

283. A. Bistrzycki und B. v. Siemiradzki:
Über die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus sekundären
und primären Carbonsäuren.

(Eingegangen am 6. Mai 1908.)

Nachdem im unterzeichneten Laboratorium festgestellt worden war, daß tertiäre Säuren bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure meist auffallend leicht Kohlenoxyd abspalten, hatten wir in einer früheren Abhandlung begonnen, die Frage zu beantworten, in wie weit sekundäre und primäre Säuren dieser Reaktion zugänglich wären¹⁾. Wir hatten gefunden, daß die beiden in Arbeit genommenen sekundären Säuren, die *p*-Oxydiphenyl- und die Diphenyl-essigsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, allerdings auch Kohlenoxyd abspalten, jedoch schwerer und unvollständiger als die entsprechenden tertiären Säuren. Zwei der drei von uns untersuchten primären Säuren, die Phenylessigsäure und die Palmitinsäure, ergaben noch viel weniger Kohlenoxyd, während die Reaktion bei der dritten, der *o*-Hydrocumarsäure, völlig ausblieb.

Wir haben diese Versuche inzwischen auf eine größere Anzahl sekundärer und primärer Säuren übertragen, wobei wir im großen ganzen den früheren analoge Ergebnisse erhalten haben:

Auch die 7 neu untersuchten sekundären Säuren spalten beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure erhebliche Mengen von Kohlenoxyd ab, meist etwa $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ der theoretisch berechneten Menge; quantitativ, wie so oft bei den tertiären Säuren, verlief hier der Prozeß nie und auch stets erst bei höherer Temperatur. Die 5 daraufhin geprüften primären Säuren ergaben verhältnismäßig sehr viel weniger Kohlenoxyd, und wo es in nicht unerheblicher Menge erhalten wurde (z. B. aus der Isobutylessigsäure), scheint es einer tiefgreifenden, wahrscheinlich oxydativen Zersetzung der Säure seine Entstehung zu verdanken.

Was nun das Verhalten der Säuren im einzelnen betrifft, so bemerken wir zunächst in Ergänzung zu unserer früheren Angabe²⁾ über die Diphenylessigsäure, daß es gelungen ist, mit Sicherheit das Produkt zu charakterisieren, das nach der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (von 7% Anhydridgehalt) auf Diphenylessigsäure bei Zimmertemperatur entsteht. Wird nach Beendigung der Kohlenoxyd-Entwicklung die schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen, so fällt ein weißer, pulveriger Niederschlag aus, der beim Umkrystalli-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 63 [1906]. Dort soll auf S. 52 die Anmerk. 10 lauten: Ann. de Chim. et de Phys. [2] **65**, 86 [1837].

²⁾ l. c., S. 64, Anmerk. 1.

sieren aus Ligroin in Form farbloser, rhombischer Täfelchen vom Schmp. 109° erhalten wird. Sie erweisen sich als Benzhydryl-äther, $[(C_6H_5)_2CH]_2O$.

0.1855 g Sbst.: 0.6065 g CO_2 , 0.1117 g H_2O .

$C_{26}H_{22}O$. Ber. C 89.14, H 6.29.

Gef. » 89.17, » 6.69.

Die Mutterlaugen derselben liefern beim Verdunsten neben weiteren Mengen des Äthers lange, seidenglänzende Nadeln von Benzhydrol selbst (Schmp. 67°).

Die Abspaltung von Kohlenoxyd ist demnach ähnlich verlaufen, wie bei der Triphenylessigsäure¹⁾, mit dem Unterschiede, daß das entstandene Carbinol zum Teil in den entsprechenden Äther verwandelt worden ist. Ein anderer Teil dürfte sulfoniert und in der schwefelsauren Mutterlauge gelöst geblieben sein, da die Ausbeute an dem Äther und dem Carbinol gering ist: Aus 4 g Diphenylessigsäure 0.7 g des Äthers (Rohprodukt) nebst einigen Zentigrammen des Carbinols.

