

**547. Otto Diels und Leonid Lalin:  
Über das Kohlensuboxyd.**

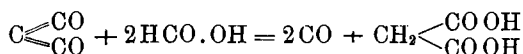
(IV. Mitteilung)<sup>1)</sup>.

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

Obwohl das Kohlensuboxyd ein stark ungesättigtes System vorstellt, so zeigt es doch nur eine verhältnismäßig geringe Neigung zu Additionsreaktionen. Wohl vermag es, wie früher gezeigt worden ist, Wasser, Salzsäure, sowie Aminbasen unter Bildung der entsprechenden Malonsäurederivate anzulagern, allein zahlreiche andere Substanzen, wie z. B. Aldehyde, Cyanwasserstoff oder Schiffsche Basen, die in ähnlichen Fällen leicht in Reaktion treten, sind nach den bisherigen Beobachtungen gegen Kohlensuboxyd indifferent.

Um so überraschender will uns hiernach die Beobachtung erscheinen, daß es gelingt, sowohl Ameisen- wie Essigsäure an Kohlensuboxyd zu addieren. Genauer studiert wurde zunächst das Einwirkungsprodukt der Ameisensäure. Es war nicht leicht, dieses in etwas erheblicherer Menge herzustellen; nicht nur wegen der immerhin mühsamen Gewinnung größerer Mengen von Kohlensuboxyd, sondern weil selbst bei tiefen Temperaturen die beiden genannten Stoffe in sehr heftiger Weise wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:

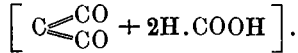


mit einander reagieren. Im besten Falle erhält man eine sehr kleine Quantität des Additionsproduktes neben viel Malonsäure, doch ist es völlig unmöglich, diese beiden Stoffe, falls sie neben einander vorhanden sind, von einander zu trennen. Versuche, die Heftigkeit der Reaktion durch Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels zu mildern, führten gleichfalls lange Zeit zu keinem besonders günstigen Resultate.

Endlich fanden wir im verflüssigten Schwefeldioxyd ein Lösungsmittel, das sich für unsere Versuche als sehr brauchbar erwiesen hat. Es bietet den großen Vorteil, daß es leicht in reinem, trockenem Zustande gewonnen werden kann, daß es indifferent gegen Kohlensuboxyd ist und auch bei einer Temperatur von etwa  $-30^{\circ}$  bis  $-40^{\circ}$  mit Ameisensäure eine klare Lösung gibt.

<sup>1)</sup> Die Beschaffung größerer Mengen reiner Malonsäure, wie sie für die vorliegende Untersuchung erforderlich waren, wurde uns durch eine Subvention der Kgl. Preußischen Akademie der Wissenschaften ermöglicht, der wir hierfür auch an dieser Stelle unseren ergebenen Dank aussprechen möchten.

Unter Verwendung dieses Lösungsmittels gelingt die Vereinigung der beiden Stoffe ohne Schwierigkeit. Das Additionsprodukt aus Kohlensuboxyd und Ameisensäure ist eine schön krystallisierte Substanz, die bei sorgfältigem Schutz gegen Feuchtigkeit und Temperaturerhöhung recht beständig ist. Ihre Zusammensetzung wurde nach verschiedenen Methoden ermittelt und hierbei festgestellt, daß die Verbindung auf 1 Molekül Kohlensuboxyd 2 Moleküle Ameisensäure enthält. Sie entspricht also der empirischen Formel:

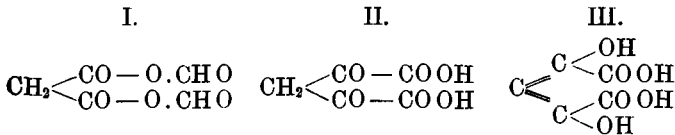


Zu diesem Ergebnis führt einmal das Resultat zahlreicher Elementaranalysen<sup>1)</sup>. Weiter beobachtet man, daß die Substanz durch Wasser momentan in Ameisen- und Malonsäure gespalten wird, und daß die Menge der letzteren der theoretisch verlangten entspricht. Endlich zeigt sich bei der Titration der wäßrigen Lösung, daß vier Äquivalente Alkali zur Neutralisation verbraucht werden.

Während somit über die empirische Zusammensetzung der Verbindung kein Zweifel besteht, ist es andererseits schwierig, über ihre mutmaßliche Konstitution ein entscheidendes Urteil zu gewinnen.

