

657. Hugo Kauffmann: Fluorescenz und chemische Konstitution.

(Eingegangen am 2. November 1907.)

Vor kurzem veröffentlichte Hr. Prof. Hantzsch in diesen Berichten¹⁾ eine Abhandlung, in welcher er glaubt, meinen Versuchen und Anschauungen über Fluorescenz das Urteil zu sprechen. Es sei mir erlaubt, in kurzen Zügen zu zeigen, wie die Unterlagen, auf welchen dieses Urteil fußt, beschaffen sind.

Vorausgeschickt sei, daß ich durch die freundliche Vermittlung von Hrn. Prof. v. Hell in den Besitz der von Hrn. Prof. Hantzsch hergestellten Präparate gelangte. Ich unterzog dieselben den gleichen Beobachtungen wie meine eigenen und konnte keinerlei Unterschiede auffinden. Der Vergleich dieser verschiedenen Präparate nötigt mich also erst recht, die über die Fluorescenz gemachten Angaben aufrecht zu erhalten.

1. Hydrochinondisulfosaures Kalium fluoresciert nach Hrn. Prof. Hantzsch in Leitfähigkeitswasser nicht. Meine gegenteiligen Angaben sollen von einem Alkaligehalt herrühren.

Diesem Ausspruch vermag ich nicht beizupflichten, da sowohl die zugesandten, wie meine eigenen Präparate sich anders verhalten. Das Salz fluoresciert nicht nur in Leitfähigkeitswasser, sondern sogar noch in Wasser, das auf Lackmus deutlich sauer reagiert. Gibt man zu 1 l Wasser 1 ccm Eisessig, so bekommt man eine Flüssigkeit, die das Salz mit leicht nachweisbarer Fluorescenz löst. Ich sehe die Fluorescenz mit bloßem Auge, ohne Zuhilfenahme irgend eines Apparates, nur dadurch, daß ich die Lösung in ein Reagensrohr einfülle und am Fenster die Beobachtungen mache. Ich sehe sie in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas, und ich sehe sie auch in solchen aus Jenenser- oder Quarzglas.

Daß Hr. Prof. Hantzsch und viele Unbeteiligte die Fluorescenz nicht bemerken konnten, ist verständlich. Fluorescenzerscheinungen, die dem Auge schon auf mehrere Meter entgegenleuchten, sind natürlich leicht zu konstatieren. Sind sie jedoch von geringerer Intensität, dann bedarf es näheren Vertrautseins mit den Eigentümlichkeiten ihres Auftretens.

Um die Erscheinung jedem, auch dem ungeübtesten Auge zugänglich zu machen, kann man sich einer höchst einfachen, leicht herstellbaren Vorrichtung bedienen. Man nehme ein ganz gewöhnliches Reagensrohr²⁾ und beklebe es von außen beinahe vollständig

¹⁾ S. 3536.

²⁾ Oder eines aus einem anderen Glas.

mit einem schwarzen, lichtundurchlässigen Papier. Nur ein kleines, vielleicht 4 mm breites und 15 mm hohes Fensterchen auf der Mantelfläche des Rohrs und etwa 20 mm vom Boden entfernt läßt man frei und unbeklebt. Das Rohr bringt man nahe an eine Quecksilberlampe¹⁾ heran und sorgt dafür, daß deren Licht durch das Fensterchen einfällt. Blendet man störendes Licht der Lampe durch Überstülpen einer passend durchlochtem Pappdeckelschachtel ab, so ist die ganze Apparatur fertig, und man hat nur noch in das Rohr hineinzuschauen. Mit dieser gewiß höchst primitiven Vorrichtung hat bis jetzt ohne Ausnahme noch jedermann, den ich um seinen Befund bat, die Fluorescenz der Lösungen, auch der sauer reagierenden Lösungen des hydrochinonsulfosauren Kaliums, gut gesehen.

Die Konstruktion der von Hrn. Prof. Hantzsch benutzten Vorrichtung ist mir unbekannt. Es entzieht sich daher meiner Beurteilung, warum dieser »besonders empfindliche« Apparat nicht einmal das leistet, was ein gewöhnliches Reagenrohr vermag. Es sei noch beigefügt, daß man die Empfindlichkeit des Reagenrohrs durch passende Anätzungen verstärken, wie man überhaupt mancherlei Variationen anbringen kann.

