

ein gelbes und ein orangefarbenes Oxalat, sowie ein ähnlich gefärbtes, in Wasser schwer lösliches Sulfat beobachtet worden.

Acetylverbindung: 3.3 g Base wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid aufgekocht. Aus der Lösung schied sich nach dem Erkalten eine Krystallisation ab (2.4 g), die aus einem Gemenge von 2 Teilen Benzol und 3 Teilen Benzin (Sdp. 50—80°) umgelöst wurde. Citronengelbe, nadelige Krystalle, die bei 104° schmelzen.

0.1762 g Sbst.: 0.5266 g CO₂, 0.0786 g H₂O, — 0.2172 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 717.5 mm).

C₁₃H₁₁ON. Ber. C 81.41, H 5.01, N 6.34.

Gef. » 81.51, » 4.99, » 6.63.

Ich beabsichtige, das Imino-fluoren weiter zu untersuchen.

397. A. Bistrzycki und Franz v. Weber: Über die Kondensation von Diphenylen-glykolsäure mit Phenolen und Phenoläthern.

(Eingegangen am 11. August 1910.)

Die Diphenyl-glykolsäure (Benzilsäure) läßt sich leicht mit Phenolen kondensieren¹⁾. Die hierbei entstehenden tertiären Säuren spalten beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure ungemein leicht Kohlenmonoxyd ab unter Bildung des entsprechenden Carbinols. Aus der einfachsten dieser Säuren, der *p*-Oxy-triphenylelessigsäure, (C₆H₅)₂C(COOH).C₆H₄.OH, läßt sich so das *p*-Oxy-triphenylcarbinol, (C₆H₅)₂C(OH).C₆H₄.OH, erhalten²⁾, das von Interesse ist, weil es auf verschiedenen Wegen in das zugehörige Chinoid, das *p*-Fuchson, (Diphenyl-chinomethan), (C₆H₅)₂C:C₆H₄:O, verwandelt werden kann.

Die vorliegende Arbeit bezweckt zunächst, festzustellen, ob die der Benzilsäure analog gebaute, leicht zugängliche Diphenylen-glykolsäure³⁾ sich ebenfalls mit Phenolen kondensieren läßt, und ferner, ob die dabei eventuell entstehenden Säuren der gleichen Umwandlungen wie die *p*-Oxy-triphenylelessigsäure fähig sind.

Es hat sich ergeben, daß in der Tat auch bei der Diphenylen-glykolsäure eine Kondensation mit Phenolen unschwer eintritt, allerdings mit einigen Abweichungen gegenüber dem Reaktionsverlauf bei der Benzilsäure. Auch verhalten sich die Produkte der Reaktion nicht ganz so wie die *p*-Oxy-triphenylelessigsäure und ihre Verwandten; doch

¹⁾ Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte **34**, 3065 [1901].

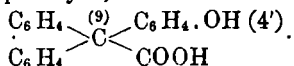
²⁾ Bistrzycki und Herbst, ebenda 3073.

³⁾ P. Friedländer, diese Berichte **10**, 534 [1877].

werden auch sie, soweit sie Oxyphenyl-fluorencarbonsäuren sind, durch konzentrierte Schwefelsäure unter Kohlenoxyd-Abspaltung zersetzt. Dieser Vorgang erfolgt aber erst bei höherer Temperatur als bei den Oxy-triphenylessigsäuren, indem nicht die erwarteten Oxyphenyl-fluorene entstehen, sondern — aller Wahrscheinlichkeit nach — Sulfonsäuren derselben, die wir bisher noch nicht näher studiert haben.

Diphenylen-glykolsäure und Phenol.