Wenn man zunächst berücksichtigt, daß bei der Behandlung des Produkts mit Wasser momentan eine Spaltung in Ameisen- und Malonsäure stattfindet, so könnte dieses Verhalten darauf hindeuten, daß in der fraglichen Verbindung ein gemischtes Anhydrid der Malon- und Ameisensäure vorliegt. Hierfür scheint zu sprechen, daß auch Kohlensuboxyd und Essigsäure unter Entstehung eines Produkts mit einander reagieren, das gleichfalls den Charakter eines gemischten Essig-malonsäure-anhydrids trägt.

Wir halten es indessen nicht für wahrscheinlich, daß es sich um ein Ameisen-malonsäure-anhydrid von normaler Konstitution (I) handelt:



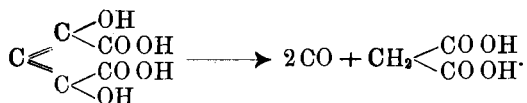
<sup>1)</sup> Daß die analytischen Zahlen, wie sich aus dem experimentellen Teil ersehen läßt, hier und da eine absolute Schärfe vermissen lassen, ist durchaus verständlich. Denn die Empfindlichkeit der Substanz gegen Feuchtigkeit ist so groß, daß während der Darstellung und der Vorbereitung zu den Analysen stets eine geringe Menge von Wasser gebunden wird. Es zeigt sich denn auch, daß alle analytischen Zahlenabweichungen im Sinne dieser Fehlerquelle liegen.

Auch die Annahme einer Dioxoglutarsäure (II) steht mit dem Verhalten unserer Substanz nicht im Einklang. Dagegen will es uns durchaus möglich erscheinen, daß in dem Molekül des Additionsproduktes das charakteristische Bindungsskelett des Kohlensuboxyds noch erhalten ist. Unter dieser Voraussetzung, für die wir im Folgenden einige Stützpunkte beibringen, dürfte der Substanz etwa die Formel III zukommen.

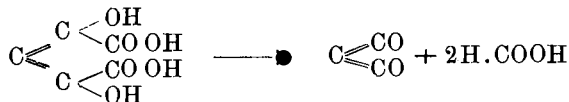
Daß ein derartiges Gebilde gegen Wasser äußerst empfindlich sein wird, muß von vornherein angenommen werden und steht mit den Tatsachen in völliger Übereinstimmung.

Sehr eigentümlich verhält sich das Additionsprodukt beim Erhitzen, und es muß betont werden, daß die hierbei gemachten Beobachtungen in erster Linie für die Aufstellung der letztgenannten Formel (III) maßgebend gewesen sind.

Wird nämlich die Substanz vorsichtig erhitzt, so schmilzt sie zunächst unzersetzt, entwickelt aber beim weiteren Erhitzen nur wenige Grade über dem Schmelzpunkt ein Gas, das größtenteils aus Kohlenoxyd besteht. Nach Beendigung dieser Gasentwicklung besteht der inzwischen wieder erstarrte Rückstand im wesentlichen aus Malonsäure. Der Zerfall scheint also in folgender Weise vor sich gegangen zu sein:



Allein, daß die Reaktion sich nicht glatt in diesem Sinne vollzieht, geht schon daraus hervor, daß die Menge des entwickelten Kohlenoxyds auch nicht annähernd dem von der Theorie geforderten Betrage entspricht. Dies kommt daher, daß beim Erhitzen ein gewisser Prozentsatz des Additionsproduktes in Kohlensuboxyd und Ameisensäure:

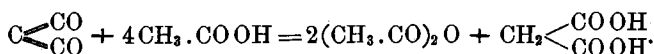


zerlegt wird.