Die Anwendung der Blauscheibe habe ich für grüne, gelbe und rote Fluorescenzen empfohlen und wiederhole auch jetzt noch mit allem Nachdruck diese Empfehlung. Niemals habe ich sie jedoch zum Nachweis der violetten Fluorescenz benutzt oder vorgeschlagen. Bekanntlich heben sich hinter der Blauscheibe violette Fluorescenzen häufig schlecht ab und werden leicht übersehen²⁾.

2. Die intensive Fluorescenz der alkalischen Lösungen des hydrochinondisulfosauren Kaliums hat mit einer Zersetzung der Substanz nichts zu tun.

Es wird wohl jedem, der die Substanz schon in Händen gehabt hat, aufgefallen sein, daß ihre alkalischen Lösungen sich oxydieren und bräunen. Um nun jeglichen Einwand über den Einfluß der Oxydation zu beseitigen, sei das Verhalten der Substanz in einer Wasserstoffatmosphäre beschrieben.

Der zu dieser Untersuchung benutzte Apparat erlaubt, Lösungsprozesse vorzunehmen, ohne daß man ihn öffnen muß. Durch den Apparat strömt ununterbrochen Wasserstoff, von dem mit besonderer Sorgfalt auch geringe Spuren von Sauerstoff ferngehalten werden³⁾.

¹⁾ Selbstverständlich genügt auch Sonnenlicht.

²⁾ Es sei auf die schon vor etwa 50 Jahren von Stokes ausgeführten Untersuchungen hingewiesen.

³⁾ Der Apparat dient zur Untersuchung oxydabler fluoreszierender Substanzen.

Achtstündige und länger dauernde Kontrollversuche ergeben, daß alkalische Pyrogallollösungen sich darin völlig unverändert halten¹⁾ Die Lösungsmittel werden vor ihrer Verwendung ausgekocht und zwar im Wasserstoffstrom im Apparat selbst. Folgendes sind die Ergebnisse.

Verdünnte Sodalösungen lösen das hydrochinondisulfosaure Kalium²⁾ farblos mit sehr starker violetter Fluorescenz, deren Intensität gegenüber der Erscheinung in Luft keinen Unterschied wahrnehmen läßt.

Kali- und Natronlauge lösen farblos oder mit einem leichten gelblichen Schein. Die Lösungen fluorescieren sehr schön blau und ebenso kräftig wie in Luft. Erwärmen der Flüssigkeit erniedrigt die Intensität der Fluorescenz stark. Diese Änderung ist jedoch reversibel, denn beim Abkühlen wird die Lösung wieder ebenso fluorescierend wie vorher. Der Wechsel kann durch Erwärmen und Abkühlung beliebig oft wiederholt werden und beruht somit auf keiner Zersetzung; er gibt zu erkennen, daß der Temperaturkoeffizient der Fluorescenz, wie in vielen anderen Fällen, ein großer ist.

Diese Versuche beweisen unzweifelhaft, daß die Fluorescenz nicht von Oxydationsprodukten herrühren kann. Dieses Resultat war vorauszusehen, denn man überzeugt sich leicht, daß die an der Luft sich bildenden Oxydationsprodukte die Fluorescenz hemmen. Die infolge von Sauerstoffaufnahme braun gewordenen Lösungen in Soda fluorescieren nur noch ganz schwach oder gar nicht mehr.

Die alkalischen Lösungen des Salzes halten sich in der Wasserstoffatmosphäre sehr gut. Ich habe eine Lösung in 10-prozentiger Kalilauge 6 Stunden lang im Apparat behandelt, bald zum Kochen erhitzt, bald abgekühlt. Die Flüssigkeit zeigte hernach weder eine Änderung der Fluorescenz, noch eine Verfärbung. In konzentrierte Salzsäure gegossen, schied sie hydrochinondisulfosaures Kalium in farblosen und reinen Nadelchen aus.

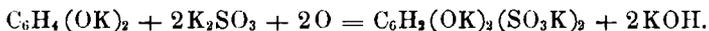
3. So wenig nach diesem Ergebnis die intensive Fluorescenz, welche die basischen Salze der Hydrochinondisulfosäure aufweisen, auf eine zersetzende Wirkung des Alkalis zurückführbar ist, ebenso wenig dürfte sie ihren Ursprung einer schon von vornherein vorhandenen Verunreinigung verdanken. Man mag das Dikaliumsalz un-

¹⁾ Alkalische Pyrogallollösungen färben sich an der Luft sehr viel schneller als alkalische Lösungen des hydrochinondisulfosauren Kaliums.

