

Nr.	Röhren	Schalt.	Tempo Liter	Primäre Spannung	Temp.	Bar.	Titration $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Ozon pCt.
1	10	parallel	0.25	95	21°	765	25.9	9.46
2	10	»	0.25	100	21°	765	28.5	10.36
3	10	hinter einander	0.2	90	25°	760	31.4	11.5
4	10	»	0.2	98	23°	761	35.1	12.8

In den Tabellen ist die Primärspannung, d. i. diejenige Spannung, welche der Strom besitzt, ehe er den Oeltransformator passirt hat, mitgetheilt. Leider war es nicht möglich, die Stromstärke und die secundäre Spannung, die nach meinen früheren Angaben 2 Amp. und ca. 10000 Volt beträgt, genauer zu controlliren, da hierzu die nöthigen Messinstrumente fehlten. Natürlich sind dies zwei sehr wichtige Momente, und bei weiteren Untersuchungen ist es durchaus nothwendig, diese zu berücksichtigen. Ich möchte noch hinzufügen, dass ich vorläufig den Apparat mit 10 neben einander geschalteten Röhren dem mit hinter einander geschalteten Röhren vorziehe, weil er sich praktisch bequemer aus früher angegebenen Gründen handhaben lässt, denn die Mehrausbeute an Ozon ist bei der letzteren Anordnung nicht beträchtlich genug<sup>1)</sup>.

Hrn. Dr. Valentin Weiss, der diese Versuche ausführte, danke ich verbindlichst.

### 585. C. Harries und Hermann Krüzfeld: Ueber Umwandlungsproducte des Succindialdehyds.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. October 1906.)

Zur Darstellung des Succindialdehyds kennt man bisher drei Methoden. Die erste beruht auf der Zerlegung des Succindialdoxims aus Pyrrol vermittelt Salpetrigsäure-Gas<sup>2)</sup>, die zweite<sup>3)</sup> auf der Spaltung des Diallyldiozonids mit Wasser, die dritte<sup>4)</sup> auf der Elektrolyse des Halbaldehydacetals der Malonsäure. Hat man Pyrrol zur Verfü-

<sup>1)</sup> Ich hebe dies ausdrücklich hervor, weil Jannasch, loc. cit., besonders auf die Vorzüge der Hintereinanderschaltung der Berthelot-Röhren aufmerksam gemacht hat.

<sup>2)</sup> Harries, diese Berichte 34, 1488 [1901]; 35, 1183 [1902].

<sup>3)</sup> Harries und Türk, Ann. d. Chem. 343, 360 [1906].

<sup>4)</sup> Wohl u. Schweitzer, diese Berichte 39, 890 [1906].

gung, so ist die erste Methode als bequemste vorzuziehen, da man gleich reinen wasserfreien Aldehyd erhält. Der früheren Beschreibung hierüber ist noch Folgendes nachzutragen: Es genügt nicht, das Salpétrigsäure-Gas in die stark gekühlte wässrige Suspension des Succindialdoxims bis zur Lösung desselben einzuleiten. Dampft man nämlich eine solche mit Calciumcarbonat neutralisirte Lösung im Vacuum aus einem Oelbad ein, so sind mehrfach schon unter  $120^{\circ}$  heftige Explosionen erfolgt. Es muss sich wohl beim Einleiten der salpétrigen Säure zunächst ein lösliches Zwischenproduct bilden, welches explosiver Natur ist. Man muss, um solche Explosionen zu vermeiden, durch die braun gefärbte Lösung noch so lange die nitrosen Dämpfe durchstreichen lassen, als noch weisse Blasen von Stickstoffoxydul gebildet werden. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, diesen Augenblick zu erkennen. Andererseits muss man sich hüten, die rothen Gase zu lange einzuleiten, da dann plötzlich ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Die Untersuchung ergab, dass es sich um Bernsteinsäure handelte. Damit ist gezeigt worden, dass das Succindialdehyd in wässriger Lösung durch salpétrige Säure leicht zu Bernsteinsäure oxydirt werden kann.

#### I. Ueber einige Derivate des Succindialdehyds.

Succindialdehyd-disemicarbazon,  $(\text{CH}_2\text{CH:N.NH.CO.NH}_2)_2$ .