Es scheint, daß im wesentlichen diese beiden Reaktionen mit einander konkurrieren, und daß die Temperatur auf die Quantität der entstehenden Reaktionsprodukte von ausschlaggebender Bedeutung ist. Jedenfalls dürfte die Tatsache der Rückbildung von Kohlensuboxyd beim gelinden Erhitzen des Additionsproduktes für die Diskussion der Konstitutionsformel von erheblicher Bedeutung sein. Weniger präzise sind die Angaben, die wir bisher über die Reaktion zwischen Kohlen-

suboxyd und Essigsäure machen können. Wie bereits oben erwähnt wurde, reagieren die beiden Komponenten unter Verwendung von Schwefeldioxyd als Lösungs- und Verdünnungsmittel ohne Schwierigkeit mit einander. Das Reaktionsprodukt, das nach der Entfernung des Schwefeldioxyds zurückbleibt, scheint im Gegensatz zu der aus Ameisensäure dargestellten Verbindung keine Neigung zum Krystallisieren zu besitzen und stellt einen schwach gefärbten Sirup vor. Unterwirft man diesen bei gewöhnlicher Temperatur einem sehr niedrigen Vakuum, so findet eine allmähliche Abspaltung von Essigsäureanhydrid statt.

Man könnte zunächst denken, daß das letztere aus der Essigsäure durch einfache Wasserentziehung unter der Wirkung des Kohlensuboxyds entstanden ist:

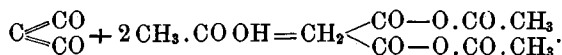


Der Destillationsrückstand müßte dann aus Malonsäure bestehen.

Dies ist aber keineswegs der Fall. Es restiert vielmehr ein Sirup, der zwar mehr oder minder bräunlich gefärbt, im übrigen aber, abgesehen von einer grünen Fluorescenz, klar ist.

Wir vermuten, daß dieser Sirup zum großen Teil aus dem bisher unbekanntem, monomolekularem Malonsäureanhydrid<sup>1)</sup> besteht, denn beim Übergießen mit Wasser löst er sich unter starker Erwärmung auf, und nunmehr hinterbleibt beim Eindunsten Malonsäure in annähernd der berechneten Menge.

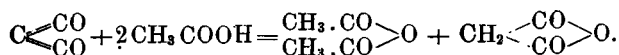
Man kann sich die Entstehung des Malonsäureanhydrids auf verschiedene Weise vorstellen: Entweder addieren sich zunächst Kohlensuboxyd und Essigsäure unter Bildung eines Essig-malonsäure-anhydrids:



Das letztere wäre dann möglicherweise so empfindlich, daß es bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter sehr stark vermindertem Druck in seine Komponenten, Essigsäure- und Malonsäureanhydrid, zerfällt.

<sup>1)</sup> Wir wollen nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß wir diese Vermutung zunächst nur mit allem Vorbehalt äußern. Denn es wäre ja möglich, daß zwar ein Produkt von den Eigenschaften des Malonsäureanhydrids, aber von einer anderen Konstitution vorliegt. Man könnte z. B. an ein bimolekulares Polymeres des Kohlensuboxyds denken, das möglicherweise die erwähnten Eigenschaften besitzt. — Für wahrscheinlich halten wir eine solche Annahme indessen nicht.

Oder aber es bildet sich intermediär überhaupt kein gemischtes Anhydrid, sondern das Kohlensuboxyd entzieht einfach 2 Molekülen Essigsäure 1 Molekül Wasser, wobei beide Säuren in ihre Anhydride übergehen:



Welche Ansicht die richtige ist, und ob wir es wirklich mit Malonsäureanhydrid zu tun haben, soll den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.

#### Zur Darstellung des Kohlensuboxyds.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute an Kohlensuboxyd kommen vor allem zwei Faktoren in Betracht. Möglichst vollkommene Trockenheit der Ausgangsmaterialien und gute Qualität des Phosphorpentoxyds. Es empfiehlt sich daher unbedingt, die fein gepulverte Malonsäure vor ihrer Verwendung mehrere Tage im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd aufzubewahren. Bei Verwendung eines so vorbereiteten Ausgangsmaterials gelingt es nach der früher beschriebenen Methode<sup>1)</sup> ohne Schwierigkeit, aus 50 g Malonsäure 5—6 g Kohlensuboxyd darzustellen, was einer Ausbeute von etwa 18—20% der Theorie entspricht.

Es sei bei dieser Gelegenheit eine Beobachtung erwähnt, die bei der Darstellung des Kohlensuboxyds häufig gemacht wurde. Während des Erhitzens des aus Malonsäure und Phosphorpentoxyd bestehenden Gemisches bildet sich gewöhnlich in dem Ableitungsrohr ein aus feinen, glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat. Wird dieses nach Beendigung des Versuchs herausgekratzt und aus wenig siedendem Wasser oder Methylalkohol umgelöst, so erhält man wohl ausgebildete, glänzende Krystalle, die bei 154° schmelzen und deren wäßrige Lösung mit Eisenchlorid eine tief violettbraune Färbung gibt.

