

**422. Hugo Weil, Karl Dürrschnabel
und Paul Landauer¹⁾: Über Einwirkung von schwefliger
Säure und von Sulfiten auf Farbstoffe verschiedener Klassen.**

(Eingegangen am 4. Oktober 1911.)

In diesen Berichten 38, 3492 [1905] sind einige Versuche über Einwirkung der schwefligen Säure auf Triphenylmethan-Farbstoffe mitgeteilt. Wir haben die Versuche auf einige andere Farbstoffe und farbstoffähnliche Körper ausgedehnt.

1. Eine wäßrige Lösung von Methyleneblau behält zunächst ihre Farbe beim Einleiten von schwefliger Säure. Bei mehrstädigem Stehen aber tritt Entfärbung ein, und es scheiden sich schöne gelbe Krystalle aus, deren Menge aber nie sehr beträchtlich ist. Die Substanz ist löslich in Alkalien und überschüssigen Säuren, hat also gleichzeitig sauren und basischen Charakter. Der erstere Umstand läßt auf den Eintritt von Sulfogruppen schließen. Zahlreiche Wiederholungen führten stets zu dem gleichen Produkt aus dessen immer gleichbleibenden Analysenzahlen hervorging, daß nicht die einfache Leuko-methyleneblau-sulfosäure entstanden war. Sie entsprachen am besten den Formeln $C_{32}H_{26}N_6O_8S_3 + 5H_2O$ oder $4\frac{1}{2}H_2O$, so daß man mit Sicherheit nur sagen kann, daß auf zwei Methyleneblau-Reste drei Sulfogruppen eingetreten sind. (Ob die Bindung der beiden Methyleneblau-Reste durch eine Sulfon-Gruppe oder von Kern zu Kern stattfindet, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden.)

Versuche zur Darstellung von Derivaten stießen auf Schwierigkeiten. Bei der Einwirkung von Chlorphosphor trat starke Blaufärbung ein; es konnte keine charakterisierte Substanz isoliert werden. Gegen schmelzendes Alkali erwies sich die Verbindung von bemerkenswerter Beständigkeit, schließlich trat vollkommene Zersetzung ein. Nur bei nicht zu lange andauernder Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde manchmal ein krystallisierter Körper erhalten, der aber kein einfaches Derivat zu sein scheint.

2. Die Einwirkung von neutralem Sulfit auf Methyleneblau vollzieht sich in der Weise, daß Leuko-methyleneblau gebildet wird, wobei als Zwischenprodukt ein stark gefärbter, metallglänzender Niederschlag beobachtet wurde, der wahrscheinlich aus schwefligsaurem Methyleneblau besteht, der jedoch nicht frei von Asche erhalten werden konnte. Beim Erwärmen in der Lösung entfärbt er sich und gibt Leukoblau.

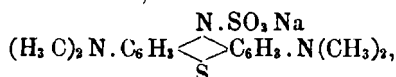
3. Natriumbisulfit bewirkt nach einiger Zeit ebenfalls Entfärbung der Methyleneblau-Lösung. Es entsteht zunächst ein matt-

¹⁾ K. Dürrschnabel, Inaug.-Diss., Gießen 1907. P. Landauer, Inaug.-Diss., Würzburg 1909.

blau gefärbter Niederschlag, der nach 3—4-tägigem Stehen, rascher beim Erwärmen, in eine gelbe krystallisierte Ausscheidung von Leukomethylenblau-sulfonsäure übergeht.

Beim Eindampfen der Mutterlauge scheiden sich Produkte aus, die Gemische von Leukoblau mit dessen Sulfosäure sind; sie lösen sich demgemäß nicht mehr vollständig in Ammoniak.

Dunstet man die ursprüngliche Mutterlauge indessen bei niedriger Temperatur vorsichtig ein, so erhält man silberglänzende Blättchen von großer Löslichkeit, die sich an der Luft augenblicklich blau färben und deren Natur wohl durch Annahmemeiner Sulfaminsäure-Bildung erklärt wird,



die beim Erwärmen teils in Sulfosäure übergeht, und zum anderen Teil unter Bildung von Leukoblau gespalten wird.

