

Das nämliche Phenylhydrazon liefert die oben erwähnte, bei 110° im Vakuum siedende Substanz, welche aus einem zu hoch erhitzten Brommethyl-furfurol entsteht.

Bei der experimentellen Ausführung dieser Arbeit hatte ich mich der geschickten Hilfeleistung meines Assistenten Dr. B. Schöner zu erfreuen.

382. H. Erdmann und C. Schaefer: Trockne Destillation von Cellulose.

[Mitteilung a. d. Universitätslaboratorium für angew. Chemie zu Halle a. S.]
(Eingegangen am 4. August 1910.)

Die Produkte der trocknen Destillation reiner Cellulose sind unseres Wissens bisher keiner eingehenden wissenschaftlichen Untersuchung unterzogen worden.

Ein näheres Studium dieser flüchtigen Produkte erschien uns namentlich auch im Hinblick auf die noch unbekanntete Konstitution der Cellulose von Interesse, und wir berichten nachfolgend über die bislang gewonnenen Resultate¹⁾.

Als Ausgangsmaterial diente für unsere Versuche Filtrierpapier, welches in Mengen von je 1 kg in einer kupfernen Retorte erhitzt wurde. Daß bei diesem Schwelprozeß gasförmige Produkte, Schwelwasser und Teer entstehen, ist auf Veranlassung von Krey in Webau bereits von Ed. Graefe festgestellt worden²⁾.

Bei der Wahl des Ausgangsmaterials ist zu beachten, daß das gewöhnliche Filtrierpapier des Handels gewisse Verunreinigungen enthält, die aber nur Bruchteile eines Prozentes betragen. Hierzu gehört einmal ein gewisser Fettgehalt. Er betrug bei der verwendeten Papiersorte, sogen. schwedischem Filtrierpapier, 0.35 %, wie durch Extraktion mit Äther im Soxhlet-Extraktionsapparat ermittelt wurde. Aus diesem Fettgehalte erklärt es sich, daß durch trockne Destillation solchen Filtrierpapiers bei verstärkter Hitze ein wenig eines Gemenges höherer Fettsäuren übergeht, aus welchem Palmitinsäure isoliert wurde.

Eine weitere Verunreinigung des gewöhnlichen Filtrierpapiers bildet eine stärkeartige, Jod-Jodkalium blaufärbende Substanz³⁾. Es

¹⁾ Ausführlicher sind diese niedergelegt in der Dissertation von C. Schaefer, Halle a. S. 1909.

²⁾ Kleins Handb. f. d. deutsch. Braunkohlenbergbau, Halle a. S. 1907, S. 27, sowie Zeitschrift »Braunkohle« 6, 222 [1907].

³⁾ Matthes und Streitberger, diese Berichte 40, 4197 [1907].

ist schwierig und umständlich, diese Verunreinigung durch Behandlung mit Säuren und Auswaschen völlig zu entfernen. Wenn wir daher auch die meisten Versuche mit einem nicht völlig stärkemehlfreien Material ausführten, so haben wir doch die Ergebnisse sämtlich kontrolliert unter Verwendung eines besonders gereinigten, von Schleicher & Schüll in Düren bezogenen Papiers, welches keine Blaufärbung mit Jod-Jodkalium gab.

Die Ausführung der trocknen Destillation gestaltete sich so, daß die kugelförmige, 7 l fassende Kupferretorte jedesmal mit 1 kg des in feine Schnitzel zerrissenen Filtrierpapiers gefüllt, dann mit den Kondensationsapparaten verbunden und so lange über Gasfeuer erhitzt wurde, als noch flüchtige Produkte übergingen. Jede Destillation dauerte etwa 2 Stunden.

In jeder Versuchsserie wurden neun derartige Destillationen hinter einander ausgeführt und die Destillate vereinigt.

Die Dämpfe und Gase passierten zunächst einen Glaskühler, dann eine mit Wasser gut gekühlte Vorlage, in welcher Schwelwasser und Teer aufgefangen wurden. Die Schwelgase strichen weiter durch eine leere Flasche und sodann durch zwei Vorlagen, welche mit flüssiger Luft gekühlt wurden.