Das Semicarbazon ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und kann daher nicht, obwohl es schön krystallisirt, zur Identificirung des Succindialdehyds empfohlen werden. Zu seiner Bereitung wird am besten wie folgt verfahren: 1 g Succinaldehyd wird in 10 g Wasser aufgenommen und in der Kälte mit einer möglichst concentrirten, wässrigen Lösung von 2.5 g Kaliumacetat und 2.5 g Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Es fällt dann sofort ein weisser Krystallbrei aus, dessen Ausbeute ca. 1.5 g beträgt. Aus heissem Wasser krystallisirt der Körper in sechsseitigen, weissen Prismen, von denen 1 g in 3—4 g siedendem Wasser löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei  $188^{\circ}$ . Das Semicarbazon wird auch leicht von Methylalkohol, weniger von Aethylalkohol, aufgenommen. Trocknet man es im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure, so enthält es ein Molekül Wasser, welches erst bei  $100^{\circ}$  fortgeht.

0.1724 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.2075 g  $\text{CO}_2$ , 0.1020 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1193 g Sbst.: 0.1436 g  $\text{CO}_2$ , 0.0695 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1055 g Sbst.: 34.20 ccm N ( $15^{\circ}$  768 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 32.96, H 6.46, N 38.57.  
Gef. » 32.83, 32.78, » 6.62, 6.52, » 38.32.

0.1219 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.1603 g CO<sub>2</sub>, 0.067 g H<sub>2</sub>O. — 0.1168 g Sbst.: 42.00 ccm N (15°, 759 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 35.95, H 6.04, N 42.06.  
Gef. » 35.86, » 6.15, » 42.00.

Kürzlich hat Henle<sup>1)</sup> auf einem interessanten Wege Phenylhydrazone des Succindialdehyds gewonnen. Er zeigte, dass sich allgemein salzsaure Imidoäther in verdünnter mineralaurer Lösung durch 3-procentiges Natriumamalgam bei Gegenwart von Phenylhydrazin oder substituirten Phenylhydrazinen zu den entsprechenden Hydrazonen des Aldehyds reduciren lassen. Auf diese Weise gewann er aus dem Succindiiidoäther das Succindialdehyd-*bis*-Methylphenylhydrazon und das *bis*-Diphenylhydrazon. Zum Vergleich stellten wir diese beiden Verbindungen auf directem Wege dar und fanden bis auf geringe Abweichungen Uebereinstimmung.

Succindialdehyd-*bis*-methylphenylhydrazon fällt in öliger Form beim Zusammenbringen der Lösungen beider Componenten in verdünnter Essigsäure sofort aus und erstarrt beim Reiben im Kältemischung. Es krystallisirt aus gewöhnlichem Alkohol in schönen, farblosen Nadeln, die bei 96° schmelzen (Henle 86°). Es wird von Wasser nicht, von den gewöhnlichen organischen Solventien leicht aufgenommen. Die farblose Lösung in concentrirter Salzsäure, ebenso diejenige in Eisessig wird beim Erwärmen intensiv roth; diese Färbung verschwindet auf Zusatz von Alkalien.

0.1319 g Sbst. (im Vacuum getr.): 21.60 ccm N (20°, 765 mm). — 0.1463 g Sbst.: 0.393 g CO<sub>2</sub>, 0.1014 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 73.47, H 7.53 N 19.08.  
Gef. » 73.26, » 7.74, » 18.85.

Succindialdehyd-*bis*-diphenylhydrazon, auf gleichem Wege gewonnen, bildet zuerst ein schmutzig weisses Oel, welches in Kältemischung alsbald erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt es in wasserklaren, zu Bündeln vereinigten, breiten Nadeln, die bei 120° schmelzen, Henle fand denselben Schmelzpunkt. Es wird von den gewöhnlichen Solventien schwer, von Wasser nicht aufgenommen. Seine Lösung in Salzsäure, nicht aber die in Essigsäure färbt sich beim Erhitzen intensiv roth. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt schon in der Kälte diese Färbung, welche aber schnell in schmutzig graublau übergeht.

0.133 g Sbst. (im Vacuum getr.): 15.4 ccm N (22°, 767 mm). — 0.1452 g Sbst.: 0.4284 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 80.00, H 6.71, N 13.37.  
Gef. » 80.47, » 6.37, » 13.24.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1367 [1905].

Succindialdehyd-*bis*-nitrophenylhydrazon ist bisher nicht beschrieben worden; es eignet sich sehr gut zum Nachweis des Succindialdehyds, da es auch noch aus einer ganz verdünnten, wässrigen Lösung desselben durch essigsaures Nitrophenylhydrazin gefällt wird. Aus absolutem Alkohol krystallisirt der Körper in goldgelben Nadeln vom Schmp. 185°; er wird von Wasser nicht, von gewöhnlichem Alkohol, Methylalkohol und Eisessig leicht aufgenommen. Das aus Alkohol umkrystallisirte und im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknete Product enthält noch ein Molekül Wasser, welches erst bei 100° fortgeht.