9-(4'-Oxyphenyl-)fluoren-9-carbonsäure,

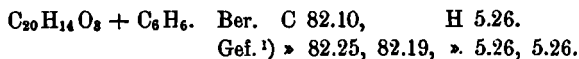


4 g Diphenylen-glykolsäure ¹⁾ (1 Mol.), die durch Trocknen bei 80° krystallwasserfrei gemacht worden war, und 2 g (ca. 1 Mol.) Phenol werden mit etwa 100 ccm reinem Benzol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Erst wenn man 5 g wasserfreies Zinntetrachlorid allmählich hinzufügt, löst sich die Säure vollständig, indem die Lösung alsbald eine orangerote oder bräunliche Färbung annimmt. Nach ¼-stündigem Kochen, während welchem sich gewöhnlich etwas Harz abscheidet, läßt man die Mischung erkalten, schüttelt sie zur Entfernung des Zinntetrachlorids zunächst mehrmals mit Wasser durch, dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, und entzieht sodann der zurückgebliebenen Benzolschicht ²⁾ die gebildete Oxysäure durch Schütteln mit mäßig konzentrierter Sodalösung. Übersättigt man nun die filtrierte, alkalische Schicht mit stark verdünnter Salzsäure, so fällt ein weißer Niederschlag, der aus Benzol umkrystallisiert wird. Dabei werden gewöhnlich Krystallwarzen erhalten, die aus mikroskopischen, farblosen, schiefwinkligen Blättchen bestehen. Sie enthalten ein Molekül Krystallbenzol, das sie, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, bei etwa 98° unter Aufschäumen abgeben. Der Rückstand wird meist wieder fest, rötet sich bei weiterem Erhitzen allmählich und schmilzt unscharf, unter Gasentwicklung um 177°. Das Krystallbenzol ist auffallend fest gebunden: Im Vakuum über Paraffin entweicht es nicht,

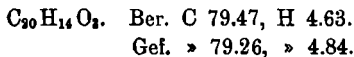
¹⁾ Da, als wir unsere Versuche ausführten, eine genaue Vorschrift zur Darstellung der Diphenylen-glykolsäure nicht vorlag, haben wir eine solche ausgearbeitet. [Vergl. F. v. Webers wie diese Abhandlung betitelt Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz) 1905, S. 19.] Ihre Wiedergabe an dieser Stelle ist unnötig, weil inzwischen Standinger eine ähnliche brauchbare Vorschrift veröffentlicht hat (diese Berichte **39**, 3062 [1906]). Vergl. auch J. Schmid und Bauer, ebenda **38**, 3757 [1905].

²⁾ Das eventuell abgeschiedene Harz wird für sich in gleicher Weise behandelt.

bei mehrstündigem Erhitzen der Substanz auf 80—85° (im trocknen Kohlendioxyd-Strome) nur unvollständig; im letzteren Falle färbte sich die Verbindung ziemlich stark rötlich, weshalb auf eine direkte Bestimmung des Krystallbenzols verzichtet wurde.



Bei den sehr oft wiederholten Darstellungen der Säure wurde sie bisweilen aus Benzol auch in krystallbenzolfreien Nadelchen erhalten, die dann (ohne bei 98° aufzuschäumen) erst bei 178° nach kurz vorhergehendem Erweichen, unter Braunfärbung und starker Gasentwicklung (Kohlendioxyd) schmolzen. Die Bedingungen für die Abscheidung dieser Form konnten bisher nicht sicher festgestellt werden. Es ist nicht leicht, die rohe Säure aus anderen Lösungsmitteln gut krystallisiert zu gewinnen. Doch gelang dies schließlich bei langem Stehenlassen einer Lösung in verdünntem Alkohol. Dieses Präparat erwies sich als benzolfrei.



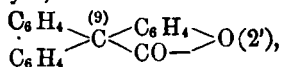
Entstehungsweise, Zusammensetzung und Verhalten der vorliegenden Substanz charakterisieren sie als die erwartete *p*-Oxyphenylfluoren-carbonsäure. Die benzolhaltige Säure ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, dagegen schwer in kaltem Benzol und noch viel weniger in Ligroin oder Wasser. Erhitzt man ihre Lösung in Sodalösung zum Kochen, so spaltet die Säure Kohlendioxyd ab, indem sich alsbald *p*-Oxyphenylfluoren (siehe unten) abscheidet. Dieselbe Zersetzung tritt ein beim Erhitzen der Säure bis zum Schmelzen oder (unter gleichzeitiger Acetylierung des Phenolhydroxyls) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Die Säure ist also in dieser Hinsicht erheblich weniger beständig als die *p*-Oxy-triphenylelessigsäure, die — soweit bekannt — nur beim Schmelzen Kohlendioxyd abgibt, erinnert dagegen an die von J. Schmidt und Bauer²⁾ studierten Nitro-diphenyl-glykolsäuren, die gleichfalls beim Kochen mit Alkalien oder Acetanhydrid Kohlendioxyd verlieren. Das Verhalten der Oxyphenyl-fluorencarbonsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure wird weiter unten besprochen werden.

