

Gelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver, unter dem Mikroskop rundliche Körner von nicht genauer erkennbarer Form. Am Licht färbt es sich braun; beim Aufbewahren im Dunkeln behält es seine helle Farbe viel länger als das einfache Silbersalz.

Die Untersuchungen sollen, soweit es die Verhältnisse gestatten, fortgesetzt werden.

Dresden, Ende Juli 1918.

157. Richard Meyer und Wilhelm Meyer: Pyrogene Acetylen-Kondensationen. V.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 2. August 1918.)

Die früheren Untersuchungen¹⁾ hatten in dem durch Acetylen-Kondensation erhaltenen Teer neben dem in beträchtlicher Menge auftretenden Benzol, Toluol, *m*- und *p*-Xylol ergeben. Im Anschluß hieran stellten wir uns die Aufgabe, diesen Teer auch auf die Anwesenheit noch anderer Benzol-Homologen zu prüfen.

o-Xylol. Es gelang in der Tat, in der Fraktion 130—145°, neben Styrol, *m*- und *p*-Xylol, kleine Mengen von *o*-Xylol nachzuweisen, freilich nur auf indirektem Wege, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung²⁾. Als Oxydationsprodukte der genannten Kohlenwasserstoffe waren entstanden: aus den drei ersten Benzoesäure, Iso- und Terephthalsäure; Aus dem *o*-Xylol Phthalsäure. Um dem Einwande zu begegnen, daß diese von Naphthalin herrühren könnte, welches bei der Destillation mit übergegangen wäre, wurde käufliches Xylol mit etwas Naphthalin versetzt und destilliert; im Destillat war aber kein Naphthalin nachzuweisen. — Das Mengenverhältnis der Iso- und Terephthalsäure entsprach ungefähr dem vom *m*- und *p*-Xylol im technischen Xylol.

Mesitylen und Pseudocumol. In der letzten Abhandlung konnte schon vorläufig mitgeteilt werden, daß aus dem Teer eine Fraktion isoliert wurde, in welcher fast mit Sicherheit die Gegenwart der beiden Kohlenwasserstoffe festgestellt wurde. Dieses Ergebnis ist inzwischen bestätigt worden. Die Fraktion 150—172° enthielt reichliche Mengen Inden, welches durch Überführung in das sehr charak-

¹⁾ B. 45, 1609 [1912]; 46, 3183 [1913]; 47, 2765 [1914]; 50, 422 [1917].

²⁾ Nach dem Vorgang von Wilh. Erhard, Dissert., München 1916.

teristische Hydrindenoxybromid nachgewiesen wurde. Neben diesem erhielten wir eine bei 73° schmelzende Bromverbindung, welche offenbar mit dem von Beilstein und Kögler¹⁾ dargestellten 5-Brom-pseudocumol identisch ist. — Weiteres Bromieren führte zu einem bei 224—225° schmelzenden Produkt, dessen Brombestimmung die Formel $C_9H_9Br_3$ ergab. Da Tribrom-mesitylen nach Fittig und Storer²⁾ bei 224° schmilzt, Tribrom-pseudocumol nach Fittig und Laubinger³⁾ bei 225—226°, so ließ sich aus dem Schmelzpunkt kein Schluß ziehen, welche dieser Verbindungen vorlag. Es wurden deshalb aus Mesitylen und Pseudocumol des Handels über die Sulfamide die ganz reinen Kohlenwasserstoffe und aus diesen die Bromverbindungen dargestellt. Das so gewonnene Tribrom-mesitylen schmolz bei 223°; das Tribrom-pseudocumol bei 230°. Das Gemisch beider hatte den Schmp. 225°.

Entgegen der gewöhnlichen Erfahrung liegt also der Schmelzpunkt der Mischung nicht tiefer, als sich aus den Schmelzpunkten der Bestandteile und der Zusammensetzung der Mischung berechnen läßt, die Mischung folgt nicht dem Raoult'schen Gesetz. Offenbar lag in dem aus dem Acetylen-Teer gewonnenen Tribromid vom Schmp. 224—225° ein isomorphes, durch Krystallisation nicht trennbares Gemisch von Tribrom-mesitylen und Tribrom-pseudocumol vor. Diese Vermutung wurde durch Überführung des Kohlenwasserstoff-Gemisches in die Sulfamide bestätigt. — Damit war die Anwesenheit von Mesitylen und Pseudocumol unter den Produkten der Acetylen-Kondensation bewiesen.

Das bei diesen Versuchen benutzte Mesitylen des Handels, welches angeblich synthetisch aus Aceton gewonnen war, erwies sich als Pseudocumol-haltig. Wir haben deshalb diese Synthese wiederholt und konnten in dem so dargestellten Mesitylen, übereinstimmend mit den Erfahrungen Victor Meyers⁴⁾, keine Spur von Pseudocumol auffinden.

Weiter wurde noch untersucht, ob man durch Nitrierung des Gemisches von Mesitylen und Pseudocumol zu Produkten gelangt, die sich durch Krystallisation trennen lassen. Das Ergebnis war, daß man aus dem Nitrierungsgemisch beider das Trinitro-mesitylen leicht rein erhalten kann, nicht aber das leichter lösliche Trinitro-pseudocumol. Ersteres schmilzt bei 230—232°, letzteres bei 183—184°. Der Schmelzpunkt der Mischung lag tiefer als der des Trinitro-

¹⁾ A. 137, 323 [1866]. ²⁾ A. 147, 6 [1868]. ³⁾ A. 151, 264 [1869].