0.1086 g Sbst.: 0.2048 g CO<sub>2</sub>, 0.0486 g H<sub>2</sub>O. — 0.0762 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 15.10 ccm N (24°, 760 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 51.28, H 4.84, N 22.50.  
Gef. » 51.43, » 5.01, » 22.24.

0.1026 g Sbst.: 0.202 g CO<sub>2</sub>, 0.0436 g H<sub>2</sub>O. — 0.0762 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 16.20 ccm N (24°, 760 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 53.87, H 4.53, N 23.64.  
Gef. » 53.69, » 4.75, » 23.86.

#### Condensation von Succindialdehyd mit *o*-Phenylendiamin.

Schon in der ersten Publication<sup>1)</sup> über den Succindialdehyd ist diese Reaction kurz beschrieben worden. Wir haben dieselbe jetzt näher untersucht und gefunden, dass das Product, welches beim Vermischen äquimolekularer Mengen Succindialdehyd und *o*-Phenylendiamin unter Zusatz von Kaliumacetat als gelber, amorpher Niederschlag entsteht, schwach basische Eigenschaften besitzt, von Benzol, Chloroform leicht, von absolutem Alkohol, Methylalkohol schwer, von Wasser, gewöhnlichem Alkohol, Petroläther und Lignoïn nicht aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei ca. 150°, wenn er nur im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet wird. Nach der Analyse enthält er noch ein Molekül Wasser, welches erst beim Trocknen auf 100° verloren wird, sein Schmelzpunkt steigt dann auf ca. 177° (undeutlich)

0.1022 g Sbst.: 0.2559 g CO<sub>2</sub>, 0.065 g H<sub>2</sub>O. — 0.1426 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 19.9 ccm N (24°, 765 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 68.11, H 6.86, N 15.93.  
Gef. » 68.29, » 7.06, » 15.76.

0.1238 g Sbst.: 0.3436 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O. — 0.1379 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 21.39 ccm N (24°, 765 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.95, H 6.37, N 17.75.  
Gef. » 75.69, » 6.64, » 17.52.

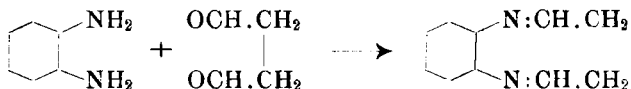
<sup>1)</sup> loc. cit.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat deutet auf die einfache Molekulargrösse hin.

Eisessig 34.4 g, Sbst. 0.2336 g,  $d$  0.16.

$C_{10}H_{10}N_2$ . Mol.-Gew. Ber. 158. Gef. 165.5.

Das wasserfreie Product erhält man sofort, wenn man bei der Darstellung zu der wässrigen Lösung des Succindialdehyds zuerst Kaliumacetat und dann das *o*-Phenylendiaminchlorhydrat hinzusetzt. Nach den Resultaten der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung hat also das Phenylendiamin mit dem Succindialdehyd ganz ähnlich wie mit Glyoxal reagirt und man wäre geneigt, anzunehmen, dass die Reaction in analoger Weise sich vollzogen habe:



Da indessen J. Thiele<sup>1)</sup> bewiesen hat, dass bei der Condensation zwischen *o*-Phenylendiamin und *o*-Phtaldialdehyd nicht ein achtgliedriges Ringsystem, sondern Benzylenbenzimidazol entsteht, müssen erst weitere Versuche, welche für die oben gegebene Constitution sprechen, abgewartet werden. Denn es ist nicht unmöglich, dass der aliphatische Succindialdehyd in anderer Weise als der aromatische *o*-Phtaldialdehyd reagirt.

## II. Ueber die Bromirung des Succindialdehyds bezw. seines Tetramethylacetals<sup>2)</sup>.

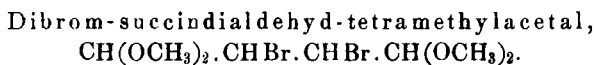
Wir haben ca. 2 Mol. Brom sowohl auf das Succintetraacetal, wie auf den freien Aldehyd einwirken lassen und haben gefunden, dass man in beiden Fällen glatt zu Dibromsubstitutionsproducten gelangt. Behandelt man das Acetal nur mit einem Mol. Brom, so erhält man ein Gemisch von unverändertem Acetal, Monobromacetal und Dibromacetal, woraus sich das Monobromacetal nur schwierig in reinem Zustande abscheiden lässt. Merkwürdig schwer lässt sich das Dibromacetal zum freien Aldehyd verseifen; aus diesem Grunde versuchten wir, den Dialdehyd direct zu bromiren. Schon Pinner<sup>3)</sup> hat gezeigt, dass man den Paraldehyd in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur bromiren kann. Neuerdings hat Freundler<sup>4)</sup> bei der Darstellung des Bromacetals den Paraldehyd ohne Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0° und -5° unter mechanischem Rühren

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 347, 112 [1906].