Erheblich schwerer, als die Diphenylessigsäure selbst, wird der Tetranitro-diphenyl-essigsäureäthylester²⁾, $[C_6H_5(NO_2)_2]_2:CH.COOC_2H_5$, angegriffen. Seine anfangs farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen gelb, dann dunkler, schon bei etwa 150° schwarz; erst bei ca. 200° kommt es zu einer erheblichen Entwicklung von Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd.

0.2300 g Sbst.: 7.9 ccm CO (16.5°, 700 mm). — Endtemperatur 280°.

$C_{16}H_{12}O_{10}N_4 - CO$. Ber. CO 7.37. Gef. CO 3.69.

Die Abspaltung von Kohlenoxyd wurde hier und in den folgenden Fällen in der bereits angegebenen Art³⁾ vorgenommen. Es sei noch erwähnt, daß die Dauer einer derartigen Kohlenoxyd-Bestimmung ungefähr gleich der einer Stickstoff-Bestimmung nach Dumas ist.

Etwa in demselben Maße, wie die *p*-Oxy-diphenyl-essigsäure, entwickelt auch ihr Dibromderivat⁴⁾, $HO.C_6H_2Br_2.CH(C_6H_5).CO_2H$, mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd und zwar von ungefähr 160° an; gleichzeitig tritt auch wieder Schwefeldioxyd auf. Die Farbe der schwefelsauren Lösung geht von Gelb durch Braunrot in Schwarzviolett über.

0.2295 g Sbst.: 10.2 ccm CO (18°, 711 mm). — Endtemperatur 220°.

$C_{14}H_{10}O_3Br_2 - CO$. Ber. CO 7.25. Gef. CO 4.82,

¹⁾ Bistrzycki und Gyr, diese Berichte **38**, 839 (Anm. 2) und 1822 (letzte Berichtigung) [1905].

²⁾ Diese Berichte **39**, 1291 [1906]. Wir verdanken eine Probe des Esters der Freundlichkeit des Hrn. Prof. A. Werner.

³⁾ Diese Berichte **39**, 53 [1906].

⁴⁾ Tymieniecki, Inaug.-Diss. Freiburg, Schweiz (1898), S. 32.

Zum Vergleich mit diesen diarylierten Essigsäuren wurde nun eine Alkyl-aryl-essigsäure untersucht, die 2.5-Dimethyl-hydratropasäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ¹⁾. Sie löste sich in der Schwefelsäure mit orange-roter Farbe, die beim Erwärmen dunkler wurde. Die Kohlenoxyd-Entwicklung war am stärksten zwischen 140° und 160°. Gleichzeitig trat Schwefeldioxyd sehr reichlich auf (etwa 85 ccm).

0.2110 g Sbst.: 22.4 ccm CO (18°, 710 mm). — Endtemperatur 190°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ —CO. Ber. CO 15.73. Gef. CO 11.46.

Auch die alicyclische Hexahydro-benzoesäure ist sekundär. Sie löst sich in Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe, die beim Erwärmen in Rotbraun übergeht. Schon von 135° an tritt Verkohlung ein unter starker Entwicklung von Schwefeldioxyd. Die Menge des gebildeten Kohlenoxyds ist hier verhältnismäßig gering.

0.1795 g Sbst.: 10.0 ccm CO (22°, 713 mm). — Endtemperatur 160°.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ —CO. Ber. CO 21.87. Gef. CO 5.94.

Im Gegensatz zu dieser Säure verläuft die Kohlenoxyd-Abspaltung bei der Chinasäure, einer alicyclischen α -Oxysäure, $(\text{HO})_4\text{C}_6\text{H}_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ²⁾, ganz glatt, wie bei den aliphatischen α -Oxysäuren ³⁾.

0.2270 g Sbst.: 29.9 ccm CO (18.5°, 708 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$ —CO. Ber. CO 14.59. Gef. CO 14.18.

Die Gasentwicklung wird schon von 45° an bemerkbar; erst gegen die Endtemperatur (120°) färbt sich die bis dahin farblose Lösung in der konzentrierten Schwefelsäure blaßgelb. Zugleich waren nur Spuren von Schwefeldioxyd gebildet worden.