Die Bildung von Sulfaminsäuren bei Reduktion mit Bisulfit ist von dem einen von uns mehrfach beobachtet worden¹⁾.

4. Nitro-methylenblau (Methylengrün) und schweflige Säure. Bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitro-methylenblau bildet sich (da ein Kernwasserstoff mehr besetzt ist) keine dem Methylenblau-Derivat ähnliche Verbindung, sondern es entsteht Nitro-leukomethylenblau-sulfonsäure.

Die Substanz von ausgesprochen sauren Eigenschaften läßt sich zu einem grüneu Farbstoff oxydieren. In der schwefligsauren Mutterlauge befinden sich basische Körper, die sich rein blau oxydieren und vermutlich Aminverbindungen sind.

Reduziert man die fertige Nitro-leuko-säure mit Zink und Salzsäure so erhält man das Zinksalz einer Amino-leuko-Säure, das ein rein blaues Oxydationsprodukt liefert.

5. Meldolas Blau (Neublau) und schweflige Säure. Dieser Farbstoff läßt sich durch schweflige Säure rasch entfärben; aus der Lösung kann man (s. experimenteller Teil) ein schön krystallisiertes Produkt gewinnen, das trotz seiner geringen Löslichkeit in Alkalien eine Monosulfidsäure²⁾ der dem Farbstoff zugrunde liegenden Leuko-Verbindung darstellt.

6. Indamine geben bei Behandlung mit schwefliger Säure bzw. Bisulfit Leuko-disulfosäuren, soweit es sich um Ausgangsmaterialien

¹⁾ H. Weil, D. R. P. 147552 und E. Moser, Inang.-Diss., Tübingen 1908, s. auch Bamberger und Hindermann, B. 30, 654 [1897].

²⁾ Die hochmolekularen, noch basische Gruppen enthaltenden Leukomonosulfosäuren sind durchweg in Alkalien nicht glatt löslich (z. B. die Monosulfosäure des Leuko-malachitgrüns).

mit freien Aminogruppen handelt. Das tetramethylierte Indamin lieferte eine Monosulfosäure.

Die erstgenannten Indamine werden durch schweflige Säure nicht glatt reduziert, vermutlich weil diese Säure sowie die entstehende Schwefelsäure auch spaltend wirken. Die Reduktion erfolgt glatt mit Bisulfit. Beim Tetramethyl-indamin tritt diese Schwierigkeit nicht auf.

7. Safranine, Induline Rhodamine werden durch schweflige Säure nicht einmal spurenweise entfärbt. Es scheiden sich nach einiger Zeit schwerlösliche, stark gefärbte Salze ab, die stets schweflige Säure enthalten, die aber in trockenem Zustande nie frei von Sulfaten zu erhalten waren (Analysen s. experimenteller Teil.)

Experimenteller Teil.

Methylenblau und schweflige Säure. 10 g salzsaures Methylenblau werden in 150 ccm Wasser in der Wärme aufgelöst und nach dem Erkalten Schwefeldioxyd eingeleitet, bis die Flüssigkeit darnach riecht. Nach 12—14-stündigem Stehen ist sie entfärbt. Man kocht zur Entfernung der überschüssigen schwefligen Säure. Nach dem Erkalten, oft nach längerem Stehen, zeigen sich gelbe Krystalle, die man aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure, umkrystallisiert. Die Substanz ist an der Luft ziemlich haltbar, löslich in Säuren und in Alkalien.

nach Dürr- schnabel.	}	1. 0.1086 g Sbst.: 0.1741 g CO ₂ , 0.0525 g H ₂ O,	} nach Dennstedt.
		2. 0.1427 » » : 0.2268 » » , 0.0708 » » ,	
		3. 0.1894 » » : 0.3036 » » , 0.0910 » » ,	
		4. 0.1851 » » : 0.2950 » » , 0.0922 » » , 0.2452 » BaSO ₄ ,	
		5. 0.1260 » » : 10.9 ccm N (16°, 711 mm).	
nach Landauer.	}	6. 0.1411 » » : 0.2233 g CO ₂ , 0.0680 g H ₂ O,	
		7. 0.1116 » » : 0.1438 » BaSO ₄ ,	
		8. 0.5398 » » : 0.0504 » Gew.-Verl. bei 118°.	