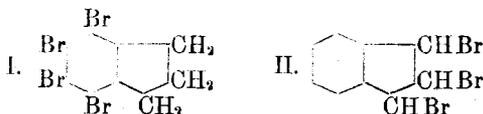
⁴⁾ B. 29, 2831 [1896]; 30, 1270 [1897].

pseudocumols. — Die Nitrokörper zeigen also in dieser Hinsicht ein anderes Verhalten als die Bromverbindungen.

Schließlich wurde noch bei einer größeren Anzahl von Paaren isomerer oder sonst verwandter Körper der Schmelzpunkt ihrer Mischungen im Vergleich mit dem der einzelnen Verbindungen bestimmt. Hierüber wird später berichtet werden.

Hydrinden. Auch der Nachweis dieses Körpers wurde schon in der IV. Abhandlung angedeutet. Seine Anwesenheit wurde in den Fraktionen 160—172° und 172—205° festgestellt. Er wurde als Tetrabrom-hydrinden, $C_9H_6Br_4$, charakterisiert. Da eine solche Verbindung noch nicht bekannt war, so haben wir sie aus Kahlbaumschem Hydrinden dargestellt und sie mit der aus dem Acetylen-Teer gewonnenen identisch befunden. Schmp. 200°. — Das Hydrinden wurde schließlich auch als Sulfamid identifiziert.

Das Tetrabrom-hydrinden war durch Einwirkung von Brom bei niederer Temperatur dargestellt. Ein Oxydationsversuch, welcher zur Tetrabrom-phthalsäure führte, zeigte, daß die Bromatome in den Benzolkern eingetreten waren: Formel I. Als dann aber die Bromierung in siedendem Chloroform ausgeführt wurde, erhielten wir ein Tribrom-hydrinden, welches bei der Oxydation Phthalsäure lieferte, also die Bromatome im 5-Ring enthält: Formel II.



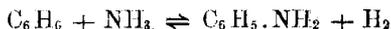
Der Verlauf der Halogenierung zeigt also dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur wie bei den Homologen des Benzols; der 5-Ring verhält sich wie eine offene Seitenkette. — Das Tribrom-hydrinden konnte auch aus dem Inden erhalten werden, indem dieses zuerst durch Addition von Brom in Inden-dibromid übergeführt und letzteres dann in siedendem Chloroform weiter bromiert wurde. Hieraus ergibt sich, daß 2 Bromatome an benachbarte Kohlenstoffatome des 5-Ringes getreten sind. Auch für das dritte darf die der Formel II entsprechende Stellung als sehr wahrscheinlich angenommen werden denn in der aliphatischen Reihe tritt nach den bisherigen Erfahrungen bei glatter Substitution an jedes Kohlenstoffatom immer nur 1 Atom Brom¹⁾.

Tetramethyl-benzole — Durol und *i*-Durol — könnten wir im Acetylen-Teer nicht nachweisen.

¹⁾ V. Meyer und A. D. Herzfelder, B. 26, 2432 [1893]; die Chlorierung verläuft aber anders.

Fluoranthren. Bei den früheren Arbeiten war ein Gemisch von Pikraten der höher siedenden Anteile des Acetylen-Teers erhalten worden, welches Hr. Kurt Taeger untersucht hat. Er hat daraus die schon früher als Produkte der Acetylen-Kondensation aufgefundenen Kohlenwasserstoffe Fluoren, Acenaphthen, Anthracen, Phenanthren, Pyren abgeschieden; außerdem eine kleine Menge Fluoranthren. Näheres darüber soll später mitgeteilt werden.

Anilin. In der zweiten Abhandlung über pyrogene Acetylen-Kondensationen war über die Bildung von Anilin durch den umkehrbaren Prozeß:



berichtet¹⁾. Der Versuch wurde inzwischen von J. P. Wibaut²⁾ wiederholt, welcher jedoch bei der von uns angewandten Temperatur von 550° kein Anilin nachweisen konnte; unter Mitwirkung von Katalysatoren erhielt er aber doch kleine, sicher nachweisbare Mengen der Base. Der letztere Befund ist eigentlich eine Bestätigung unserer Beobachtungen, wenn man daran festhält, daß die Wirkung der Katalysatoren nur in einer Beschleunigung von Vorgängen besteht, welche auch ohne deren Mitwirkung, wenn auch viel langsamer stattfinden. Wir haben es aber infolge der von Wibaut mitgeteilten Erfahrungen für nötig gehalten, uns durch nochmalige Wiederholung des Versuches ein Urteil über den Sachverhalt zu bilden. Zu unserer Überraschung konnten wir zunächst bei der konstanten Temperatur von 550° gleichfalls keine Anilinbildung nachweisen. Als dann aber die Operation innerhalb des Temperaturbereiches von 550—700° durchgeführt wurde, hatten sich unzweifelhaft kleine Mengen von Anilin gebildet, welche durch die Chlorkalk-Reaktion und als Acetanilid nachgewiesen wurden.

α -Thiotolen. Bei der Kondensation von Acetylen und Methan mit Schwefelwasserstoff war früher³⁾ ein Methyl-thiophen erhalten worden; ob in demselben die α - oder die β -Verbindung vorlag, oder ein Gemisch beider, blieb damals unentschieden. Es konnte jetzt durch Überführung in ein Pentabrom-thiotolen $\text{C}_5\text{HBr}_5\text{S}$, als α -Thiotolen charakterisiert werden.