Die Ausbeute an roher Säure beträgt meist ungefähr 4 g. Daneben bildet sich in weit geringerer Menge (etwa 0.8 g) das Lacton der entsprechenden *o*-Oxysäure. Dieses

¹⁾ Die Analysenprotokolle sowie sonstige nähere Angaben finden sich in der zitierten Dissertation von F. v. Weber.

²⁾ Diese Berichte 38, 3738 [1905].

9-(2'-Oxyphenyl-)fluoren-9-carbonsäure-lacton,



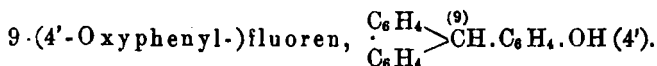
hinterbleibt in der Benzolschicht, der die obige *p*-Oxysäure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen wurde, und krystallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels. Es bildet, aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, mikroskopische, doppeltbrechende Pyramiden mit abgestumpften Ecken. Leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig, erheblich schwerer in kochendem Alkohol. Schmp. 213°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{O}_9$. Ber. C 84.50, H 4.23.

Gef. » 84.76, » 4.33.

Bei einigem Kochen des Lactons mit 20-prozentiger Kalilauge und nachherigem Wasserzusatz erhält man eine klare Lösung. Versuche, die zugehörige freie *o*-Oxysäure durch vorsichtiges Ansäuern dieser Lösung darzustellen, führten nicht zum Ziele, da die frei gemachte Säure sich sofort größtenteils wieder zum Lacton anhydrierte.

Benzilsäure liefert unter den gleichen Bedingungen mit Phenol oder *o*-Kresol ausschließlich *p*-Oxysäuren, keine Lactone¹⁾. Wohl aber entstehen letztere als Nebenprodukte beim Zusammenschmelzen von Benzilsäure mit den genannten Phenolen für sich, ohne Zusatz eines Kondensationsmittels²⁾.



Erhitzt man die Oxyphenyl-fluoren-carbonsäure in einem Schwefelsäurebade allmählich bis auf 200° in einem langsamen Strome trockner Luft, so wird zuerst das Krystallbenzol, dann Kohlendioxyd abgespalten. Eine nennenswerte Oxydation³⁾ tritt in diesem Falle nicht ein. Die orangerote Schmelze erstarrte krystallinisch und lieferte beim Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin farblose Nadelchen, die bei 178—179° unter Braunfärbung schmolzen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 88.37, H 5.43.

Gef. » 88.34, » 5.51.

Das vorliegende Oxyphenyl-fluoren ist identisch mit dem Produkt, das Bistrzycki und Vlekke⁴⁾ durch Kondensation von Fluorenalcohol mit Phenol dargestellt haben.

¹⁾ Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte 34, 3065, 3072 [1901].

²⁾ H. v. Liebig, diese Berichte 41, 1646 [1908].

³⁾ Vergl. J. Schmidt und Bauer, ebenda 38, 3738 [1905].

⁴⁾ Vergl. Vlekke, Die Kondensationen von Benzhydrol und Fluorenalcohol mit einwertigen Phenolen. Inaug.-Dissert. Friburg (Schweiz) 1905, S. 18.

Schwefelsäure selbst beim Anwärmen nur schwer gelöst und zwar, wenn man nicht zu stark erhitzt, ohne Färbung.

$C_{21}H_{14}O_2$. Ber. C 84.56, H 4.69.
Gef. » 84.68, » 4.95.

9-(3'-Methyl-4'-oxy-phenyl)-fluoren, $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{array} > \overset{(9)}{C}H.C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3(3') \\ OH(4') \end{array}$,

aus der oben beschriebenen, zugehörigen Carbonsäure (aus *o*-Kresol) durch Erhitzen auf 220° dargestellt, krystallisiert bei teilweisem Verdunsten seiner Benzollösung in farblosen, sechsseitigen Prismen, die bei 165—166° unter Braunfärbung schmelzen. Leicht löslich in kaltem Alkohol oder Benzol, noch leichter in Äther, schwer in kochendem Ligroin.