Die Einwirkung von schwach erwärmter rauchender Schwefelsäure auf Chinasäure ist von O. Hesse ⁴⁾ bereits vor langer Zeit untersucht worden; auch er bemerkte die Entwicklung von Kohlenoxyd und konnte als nicht flüchtiges Reaktionsprodukt Hydrochinon-disulfosäure isolieren.

Nun sei ein Versuch erwähnt, der sich an unsere Beobachtung (l. c., S. 59) bezüglich der Camphersäure anschließt. Wir haben gezeigt, daß letztere, mit konzentrierter Schwefelsäure auf 60—80° erhitzt, genau die monomolekulare Menge Kohlenoxyd entwickelt; schreibt

¹⁾ Bistrzycki und Reintke, diese Berichte **38**, 845 [1905].

²⁾ Wenn wir unter sekundären Säuren nur dialkylierte oder diarylierte Essigsäuren verstehen, gehört die Chinasäure als eine Art dialkylierter Glykolsäure eigentlich nicht hierher.

³⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 52 [1906].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **110**, 195 [1859].

man der dabei entstehenden Sulfoamphylsäure die Formel $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ zu, welche Aschan¹⁾ als die



wahrscheinlichere der beiden in Betracht kommenden bezeichnet, so liegt in ihr eine sulfonierte sekundäre Carbonsäure vor. — Um festzustellen, ob etwa bei höherer Temperatur eine neue Kohlenoxyd-Entwicklung eintrete, erhitzen wir Camphersäure mit konzentrierter Schwefelsäure allmählich bis auf 200°. Es zeigte sich, daß das Volumen des aufgefangenen Kohlenoxyds, nachdem es den einem Molekül entsprechenden Wert erreicht hatte (gegen 90°), nur sehr wenig noch zunahm, indem bald eine Verkohlung der Substanz unter sehr reichlicher Bildung von Schwefeldioxyd (132 ccm) eintrat.

0.2345 g Sbst.: 34.6 ccm CO (24°, 715 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 - \text{CO}$. Ber. CO 14.00. Gef. CO 15.63.

Dieser Befund kann als Bestätigung der Regel angesehen werden, daß durch eingetretene Sulfonierung der Substanz ihre Fähigkeit, Kohlenoxyd abzuspalten, in hohem Grade vermindert wird²⁾. Möglich, daß die zweite Carboxylgruppe teilweise in Form von Kohlendioxyd abgespalten wird, das nach Oechsner de Coninck und Raynaud³⁾ neben dem Monoxyd in geringer Menge entsteht.

Ehe wir uns nun zu den sekundären und primären aliphatischen Säuren wenden, sei auf die Arbeiten von Oechsner de Coninck und Raynaud verwiesen, welche vor einigen Jahren die relative Beständigkeit der ersten Glieder der Essigsäurereihe geprüft haben, indem sie Essigsäure, Propionsäure, *n*- und Isobuttersäure, sowie *n*- und Isovaleriansäure mit einem großen Überschuß von Schwefelsäure erhitzen und die Schnelligkeit beobachteten, mit der eine Bräunung der Flüssigkeit, eine Entwicklung von Kohlendioxyd und schließlich eine solche von Schwefeldioxyd auftrat. Es ergab sich, daß die Beständigkeit der Säuren mit gerader Kohlenstoffkette mit steigendem Gehalt des Moleküls an Methylengruppen abnahm, und daß die beiden Iso-säuren bedeutend weniger beständig waren als die isomeren normalen⁴⁾. Nähere Angaben über die angewandten Mengenverhältnisse, die Höhe und Dauer des Erhitzens haben die Autoren bisher nicht gemacht, so daß ein direkter Vergleich mit den von uns erhaltenen Resultaten nicht möglich ist.

1) Chemie der alicyclischen Verbindungen. Braunschweig, 1905. S. 572.

2) Vergl. diese Berichte, **39**, 62 [1906].

3) Compt. rend. **136**, 817 [1903].

4) Compt. rend. **136**, 1069 [1903]; vergl. auch Chem. Zentralbl. **1905**, I, 671.