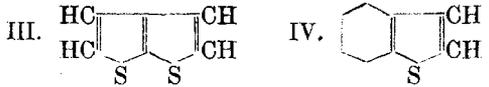
Thionaphthen. Die früheren Kondensationen von Acetylen mit Schwefelwasserstoff hatten ferner die Bildung von Thiophthen (III.) ergeben, die von Thionaphthen (IV.) wahrscheinlich gemacht⁴⁾:

¹⁾ R. Meyer und A. Tanzon, B. 46, 3184, 3198 [1913].

²⁾ B. 50, 541 [1917].

³⁾ R. Meyer und H. Wesche, B. 50, 430 [1917].

⁴⁾ B. 50, 431 ff. [1917].



Es konnte nun mittels der Bromverbindungen die Anwesenheit des Thionaphthens bestätigt werden.

Im Anschluß hieran wurde versucht, Thiophthen und Thionaphthen auch im Steinkohlen-Teer nachzuweisen, was aber nicht gelang¹⁾. — Auch aus Braunkohlen-Teer, in dem J. Boes²⁾ Thionaphthen nachgewiesen hat, konnten wir Thiophthen nicht abscheiden.

Durch die vorstehend mitgeteilten Tatsachen ist unsere Untersuchung dem Abschluß nahegerückt. Als Produkte pyrogener Acetylen-Kondensation wurden ermittelt:

Kohlenwasserstoffe.	Anthracen	C ₁₄ H ₁₀
Hexylen	Phenanthren	»
Benzol	Fluoranthren	C ₁₅ H ₁₀
Toluol	Pyren	C ₁₆ H ₁₀
<i>o</i> -Xylol	Chrysen	C ₁₈ H ₁₂
<i>m</i> - »	Sauerstoffverbindungen.	
<i>p</i> - »	Phenol	C ₆ H ₆ O
Styrol	Schwefelverbindungen.	
Pseudocamol	Thiophen	C ₄ H ₄ S
Mesitylen	α -Thiotolen	C ₆ H ₆ S
Inden	Thioxen	C ₆ H ₆ S
Hydrinden	Thiophthen	C ₈ H ₄ S ₂
Naphthalin	Thionaphthen	C ₈ H ₆ S
Hydro-naphthalin	Stickstoffverbindungen.	
α -Methyl-naphthalin	Pyrrol	C ₄ H ₅ N
β - » »	Pyridin	C ₅ H ₅ N
1,4-Dimethyl-naphthalin	Anilin	C ₆ H ₇ N
Biphenyl	Benzonitril	C ₇ H ₅ N
Acenaphthen	Chinolin	C ₉ H ₇ N
Fluoren	Carbazol	C ₁₂ H ₉ N

Unter ihnen nimmt Benzol und Naphthalin hinsichtlich der Menge die erste Stelle ein. Die Dimethyl-benzole sind hauptsächlich *m*- und *p*-Xylol, besonders die *m*-Verbindung, während *o*-Xylol dagegen sehr zurücktritt. In etwas reichlicher Menge wurde ferner Acenaphthen erhalten, und in den höheren Fraktionen begegneten wir neben Anthracen, Phenanthren, Fluoren, wiederholt dem Pyren. — Die Ähnlichkeit mit dem Steinkohlen-Teer ist unverkenn-

¹⁾ Auch A. Bezdrík, P. Friedländer und P. Koeniger, B. 41, 232 [1908] haben das vergeblich versucht.

²⁾ Apoth.-Ztg. 17, 565 [1902].

bar. Von den festen, hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, welche in den Handbüchern als Bestandteile des Steinkohlen-Teers aufgeführt werden, fehlt nur das Picen. Dieses ist aber in Wahrheit bisher nicht aus Steinkohlen-, sondern nur aus Braunkohlen-Teer und kalifornischen Petroleum-Rückständen erhalten worden¹⁾. — Eine Abweichung ist immer noch die geringe Menge des bei unseren Synthesen gebildeten Phenols, für welche eine Erklärung nicht gegeben werden kann²⁾.

Spezieller Teil³⁾.

Gewinnung und Verarbeitung des Teers. Die Apparatur war die früher benutzte. Da es sich jetzt um den Nachweis von Homologen des Benzols handelte, so wurden zur Verdünnung des Acetylens neben reinem Wasserstoff soviel als möglich die an Methan reichen Restgase der Kondensation verwendet. Ferner wurde das frühere Mischungsverhältnis 1 : 1 in 1 Vol. Acetylen : 2 Vol. Verdünnungsgas abgeändert⁴⁾, wodurch die Entflammungen bedeutend eingeschränkt wurden.

Die Temperatur des ersten Ofens betrug 550°, die des zweiten ungefähr 630°, die des dritten 850—900°.

Von erheblichem Einfluß ist die Strömungsgeschwindigkeit des Mischgases⁵⁾. Ist sie gering, 70—90 l in der Stunde, so entstehen mehr hochsiedende Kohlenwasserstoffe; beim schnelleren Durchströmen, etwa 120 l in der Stunde, überwiegen die leichter flüchtigen Verbindungen. Wir ließen in der Stunde ungefähr 100 l Mischgas durch die Öfen gehen. So wurden in längerer Arbeitszeit etwa 5 kg Acetylen-Teer gewonnen.

Bei der Destillation lieferte der Teer des ersten Ofens — ebenso wie bei der früheren Verarbeitung — von den Fraktionen, welche das Benzol und seine Homologen enthalten mußten, eine größere Menge, als der Teer der beiden folgenden Öfen. Die weitere Fraktionierung lieferte bei 80° etwa 600 g Benzol; die Fraktion 105—115°, welche das Toluol enthält, betrug etwa 120 g. Auch innerhalb 120—150° destillierte eine nicht unbeträchtliche Menge von Kohlenwasserstoffen. Diese Fraktion wurde mehrfach unter Anwendung eines

¹⁾ E. Bamberger und Fr. D. Chattaway, A. 284, 52 [1894].

