; d. h., die Verbindungen



erhalten Salzcharakter:

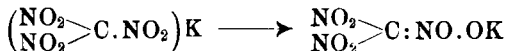


Zur Erklärung der Körperfarbe könnte man sich nun in beiden Fällen vielleicht mit der Annahme begnügen, dass eben die Complexe  $C(\text{NO}_2)_3$  und  $C(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in ihrer Gesamtheit farbig seien, wie auch z. B. die anorganischen Complexe  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6'''$  und  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6'''$  farbig sind; man könnte also von der speciellen Bindung des abdissoziirbaren Atoms (H, K oder Cl) vielleicht absehen.

Diese Auffassung mag sogar für die dissociirten Verbindungen die richtige sein, wie denn nach meiner Ansicht das Wesen des Dissoziationszustandes chemisch dadurch ausgedrückt wird, dass die aus Verbindungen, wie  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ,  $\text{PtCl}_6\text{K}_2$ , beim Lösungsvorgang aus den Complexen  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PtCl}_6$  abdissoziirenden Wasserstoff- und Metall-Atome nicht mehr stabil an ein bestimmtes Sauerstoff- oder Chlor-Atom fixirt sind, sondern sich in der Bindungssphäre des Sauerstoffs oder Chlors frei bewegen — und gerade deshalb so reaktionsfähig geworden sind.

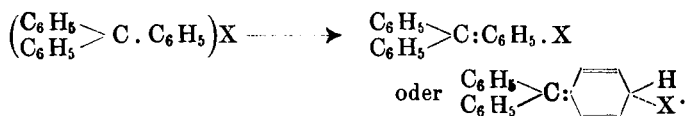
Aber für den festen Zustand ist meines Erachtens die übliche alte Auffassung, dass die betreffenden abdissoziirbaren Atome, ebenso wie die Alkyle in den Estern, an bestimmte Atome des Complexes fest gebunden sind, mindestens vorzuziehen — was an anderer Stelle durch Thatsachen begründet werden wird.

Ueberträgt man nun diese allgemein übliche Auffassung, nach der die farbigen *aci*-Trinitromethansalze die Nitronsäure-Structurformel erhalten:



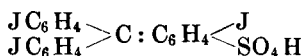
auf die farbigen Salze aus Triphenylmethan,  $C(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}$ , so wird im festen Zustande auch der negative, in der Bindungssphäre der Benzolreste befindliche Complex an einen bestimmten Benzolrest gebunden sein; dies kann durch eine Structurformel nur dann ausgedrückt werden, wenn man die Valenz eines Benzolrestes von 6 auf 8 erhöht

oder, mit anderen Worten, einen Benzolrest zu einem »Chinoïd« umformt:



Somit erscheint die Körperfarbe bei den Salzen aus Trinitromethan und denen aus Triphenylmethan auf dieselbe Ursache zurückgeführt: die beiden Complexe verwandeln sich in einen ungesättigten Zustand, welcher der Träger der Körperfarbe ist, und den man somit nicht nur in der Benzolreihe, sondern auch in der Nitroreihe als »Chinoïd« bezeichnen kann, gleichviel ob die obigen, den üblichen Diketonformeln des Chinons nachgebildeten Strukturformeln wirklich die wahren Bildungsverhältnisse richtig darstellen.

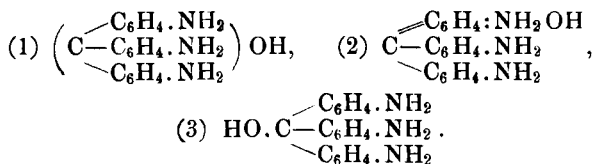
Nun ist allerdings die bemerkenswerthe Entdeckung A. v. Baeyer's, dass das Halogen in den *p*-Trihaloïdsalzen, z. B. das Jod in dem Sulfat  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{J})_3\text{SO}_4\text{H}$  durch Silbernitrat nicht als Silberhaloïd herausgenommen werden kann, nach der Auffassung des Entdeckers mit der chinoïden, zuerst von Kehrman befürworteten Formel



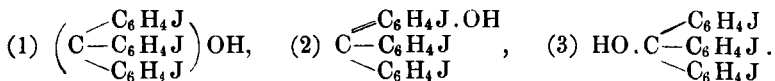
nicht vereinbar. Dennoch möchte ich, und zwar gerade auf Grund meiner oben erwähnten Beobachtungen, einige Bedenken gegen die absolute Sicherheit dieses Schlusses erheben. Das Jod bleibt hier doch unzweifelhaft, auch bei der Salzbildung des trijodirten Carbinols  $(\text{J C}_6\text{H}_4)_3\text{C.OH}$  am Kohlenstoff, also als Nicht-Elektrolyt gebunden. Bedenkt man nun — ganz abgesehen davon, dass die grosse Reaktionsfähigkeit des Jodmethyls gegen Silbernitrat schon bei den höheren Alkyljodiden sehr stark herabgemindert ist —, dass das Jod im Jodtrinitromethan zwar mit Silbernitrit sofort, aber mit Silbernitrat kaum und mit Silbernitroform überhaupt nicht reagirt, so zeigt diese unerwartete Indifferenz doch mindestens, dass die Fähigkeit des Jods in organischen Jodiden, mit Silbersalzen (oder Silberionen) Silberjodid zu bilden, äusserst stark variirt und sogar (aus vorläufig noch unbekanntem Ursachen) völlig verschwinden kann.