²⁾ Es ist am besten, frisch gereinigtes Salz zu nehmen.

krystallisieren, so oft man will, oder auch anderweitig zu reinigen versuchen, die Intensität und die Farbe der verschiedenen Fluoreszenzerscheinungen erleidet keine Veränderung.

Eine weitere Stütze dieser Auffassung liegt in der Tatsache, daß man dieses hydrochinondisulfosaure Kalium noch auf ganz anderem Wege herstellen kann und es dann mit genau dem gleichen Fluoreszenzvermögen gewinnt. Werden alkalische Hydrochinonlösungen, welche schweflige Säure enthalten, oxydiert, so entstehen sulfosaure Salze:



Um auf Grund dieser Reaktion hydrochinondisulfosaures Kalium herzustellen, habe ich folgendes Verfahren eingeschlagen: In eine Lösung von 100 g Kali in 400 g Wasser wurden 32 g Schwefeldioxyd eingeleitet und hierauf 11 g Hydrochinon eingetragen. Das Hydrochinon löst sich rasch auf. Die fast farblose Flüssigkeit wird nun allmählich unter kräftigem Schütteln mit einer Lösung von 50 g Quecksilberchlorid in einem Liter Wasser versetzt. Sie färbt sich dabei immer stärker und wird schließlich gelbrot; zugleich tritt blaue Fluoreszenz auf — ein Kennzeichen, daß hydrochinondisulfosaures Salz entstanden ist. Man filtriert vom ausgeschiedenen Quecksilber ab, säuert mit konzentrierter Salzsäure an und kocht, um die noch vorhandene schweflige Säure zu verjagen und die Flüssigkeit einzuengen. Beim Erkalten krystallisiert das hydrochinondisulfosaure Kalium aus und kann durch Krystallisation leicht vollends gereinigt werden. Es unterscheidet sich in keinerlei Hinsicht von den durch Sulfurierung gewonnenen Präparaten.

Schon der Luftsauerstoff kann als Oxydationsmittel dienen. Alkalisch reagierende Lösungen, die Sulfit und Hydrochinon enthalten und im offenen Gefäß an der Luft stehen, zeigen nach 24 Stunden deutliche Fluoreszenz. Nach einigen Wochen fluorescieren sie sehr intensiv. Behandelt man die gelbrot gewordene Flüssigkeit wie oben beschrieben, so vermag man daraus ohne Schwierigkeit hydrochinondisulfosaures Kalium abzuscheiden.

Die Theorie dieser Bildungsweise, welche schon von Storch¹⁾ beobachtet worden ist, soll hier nicht näher erörtert werden. Es ist wohl wahrscheinlich, daß als Zwischenprodukt Chinon oder ein diesem nahestehendes Oxydationsprodukt auftritt, welches sich mit dem Sulfit

¹⁾ Ber. d. Österr. Ges. zur Förderung der chem. Ind. 1893. — S. auch diese Berichte 27, Ref. 77 [1894].

zu einem sulfosauren Salz umsetzt¹⁾. An dieser Stelle ist in erster Linie wichtig, daß das so entstehende hydrochinondisulfosaure Kalium durch das gleiche Fluoreszenzvermögen ausgezeichnet ist, wie das auf ganz anderem Wege gewonnene.

4. Ein weiterer, sehr gewichtiger Grund für die Ansicht, daß die in Frage stehenden Fluoreszenzerscheinungen von keiner Verunreinigung herrühren, ergibt sich aus dem Umstand, daß auch die Salze der Sulfosäuren des *p*-Aminophenols und des *p*-Phenylendiamins fluorescieren und zwar ebenfalls stark. Die sich nicht oder nur langsam bräunenden, photographischen Entwickler enthalten häufig ein solches Aminophenol, gelöst in alkalischem Sulfit (z. B. Metol). Diese Lösungen nehmen Luftsauerstoff auf, und es entstehen fluorescierende Salze von Sulfosäuren. Alte Entwicklerlösungen fluorescieren oft kräftig.

Die Salze der durch direkte Sulfurierung mit Schwefelsäure gewonnenen Sulfosäuren des *p*-Aminophenols fluorescieren ebenfalls. Selbst wenn die Salze nach einem durchaus anderen Verfahren, nämlich durch Reduktion von Oxyazobenzoltrisulfosäure, dargestellt werden, tritt die Fluoreszenz mit ihrer vollen Kraft auf²⁾.

Damit dürften alle Zweifel an der fluorogenen Natur der Gruppen SO_3K und SO_3Na behoben sein.