²⁾ Neuere Äußerungen über die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe: D. T. Jones, C. 1917, I 1171; J. E. Zanetti und G. Egloff, C. 1918, I 494.

³⁾ Dissert. von Wilh. Meyer, Braunschweig 1918.

⁴⁾ Nach dem Vorgange von K. Taeger.

⁵⁾ H. Fricke, Dissert., Braunschweig 1914, S. 13 f.; B. 47, 2768 [1914].

hohen Aufsatzes durchfraktioniert, bis sich alles bei 130—145° überreiben ließ. Innerhalb dieser Grenzen sieden die Xylole und das Styrol.

Die Rohfraktion 150—205° wurde in die folgenden Einzelfractionen zerlegt:

150—172°: Mesitylen und Pseudocumol?

172—185°: Hydrinden?

185—205°: Tetramethyl-benzole?

o-Xylol. Von der Fraktion 130—145° wurden je 5 g mit einer Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser bei Gegenwart von wenig Alkali 8 Stdn. lang unter Rühren und Rückflußkühlung gekocht. Nachdem das überschüssige Permanganat durch einige Tropfen Alkohol zerstört war, wurde von dem gebildeten Braunstein abfiltriert, das Filtrat eingedampft, auf 70—80° erwärmt und mit rauchender Salzsäure angesäuert. Hierbei schieden sich Iso- und Terephthalsäure aus, die man abfiltrierte und über die Bariumsalze trennte. So wurden aus 20 g der Fraktion 130—145° etwa 14 g Isophthalsäure und 4 g Terephthalsäure erhalten. Das ist ungefähr auch das Verhältnis zwischen *m*- und *p*-Xylol, was mit den Angaben in der Literatur recht gut stimmt, nach denen der Hauptbestandteil des technischen Xylols das *m*-Xylol ist.

Das Filtrat von der Iso- und Terephthalsäure wurde nach dem Erkalten mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt, welches die durch Oxydation des Styrols gebildete Benzoesäure aufnimmt, Phthalsäure aber nicht¹⁾. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb die Benzoesäure ohne weiteres rein. Schmp. 120—121°.

Die so von Benzoesäure befreite wäßrige Lösung wurde eingedampft, bis sich Salz ausschied, und heiß filtriert, wobei noch eine kleine Menge Isophthalsäure entfernt wurde. Das Filtrat lieferte bei weiterem Eindunsten die Phthalsäure, welche ohne weiteres durch den Schmp. 184° identifiziert werden konnte. Durch Sublimation lieferte sie die langen Nadeln des Phthalsäure-anhydrids, welche mit Chloroform gewaschen wurden, um vielleicht noch anhaftende geringe Mengen Benzoesäure zu entfernen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 128°; mit Resorcin erhitzt, gaben sie mit Natronlauge kräftige Fluorescein-Reaktion.

Der oben erwähnte Kontrollversuch wurde in folgender Weise ausgeführt: 100 ccm käufliches, von 135—138° siedendes Xylol wurden mit einer Messerspitze Naphthalin versetzt und destilliert. Zum Destillat fügte man Pikrinsäure, verdampfte zur Trockne und erwärmte den

¹⁾ Th. Zincke und A. Breuer, A. 226, 53 [1884].

Rückstand mit konzentriertem Ammoniak, darauf zur Lösung des Ammoniumpikrats mit Wasser. Es ging alles in Lösung, Öltropfen von geschmolzenem Naphthalin, wie sie bei der Zerlegung von Naphthalinpikrat mit Ammoniak auftreten, zeigten sich nicht. Nach einigen Tagen hatten sich aus der wäßrigen Lösung dicke, gelbe Krystalle von rhombischem Habitus abgeschieden. Sie waren in Wasser vollkommen löslich, bestanden also aus Ammoniumpikrat.

Mesitylen und Pseudocumol. Die Fraktion 150—172° wurde zunächst unter Anwendung eines hohen Aufsatzes mehrfach durchfraktioniert, bis eine von 160—172° übergehende Fraktion erhalten wurde. Sie wurde zur Abscheidung des Indens mit Bromwasser versetzt, bis die anfangs verschwindende Gelbfärbung längere Zeit bestehen blieb; auch zur wäßrigen Lösung zugefügtes Brom wurde nicht mehr aufgenommen. Das am Boden des Kolbens angesammelte Öl wurde nun mit Wasserdampf destilliert. Es gingen zuerst ölige Tropfen über, die in der Vorlage zu Boden sanken; später feine Krystallnadeln, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser durch den Schmp. 129—130° als Monobrom-oxy-hydrinden zu erkennen gaben.

Bei längerer Fortsetzung der Dampf-Destillation schieden sich in der Vorlage Krystalle von abweichendem Aussehen ab. Sie bildeten Nadelchen, die aus Alkohol in glänzenden Blättchen anschossen und dann bei 73° schmolzen. Der Körper erwies sich als bromhaltig, und ist nach dem Schmelzpunkt wohl das symmetrische 5-Brom-pseudocumol.