Die Isobuttersäure lieferte bei unseren Versuchen, mit (wie immer etwa 30 ccm) konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, unerwartet viel Kohlenoxyd, dessen Hauptmenge zwischen 140° und 155° entwich, unter Bräunung der schwefelsauren Lösung und ziemlich starker Bildung von Schwefeldioxyd. Mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit der Isobuttersäure (Sdp. 154°) wurde in diesem Falle die quantitative Bestimmung so vorgenommen wie bei der Trimethyllessigsäure ¹⁾.

0.2320 g Sbst.: 55.8 ccm CO (19°, 716 mm). Endtemp. 220°. — 0.1950 g Sbst.: 45.7 ccm CO (22°, 709 mm). Endtemp. 160°; ca. 40 ccm SO₂ — 0.1880 g Sbst.: 43.9 ccm CO (18.5°, 707 mm). Endtemp. 160°.

C₄H₈O₂—CO. Ber. CO 31.81. Gef. CO 26.13, 24.85, 25.11.

Das im dritten Versuch erhaltene Kohlenoxyd wurde durch quantitative Verbrennung auf einen etwaigen Gehalt an Kohlenwasserstoffen geprüft; es erwies sich als rein. Die Reaktion soll eingehender studiert werden, um festzustellen, ob das Kohlenoxyd der Carboxylgruppe entstammt oder durch Oxydation entstanden ist.

Relativ weniger, aber immer noch viel Kohlenoxyd ergab die analog gebaute Diäthyl-essigsäure und zwar unter noch reichlicherer Bildung von Schwefeldioxyd (etwa 106 ccm).

0.2230 g Sbst.: 32.4 ccm CO (20°, 717 mm). Endtemp. 160°.

C₆H₁₂O₂—CO. Ber. CO 24.14. Gef. CO 15.74.

Die nun zum Vergleich herangezogenen isomeren primären Säuren erwiesen sich als viel beständiger. Die Lösung von *n*-Buttersäure in konzentrierter Schwefelsäure nahm erst nahe der Endtemperatur von 250° eine gelbliche Färbung an und lieferte nur sehr wenig Kohlenoxyd.

0.1895 g Sbst.: 0.3 ccm CO (21°, 711 mm).

C₄H₈O₂—CO. Ber. CO 31.81. Gef. CO 0.17.

Dieser Unterschied im Verhalten der beiden Buttersäuren ist recht bemerkenswert.

n-Valeriansäure färbt sich in konzentrierter Schwefelsäure von etwa 140° an blaßgelb, bei steigender Temperatur braun. Von 160° an geringe Bildung von Schwefeldioxyd.

* 0.3115 g Sbst.: 1.2 ccm CO (18.5°, 715 mm).

C₅H₁₀O₂—CO. Ber. CO 27.45. Gef. CO 0.12.

Unser Präparat von reiner Isovaleriansäure, (CH₃)₂CH.CH₂.CO₂H (von der Firma Kahlbaum), wurde in schwefelsaurer Lösung auch erst von ungefähr 145° an gelblich gefärbt ²⁾, dunkelte aber

¹⁾ Bistrzycki und Mauron, diese Berichte 40, 4374 [1907].

²⁾ Nach Oechsner de Coninck und Raynaud bräunt sich die schwefelsaure Lösung bereits in der Kälte.

rasch nach, um schließlich eine tiefbraune Farbe anzunehmen. Von etwa 155° an erschien Kohlenoxyd, gleich darauf auch Schwefeldioxyd.

0.2025 g Sbst.: 9.6 ccm CO (18°, 715 mm).

$C_5H_{10}O_2$ —CO. Ber. CO 27.45. Gef. CO 5.16.

Ein wenig Kohlenoxyd wird auch bei der Destillation von isovaleriansaurem Calcium erhalten ¹⁾.

Die Lösung von *n*-Capronsäure in konzentrierter Schwefelsäure wird gegen 140° blaßgelb, mit steigender Temperatur rasch dunkler. Von ca. 160° an entweicht Schwefeldioxyd, erst nachher etwas Kohlenoxyd.

0.3020 g Sbst.: 2.3 ccm CO (21°, 715 mm). — Endtemperatur 200°.