Als der Schwelprozeß einer solchen Destillation eine Stunde lang in Gang war, wurde eine Probe der aus der letzten Vorlage entweichenden Gase aufgefangen und analysiert. Die Probe hatte folgende Zusammensetzung:

	Vol.-Proz.
Kohlendioxyd	0.2
schwere Kohlenwasserstoffe	0.5
Sauerstoff	0.9
Kohlenoxyd	65.5
Methan	19.0
Wasserstoff	11.5
Stickstoff	2.4
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> 100.0

Nach Beendigung der Destillation wurde zunächst das Kondensat in den mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen untersucht. Die nach Entfernung des Kühlmittels aus diesen Vorlagen entweichenden Gase enthielten Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffe. Unter letzteren auch ungesättigte, wie durch die Entfärbung von Brom und Bildung ölförmiger Bromadditionsprodukte nachgewiesen wurde.

Nach beendeter Gasentwicklung hinterließ in diesen Vorlagen eine gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit (ca. 8 g aus 1 kg Filtrierpapier). In dieser Flüssigkeit wurde durch fraktionierte Destilla-

tion und Darstellung von Dibenzal-aceton (Schmelzpunkt gefunden : 110°) nach Vorländer und Hobohm¹⁾ Aceton nachgewiesen.

Schwelwasser und Teer, welche sich in der ersten Vorlage kondensiert hatten, wurden im Scheidetrichter getrennt. Bei 2 Serien von je 9 Destillationen, von denen Nr. II mit stärkefreiem Filtrierpapier ausgeführt wurde, wurden erhalten:

Aus 9 kg Filtrierpapier

	Schwelwasser	Teer	
		g	% des Filtrierpapiers
I.	3810	425	4.72
II.	3750	450	5.00

Der Teer stellt ein braunes, ziemlich dünnflüssiges Öl dar, welches für diese Untersuchung außer Betracht blieb. Unsere Untersuchung hat sich auf die löslichen Substanzen beschränkt, welche das Schwelwasser in reichlicher Menge enthält. Auch haben wir aus der zweifellos großen Anzahl dieser wasserlöslichen Verbindungen erst einige wenige und zwar solche nicht saurer Natur in reinem Zustande isoliert.

Das Schwelwasser aus Filtrierpapier bildet eine rotbraune Flüssigkeit von stechendem Geruch, reagiert stark sauer, reduziert neutrale wie ammoniakalische Silberlösung und gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. Wird es mit Soda nahezu neutralisiert, so scheidet es bei längerem Stehen einen braunen Niederschlag aus. Diese braune amorphe Substanz weist in ihren Eigenschaften wie in ihrer Zusammensetzung (60.5 % Kohlenstoff, 5.8 % Wasserstoff) eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Huminsäuren auf, welche bei der Zersetzung abgestorbener Pflanzenteile entstehen und daher im Torf und in der Braunkohle enthalten sind.

Die weitere Verarbeitung des Schwelwassers erfolgte in der Weise, daß es mit festem kohlensaurem Natrium fast neutralisiert wurde, wozu pro Liter 56 g wasserfreier Soda erforderlich waren, und dann mit Äther ausgeschüttelt. Das aus dem Ätherextrakt gewonnene Öl — jedesmal 406 g aus dem 9 kg Filtrierpapier entsprechenden Schwelwasser — wurde im hohen Vakuum mit Hilfe einer kleinen Kolonne fraktioniert. Die Vorlage wurde für die niedriger übergelassenen Fraktionen mit flüssiger Luft gekühlt. Das Ergebnis der ersten Destillation ist in nachstehender Tabelle verzeichnet. Der Druck war niedriger als 0.002 mm, die Steighöhe der Dämpfe betrug 600—640 mm.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1840 [1896].

Fraktion Nr.	Siedetemperatur	g	%	Eigenschaften
I.	10—56°	79	19.4	} schwach gelblich gefärbte Öle von stechendem empyreumatischem Geruch
II.	56—76°	98	24.1	
III.	76—110°	64	15.8	rötlichgelbes dickflüssiges Öl, beim Stehen weiße Krystalle ausscheidend
IV.	110—230°	65	16.0	dickflüssiger, rotbrauner Sirup
V.	Rückstand	100	24.6	nicht unzersetzt destillierbar, asphaltartig erstarrend

Die einzelnen Fraktionen wurden für sich weiter fraktioniert, dann chemisch behandelt.