Bei der Darstellung dieses Körpers durch Bromieren von Pseudocumol bildet sich als Nebenprodukt das flüssige 3-Brom-pseudocumol¹⁾. Das bei der Dampf-Destillation zuerst übergehende schwere Öl enthielt vermutlich diese und die isomere Verbindung neben nichtbromierten Trimethyl-benzolen. Es wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung von der wäßrigen geschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Beim Fraktionieren des zurückgebliebenen Öls ging eine nicht unbedeutliche Menge von 160—180° über; dann stieg das Thermometer schnell auf etwa 235°, und es ging jetzt unter Entwicklung von Bromwasserstoff eine kleinere Menge Öl über. Dieses konnte aus 3-Brom-pseudocumol (Sdp. 237—238°) und Brom-mesitylen (Sdp. 225°) bestehen. Es wurde nun unter Kühlung tropfenweise Brom hinzugefügt, wobei unter lebhafter Reaktion Ströme von Bromwasserstoff entwichen. Nach dem Ver-

¹⁾ Fittig und Ernst, A. 139, 187 [1866]; O. Jacobsen, B. 21, 2822 [1888].

densten des überschüssigen Broms hinterblieb ein fester Rückstand, der sich in heißem Alkohol schwer löste und daraus beim Erkalten in langen, gelben Nadeln anschoß. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 224—225°.

0.1294 g Sbst.: 0.2052 g AgBr (nach Baubigny und Chavanne).

$C_9H_9Br_3$. Ber. Br 67.22. Gef. Br 67.48.

Um dieses Präparat mit den reinen Tribromiden des Mesitylens und Pseudocumols vergleichen zu können, mußten diese dargestellt werden. Dabei gingen wir von zwei als rein bezeichneten Kohlenwasserstoffen des Handels aus. Das Mesitylen war nach Angabe der Fabrik synthetisch aus Aceton gewonnen. Um uns von seiner Reinheit zu überzeugen, wurde es in das Sulfamid übergeführt¹⁾. Dabei wurde aber nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol neben dem langfaserigen, bei 142° schmelzenden Mesitylensulfamid auch eine gewisse Menge Pseudocumol-sulfamid erhalten. Es bildete kurze Prismen vom Schmp. 180—181°.

Aus dem reinen Mesitylen-sulfamid wurde der Kohlenwasserstoff durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160—165° abgespalten. Nach der Neutralisation der Salzsäure mit Natronlauge wurde das Mesitylen mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Äther verdunstet und der Rückstand destilliert.

Das so dargestellte reine Mesitylen wurde unter Kühlung tropfenweise in einen Überschuß von Brom eingetragen und das erhaltene Produkt nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms aus Eisessig umkrystallisiert. Das so gewonnene reine Tribrom-mesitylen schied sich in langen weißen Nadeln ab. Schmp. 223°.

0.1564 g Sbst.: 0.2484 g AgBr.

$C_9H_9Br_3$. Ber. Br 67.22. Gef. Br 67.59.

In derselben Weise wurde aus einem Pseudocumol des Handels, zunächst das Sulfamid dargestellt. Es krystallisierte aus Alkohol in derben Krystallen, aus Eisessig, Benzol und Wasser in Blättchen. Schmp. 180—181°. Daraus wurde durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180—190° der reine Kohlenwasserstoff abgeschieden.

Das daraus dargestellte Tribrom-pseudocumol krystallisierte aus Alkohol und Eisessig in stark glänzenden Nadeln, der Schmelzpunkt lag bei 229—230° (Fittig und Laubinger²⁾ hatten ihn zu 225—226° angegeben).

0.1476 g Sbst.: 0.2338 g AgBr.

$C_9H_9Br_3$. Ber. Br 67.22. Gef. Br 67.41.

¹⁾ Nach O. Jacobsen, A. 184, 184 [1876].

²⁾ a. a. O.

Die Mischung der beiden, bei 223° und 230° schmelzenden Bromide schmolz bei 224—225°, genau wie die aus dem Acetylen-Teer erhaltene Substanz $C_9H_9Br_3$. Danach konnte es kaum einem Zweifel unterliegen, daß dieses Produkt ein isomorphes Gemisch von Tribrom-mesitylen und Tribrom-pseudocumol war.

Da noch ein Teil der Fraktion 160—172° zur Verfügung stand, so wurde noch der Nachweis der beiden Kohlenwasserstoffe als Sulfamide versucht. Beim Sulfieren bildete sich eine zähflüssige rote Masse: Indenharz. Es war also noch ein beträchtlicher Teil Inden vorhanden, der auch durch die darauf folgende sorgfältige Fraktionierung nicht getrennt wurde. Letzteres ist freilich in Anbetracht der nahe liegenden Siedepunkte weniger auffallend (Mesitylen 163°, Pseudocumol 170°, Inden 179.5°). Die Überführung der Sulfosäuren in die Sulfamide über die Sulfochloride geschah in der üblichen Weise. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser wurden schließlich 0.04 g Pseudocumol-sulfamid und 0.057 g Mesitylen-sulfamid erhalten. Ersteres bildete Blättchen, die bei 176° schmolzen, letzteres gleichfalls Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 135—138° lag. Die völlig reinen Sulfamide schmelzen bei 180—181° und 142°.

Die Einheitlichkeit des synthetischen Mesitylens wurde an 75 g des durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton aus Bisulfitt gewonnenen Kohlenwasserstoffs bestätigt. Pseudocumol konnte weder als Sulfamid noch als Trinitroderivat nachgewiesen werden.

Hydrinden. Beim nochmaligen Fraktionieren der durch Bromwasser von dem größeren Teil des Indens getrennten Fraktion 160—172° war, neben höher siedenden bromierten Trimethylbenzolen, ein von 160—180° übergehendes Öl erhalten worden. Dieses wurde unter Kühlung tropfenweise in Brom eingetragen, wobei sich lebhaft Bromwasserstoff entwickelte. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms hinterblieb ein fester Körper, der sich schwer in siedendem Alkohol löste und beim Erkalten in kleinen Nadeln auskrystallisierte. Schmp. 203—204°. Die Brombestimmung ergab annähernd den Gehalt eines Tetrabrom-hydrindens, $C_9H_6Br_4$, ließ aber erkennen, daß der Körper nicht rein war.