Aus Mangel an Material konnte die Natur dieses Produktes bisher nicht sicher aufgeklärt werden. Vielleicht handelt es sich um Isodehydracetsäure.

#### Kohlensuboxyd und Ameisensäure.

##### Entstehung der Verbindung: $\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$ .

Etwa 2—3 g reines Kohlensuboxyd werden in 5—8 ccm flüssiges Schwefeldioxyd, das sich in einem peinlich getrockneten Einschlußrohr befindet, und durch eine geeignete Kältemischung auf ca. —40° bis —50° abgekühlt wird, eingeleitet. Nach beendigter Destillation fügt man die berechnete Menge wasserfreie Ameisensäure [2 Mol.] durch einen Trichter mit langem, feinem Ansatzrohr hinzu, schmilzt das Einschlußrohr ab und überläßt den Röhreninhalt nach gründlicher Mischung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 85 [1908].

bei 0° etwa 20—24 Stunden sich selbst. Es ist selbstverständlich, daß die verwendeten Materialien trocken sein müssen, und daß man auch alle eben beschriebenen Operationen bei möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit durchzuführen hat.

Nach der angegebenen Zeit wird das Einschlußrohr in einer Kältemischung abgekühlt, geöffnet und das Schwefeldioxyd bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Schließlich verbindet man das Rohr mit einer Wasserstrahlpumpe und entfernt durch vorsichtiges Evakuieren die letzten Mengen von Schwefeldioxyd. Hierbei bleibt eine schwach hellrot gefärbte, dickliche Flüssigkeit zurück, die gewöhnlich spontan in eine feste Krystallmasse übergeht. Man bringt die letztere mit einem Platinspatel aus dem Rohr heraus, preßt sie möglichst schnell auf einer über Phosphorpenoxyd getrockneten Tonplatte ab und trocknet im Vakuum über Phosphorpenoxyd. Aus der angegebenen Menge Kohlensuboxyd erhält man etwa 4—5 g des Additionsproduktes; also beträgt die Ausbeute 60—70% der Theorie. Wahrscheinlich ist sie indessen quantitativ, da es ziemlich sicher ist, daß beim Einleiten der abgewogenen Menge Kohlensuboxyd in das Schwefeldioxyd ein Verlust stattfindet.

#### Feststellung der empirischen Formel.

Zur Elementaranalyse wurden stets Proben verwendet, die durch direktes Eindunsten des Reaktionsgemisches, Abpressen auf Ton und Trocknen im Vakuum über Phosphorpenoxyd gewonnen waren. Wegen der beim Erhitzen der Substanz leicht eintretenden Abspaltung von Kohlenoxyd wurden richtige Zahlen nur bei sehr vorsichtig durchgeführter Verbrennung mit Bleichromat erhalten:

0.5038 g Sbst.: 0.6807 g CO<sub>2</sub>, 0.1198 g H<sub>2</sub>O. — 0.2470 g Sbst.: 0.3360 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 37.50, H 2.50,  
Gef. » 36.86, 37.09, » 2.64, 2.71.

Bei der Titration in wäßriger Lösung werden 4 Mol. Alkali verbraucht:

0.3418 g Sbst.: 7.3 ccm N.KOH. Ber. 8.5 ccm. — 0.7830 g Sbst.: 17.5 ccm N.KOH. Ber. 19.5 ccm. — 0.4777 g Sbst.: 10.7 ccm N.KOH. Ber. 11.9 ccm.

Weiterhin wurde die Menge Malonsäure bestimmt, die bei der Behandlung des Produktes mit Wasser gebildet wird. Zu diesem Zweck wurden abgewogene Mengen des Präparates mit Wasser übergossen und die Lösung im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz eingedunstet.

0.2424 g Sbst.: 0.1785 g Malonsäure. Ber. 0.1575 g. — 0.2906 g Sbst.: 0.2007 g Malonsäure. Ber. 0.1888 g. — 0.3554 g Sbst.: 0.2204 g Malonsäure. Ber. 0.2307 g. — 2.3000 g Sbst.: 1.5646 g Malonsäure. Ber. 1.495 g.