So ist es uns gelungen, im Schwelwasser des Filtrierpapiers die folgenden wohldefinierten Substanzen sicher nachzuweisen.

1. Formaldehyd.

Der Formaldehyd, welcher sich schon durch den Geruch des Schwelwassers zu erkennen gibt, läßt sich in Form seines Phenylhydrazons ohne Schwierigkeit isolieren, wenn man das rohe Schwelwasser zur Hälfte abdestilliert, das Destillat von öligen Beimengungen durch Extraktion mit Äther befreit und dann eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin zusetzt. Es fällt Sesqui-methylen-phenylhydrazin, $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_2$, aus, welches aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 183—184° erhalten wird.

0.1971 g Sbst.: 0.5133 g CO_2 , 0.1203 g H_2O . — 0.1966 g Sbst.: 37.4 ccm N (16.5°, 736.5 mm).

$C_{15}H_{16}N_4$. Ber. C 71.35, H 6.39, N 22.26.
Gef. » 71.03, » 6.83, » 21.41.

Aus $\frac{1}{4}$ l Schwelwasser wurden ca. 3 g rohes Phenylhydrazon gewonnen.

Hiermit ist nachgewiesen, daß Formaldehyd bei der trocknen Destillation reiner Cellulose entsteht¹⁾.

2. Furfurol.

Wird die bei Destillation im Vakuum erhaltene Fraktion I unter gewöhnlichem Druck weiter fraktioniert, so besteht die zwischen 158—163° übergelende Portion größtenteils aus Furfurol. Es wurde

¹⁾ Über Anwesenheit von Formaldehyd im Holzrauch vergl. Pasqualis, Chem. Zentralbl. 1897, II, 1012.

daraus nach E. Fischer¹⁾ das Phenylhydrazon dargestellt und nach wiederholtem Umkrystallisieren in farblosen Blättchen vom Schmp. 97—98° erhalten.

Auch Fraktion II enthält wesentliche Mengen von Furfurol. Es wurde hieraus nach nochmaliger Destillation dieser Fraktion im Vakuum in Form seines Semioxamazons isoliert²⁾, das sich durch Schwerlöslichkeit in siedendem Wasser, Alkohol und Äther auszeichnet. Das in gelblich-weißen, wolligen Nadelchen sublimierende, bei 264° unter Zersetzung schmelzende Semioxamazon wurde bei 110° getrocknet und analysiert.

0.1874 g Sbst.: 0.3178 g CO₂, 0.00693 g H₂O. — 0.2273 g Sbst.: 44.8 ccm N (18.5°, 764 mm).

C₇H₇O₃N₃. Ber. C 46.37, H 3.39, N 23.24.
Gef. » 46.25, » 4.14, » 22.82.

Aus dem Semioxamazon wurde durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure wieder Furfurol abgespalten. Im Destillat läßt sich durch den Geruch und durch die purpurrote β -Naphthylamin-Reaktion³⁾ Furfurol mit Leichtigkeit nachweisen.

Furfurol ist eines derjenigen Produkte, welche beim Verschwelen von Filtrierpapier in erheblicher Menge entstehen. Als Produkt der trocknen Destillation des Holzes ist es bereits lange bekannt; es wurde ferner von Vignon⁴⁾ als Spaltungsprodukt von Cellulose bei Behandlung mit Salzsäure erhalten.

3. Maltol.

Die weißen Krystalle, welche Fraktion III ausscheidet, geben in noch intensiverer Weise als das Öl selbst eine dunkelviolette Färbung mit wäßriger Eisenchloridlösung, täuschend ähnlich der Salicylsäure-Reaktion. Um diese merkwürdige Substanz so vollständig als möglich aus dem Öl abzuscheiden, wurde die Fraktion 5 Tage lang in einer Kältemischung belassen, dann von den Krystallen dekantiert, letztere isoliert und mit wenig Äther gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde die Substanz in großen farblosen Nadeln vom Schmp. 160.5° gewonnen, welche sich sublimieren ließen. Die Analyse ergab die Formel C₆H₆O₃.