<sup>2)</sup> Die Ziele, welche bei der Bromirung des Succindialdehyds verfolgt werden, sind schon früher in Formeln auseinander gesetzt. Vergl. diese Berichte 34, 1488 [1901].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 179, 67 [1875]. <sup>4)</sup> Chem. Centralblatt 1905, I, 1218.

bromirt. Der glasige Succindialdehyd lässt sich nun zwar nicht direct, wohl aber in Chloroformlösung sehr gut bromiren. Zur Neutralisation des sich bildenden Bromwasserstoffes wurde gefälltes Calciumcarbonat hinzugesetzt. Es entsteht so bei Anwendung von 2 Mol. Brom der Dibrom-succindialdehyd,  $\text{HCO.CHBr.CHBr.CHO}$ , in fester, monomolekularer Form. Bei der Destillation spaltet sich aus demselben Bromwasserstoff ab, und es entsteht der Monobrom-fumaraldehyd,



10 g Succintetramethylacetal werden mit etwas mehr als der berechneten Menge (7 g) gefällten Calciumcarbonats verrührt und hierzu unter guter Kühlung und beständigem Rühren 18 g Brom hinzugegeben. Nach einigen Stunden Stehens im Sonnenlicht tritt Entfärbung ein. Dann wird das Gemenge mit absolutem Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit etwas concentrirter Natronlauge durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann ein wasserklares Oel, welches im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden kann. Die Ausbeute beträgt etwa 15 g. Der Körper wird von Alkohol und Aether leicht, von Wasser nicht aufgenommen. Durch Destillation kann er nicht gereinigt werden, da er sich beim Erwärmen selbst im Vacuum unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt

0.1414 g Subst. : 0.1493 g  $\text{CO}_2$ , 0.0571 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.274 g Subst. : 0.3041 g Ag Br.

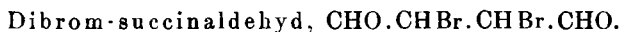
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}_2$ . Ber. C 28.58, H 4.79, Br 47.59.

Gef. » 28.80, » 4.53, » 47.23.

$n_D(17.5^\circ) = 1.50326$ ,  $d_{17.5^\circ} = 1.764$ .

Molekularrefraction: Ber. (Brühl) 60.49. Gef. 56.35.

Das Dibromacetal ist einige Zeit haltbar. Das Brom ist darin sehr fest, wie im gewöhnlichen Bromacetal, gebunden; es ist bisher nicht gelungen, es gegen andere Reste auszutauschen.



5 g Succindialdehyd werden geschmolzen und durch Eintropfen in etwa 20 g Chloroform gelöst. Hierzu fügt man etwas mehr als die berechnete Menge gefälltes Calciumcarbonat (ca. 7 g) und trägt 18.3 g Brom, in wenig Chloroform gelöst, unter starker Kühlung allmählich ein. Das Brom wird nur langsam aufgenommen, und erst nach einigen Stunden Stehens im Sonnenlicht tritt Entfärbung ein. Der flüssige Antheil wird nun getrennt und das Chloroform im Vacuum verdampft. Es hinterbleibt in fast quantitativer Ausbeute ein zähflüssiges, gelblich gefärbtes Oel von stechendem Geruch. Dasselbe reducirt

Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, liefert aber keine Pyrrolprobe. Diese zähflüssige Modification des Dibromsuccindialdehyds kann man leicht in eine feste monomolekulare Form überführen. Hierzu nimmt man das Oel in Eisessig unter schwachem Erwärmen auf und giebt nach dem Abkühlen unter Rühren langsam Wasser hinzu. Es fällt dann ein weisser, undeutlich krystallinischer Niederschlag aus, der in der Wärme leicht wieder zähflüssig wird. Man kühlt deshalb stark und wäscht mit kaltem Wasser. Der reine, feste Dibromaldehyd ist längere Zeit haltbar, er beginnt bei 50° zu sintern und schmilzt undeutlich bei 75°. Er ist leicht löslich in Eisessig, Methylalkohol, gewöhnlichem Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

0.1672 g Subst. (im Vacuum getr.): 0.2578 g AgBr. — 0.2348 g Subst.: 0.171 g CO<sub>2</sub>, 0.0476 g H<sub>2</sub>O. — 0.152 g Subst.: 0.1087 g CO<sub>2</sub>, 0.0269 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 19.67, H 1.64, Br 65.57.  
 Gef. » 19.86, 19.50, » 2.27, 1.98, » 65.61.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat: Subst. 0.2849 g, Eisessig 29.0 g,  $\Delta$  0.16°.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 243.95. Gef. 239.50.