0.2496 g Sbst.: 0.4214 g Ag Br.

$C_9H_6Br_4$. Ber. Br 73.72. Gef. Br 71.84.

Es war zu vermuten, daß ein mit Tribrom-trimethylbenzolen verunreinigtes Tetrabrom-hydrinden vorlag. Da der Siedepunkt des Hydrindens bei 177°, also dem von Mesitylen und Pseudocumol sehr nahe liegt, so ist das sehr wohl erklärlich.

Ein Tetrabrom-hydrinden war noch nicht bekannt. Krämer und Spilker¹⁾ hatten ein bei 43—45° schmelzendes Inden-dibromid, $C_9H_8Br_2$, durch Addition von Brom an Inden dargestellt, und Perkin und Revay²⁾ erhielten ein isomeres flüssiges Dibrom-hydrinden durch Bromieren von Hydrinden in Chloroform.

Wir stellten ein festes Tetrabrom-hydrinden dar, indem wir von Kahlbaum bezogenes Hydrinden in kaltes, mit etwas Jod versetztes Brom eintropfen ließen. Das erhaltene Produkt war in siedendem Alkohol schwer löslich und krystallisierte daraus in Nadeln. Leichter löste es sich in heißem Toluol, aus dem es sich in säulenförmigen Krystallen abschied. Schmp. 200°.

0.2042 g Sbst.: 1.1842 g CO_2 , 0.0270 g H_2O . — 0.1810 g Sbst.: 0.3143 g AgBr (nach Carius). — 0.2778 g Sbst.: 0.4831 g AgBr (nach Baubigny und Chavanne).

$C_9H_6Br_4$. Ber. C 24.88, H 1.38, Br 73.72.
Gef. » 24.60, » 1.46, » 73.89, 74.01.

Der Schmelzpunkt dieses reinen Tetrabrom-hydrindens wurde durch Beimischen des aus dem Acetylen-Teer gewonnenen, bei 203—204° schmelzenden Produktes nicht herabgedrückt. Es zeigte sich aber, daß auch ein Gemisch von reinem Tetrabrom-hydrinden (Schmp. 200°) und Tribrom mesitylen (Schmp. 223°) sich bei 202—204° verflüssigte. Danach wird dieser Bromkörper, wie oben schon vermutet, eine Mischung von Tetrabrom-hydrinden (73.72% Brom) mit etwas Tribrom-trimethyl-benzolen (67.22% Brom) sein.

Die Fraktion 172—205° wurde in pikrierbare und nicht pikrierbare Kohlenwasserstoffe zerlegt. Während Inden und Naphthalin pikrierbar sind, bilden Hydrinden, Durol und *i*Durol kein Pikrat. Die Fraktion wurde deshalb in wenig Alkohol gelöst und mit einer kalt gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Die sich abscheidenden gelben Pikrate wurden abfiltriert und das Filtrat, nach Abdunsten des Alkohols, mit Wasserdampf destilliert, darauf das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verdampft. Diese Operation wiederholte man mehrmals, bis sich kein Pikrat mehr ausschied. Die nicht pikrierbaren Kohlenwasserstoffe wurden dann weiter in einzelne kleinere Fraktionen 172—186°, 188—193°, 193—198°, 198—205° zerlegt.

Die Fraktion 172—186° mußte das Hydrinden enthalten. Durch Eintropfen in einen Überschuß von Brom wurde sie bromiert. Das erhaltene Bromid erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als reines Tetrabrom-hydrinden. Schmp. 200—201°.

¹⁾ B. 23, 3279 [1890].

²⁾ B. 26, 2254 [1893].

0.1688 g Sbst.: 0.2918 g AgBr.

$C_9H_6Br_4$. Ber. Br 73.72. Gef. Br 73.56.

Da wir noch im Besitz eines kleineren Teils der Rohfraktion 172—185° waren, so versuchten wir noch, das Hydrinden daraus als Sulfamid abzuscheiden. Zunächst wurde behufs Vergleichung das Sulfamid aus Kahlbaumschem Hydrinden dargestellt. Es krystallisierte aus Wasser in langen Blättern vom Schmp. 134—135°¹⁾.

Die Gewinnung des Hydrinden-sulfamids aus dem Acetylen-Teer war aber schwierig, ebenso wie bei den Trimethyl-benzolen. Beim Behandeln der Fraktion 172—185° mit konzentrierter Schwefelsäure verharzte der größte Teil; es war also immer noch viel Inden vorhanden. Die weitere Verarbeitung geschah in derselben Weise wie bei der Darstellung der Sulfamide der Trimethyl-benzole. Nach dem Absaugen des rohen Sulfamids auf dem Tonteller zur Entfernung einer öligen Beimengung wurde die kleine Menge des Rückstandes wiederholt aus Wasser krystallisiert und schließlich 0.02 g perlmutterglänzende, bei 131—134° schmelzende Blättchen erhalten.

Die Oxydation des Tetrabrom-hydrindens wurde zuerst mit Kaliumpermanganat versucht. Moschner²⁾ gelangte mit diesem Oxydationsmittel von der β -Hydrinden-sulfosäure zur 4-Sulfo-phthalsäure. 5 g Tetrabrom-hydrinden wurden längere Zeit mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung am Rückflußkühler gekocht, nach Zerstörung des überschüssigen Permanganats durch Alkohol vom Braunstein abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich eine ganz geringe Menge einer Säure in feinen mikroskopischen Nadeln ab, die bei 260° unter starkem Sintern geschmolzen war. Für Tetrabrom-phthalsäure wird angegeben, daß sie bei 266° unter Anhydridbildung schmilzt.