0.1868 g Sbst.: 0.3922 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.1894 g Sbst.: 0.3974 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

¹⁾ Diese Berichte 17, 574 [1884].

²⁾ W. Kerp und K. Unger, diese Berichte 30, 590 [1897].

³⁾ Die modifizierte Schiffsche Reaktion nach E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 56, 155 [1897].

⁴⁾ Compt. rend. 126, 1355 [1898].

$C_6H_6O_3$. Ber. C 57.14, H 4.79.
Gef. » 57.26, 57.22, » 4.81, 4.84.

Der Körper löst sich leicht in heißem Wasser, in Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, etwas leichter in kaltem Alkohol und Äther, er ist unlöslich in Petroläther. Er hat schwach saure Eigenschaften wie ein Phenol, da er durch Ätzkali leicht gelöst und durch Kohlendioxyd aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt wird. Mit Jod und Natronlauge versetzt, liefert die Substanz Jodoform. Sie reduziert ammoniakalische Silberlösung, zeigt aber sonst keine für Aldehyde charakteristische Reaktion. Mit Semioxamazid verbindet sie sich nicht.

Die Formel $C_6H_6O_3$ und die beschriebenen Eigenschaften treffen zu für das zuerst von Brand¹⁾ im gerösteten Malz aufgefundene Maltol, welches von Kiliani und Bazlen²⁾ und zuletzt von Peratoner und Tamburello³⁾ näher untersucht worden ist.

Zur sicheren Identifizierung wurde die Benzoylverbindung des Körpers $C_6H_6O_3$ nach der Methode von Baumann-Schotten dargestellt und aus Alkohol in derben, farblosen Krystallen vom Schmp. 115° erhalten. Dies stimmt mit dem Schmelzpunkt des Benzoyl-maltols überein.

Ferner haben wir das Calciumsalz unserer Substanz hergestellt und es in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem für Maltol charakteristischen Calcium-maltol identisch gefunden.

Es bildet, aus Wasser umkrystallisiert, seidenglänzende Nadeln, welche lufttrocken analysiert wurden.

0.1848 g Sbst.: 0.2564 g CO_2 , 0.0821 g H_2O , 0.0278 g CaO.

$Ca(C_6H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Ber. C 37.88, H 5.30, Ca 10.52.

Gef. » 37.84, » 4.97, » 10.75.

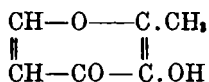
Das Maltol, über dessen Bildung bei der trocknen Destillation der Cellulose somit kein Zweifel sein kann, läßt sich aus der Fraktion III vollständiger abscheiden, wenn zunächst alle Aldehyde durch Behandlung mit Semioxamazid entfernt werden. Das nicht in Reaktion getretene, durch Ätherextraktion zurückgewonnene Öl wird nochmals im hohen Vakuum destilliert und scheidet dann beim Abkühlen das gelöste Maltol vollständig in Krystallen ab. Indessen wurden aus dem Schwelwasser von 9 kg Filtrierpapier nicht mehr als 2.8 g Maltol isoliert. Weitere Mengen können noch im Teer vorhanden sein.

¹⁾ Diese Berichte 27, 806 [1894]. Feuerstein fand die Substanz in den Nadeln der Weißtanne, diese Berichte 34, 1804 [1901].

²⁾ Diese Berichte 27, 8115 [1894].

³⁾ Chem. Zentralbl. 1905, II, 680.

Maltol, welchem nach Peratoner und Tamburello die Konstitution



zukommt, bildet sich, wie ein besonderer Versuch uns gezeigt hat, auch bei der trocknen Destillation von Stärke. 1 g Kartoffelstärke gab beim Schwelen ein Destillat, welches die charakteristische violette Farbreaktion mit Eisenchlorid zeigte. Aus dem Ätherauszuge des Schwelwassers konnte dann Maltol vom Schmp. 160.5° isoliert werden.