C₃₂H₃₆N₆S₅O₈ + 4½ H₂O. Ber. N 9.62, C 43.18, H 5.15, S 18.32, H₂O 9.27.

C₃₂H₃₆N₆S₅O₈ + 5 H₂O. » » 9.52, » 43.53, » 5.21, » 18.14, » 10.20.

1.	C 43.72,	H 5.42,	—	—	—
2.	» 43.15,	» 5.56,	—	—	—
3.	» 43.17,	» 5.38,	—	—	—
4.	» 43.46,	» 5.58,	S 18.20,	—	—
5.	—	—	—	N 9.42,	—
6.	» 43.10,	» 5.32,	—	—	—
7.	—	—	» 17.66,	—	—
8.	—	—	—	—	H ₂ O 9.33 ¹⁾ .

¹⁾ Der Gewichtsverlust erfolgt langsam bei 110°. Bei langer Dauer oder höherer Temperatur tritt unter Blaufärbung wieder Gewichtszunahme ein.

Die Analysen sind von Substanzen verschiedener Darstellung.

Oxydation mit Bichromat gibt einen blauen Farbstoff, der sich aus heißem Wasser umkrystallisieren läßt und Wolle in schwach saurem Bade mit methylenblau-ähnlicher Nuance färbt.

Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf die eben genannte Substanz. 4 g der Substanz werden mit etwa 40 g Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig bis zur Lösung (und höchstens $\frac{1}{2}$ Stunde) gekocht. Man gießt in 200 ccm Wasser und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Grünliches Pulver, sehr hygroskopisch. (Wurde einmal in einer zur Analyse nicht zureichenden Menge aus verdünnter Essigsäure krystallisiert erhalten.)

0.1076 g Sbst.: 0.1950 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.0961 g Sbst.: 8.7 ccm N (22°, 721 mm).

C₂₆H₃₉N₆S₃O₁₁. Ber. C 48.44, H 4.37, N 9.50.

Gef. » 48.50, » 5.40, » 9.93.

Einwirkung von Natriumsulfit auf Methylenblau. 10 g salzsaures Methylenblau werden in 400 ccm Wasser gelöst und 17 g krystallisiertes Natriumsulfit zugesetzt. Nach 12-stündigem Stehen ist die Lösung unter Ausscheidung eines krystallinischen, bronzeglänzenden Niederschlags entfärbt. Letzterer ist stets aschehaltig und konnte nicht analysenrein dargestellt werden, da er sich beim Erwärmen verändert. Bei 6-stündigem Erwärmen der Flüssigkeit geht der Niederschlag in einen gelben Körper über, der sich in Äther löst. Nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz und Abdunsten im Kohlensäurestrom hinterbleiben gelbe Krystalle vom Schmp. 185° des Leuko-methylenblaus.

0.1290 g Sbst.: 0.3190 g CO₂, 0.0785 g H₂O.

C₁₆H₁₉N₃S. Ber. C 67.36, H 6.67.

Gef. » 67.45, » 6.52.

Einwirkung von Natriumbisulfit auf Methylenblau. 10 g aschefreies Chlorhydrat des Farbstoffes werden in 300 ccm Wasser gelöst und 50 ccm Natriumbisulfit von 40° zugegeben. Nach 12-stündigem Stehen tritt Entfärbung ein unter Ausscheidung einer mattblauen, zähflüssigen Substanz. Bei etwa 6-stündigem Erwärmen der Reaktionsmasse lagert sie sich in einen gelben, krystallinischen Körper um. Löslich in Ammoniak und überschüssigen Säuren. Wird aus ersterer Lösung durch Essigsäure gefällt. Der entsprechende Farbstoff färbt in etwas grünlichem Ton als Methylenblau.

Die Analysenzahlen ergaben, daß eine Monosulfosäure mit 2 Mol. Krystallwasser vorliegt.

0.1553 g Sbst.: 0.2792 g CO₂, 0.0877 g H₂O. — 0.0968 g Sbst.: 0.1092 g BaSO₄. — 0.1403 g Sbst.: 0.0120 g Gew.-Verl. bei 135°.

(Bei 110° gab die Substanz nicht alles Wasser ab, über 135° nimmt das Gewicht unter Blaufärbung wieder zu.)