$C_6H_{12}O_2$ —CO. Ber. CO 24.14. Gef. CO 0.82.

Verhältnismäßig viel mehr Kohlenoxyd ergab wieder die isomere Säure mit verzweigter Kohlenstoffkette, die Isobutyl-essigsäure, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CO_2H$; doch trat dabei eine so tief greifende Zersetzung der Säure ein, daß seine Herkunft zweifelhaft ist. Die Lösung färbt sich bei etwa 160° gelb, bald darauf braun und schließlich schwarz; von 170° an erscheint reichlich Schwefeldioxyd, während das Kohlenoxyd erst von 190° an auftritt.

0.3057 g Sbst.: 20.9 ccm CO (20°, 721 mm). — Endtemperatur 200°.

$C_6H_{12}O_2$ —CO. Ber. CO 24.14. Gef. CO 7.44.

Unsere quantitativen Resultate bei den untersuchten sieben Fettsäuren stehen demnach im Einklang mit den oben erwähnten Angaben von Oechsner de Coninck und Raynaud über die relative Beständigkeit der Säuren gegenüber konzentrierter Schwefelsäure.

Schließlich haben wir noch quantitative Versuche mit der Trichlor-essigsäure angestellt, die nach Dumas ²⁾ beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zum Teil in Chlorwasserstoffsäure, Kohlenmono- und -dioxyd zerlegt wird. Wir fanden, daß die Lösung der Säure in konzentrierter Schwefelsäure von 160° an Kohlenoxyd und zugleich Schwefeldioxyd entwickelte, während ein erheblicher Teil der Säure aus der Schwefelsäure herausdestillierte und sich so der Reaktion entzog. Die Bestimmung konnte also nicht quantitativ durchgeführt werden. Z. B. wurden aus 0.3685 g Substanz 5.9 ccm feuchtes Kohlenoxyd (16°, 719 mm) erhalten, also verhältnismäßig wenig.

¹⁾ Dilthey, diese Berichte **34**, 2115 [1901].

²⁾ Ann. d. Chem. **32**, 101 [1839]; vergl. auch Engler und Steude, diese Berichte **26**, 1443 [1893], sowie Joist und Löb, Ztschr. für Elektrochem. **11**, 938 [1905].

Mit Rücksicht auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Anselmino¹⁾, welcher angibt, daß beim Erhitzen von Trichloressigsäure mit Phenol oder Thymol neben Phosgen und Salzsäure auch Kohlenoxyd entsteht, haben wir entsprechende quantitative Versuche angestellt.

Eine Lösung der Säure (0.5225 g) in Phenol (10 g) lieferte, bis auf den Siedepunkt des letzteren kurze Zeit erhitzt, gar kein Kohlenoxyd; dagegen ergab der Versuch mit 10 g Thymol ein wenig Kohlenoxyd, das sich von ungefähr 200° an neben Salzsäuregas zu entwickeln begann.

0.5670 g Sbst.: 11.5 ccm CO (19°, 716 mm). — Endtemperatur 220°.

CCl₃.COOH—CO. Ber. CO 17.125. Gef. CO 2.20.

Der abweichende Befund Anselminos dürfte auf Verschiedenheiten der Reaktionsbedingungen bezüglich der Dauer des Erhitzens und der Menge des angewandten Phenols zurückzuführen sein.

In unserer ersten Abhandlung haben wir die uns damals bekannte Literatur über Kohlenoxyd-Abspaltungen zusammengestellt und in 7 Gruppen eingeteilt. Es sei uns gestattet, zur Ergänzung unserer damaligen Angaben noch die folgenden wichtigeren Verbindungen aufzuführen, bei welchen Abspaltungen von Kohlenoxyd unter verschiedenen Bedingungen beobachtet worden sind.