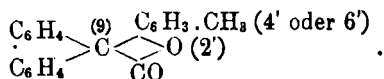
$C_{20}H_{16}O$. Ber. C 88.24, H 5.88.
Gef. » 88.11, » 5.96.

Das Acetylderivat dieses Methoxyphenyl-fluorens entsteht beim Kochen der *p*-Oxysäure aus *o*-Kresol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wie das vorige Acetylprodukt. Es krystallisiert aus Benzol-Ligroin bei starker Abkühlung in farblosen, zu Rosetten vereinigten Prismen vom Schmp. 95—97°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, beträchtlich auch in siedendem Ligroin.

$C_{22}H_{18}O_2$. Ber. C 84.07, H 5.73.
Gef. » 84.14, » 5.76.

Diphenyl-glykolsäure und *m*-Kresol.

9-[4'(?) -Methyl-2'-oxy-phenyl-]fluoren-9-carbonsäure-lacton,



Auch in diesem Falle wird eine *p*-Oxysäure und das Lacton einer *o*-Oxysäure erhalten, doch tritt — anders als bei der analogen Benzilsäure-Kondensation — die Menge der *p*-Oxysäure stark zurück, so daß sie nur etwa $\frac{1}{3}$ der Lacton-Ausbeute beträgt. Die *p*-Oxysäure erwies sich als so schwer krystallisierbar, daß vorläufig auf ihre Charakterisierung verzichtet wurde.

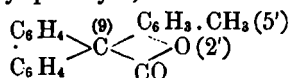
Das Lacton scheidet sich beim Verdunsten der Benzollösung, in der es sich gebildet hat, in kleinen Krystallen aus, zwischen die eine rote, ölige Verunreinigung eingelagert ist. Dieses Rohprodukt wurde durch Aufstreichen auf Ton vom Öl befreit und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert: Schief abgestumpfte, meist zu Aggregaten vereinigte Prismen. Schmp. 192°. Auch aus Alkohol krystallisierbar. Leicht löslich in heißem Eisessig.

$C_{21}H_{14}O_2$. Ber. C 84.56, H 4.69.
Gef. » 84.38, » 4.76.

Die Methylgruppe befindet sich gegenüber dem Fluorenrest sehr wahrscheinlich in der Stellung 4'; doch erscheint auch ihre Stellung 6' nicht unmöglich.

Diphenylen-glykolsäure und *p*-Kresol.

9-(5'-Methyl-2'-oxy-phenyl-)fluoren-9-carbonsäure-lacton,



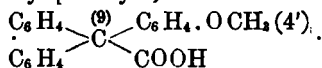
Einziges Produkt der Reaktion ist hier ein Lacton, das zunächst als rot gefärbtes Öl erhalten wurde. Beim Verreiben mit Ligroin wurde es fest und bildete, aus Benzol-Ligroin krystallisiert, wasserhelle, flächenreiche, dicke Täfelchen. Schmp. 138°. Sie sind in kaltem Äther oder schwach angewärmtem Eisessig leicht löslich, ziemlich leicht in kochendem Ligroin oder heißem Alkohol, aus welchem letzterem sie auch gut krystallisierbar sind.

$C_{21}H_{14}O_2$. Ber. C 84.56, H 4.69.
Gef. » 84.54, 84.90, » 4.74, 4.80.

Im Verhalten gegen Kalilauge gleicht dieses Lacton dem aus Phenol gewonnenen.

Diphenylen-glykolsäure und Anisol.

9-(4'-Methoxy-phenyl-)fluoren-9-carbonsäure,



Gleich der Benzilsäure¹⁾ läßt sich die Diphenylen-glykolsäure auch leicht mit Phenoläthern kondensieren; z. B. erfolgt die Paarung mit Anisol sehr glatt bei Innehaltung der für die Phenol-Kondensation oben gegebenen Vorschrift. Die entstandene Methoxysäure krystallisiert aus Benzol nach Zusatz von wenig Ligroin in farblosen, zu Krusten vereinigten, mikroskopischen Blättchen, die, frisch umkrystallisiert, bei 144—145° unter Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther oder Eisessig, weniger in Benzol.