5. Um zu zeigen, wie »verworren« die aus der Tesla-Lumineszenz sich ergebenden Beziehungen seien, hat Hr. Prof. Hantzsch die Zahl der Zitate aus meinen Arbeiten noch vergrößert. Da diese Zitate aus ihrem Zusammenhang losgelöst sind, sind sie natürlich nicht imstande, ein auch nur einigermaßen richtiges und übersichtliches Bild der tatsächlichen Verhältnisse zu geben. Indem ich auf diese »Widersprüche« eingehe, sei zugleich auf ein kürzlich erschienenes Heft der Ahrens-Sammlung verwiesen, in dem ich die bis jetzt erkannten, auf die Auxochrome sich beziehenden Regelmäßigkeiten dargelegt habe³⁾.

Zunächst muß ein besonderer Punkt zur Sprache kommen. Hr. Prof. Hantzsch schrieb: »Anilin leuchtet im Tesla-Licht nicht, wohl

¹⁾ Im Hinblick auf die Verwendung der Sulfit enthaltenden, alkalischen Hydrochinonlösungen als photographischer Entwickler sei erwähnt, daß nach den Versuchen Andresens (Phot. Korresp. 1898, S. 445) auch belichtetes Bromsilber die Sulfosäure zu bilden scheint. Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln bildet Chinon mit Kaliumsulfitlösungen stark fluorescierende Flüssigkeiten.

²⁾ H. Wilsing, Ann. d. Chem. 215, 237 [1882].

³⁾ Betitelt: »Die Auxochrome«. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XII [1907]. In diese Schrift sind auch neuere Versuche über die Tesla-Lumineszenz aufgenommen. Die meisten älteren Versuche

aber Phenol«, und gleich darauf: »Dimethylanilin leuchtet viel stärker als Anilin«. Er führt diesen Widerspruch auf einen lapsus calami zurück, nicht aber auf eine Unkenntnis. Die beiden Wörtchen »nicht« und »wohl« sollen aus Versehen verwechselt worden sein. Gut, sie seien verwechselt! Dann haben wir also folgende Steigerung des Leuchtvermögens: Phenol, Anilin, Dimethylanilin, also genau so wie die Auxochromtheorie, nach der OH ein sehr schwaches, NH₂ ein starkes und N(CH₃)₂ ein sehr kräftiges Auxochrom ist, es will. Es besteht dann volle Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Wozu dann die Zitierung dieser Sätze! Besser als durch diese Zitate, gerade wenn sie korrigiert sind, kann also die völlige Verkeuung der von mir verfochtenen Anschauungen nicht zutage treten.

Von ähnlicher Art sind die meisten anderen »Widersprüche«.

6. Acylierung eines Anilins vermindert das Leuchtvermögen, Alkylierung steigert es. Diese Wirkung einfachster Substitution ist ein Grundzug der Auxochromtheorie, dem man wieder und wieder begegnet.

Diese Tatsache führt zu einem der ersten Grundsätze der Auxochromtheorie: Der Einfluß der Aminogruppe auf den Benzolring wird durch Acylierung geschwächt und durch Alkylierung gestärkt. Dieser Grundsatz tritt gerade an den allereinfachsten Substanzen mit voller Klarheit hervor und nicht nur die Tesla-Luminescenz, sondern auch die magneto-optische Anomalie gibt ihn in aller Schärfe zu erkennen. Man betrachte nur einmal das Verhalten des Anilins und wird dies sogleich bestätigt finden:

	Leuchtvermögen	Magneto-optische Anomalie
Acetanilid	Leuchtet schwach	1.95
Anilin	Leuchtet gut	3.82
Dimethylanilin	Leuchtet sehr schön und spricht leicht an	8.59

Warum Hr. Prof. Hantzsch in dieser Wirkung einfachster Substitution keine regelmäßigen Beziehungen erblicken will, ist mir völlig unerfindlich. Ist es doch dazuhin noch gerade diese Beziehung, die in der Farbenchemie im breitesten Rahmen Gültigkeit hat! Daß far-

sind schon vor einigen Jahren einer Revision unterzogen worden, wobei außer auf möglichste Reinheit der Präparate hauptsächlich noch auf den Einfluß der Kapazitäten im primären Stromkreis geachtet wurde. Da die Resultate mit den früheren fast ganz übereinstimmen, habe ich nicht besonders darüber publiziert. Eine kleine Abänderung hat sich beim Guajacol und beim Eugenol herausgestellt; beide leuchten, aber nur schwach.

bige, aromatische Amine infolge Acylierung die Farbe aufhellen, also schwächen, daß sie durch Alkylierung die Farbe vertiefen und verstärken, ist doch eine allgemein anerkannte Regel!