Schließlich wurde noch das Molekulargewicht der Substanz ermittelt, wobei nach der Methode der Gefrierpunktniedrigung verfahren und wasserfreie Ameisensäure [Konstante 28] als Lösungsmittel verwendet wurde:

0.3796 g Sbst: 24.84 g Ameisensäure, 0.28° Depression. — 0.2668 g Sbst.: 21.32 g Ameisensäure, 0.256° Depression.

$C_3O_2 \cdot 2HCOOH$ . Ber. M. 160. Gef. M. 152, 136.

#### Eigenschaften des Additionsproduktes.

Die Verbindung bildet glänzende Blättchen und ist in reinem Zustande völlig weiß. Meistens jedoch besitzt sie eine hellrosa Farbe, die auch die weißen Krystalle beim Liegen annehmen.

Die Substanz ist in vielen, organischen Lösungsmitteln recht leicht löslich, doch ist es ziemlich schwierig, sie unzersetzt umzukristallisieren. Dies gelingt am besten durch Auflösen in trockenem Methylal und vorsichtigen Zusatz von Petroläther. Auch aus sehr wenig lauwarmer, wasserfreier Ameisensäure oder Acetylchlorid läßt sich das Produkt beim schnellen Operieren unzersetzt umlösen. Schwierig aufgenommen wird es von Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Beim Übergießen mit Wasser löst sich die Verbindung unter deutlicher Erwärmung auf, und in Lösung befinden sich Ameisen- und Malonsäure. Diese Metamorphose tritt auch bereits beim längeren Liegen an der Luft durch Wasseraufnahme ein.

Sehr eigentümlich sind die Erscheinungen beim Erhitzen der Substanz. Wird eine Probe im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, so schmilzt sie bei etwa 78° zu einer Flüssigkeit, die zunächst schwach gelblich gefärbt ist, alsbald aber eine immer intensiver werdende rote Farbe annimmt. Gleichzeitig beobachtet man eine lebhaft Gasentwicklung. Fährt man mit dem Erhitzen fort, so erstarrt die Flüssigkeit oberhalb 100—110° aufs neue, um endlich bei 133—134°, dem Schmelzpunkt der Malonsäure, zum zweiten Male zu schmelzen.

#### Verhalten des Additionsproduktes beim Erhitzen.

Wie bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde, ist der Reaktionsverlauf beim Erhitzen des Additionsproduktes ein sehr mannigfaltiger. Es entstehen nachweislich neben einander: Malonsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlensuboxyd. Möglicherweise sind indessen noch andere Reaktionsprodukte vorhanden.

Um zunächst die Bildung erheblicher Mengen von Kohlenoxyd zu beweisen, haben wir etwa 0.5 g der Substanz in einem kleinen Kölbchen aus schwer schmelzbarem Glase in einem Strom trocknen Kohlendioxyds ziemlich schnell mit freier Flamme erhitzt. Das stürmisch entweichende Gas wurde in einem mit konzentrierter Kalilauge gefüllten Eudiometer aufgefangen und erwies sich als nahezu reines Kohlenoxyd. Seine Menge betrug je nach der Art des Erhitzens

circa 30—50% von der für die Abspaltung von 2 Mol. Kohlenoxyd berechneten Quantität.

Eine andere Reihe von Versuchen bezweckte den Nachweis der Ameisensäure und des Kohlensuboxyds, während die Entstehung der Malonsäure bereits durch die Erscheinungen bei der Schmelzpunktsbestimmung sichergestellt war.

Etwa 1 g der Substanz wurden in einem kleinen Kölbchen vorsichtig mit freier Flamme nicht allzu schnell erhitzt. Das Kölbchen war seinerseits mit 2 kleinen Vorlagen verbunden, von denen die erste durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, die zweite durch flüssige Luft gekühlt wurde. Das ganze System wurde durch eine Wasserstrahlpumpe auf etwa 10 mm evakuiert. Die erste Vorlage enthält nach Beendigung des Versuchs ein Gemisch von Essig- und Ameisensäure, außerdem, wie sich durch den Geruch zu erkennen gab, etwas Kohlensuboxyd. Die Hauptmenge des letzteren nebst etwas Kohlendioxyd befand sich indessen in der durch flüssige Luft gekühlten Vorlage. Wurde diese aus dem Kühlmittel herausgenommen und mit einem Gefäß verbunden, das eine ätherische Anilinlösung enthält, so erzeugten bereits die ersten Blasen des entweichenden Gases einen weißen, sehr fein krystallinischen Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert, aus siedendem Alkohol umgelöst und bildete dann schöne Krystalle, die bei 223° schmelzen und identisch mit Malonsäureanilid sind. Schließlich darf nicht unerwähnt bleiben, daß bei allen Erhitzungsversuchen der Rückstand eine intensive rote Farbe aufweist. Es wäre möglich, daß dies durch eine partielle Polymerisation des Kohlensuboxyds zu erklären ist; aber auch die Annahme, daß dabei die Entstehung von Malonsäureanhydrid eine Rolle spielt, ist nicht völlig von der Hand zu weisen.