4. Oxymethyl-furfurol.

Fraktion III enthält sehr erhebliche Mengen eines Aldehyds, der in Form seines Semioxamazons isoliert werden kann. Das erforderliche Semioxamazid stellten wir aus Oxamäthan und alkoholischer Hydrazinlösung nach der Vorschrift von Kerp und Unger¹⁾ her.

Das fertige Reagens ließen wir in wäßriger Lösung einwirken. Es wurden z. B. 43 g der Fraktion III mit einer Lösung von 35 g Semioxamazid in 250 ccm heißem Wasser geschüttelt und einen halben Tag stehen gelassen. Der gelbe, flockige Niederschlag wurde abgeseugt, mit Alkohol und Äther gewaschen²⁾. Die Ausbeute betrug 11 g. Das so gewonnene Rohprodukt enthielt nur wenig von dem Semioxamazon des Furfurols. Der Hauptmenge nach war es in heißem Wasser leicht löslich und ließ sich dadurch leicht von dem fast unlöslichen Furfurolderivat trennen und durch wiederholtes Umkrystallisieren reinigen.

Die Substanz wurde so als gelbliches, mikrokrySTALLINISCHES Pulver erhalten, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther. Sie zersetzt sich im Schmelzröhrchen gegen 260°, ohne zu schmelzen. Zur Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung wurde sie bei 105° getrocknet.

0.1832 g Subst.: 0.3032 g CO₂, 0.0753 g H₂O. — 0.1740 g Subst.: 0.2892 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.2267 g Subst.: 40.3 ccm N (16.5°, 751 mm).

C₈H₉O₄N₃. Ber. C 45.46, H 4.29, N 19.94.
Gef. » 45.14, 45.33, » 4.60, 4.50, » 20.41.

Die Formel C₈H₉O₄N₃, welche sich aus den analytischen Daten berechnet, setzt einen Aldehyd C₆H₆O₃ voraus.

¹⁾ Diese Berichte **30**, 585 [1897].

²⁾ Das Filtrat enthält außer indifferentem, durch Äther zu extrahierendem Öl, noch ein in kaltem Wasser leicht lösliches Semioxamazon, welches nach dem Eindampfen der Mutterlauge aus Alkohol krystallisiert werden kann. Es scheint nach den analytischen Zahlen einem Aldehyde C₃H₆O₂ (Oxy-propionaldehyd?) zu entsprechen.

Nach den Arbeiten von Fenton und Gostling¹⁾ war es nicht unwahrscheinlich, daß bei der trocknen Destillation von Cellulose sich ein Oxymethyl-furfurol bildet. Wir haben daher das erhaltene Semioxamazon mit dem aus ω -Oxy-symm.-methyl-furfurol und seinem höher siedenden Isomeren erhaltlichen (siehe die voranstehende Abhandlung) verglichen und mit letzterem völlige Übereinstimmung gefunden²⁾. Beim Destillieren mit stark verdünnter Schwefelsäure spaltet das Semioxamazon den Aldehyd ab, und man erhält im Destillat intensiv gelbe Farbreaktion mit essigsaurer β -Naphthylaminlösung.

5. γ -Valerolacton.

Fraktion III läßt sich, nach Entfernung des Aldehyds durch Semioxamid und Entfernung des Maltols durch Abkühlung, unter Atmosphärendruck unzersetzt fraktionieren. Die Hauptmenge geht hierbei zwischen 205—225° über. Schüttelt man dieses Öl mit der 15-fachen Menge Wasser, so geht der dritte bis vierte Teil in Lösung. Aus der durch Filtrieren geklärten Lösung läßt sich mit kohlen-saurem Kalium ein Lacton aussalzen. Es ist ein farbloses Öl von schwachem Geruch, dem Sdp. 104° bei 5 mm Druck und der Zusammensetzung $C_5H_8O_2$.

0.1859 g Sbst.: 0.4068 g CO_2 , 0.1283 g H_2O .

$C_5H_8O_2$. Ber. C 59.96, H 8.06.

Gef. » 59.68, » 7.72.