Bei einem zweiten Versuch wurden 5 g fein gepulvertes Tetrabrom-hydrinden tagelang mit einem Gemisch aus gleichen Raumteilen konzentrierter Salpetersäure und Wasser am Rückflußkühler gekocht, bis nahezu alles gelöst war. Beim Erkalten schieden sich weiße Nadeln ab. Es wurde zur Trockne verdampft, mit Soda behandelt, vom Unlöslichen abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert. So fiel eine gelbe, schwer filtrierbare Säure aus, die sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol schlecht reinigen ließ. Durch mehrmaliges Subli-

¹⁾ Wie A. Spilker (B. 26, 1539 [1893]) vorschreibt, soll bei der Sulfierung jede Temperaturerhöhung vermieden werden; neben dem Hauptprodukt, der β -Säure, bildet sich noch eine isomere α -Säure, deren leichter lösliches Sulfamid bei 91—92° schmilzt.

²⁾ B. 33, 743 f.

mieren wurden schließlich farblose, mikroskopische Nadeln erhalten, welche sich durch den Schmp. 258° als Anhydrid der Tetrabromphthalsäure zu erkennen gaben. Eine kleine Probe wurde mit Resorcin verschmolzen und gab dann mit Natronlauge eine grün fluoreszierende Lösung.

Tribrom-hydrinden. 4.5 g Hydrinden wurden in Chloroform gelöst und in die siedende Lösung eine Lösung von Brom in Chloroform getropft. Unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung trat anfangs sehr schnell Entfärbung ein, zuletzt aber erst nach mehrstündigem Kochen. Bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung und der Entfärbung waren etwa 21 g Brom verbraucht; für die Bildung eines Tribrom-hydrindens, $C_9H_7Br_3$, berechnet sich auf 4.5 g Kohlenwasserstoff 18.3 g Brom. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine krystallinische Masse zurück, welche in Alkohol ziemlich schwer löslich war, leichter in Benzol, Toluol, Eisessig. Aus Alkohol und Eisessig schoß sie in langen, federförmigen Krystallen an. Schmp. 134° .

0.2106 g Sbst.: 0.2338 g CO_2 , 0.0400 g H_2O . — 0.1942 g Sbst.: 0.3099 g AgBr. — 0.1919 g Sbst.: 0.3058 g AgBr.

$C_9H_7Br_3$. Ber. C 30.42, H 1.97, Br 67.60.

Gef. » 30.27, » 2.11, » 67.91, 67.81.

Zur Oxydation wurde 1 g des fein gepulverten Tribromids mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung gekocht, bis die rote Farbe des Permanganats nicht mehr verschwand, und weiter verfahren wie bei den früheren Oxydationsversuchen. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde etwas verdampft und mit Salzsäure angesäuert. Es fiel eine schwach gelb gefärbte Säure aus, die sich leicht als Phthalsäure zu erkennen gab. Sie schmolz bei 184° unter Aufschäumen und sublimierte in langen Nadeln, die den Schmp. 128° des Phthalsäure-anhydrids zeigten. Mit Resorcin gab sie eine Fluorescein-Schmelze.

Zur Darstellung des Tribrom-hydrindens aus Inden wurde dieses durch Anlagerung von Brom in das Dibromid übergeführt und in die siedende Chloroformlösung des letzteren Brom eingetropft, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Das erhaltene Produkt besaß nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 134° des Tribrom-hydrindens.

Prüfung auf Tetramethyl-benzole. Hierzu wurden zwei bei $188-193^{\circ}$ und $193-198^{\circ}$ siedende Fraktionen verwendet. Sie wurden zunächst längere Zeit in eine Kältemischung gebracht, in der

sie flüssig blieben. Darauf wurden sie in überschüssiges, mit etwas Jod versetztes Brom eingetropt. Es entwickelte sich lebhaft Bromwasserstoff. Beim Verdunsten des Broms hinterblieb eine kleine Menge eines krystallinischen Rückstandes, der aus Alkohol in Nadeln anschoß. Er konnte aber durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht rein erhalten werden. Bei 168° war er stets flüchtig, während Dibromdurol und *β*-durol um 200° schmelzen.

Anilin. Bei der Nachprüfung unserer früheren Versuche über die Bildung von Anilin aus Benzol und Ammoniak haben wir zunächst das einer Bombe entnommene Ammoniak auf etwa darin enthaltene Spuren von Anilin geprüft. Zu diesem Zweck wurde ein blinder Versuch ausgeführt, indem das Ammoniak längere Zeit, wie bei den synthetischen Versuchen, durch Benzol geleitet wurde. Etwa vorhandenes Anilin mußte sich dann im Benzol lösen. In diesem konnte aber kein Anilin nachgewiesen werden.

Der synthetische Versuch wurde nun ebenso wie früher ausgeführt. Der getrocknete Ammoniakstrom durchstrich das auf 78° erwärmte Benzol, worauf das Gemisch in einen elektrischen Röhrenofen gelangte, dessen Temperatur auf 550° gehalten wurde. In 12 Stunden wurden 1½ l Benzol hindurchgeleitet. Beim Destillieren des Kondensats gingen zuerst beträchtliche Mengen unveränderten Benzols über, dann stieg das Thermometer rasch auf 240°, und im Kühler verdichteten sich Krystalle, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol als Biphenyl erwiesen (Schmp. 71°). Zwischen 160—190° waren nur wenige Tropfen aufgefangen worden, in welchen Anilin nicht nachgewiesen werden konnte.