Nun könnte man zwar einwenden — worauf mich A. v. Baeyer freundlichst aufmerksam gemacht hat —, dass bei der Hydrolyse des obigen Sulfats die Verbindung  $\begin{array}{l} \text{J C}_6\text{H}_4 \\ \text{J C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{J} \\ \text{OH} \end{array}$  entstehen sollte, die dann Jodwasserstoff abspalten bzw. Jodsilber bilden sollte. Allein dem gegenüber darf darauf aufmerksam gemacht werden, dass dieses Hydrat als Analogon der farbigen Carboniumsalze die echte

farbige, undissociirte Carboniumbase sein müsste; dass aber schon echte chinoide Ammoniumbasen, z. B. der Triphenylmethanreihe nur im ionisirten Zustande (1) vorübergehend, aber im nicht ionisirten Zustande (2) garnicht beständig sind, sondern sich spontan entweder zur »Imidbase« anhydrisiren oder zur Pseudobase, dem Carbinol (3), isomerisiren:



Da nun die Carboniumsalze,  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}$ , sich von einer weitaus schwächeren Base ableiten, würde schon die dissociirte Triphenylcarboniumbase (1) kaum, die undissociirte Base (2) aber sicher nicht bestehen, sondern nur die Pseudobase (3), das Carbinol:



Nun kann aber Jodwasserstoff aus (1) wohl ebensowenig abgespalten werden, wie aus (3), sondern höchstens aus der undissociirten Verbindung (2). Wenn aber bei der Isomerisation von (1) zu (3) die Zwischenstufe (2) als echte Carboniumbase überhaupt nicht existenzfähig ist oder in Folge ihrer grossen Isomerisationsgeschwindigkeit von (1) zu (3) nur in so geringer Concentration vorhanden ist, dass das Löslichkeitsproduct des Jodsilbers nicht erreicht wird, so dürfte wohl das Jod in dem eigenthümlichen, chinoïden Complex doch nicht nothwendiger Weise durch Silbernitrat eliminirbar, also die obige Formel durch das Ausbleiben dieser Reaction nicht ausgeschlossen sein.

Aus diesen Darlegungen folgt natürlich nicht, dass A. v. Baeyer's Carboniumformel  $(\text{JC}_6\text{H}_4)_3\text{C} \sim \text{SO}_4\text{H}$  durch Kehrman's chinoïde Formel zu ersetzen sein muss, sondern nur mit Sicherheit, dass farbige Salze aus farblosen Muttersubstanzen auch in der Triphenylmethanreihe, genau wie in der Trinitromethanreihe, durch intramolekulare Umlagerung hervorgehen können. In jedem Falle bleibt natürlich die wesentlichste Thatsache in A. v. Baeyer's grundlegenden Untersuchungen bestehen: die Existenz von farbigen Carboniumsalzen mit einer ionisirbaren Kohlenstoffvalenz — und es fragt sich nur, ob bei den Triphenylmethanderivaten eine ionisirbare und zugleich chromophore Valenz anzunehmen ist, oder ob diese Methanderivate sich erst isomerisiren und dadurch einen chinonähnlichen, positiven Complex erzeugen, der die ionisirbare Gruppe nicht



am Methankohlenstoff, sondern in der »Benzolsphäre« fixirt. Wahrscheinlicher ist nach meiner Auffassung allerdings das Letztere, da eben — zufolge der Analogie zwischen Trinitromethan und Triphenylmethan — echte farblose Methanderivate überhaupt nicht direct, sondern nur durch Umlagerung Ionen bilden, und danach das Carbonium-Ion einer farblosen Hydroxylverbindung (wenn es existirte) auch farblos sein sollte.

Nach den vorstehenden Entwicklungen werden auch specielle Annahmen über die Valenz des Kohlenstoffatoms nicht mehr nöthig. Denn erstens erscheinen die vier Kohlenstoffvalenzen der Methanderivate danach unter allen Umständen normal, d. i. nicht ionisierbar und nicht chromophor, und zweitens erscheint durch die Annahme des dimolekularen Triphenylmethyls als Hexaphenyläthan der Kohlenstoff gegenüber Wasserstoff wieder als das normal vierwerthige Element.

Zum Schluss möchte ich nur noch Hrn. A. v. Baeyer auch öffentlich dafür aufrichtig danken, dass er mich trotz seines abweichenden Standpunktes doch auf einige vorher etwas unklar ausgesprochene Punkte dieser Mittheilung privatim in freundlichster Weise aufmerksam gemacht und dadurch zur präciseren Formulirung meiner Anschauungen wesentlich beigetragen hat.

#### 394. A. Ladenburg:

##### Ueber das Isoconiin und die Synthese des Conins.

[Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.]

(Eingegangen am 2. Juli 1906.)

Nachdem es mir schon vor längerer Zeit gelungen war, das Isostilbazolin rein darzustellen und als ein Individuum zu charakterisiren<sup>1)</sup>, ging ich von neuem daran, auch das Isoconiin im Zustand der Reinheit zu gewinnen.

Dass dies bisher nicht gelungen war, habe ich wiederholt hervorgehoben und ist auch von anderer Seite betont worden<sup>2)</sup>; doch hat sich mir jetzt beim Arbeiten mit grösseren Mengen ergeben, dass die Verunreinigungen weit beträchtlicher waren, als ich früher voraussetzte. Zur Reindarstellung habe ich namentlich die Krystallisation des *d*-weinsäuren Salzes benutzt, um das *r*- und das *l*-Coniin zu ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3688 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 854 [1893]; Wolfenstein, diese Berichte 27, 2615 [1894]; Wolfenstein, diese Berichte 29, 1956 [1896]; Ladenburg *ibid.* 29, 2706 [1896].