Eigenschaften und Zusammensetzung ließen darauf schließen, daß γ -Valerolacton vorlag³⁾. Zur weiteren Identifizierung haben wir das Öl mit Barytwasser verseift, das Bariumsals und das Silbersalz der Oxysäure dargestellt und analysiert.

a) Bariumsals: 0.3551 g Sbst.: 0.2201 g $BaSO_4$.

$(C_5H_9O_3)_2Ba$. Ber. Ba 36.99. Gef. Ba 36.48.

b) Silbersals: 0.2247 g Sbst.: 0.2180 g CO_2 , 0.0841 g H_2O , 0.1089 g Ag.

$C_5H_9O_3Ag$. Ber. C 26.67, H 4.03, Ag 47.97.

Gef. » 26.46, » 4.19, » 48.46.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 361, 807 [1901].

²⁾ Anfangs haben wir geglaubt, daß es sich um das Semioxamazon des ω -Oxy-symm.-methylfurfurol handle (cf. Dissertation von C. Schaefer, S. 26). Seitdem ich aber die Eigenschaften dieses Aldehyds und seine leichte Umwandlung in ein höher siedendes Isomeres näher kennen gelernt habe, kann wohl — namentlich mit Rücksicht auf den mangelnden Schmelzpunkt des vorliegenden Semioxamazons — nicht bezweifelt werden, daß es das Derivat dieses höher siedenden isomeren Oxymethylfurfurols ist. E. Erdmann.

³⁾ Messerschmidt, Ann. d. Chem. 208, 96 [1881].

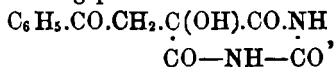
Durch Oxydation des Lactons mit verdünnter Salpetersäure wurde Bernsteinsäure in Krystallen vom Schmp. 184.5° erhalten.

Grodzki¹⁾ fand γ -Valerolacton im Holzeisig; durch die vorstehende Untersuchung ist Bildung dieses Anhydrids bei trockner Destillation der Cellulose erwiesen.

388. O. Kühling: Über Kondensationsprodukte des Alloxans.

(Eingegangen am 6. August 1910.)

Vor einiger Zeit habe ich über die Kondensation von Acetophenon mit Alloxan und über Umsetzungsprodukte der hierbei entstehenden Phenacyl-dialursäure,



berichtet²⁾. Diese Verbindung ist für sich und gegen saure Einflüsse recht beständig, bildet auch aus alkoholischen Lösungen darstellbare beständige Salze, aus denen sie unverändert wieder gewonnen werden kann, wird indes von wäßrigen Alkalien ziemlich leicht verändert. Beim längeren Erwärmen mit Sodalösung, durch Ätzalkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur, erfolgt weitgehende Zersetzung; bei vorsichtiger Behandlung mit Natriumcarbonat gelingt es indes, ein wohlcharakterisiertes, durch Aufspaltung des Dialursäure-Restes entstehendes Zwischenprodukt, Phenacyl-tartronursäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, zu erhalten, das mit Leichtigkeit Kohlendioxyd abspaltet und in Phenacyl-isohydantoinensäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, übergeht. Gegen die üblichen Ketonreagenzien verhält sich Phenacyldialursäure indifferent; bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht ein wohl definiertes Acetylderivat.

Ganz ähnliche Resultate wurden erhalten, als Alloxan mit im Benzolkern substituierten Acetophenon-Derivaten kondensiert wurde³⁾. Auch die aus in ω -Stellung alkylierten Acetophenonen und Alloxan entstehenden Homologen der Phenacyldialursäure⁴⁾ lassen zwar graduelle, aber nicht prinzipielle Unterschiede von der Stammform erkennen. Gemeinsames Merkmal aller so erhaltenen Verbindungen ist die Bildung von Umsetzungsprodukten bei der gemäßigten

¹⁾ Diese Berichte **17**, 1869 [1884].

²⁾ Diese Berichte **38**, 3003 [1905]; **41**, 1658 [1908].

³⁾ O. Kühling und B. Schneider, diese Berichte **42**, 1285 [1909].

⁴⁾ L. Link, Inaug.-Diss., Berlin 1910.]