$C_{16}H_{19}N_3S_2O_3 + 2H_2O$. Ber. C 47.88, H 5.73, S 15.96, H_2O 8.98.

Gef. » 48.19, » 6.27, » 15.48, » 8.55.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitro-methylenblau. 5 g Methylenblau, gelöst in 150 ccm Wasser und schweflige Säure eingeleitet. Nach 12-stündigem Stehen ist die Flüssigkeit bis auf einen rotvioletten Ton entfärbt. Man entfernt die überschüssige schweflige Säure durch Kochen und läßt erkalten. Es fallen dunkelbräunliche Krystalle aus, löslich in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren, nicht in Essigsäure.

0.1312 g Sbst.: 0.2256 g CO_2 , 0.0492 g H_2O . — 0.1972 g Sbst.: 23.8 ccm N (22°, 714 mm).

$C_{16}H_{18}N_4S_2O_3$. Ber. C 46.83, H 4.39, N 13.66.

Gef. » 46.89, » 4.13, » 13.25.

Reduktion des Nitro-leuko-methylenblaus. 2 g Nitro-leuko-sulfosäure werden in verdünnter Salzsäure gelöst und so lange unter Erwärmen Zinkstaub zugegeben, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Heiß Filtrieren; beim Erkalten scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, der das Zinksalz der Sulfosäure des Amino-leuko-methylenblaus ist.

0.1402 g Sbst.: 0.0133 g ZnO .

$C_{32}H_{38}N_8S_4O_6Zn$. Ber. Zn 7.89. Gef. Zn 7.62.

Meldolas Blau (Neublau) und schweflige Säure. 10 g Neublau werden in der 20-fachen Menge Alkohol gelöst, nach dem Filtrieren mit Natriumbisulfit versetzt und Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Es tritt bald Entfärbung unter Ausscheidung einer harzigen Masse ein, die nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade und nochmaligem Einleiten von Schwefeldioxyd krystallinisch wird.

Braune Krystalle, die aus viel Wasser, das mit etwas Bisulfit versetzt war, umkrystallisiert wurden. Das reine Produkt ist fast farblos und gut krystallisiert. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Alkalien.

0.2116 g Sbst.: 0.4386 g CO_2 , 0.0922 g H_2O . — 0.1558 g Sbst.: 0.3222 g CO_2 , 0.0674 g H_2O . — 0.2488 g Sbst.: 0.1531 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{16}N_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Ber. C 56.39, H 4.96, S 8.35, H_2O 7.05

Gef. » 56.53, 56.40, » 4.88, 4.85, » 8.45, » (bei 120°) 7.12.

Die Substanz hinterließ geringe Mengen Asche (Natriumsulfat).

0.2863 g Sbst.: 0.0025 g Na_2SO_4 , entsprechend 0.28% Na.

Phenyl-indamin und Bisulfit. Phenylindamin, erhalten durch gemeinschaftliche Oxydation mit 4 ccm 50-prozentiger Bichromatlösung von 1.8 g *p*-Phenylendiamin-Chlorhydrat und 1.3 g salzsaurem Anilin in 150 ccm Wasser,

wurde mit Natriumbisulfit versetzt. Sofortige Entfärbung, Aufkochen, Abfiltrieren vom Chromschlamm und Versetzen des Filtrats mit 20-prozentiger Schwefelsäure.

Abscheidung von farblosen, glänzenden Blättchen, die aus heißem, bisulfithaltigem Wasser umkrystallisiert wurden.

Leicht löslich in alkalischen Medien.

0.1451 g Sbst.: 0.2122 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.1553 g Sbst.: 0.1969 g BaSO₄.

C₁₂H₁₃N₃S₂O₆. Ber. C 40.11, H 3.62, S 17.82.

Gef. » 39.88, » 4.13, » 17.41.

Tolyl-indamin und Bisulfit.

Tolylindamin, erhalten aus 1.9 g salzsaurem Tolylendiamin und 1.4 g salzsaurem *o*-Toluidin in 150 ccm Wasser mit 4.0 ccm 50-prozentiger Bichromat-Lösung, versetzt mit Natriumbisulfit usw. wie beim vorigen Versuch.