#### Kohlensuboxyd und Essigsäure.

In etwa 8 ccm flüssiges Schwefeldioxyd, das sich in einem sorgfältig getrockneten Einschlußrohr befindet, und durch eine Kältemischung gut gekühlt wird, destilliert man etwa 2 g Kohlensuboxyd und fügt dann 4 g (2 Mol.) reine Essigsäure hinzu. Hierauf überläßt man das Gemisch bei 0° etwa 20 Stunden sich selbst. Nach dieser Zeit hat sich eine kleine Quantität von Krystallen abgeschieden, die, wie die Untersuchung zeigt, aus Malonsäure bestehen. Man öffnet alsdann das Einschlußrohr, läßt die schweflige Säure abdunsten und filtriert die zurückbleibende, schwach gelbbraun gefärbte Flüssigkeit, durch wenig Glaswolle. Hierauf wird das Produkt einige Stunden auf etwa 0.1—0.2 mm evakuiert, wobei die erste Vorlage durch eine aus Eis und Kochsalz bestehende Kältemischung und eine zweite durch



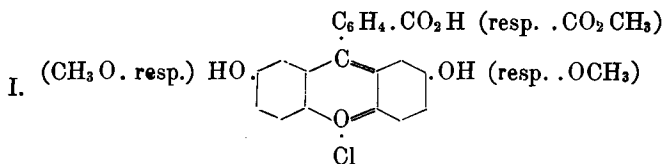
flüssige Luft gekühlt wird. In der letzteren kondensiert sich im wesentlichen das Schwefeldioxyd, das noch in der Reaktionsflüssigkeit gelöst ist. In der ersten Vorlage dagegen sammelt sich beim längeren Evakuieren eine kleine Quantität einer farblosen Flüssigkeit an, die fast ausschließlich aus Essigsäureanhydrid besteht. In dem Destillationskolben bleibt eine nicht sehr erhebliche Quantität eines Sirups zurück, der eine mehr oder minder hellbraune Farbe besitzt. Dieser Sirup wird mit wenig reinem, völlig wasserfreiem Äther durchgeschüttelt. Hierbei bleibt die gefärbte, rotbraune Verunreinigung zurück, während die Hauptmenge in Lösung geht.

Wird nunmehr die ätherische Lösung im Vakuum verdunstet, so erhält man einen nahezu farblosen Sirup, der, mit Wasser übergossen, sich stark erwärmt (ca. 55°) und in Malonsäure übergeht. Von einer Analyse, wie überhaupt einer näheren Charakterisierung dieses Sirups mußte indessen bisher abgesehen werden.

#### 548. Arthur G. Green und Percy E. King: Über die chinoiden Estersalze des Fluorans.

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

In unseren vor einiger Zeit veröffentlichten Untersuchungen über die Phthaleine<sup>1)</sup> haben wir die Darstellung einer Reihe von gefärbten Oxoniumsalzen aus dem Hydrochinon-phthalein beschrieben, welchen wir die orthochinoide Konstitutionsformel I zu-



sprachen. Das Hydrochinon-phthaleinchlorid selbst bildet mit den aus ihm gewonnenen Mono-, Di- und Trialkylestern eine vollständige Reihe von Verbindungen, deren Konstitution augenscheinlich eine sehr ähnliche ist, und die auch in ihren Eigenschaften mit der oben gegebenen Formel durchaus übereinstimmen.

Um nun auch die letzten, in dieser Beziehung etwa noch vorhandenen Zweifel vollständig zu beseitigen, schien es uns von Interesse zu sein, auch die entsprechenden Oxoniumsalze der verwandten

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2365 [1906]; **40**, 3724 [1907].