$C_{21}H_{16}O_3$. Ber. C 79.74, H 5.07.
Gef. » 79.75, » 5.38.

9-(4'-Methoxy-phenyl-)fluoren, $(C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (4').

Auch die Methoxysäure spaltet bei langsamem Erhitzen auf 160° Kohlendioxyd ab. Die kirschrote Schmelze wurde erst aus Benzol,

¹⁾ Vgl. Rentschler, Inaug.-Dissert., Freiburg (Schweiz) 1906, S. 28.

dann aus Alkohol krystallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 121—122°, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, mehr noch in kaltem Benzol oder Eisessig, erheblich löslich auch in siedendem Ligroin.

$C_{20}H_{16}O$. Ber. C 88.24, H 5.88.
Gef. » 88.28, » 5.98.

Abspaltung von Kohlenoxyd aus den drei vorstehend beschriebenen tertiären Säuren.

Wird die *p*-Oxy-triphenylessigsäure oder ihre Verwandten mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so erfolgt die Abspaltung von Kohlenoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur unter so starkem Aufschäumen¹⁾, daß diese Reaktion nicht wohl übersehen werden kann. Im Gegensatz hierzu lösen sich die Oxyphenyl-fluorencarbonsäure und ihre beiden oben beschriebenen Analogen in konzentrierter Schwefelsäure erst bei gelindem Anwärmen ohne merkliche Gasentwicklung, und selbst beim Erhitzen der Lösung erfolgt die Abspaltung von Kohlenoxyd so langsam, daß sie nur bemerkt werden kann, wenn das entweichende Gas in geeigneter Weise quantitativ aufgefangen wird. Wir verfahren dabei in der bereits wiederholt angegebenen Weise²⁾.

Die Oxyphenyl-fluoren-carbonsäure gelangte in benzolfreier Form zur Verwendung. Sie löst sich in der konzentrierten Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die bei höherer Temperatur einen Stich ins Bräunliche annimmt. Die Entwicklung von Kohlenoxyd beginnt bei ungefähr 130°, ist zwischen 160° und 170° am stärksten und um 200° beendet. Endtemperatur 220°.

$C_{20}H_{14}O_2 - CO$. Ber. CO 9.27. Gef. CO 4.67, 5.04.

Daneben tritt ein wenig Schwefeldioxyd auf.

Die Lösung der Methyl-oxyphenyl-fluoren-carbonsäure (aus *o*-Kresol) in konzentrierter Schwefelsäure besitzt eine an Kaliumpermanganat erinnernde Färbung. Die bei ca. 140° beginnende Kohlenoxyd-Abspaltung ist bei etwa 160° am lebhaftesten und dauert bis ungefähr 180° an. Endtemperatur 220°.

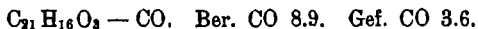
$C_{21}H_{18}O_2 - CO$. Ber. CO 8.9. Gef. CO 7.04.

¹⁾ Vergl. Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte 39, 61, Anm. 1 [1906].

²⁾ Dieselben, ebenda, S. 53—54. Abbildungen des benutzten, sehr einfachen Apparats finden sich bei v. Siemiradzki, Inaug.-Dissert., Freiburg (Schweiz) 1908, S. 16, sowie bei Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. II. Aufl., Berlin 1909, S. 567.

Auch hier bildete sich nebenbei etwas Schwefeldioxyd (annähernd 9 ccm).

Die Methoxyphenyl-fluoren-carbonsäure löst sich in der Schwefelsäure mit Bordeauxfärbung. Das Auftreten von Kohlenoxyd war erst von 190° an zu bemerken.



In allen drei Fällen scheidet die wieder erkaltete schwefelsaure Lösung beim Eingießen in Wasser keinen Niederschlag aus, was auf die Bildung von Sulfonsäuren hindeutet.