0.1386 g Sbst.: 0.2198 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.2606 g Sbst.: 0.3044 g BaSO₄.

C₁₄H₁₇N₃S₂O₆. Ber. C 43.41, H 4.89, S 16.53.

Gef. » 43.25, » 4.83, » 16.04.

Phenyl-tolyl-indamin und Bisulfit.

Das Indamin wurde erhalten durch Zusammenoxydieren von *p*-Phenylendiamin- und *o*-Toluidin-Chlorhydrat, wie bei den vorigen Versuchen und ebenso mit Bisulfit behandelt.

0.1318 g Sbst.: 0.2002 g CO₂, 0.0507 g H₂O. — 0.1402 g Sbst.: 0.1718 g BaSO₄.

C₁₃H₁₅N₃S₂O₆. Ber. C 41.82, H 4.02, S 17.15.

Gef. » 41.43, » 4.31, » 16.83.

Tetramethyl-phenyl-indamin, Bisulfit und schweflige Säure.

Durch Zusammenoxydieren einer Lösung von 2.08 g salzsaurem Amino-dimethylanilin und einer Lösung von 1.2 g Dimethylanilin in der zureichenden Menge Salzsäure mit 4.0 ccm 50-prozentiger Natriumbichromat-Lösung in ca. 100 ccm Wasser scheidet sich das Chlorzink-Doppelsalz des Indamins in schönen, kupferglänzenden Krystallen aus, die durch mäßigen Zusatz von Salzsäure nahezu frei von unlöslichen Chromverbindungen erhalten werden können. Sie wurden abgesaugt, in ca. 150 ccm Wasser gelöst und mit Natriumbisulfit versetzt. Die Entfärbung erfolgt hier nicht sofort, dagegen rasch beim Einleiten von schwefliger Säure.

Man versetzt bei mäßiger Wärme mit Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion und filtriert heiß von ausgeschiedenem Zinkcarbonat. Säuert man das Filtrat mit Essigsäure schwach an, so scheiden sich beim Erkalten farblose, glänzende Krystalle aus. Reinigung durch nochmaliges Lösen in Soda und Ansäuern mit Essigsäure.

Die Substanz ist leicht löslich in einem geringen Überschuß von verdünnten Mineralsäuren.

0.1312 g Sbst.: 0.2746 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₁₆H₂₁N₃SO₃. Ber. C 57.31, H 6.27, S 9.55.

Gef. » 57.08, » 6.54, » 9.37.

Tolu-safranin und schweflige Säure.

5 g Tolu-safranin in ca. 150 ccm Wasser gelöst, filtriert und nach Zusatz von etwas Natriumbisulfit schweflige Säure eingeleitet. Selbst bei tagelangem Erwärmen der schwefligsauren Lösung tritt keine Entfärbung ein. Beim Erkalten scheidet sich ein gut krystallinischer Körper aus, der aus bisulfithaltigem Wasser umkrystallisiert wurde.

1. 0.1556 g Sbst.: 0.3219 g CO₂, 0.0831 g H₂O.

2. 0.1985 g Sbst.: 0.4116 g CO₂, 0.1085 g H₂O.

3. 0.2473 g Sbst.: 0.0948 g BaSO₄ } im Bombenrohr.

4. 0.2326 g Sbst.: 0.0916 g BaSO₄ }

5. 0.2239 g Sbst.: 0.0948 g BaSO₄ } durch Erhitzen mit Soda und Salpeter.

6. 0.3075 g Sbst.: 0.0926 g BaSO₄ } beim Fällen der salzsauren Lösung

7. 0.1418 g Sbst.: 0.0424 g BaSO₄ } mit Chlorbarium

8. 0.5675 g Sbst.: 0.0534 g Gewichtsverlust bei 90°.

Gef. 1. C 56.42, H 5.98.

» 2. » 56.55, » 6.12.

» 3., 4., 5. Gesamtschwefel 5.25, 5.37, 5.81.

» 6., 7. Schwefel als SO₄ 4.17, 4.14.

» 8. H₂O 9.41.

Zum Zwecke der direkten SO₄-Bestimmung muß man in sehr verdünnter Lösung arbeiten, da sich sonst leicht etwas Farbstoff mit ausscheidet.