Dieser Grundsatz über die verschiedene Wirkung der Acylierung und Alkylierung steht allerdings der Hantzsch'schen Umlagerungstheorie im Wege. Denn gilt der Grundsatz schon bei farblosen, chromophorfreien Verbindungen, bei welchen eine Tautomerie völlig ausgeschlossen ist, so erwarten wir seine Gültigkeit auch bei farbigen Verbindungen. Es ist dann überflüssig, zur Erklärung der Farbenunterschiede zwischen einem Amin und seinem Acylierungsprodukt auf die Annahme von Umlagerungen zurück zu greifen.

Hier in diesem Grundsatz ist einer der wichtigsten Punkte bloßgelegt, die mich veranlaßten, gegen die übermäßige Anwendung der Umlagerungstheorie aufzutreten.

7. Die großen Unterschiede im Leuchtvermögen des Hydrochinons, Brenzcatechins und Resorcins führten mich zur Entdeckung des Zusammenhangs zwischen dem Leuchtvermögen und der Prädisposition zur Chinonbildung. Hr. Prof. Hantzsch spricht die Meinung aus, es müßte hiernach »die Metaverbindung eigentlich viel schwächer oder gar nicht leuchten (weil Resorcin bekanntlich kein Chinon liefert)«. Diese Meinung ist völlig zutreffend, und da sie durch die Versuche, die er selbst vier Zeilen weiter vorn richtig zitiert, eine Bestätigung erhält, so ist ganz unverständlich, wie hier ein »Widerspruch« konstruiert werden kann. Resorcin zeigt eine nur ganz schwache Lumineszenz, welche viele vielleicht übersehen würden. Hydrochinon dagegen leuchtet kräftig.

Die Tatsache, daß die Alkyläther des Hydrochinons etwas besser leuchten als Hydrochinon selbst, soll ebenfalls mit dem Satze von der Prädisposition zur Chinonbildung im Widerspruch stehen, anscheinend aus dem Grunde, weil Hydrochinon sich präparativ leichter zu Chinon oxydieren läßt als seine Äther. Dieser Grund ist nicht stichhaltig. Das, was bei der gewöhnlichen Oxydation des Hydrochinons, etwa in wäßriger Lösung, zu Chinon oxydiert wird, sind seine Ionen; denn diese oxydieren sich sehr viel leichter, als die undissoziierten Moleküle, wie deutlich daraus hervorgeht, daß an der Luft die alkalischen, ionenreichen Lösungen sehr schnell, die sauren, ionenarmen Lösungen dagegen nur langsam Sauerstoff aufnehmen. Da es sich bei den Leuchtversuchen um Dämpfe handelt, so ist mit den Hydrochinonäthern lediglich die undissoziierte Substanz vergleichbar. Die Ionen kommen gar nicht in Betracht. Die undissoziierte Substanz ist aber viel schwerer oxydierbar, und so ist es ganz und gar nicht unmöglich, daß dem Ringsystem der Hydrochinonäther eine mindestens ebenso große oder größere Prädisposition zur Chinonbildung

innewohnt, als dem der Hydrochinonmoleküle. Daß bei den Hydrochinonäthern tatsächlich von einer ausgesprochenen Prädisposition zur Chinonbildung geredet werden darf, ist längst von Nietzki nachgewiesen worden¹⁾.

8. Ich habe das Oxydationsprodukt des Succinylobernsteinsäureesters mit »hervortretender Bestimmtheit« als Hydrochinondicarbonsäureester ausgesprochen, und zwar auf Grund von Versuchen über die Fluorescenz dieser Verbindung. Dazu bemerkt Hr. Prof. Hantzsch: »Die Bedeutungslosigkeit dieses Beweises ergibt sich aus zwei einfachen Tatsachen: Der Succinylobernsteinester (das Dihydroderivat des Hydrochinondicarbonsäureesters) enthält keinen Hydrochinonring als Luminophor, ja nicht einmal einen Benzolring, und fluoresciert dennoch; Monochlorhydrochinonäther andererseits, der den »luminophoren« Hydrochinonring enthält, fluoresciert nicht«.