Gruppe II. Glykolsäure: Heintz, Ann. d. Chem. **138**, 41 [1866]. Mandelsäure: Laurent, Ann. de Chim. Phys. **65**, 203 [1837]; Oechsner de Coninck, Compt. rend. **136**, 1469 [1903]; H. Meyer, Monatsh. **22**, 441, 792 [1901]. Benzilsäure: H. Meyer, loc. cit.; Nef, Ann. d. Chem. **298**, 241 [1897]; Nickell, Inaug.-Diss. Königsberg 1899, 56. 4,4'-Dichlorbenzilsäuremethylester: Montagne, Recueil **21**, 24 [1902]. α -Alanin: Drechsel, diese Berichte **25**, 3502 [1892]. — Gruppe IV. Phthalonsäure und Homophthalsäure: Graebe und Trümpy, diese Berichte **31**, 371, 376 [1898]; Zincke und Breuer, Ann. d. Chem. **226**, 54 [1884]. Mesoxalsäure: Freund, diese Berichte **17**, 784 [1884]. — Gruppe V. α - und β -Isatropasäure: Fittig, Ann. d. Chem. **206**, 47, 56 [1881]. — Gruppe VI. Cineolsäureanhydrid: Rupe und Lotz, diese Berichte **39**, 4083 [1906]. — Gruppe VII. α -Brom- α -phenyl-acetessigester: Dimroth und Eble, diese Berichte **39**, 3928 [1906]. Kohlensuboxyd: Diels und Wolff, diese Berichte **39**, 689 [1906].

Eine größere Anzahl weiterer, vielfach recht kompliziert verlaufender Abspaltungen findet sich in der unten genannten Schrift²⁾ zitiert,

¹⁾ Ber. d. D. Pharm. Ges. **16**, 391 [1906].

²⁾ B. v. Siemiradzki, Inaug.-Diss. Freiburg, Schweiz, 1908.

die sämtliche uns bekannte Kohlenoxyd-Abspaltungen — etwa 140 — aufführt, sowohl systematisch geordnet wie auch in alphabetischer Reihenfolge.

Freiburg, Schweiz, I. Chem. Laboratorium der Universität.

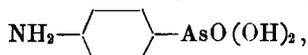
**284. Ludwig Benda und Robert Kahn:
Über einige Homologe und Derivate der Arsanilsäure.**

(Erste Mitteilung.)

[Aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co. und der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. Mai 1908.)

Ehrlich und Bertheim haben nachgewiesen¹⁾, daß in der von Béchamp durch Erhitzen von arsensaurem Anilin dargestellten Verbindung²⁾, welche von diesem und allen späteren Bearbeitern³⁾ als Arsensäureanilid bezeichnet wurde, die *p*-Aminophenyl-arsinsäure,



vorliegt, und daß das unter der Bezeichnung »Atoxyl« im Handel befindliche Heilpräparat ein mit wechselndem Wassergehalt krystallisierendes Mononatriumsalz dieser Säure ist, welche von ihren Entdeckern »Arsanilsäure« benannt wurde.

Einer Anregung der HHrn. Geheimrat Ehrlich und Dr. von Weinberg folgend, haben wir das neu erschlossene Gebiet nach verschiedenen Richtungen hin bearbeitet und dabei eine Reihe neuer und interessanter Tatsachen gefunden, sowie eine größere Anzahl bisher unbekannter Verbindungen dargestellt.

Die in diesen Berichten erfolgte Mitteilung von Oskar und Rudolf Adler⁴⁾, welche einen kleinen Ausschnitt des gleichen Stoffkreises zum Gegenstand hat und einen Teil der von uns schon vor längerer Zeit⁵⁾ dargestellten Verbindungen behandelt, veranlaßt uns zur Veröffentlichung unserer bisher gewonnenen Resultate, von der wir bis jetzt abgesehen hatten, da wir hofften, über die Ergebnisse unserer umfassenderen Studien, die wir außerdem auch nach der technischen Seite hin ausdehnten, späterhin zusammenhängend berichten zu können.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3292 [1907]. ²⁾ Compt. rend. **56**, I, 1172 [1863].

³⁾ s. Fourneau, Journ. Pharm. Chim. [6] **25**, 332 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **41**, 931 [1908].

⁵⁾ Die Homologen der Arsanilsäure und ihre Oxydationsprodukte wurden im Frühjahr 1907 von uns dargestellt.