Wie man sieht, ist bei keiner der drei Säuren die Kohlenoxyd-Abspaltung eine quantitative, während sie bei den bisher untersuchten Oxy-triphenylessigsäuren fast stets den berechneten Wert nahezu erreichte. Der Grund für dieses abweichende Verhalten der vorliegenden Säuren kann darin liegen, daß sie viel leichter Kohlendioxyd verlieren als die Triphenylessigsäure und ihre Derivate. Wenn, wie oben gezeigt wurde, die beiden Oxyphenyl-fluorencarbonsäuren schon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Sdp. 136.4°) Kohlendioxyd abspalten, so erscheint es sehr wohl möglich, daß diese Reaktion zum Teil eintritt, bevor die Schwefelsäure bei noch höherer Temperatur Kohlenmonoxyd eliminierend wirkt. — Doch ist es auch möglich, daß die Säuren, weil und soweit sie bei der relativ hohen Temperatur sulfoniert worden sind, der Abspaltung von Kohlenoxyd nicht mehr unterliegen. — Endlich ist es denkbar, daß primär auch in diesen Fällen eine quantitative Abspaltung von Kohlenoxyd tatsächlich stattfindet, indem aber sekundär ein Teil des naszierenden Gases durch die über 160° erhitze Schwefelsäure oxydiert wird. Haben doch Bistrzycki und von Siemiradzki¹⁾ gezeigt, daß konzentrierte Schwefelsäure bei dieser Temperatur eingeleitetes Kohlenoxyd teilweise zu oxydieren imstande ist. Eine Entscheidung hierüber wird wohl die noch ausstehende genaue Untersuchung der Produkte liefern, die in der Schwefelsäure hinterbleiben.

Bemerkenswert ist ferner die Höhe der für die Kohlenoxyd-Abspaltung hier erforderlichen Temperatur. Die anscheinend kleine Verschiedenheit im Bau der *p*-Oxy-triphenylessigsäure und der *p*-Oxyphenyl-diphenylen-essigsäure bewirkt also, daß letztere viel schwerer Kohlenoxyd, dagegen erheblich leichter Kohlendioxyd abgibt als erstere.

Die Arbeit wird fortgesetzt; insbesondere wird versucht, das 4'-Oxyphenyl-fluoren in sein Carbinol und dieses in das entsprechende, dem *p*-Fuchson analoge Chinoid überzuführen.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 54 [1906].

Die Kondensation der Diphenylen-glykolsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ist im unterzeichneten Laboratorium bereits eingehend studiert worden¹⁾.

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

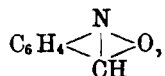
398. Otto Mumm und Hugo Hesse: Über die Konstitution des Benzoyl-anthranils.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.)

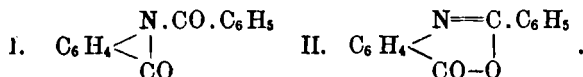
(Eingegangen am 8. August 1910.)

Die Lösung des Anthranil-Problems ist dadurch sehr erschwert worden, daß man lange Zeit hindurch das Benzoyl-anthranil wegen seiner Bildung aus Anthranil als diesem analog konstituiert betrachtet und versucht hat, die Struktur des Anthranils aus derjenigen der Benzoylverbindung abzuleiten. Weil Anthranilsäure sich viel leichter in Benzoyl-anthranil überführen läßt als Anthranil, ist als erster Bamberger²⁾ zu der Überzeugung gekommen, daß eine solche Strukturanalogie nicht vorhanden ist, und daß deshalb auch keine Rückschlüsse aus der Konstitution der einen Verbindung auf diejenige der anderen gemacht werden dürfen.

Während durch die Untersuchungen von Bamberger und seinen Schülern³⁾ das Anthranil mit Sicherheit als Benzisoxazol,



erkannt worden ist, kommen für das Benzoyl-anthranil noch zwei Formeln in Frage, die von Friedländer und Wleügel⁴⁾ (I) und die von Angeli und Angelico⁵⁾ (II) zuerst vorgeschlagene.



¹⁾ Vergl. die Inaug.-Dissertationen von O. Rentschler und Amédée Schneider, Freiburg (Schweiz), 1906 bezw. 1910.

²⁾ Diese Berichte **36**, 822 [1903].

³⁾ Diese Berichte **42**, 1660 [1909]; daselbst weitere Zitate. Vergl. dagegen Heller, Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 145 [1908].

⁴⁾ Diese Berichte **16**, 2229 [1883].

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. **30**, II, 270 [1900].