Diese Bemerkung ergibt nicht die Bedeutungslosigkeit des Beweises, dagegen kann aus ihr auf eine ungenügende Bekanntschaft mit der angefeindeten Fluorescenztheorie geschlossen werden. Warum soll denn nach der von mir verfochtenen Theorie der Monochlorhydrochinonäther fluorescieren? Er enthält doch kein Fluorogen! Mit dem Luminophor allein ist es nicht getan!

Der Succinylobernsteinsäureester enthält ein Luminophor. Vor einigen Jahren konnte ich zeigen, auch in diesen Berichten²⁾, daß die Dihydroderivate der Benzol- und Pyridinverbindungen für die Fluorescenztheorie sehr wichtig sind, da sie uns über den Sitz des Luminescenzvermögens Aufschluß zu geben vermögen. Diese Dihydroderivate, wenn sie parallele Doppelbindungen enthalten, sind Luminophore³⁾. Manchmal sogar sehr ausgezeichnete!

Die zwei einfachen Tatsachen sprechen also nicht gegen, sondern für die von mir vertretene Auffassung.

9. Einen einfacheren Weg, um den Ergebnissen der Fluorescenzforschung auszuweichen, gibt es wohl nicht, als die Fluorescenz auf die Anwesenheit von Verunreinigungen zu schieben. Wohl mögen Verunreinigungen manchmal Fluorescenz hervorrufen; pünktliche und spezielle Untersuchungen können aber stets die nötige Aufklärung schaffen. Was die Tesla-Luminescenz anbelangt, so sind hier, wie ich durch viele Versuche nachwies, geringfügige Verunreinigungen überhaupt ohne Einfluß.⁴⁾

¹⁾ Ann. d. Chem. **215**, 165. ²⁾ Diese Berichte **37**, 2944, 2946 [1904].

³⁾ Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. F. B. Ahrens, Bd. XI, S. 91 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 1726 [1900].

Will jedoch Hr. Prof. Hantzsch auf diesem Weg beharren, so muß er vor allem den experimentellen Nachweis erbringen, daß tatsächlich die Fluorescenz der für die Theorie grundlegenden Stoffe von einer Verunreinigung herrühre. Es empfiehlt sich, mit einfachen Verbindungen zu beginnen, etwa mit der Anthranilsäure, deren Alkyl-derivaten und Estern. Wichtige und daher geeignete Substanzen sind auch die *o*-Aminozimtsäure und ihre Ester.

658. C. Harries und Ludwig Tank: Über die Destillation des azelainsauren Calciums und die Bildung des Azelaons.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. November 1907.)

Mit einer Untersuchung über die Stabilität der verschiedenen Ring-systeme¹⁾ gegenüber Ozon beschäftigt, beabsichtigten wir auch das bisher noch nicht bekannte Cycloocten darzustellen. Als zweckmäßiges Ausgangsmaterial erschien uns hierzu das von Wislicenus, Mager²⁾ und Derlon³⁾ einerseits und Markownikoff⁴⁾ andererseits beschriebene Azelaon oder Cyclooctanon geeignet.

Wir benutzten zur Bereitung des Azelaons die von diesen Forschern angegebene Methode der trocknen Destillation des azelainsauren Calciums mit der Modifikation, daß wir die Azelainsäure durch Ozonisierung der Ölsäure und Spaltung des entstandenen Ozonids mit Wasser⁵⁾ herstellten. Die Versuche sind schon vor längerer Zeit begonnen worden und erst jetzt, weil sie sehr zeitraubend waren, zum Abschluß gebracht worden.

Während wir mit unserer Arbeit beschäftigt waren, sind einige Abhandlungen erschienen, die für uns das höchste Interesse besaßen. Zunächst hat Wallach⁶⁾ gezeigt, daß das Cyclooctanon, welches er nach seinem Verfahren aus Suberylmethylamin durch salpetrige Säure und Oxydation des zunächst entstandenen Alkohols erhalten hat, mit dem Azelaon von Markownikoff und Wislicenus und Derlon nicht identisch ist. Während Derlon den Schmelzpunkt des Azelaon-semicarbazons zu 85° bestimmt hat, findet Wallach für Cyclooctanon-semicarbazon einen solchen von 163—164.5°. Sodann haben Willstätter

¹⁾ Vergl. Harries und Neresheimer, diese Berichte **39**, 2846 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **275**, 363 [1893]. ³⁾ Diese Berichte **31**, 1957 [1898].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **307**, 375 [1899].

⁵⁾ Harries und Türk, diese Berichte **39**, 3732 [1906].

⁶⁾ Ann. d. Chem. **353**, 327 [1907].