Die Analysen zeigen, daß ein Gemisch von Sulfit und Sulfat vorliegt mit Vorwiegen des letzteren.

Ähnliche Resultate wurden erhalten bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Tetramethyl-pheno-safranin, Indulin B und (Dahl & Co.) und Rhodamin, wobei auf die eingangs angeführte Dissertation verwiesen werden kann. Es sei nur noch die Darstellung des erstgenannten Körpers beschrieben, da sie von einer älteren Literaturangabe ¹⁾ abweicht.

7.2 g Chlorzinkdoppelsalz des Tetramethyl-indamins in 500 ccm Wasser gelöst, 1.3 g salzsaures Anilin zugegeben, zum Sieden erhitzt und auf einmal 4.0 ccm 50-proz. Natriumbichromat-Lösung zugesetzt. Der Farbenschlag von Grün nach Rot erfolgt manchmal erst nach Zusatz von etwas Salzsäure.

¹⁾ B. 16, 865 [1883].

Heiß absaugen und das Filtrat aussalzen. Die Substanz ist gut krystallisiert und beständig (im Gegensatz zu den Angaben Bindschedlers, loc. cit.).

0.1321 g Sbst.: 0.2852 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1258 g Sbst.: 0.0208 g Zn SO₄.

(C₁₇H₂₁N₄Cl)₂ZnCl₂ Ber. C 59.26, H 5.16, Zn 7.29.

Gef. » 58.88, » 5.21, » 6.68.

München, Chem. Laboratorium von Dr. H. Weil.

423. Jul. Obermiller: Zur Wahrung meiner Rechte. Eine Erwiderung an Hrn. Holleman.

(Eingegangen am 7. Oktober 1911.)

In seiner neuesten Abhandlung¹⁾ weist Hr. Holleman darauf hin, daß nach ihm die *ortho*- und *para*-Orientierung auf eine Beschleunigung, die *meta*-Orientierung auf eine Verminderung der Substitutionsgeschwindigkeit zurückzuführen sei, sowie daß er bewiesen habe, daß der beschleunigende Einfluß auf die *ortho*- und *para*-Substitution beim Hydroxyl am größten, beim Methyl am kleinsten sei. Er läßt dabei unerwähnt, daß ich einige Jahre vor ihm die geeigneten Beweise bereits hierfür erbracht hatte²⁾, wobei ich davon absehe, daß ähnliche Anschauungen von weniger bestimmtem Charakter teilweise auch früher schon³⁾ entwickelt worden sind. Es ist dies jetzt das zweite Mal, daß ich zu einer Reklamation hierüber mich veranlaßt sehe, nachdem ich schon das erste Mal (a. a. O.) zu zeigen vermocht hatte, daß meine diesbezüglichen Feststellungen Hrn. Holleman durchaus bekannt gewesen sind.

Weiterhin hat er kürzlich⁴⁾ seine frühere Ansicht, daß eine von ihm so genannte »indirekte« Substitution ausschließlich in *ortho*- oder *para*-Stellung erfolge, als irrig erklärt, ohne darauf zu verweisen, daß ich die Unrichtigkeit dieser Ansicht schon in meiner damaligen Reklamation dargetan hatte unter Hinweis auf einen Fall, wo eine solche Substitution glatt in *meta*-Stellung erfolgt.

Ebenso hat er gleichzeitig seine Ansicht über den Grund, warum die Aminogruppe in konzentrierter Schwefelsäure eine starke *meta*-Orientierung äußert, zugunsten einer Auffassung geändert, die jetzt mit der meinigen⁵⁾ in hohem Grade verwandt ist, ohne daß er hierauf bei seinen Erörterungen hingewiesen hätte.

¹⁾ Holleman und Caland, B. 44, 2516 [1911].

²⁾ Vergl. J. pr. [2] 82, 464, 469 [1910].

³⁾ Lellmann, Prinzipien der organ. Synthese. Berlin 1887 (Oppenheim). — Kehrmann, B. 23, 132 [1890].

⁴⁾ B. 44, 725 [1911].

⁵⁾ Obermiller, Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern, S. 24. Leipzig 1909 (Joh. Ambr. Barth).