Bisher ist es nicht gelungen, aus dem Dibromsuccindialdehyd ein Phenylhydrazon von constanter Zusammensetzung zu gewinnen. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf diesen Aldehyd spaltet sich sehr leicht Bromwasserstoffsäure ab, und man erhält dann Gemische von Phenylhydrazonen, die schwer zu trennen sind.

#### Monobrom-fumaraldehyd, CHO.CBr:CH.CHO.

Destillirt man den Dibromsuccindialdehyd im Vacuum aus dem Oelbade, so spaltet er unter theilweiser Zersetzung Bromwasserstoff ab, und unter 15 mm Druck geht dann zwischen 120° und 130° eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit über. Aus dieser lässt sich durch wiederholtes Fractioniren ein farbloses, zähflüssiges Oel gewinnen, welches unter 15 mm Druck bei etwa 130° siedet. Der Körper riecht stechend, reducirt kräftig Fehling'sche Lösung und entfärbt Brom in Eisessig. Von Chloroform, Alkohol, Aether wird er leicht, von Wasser schwer aufgenommen. Da er sich nach kurzer Zeit braun färbt, konnten bisher die physikalischen Constanten nicht ermittelt werden.

0.1722 g Subst.: 0.1972 g AgBr. — 0.2169 g Subst.: 0.2365 g CO<sub>2</sub>, 0.0426 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 29.45, H 1.85, Br. 49.05.  
 Gef. 29.74, » 2.19, » 48.73.

Der Monobromfumaraldehyd wurde wegen seiner Zersetzlichkeit sofort in das Tetraacetal übergeführt; er lässt sich nach der Richard-

schen Methode leicht acetalisiren. Man neutralisirt nachher mit Kaliumcarbonat und nimmt in Aether auf. Nach dem Verdampfen des Aethers und des Methylalkohols im Vacuum bleibt ein gelblich gefärbtes, schweres Oel zurück, welches unter 15 mm Druck bei 110—120° farblos übergeht. Es besitzt angenehmen acetalartigen Geruch, reducirt nicht mehr Fehling'sche Lösung und ist gut haltbar. Zu einer genaueren Untersuchung reichte die vorhandene Substanzmenge nicht aus.

Versuche zur Darstellung des Monobromsuccindialdehyds sind im Gange.

**586. Louis Henry: Antwort auf eine Bemerkung des Hrn. Arthur Michael.**

(Eingegangen am 13. October 1906.)

Das Heft 12 der diesjährigen Berichte, welches ich in den ersten Tagen des Octobers erhalten habe, enthält zwei Abhandlungen von Hrn. Arthur Michael. In der einen findet sich eine längere, mich betreffende Anmerkung (S. 2789—2790) von theilweise persönlichem Charakter. In meiner Erwiderung darauf werde ich mich aber auf das Thatsächliche beschränken.

I. Seit Ende vorigen Jahres habe ich mich in verschiedenen Mittheilungen mit dem Verhalten der Alkohole und besonders der tertiären Alkohole zu Salzsäure und zu Acetylchlorid beschäftigt. Das Trimethylcarbinol, der tertiäre Alkohol par excellence, ist seit 40 Jahren bekannt. Seine Behandlung mit zweien der gebräuchlichsten Agentien braucht nicht mehr untersucht und beschrieben zu werden, und es konnte mir nicht einfallen, sie als eine Entdeckung für mich in Anspruch zu nehmen. Man weiss wohl, dass die Einwirkung dieser Agentien auf einfache tertiäre Alkohole einen charakteristischen Verlauf nimmt und ihre Unterscheidung von den primären und secundären Alkoholen ermöglicht. Aber ich wollte, wie auch ausdrücklich bemerkt worden war, dies hervorheben, weil die beiden Agentien in dieser Beziehung nach meiner Ansicht bisher nicht genügend beachtet worden sind. In der That findet man sie an den Literaturstellen, wo die Methoden der functionellen Umwandlungen ausführlich erörtert werden, garnicht oder nur in ungenügender Weise erwähnt. Butlerow, der Entdecker der tertiären Alkohole, dachte so wenig an Salzsäure als Mittel, sie in die Haloïdester überzuführen, dass er 1875, also 9 Jahre nach der Entdeckung des Trimethylcarbinols, nicht Chlornwasserstoffgas oder rauchende Salzsäure, sondern Phosphorpentachlorid