Der Versuch wurde nun wiederholt, mit der Abänderung, daß die Temperatur erst langsam von 550—700° gesteigert wurde, worauf man sie ebenso langsam auf 550° fallen ließ. Bis etwa 630° war das Kondensat noch ziemlich hell gefärbt, dann wurde es bis 700° immer dunkler. Der salzsaure Auszug der Fraktion 160—190° hinterließ beim Verdunsten salzsaures Anilin. Ein kleiner Teil desselben wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, worauf sie beim Zusatz von Chlorkalk die für Anilin charakteristische Violett färbung gab.

Aus dem andern Teil des Salzes wurde das Anilin gleichfalls durch Natronlauge abgeschieden, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther verdunstet. Durch Kochen des zurückbleibenden Öls mit Eisessig wurde Acetanilid erhalten, welches aus Wasser in Blättern krystallisierte und dann bei 115° schmolz. Die Lösung einer Spur dieser Krystalle in konzentrierter Schwefelsäure gab, mit wenig

gepulvertem Kaliumdichromat versetzt, die für Acetanilid charakteristische rotviolette Farbe¹⁾).

Verarbeitet waren in 24 Stunden etwa 3 l Benzol; der Äther hinterließ ungefähr $\frac{1}{3}$ ccm Anilin. Die Bildung von Diphenylamin und Carbazol konnte nicht nachgewiesen werden.

α -Thiotolen. Um zu entscheiden, ob die früher durch Kondensation von Acetylen mit Methan und Schwefelwasserstoff erhaltene Verbindung α - oder β -Methyl-thiophen ist, wurde das Verhalten dieser Körper bei der Bromierung untersucht.

Das α -Thiotolen wurde nach W. Kues und C. Paal²⁾ durch Erhitzen von Lävulinsäure mit Phosphortrisulfid dargestellt, die β -Verbindung nach J. Volhard und H. Erdmann³⁾ aus Brenzweinsäurem Natrium und Phosphortrisulfid.

α -Thiotolen liefert bei vorsichtiger Bromierung ein bei 86° schmelzendes Tribrom- α -thiotolen; in entsprechender Weise wurde aus β -Thiotolen das Tribrom- β -thiotolen vom Schmp. 34° erhalten. Beide Körper bilden ein bei 74° schmelzendes, offenbar isomorphes Gemisch, welches sich durch Krystallisation nicht in seine Bestandteile zerlegen läßt⁴⁾. Wir hatten früher bei der Bromierung der das Thiotolen enthaltenden Fraktion eine bei 113—114° schmelzende Substanz erhalten, deren Analyse annähernd auf ein Tetrabrom-thiotolen stimmte⁵⁾.

Das aus Lävulinsäure dargestellte α -Thiotolen lieferte uns durch Einwirkung von Bromwasser und schließlich von Brom eine krystallinische Masse, welche aus heißem Alkohol in langen, glänzenden Blättern anschoß. Der Schmelzpunkt lag bei 115—116°, der Körper war also offenbar mit dem früher erhaltenen identisch. Die Analyse wies aber auf ein Pentabrom- α -thiotolen:

0.2355 g Sbst.: 0.1042 g CO₂, 0.0056 g H₂O. — 0.1932 g Sbst.: 0.3679 g AgBr.

¹⁾ J. Tafel, B. 25, 412 [1892]; Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen, S. 568, Stuttgart 1914. Die Reaktion gelingt nur in sehr verdünnter Lösung: einige Blättchen Acetanilid in 5—10 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Die Angabe Tafels, wonach man einige Milligramm der Substanz in Vitriolöl (wieviel?) lösen soll, enthält wohl einen Druckfehler; vermutlich sollte es heißen einige Zehntel Milligramm. Übrigens ist die Färbung, wie auch Tafel angibt, wenig beständig und verschwindet nach einigen Minuten.

²⁾ B. 19, 556 [1886].

³⁾ B. 18, 455 [1885].

⁴⁾ L. Gattermann, A. Kaiser und V. Meyer, B. 18, 3009 [1885]; V. Meyer, Die Thiophengruppe, S. 84, Braunschweig 1888.

⁵⁾ B. 50, 431 [1917].

C_5HBr_3S . Ber. C 12.17, H 0.20, Br 81.03.
Gef. » 12.06, » 0.26, » 81.13.

Offenbar war bei unserer Art des Vorgehens das Brom nicht nur in den Kern, sondern auch in die Seitenkette eingetreten.

Das β -Thiotolen wurde ebenfalls in der Wärme mit überschüssigem Brom behandelt. Das Reaktionsprodukt war ölig und erstarrte erst in einer Kältemischung. Aus Alkohol schied es sich in glänzenden, asbestähnlichen Krystallmassen vom Schmp. 37—39° ab. Offenbar lag Tribrom- β -thiotolen vor.

Da der durch Bromieren von α -Thiotolen erhaltene Körper sich mit dem früher aus Acetylen gewonnenen identisch erwies, so folgt, daß auch das Acetylen-Thiotolen die α -Verbindung ist.

Im Steinkohlen-Teer sind die beiden Thiotolene enthalten. Es ist deshalb anzunehmen, daß auch bei der Acetylen-Kondensation beide Isomere gebildet werden. Die geringe Menge des uns zur Verfügung stehenden Materials machte es aber nicht möglich, noch nach der β -Verbindung zu suchen.

Thiophthen und Thionaphthen. Die frühere Untersuchung des aus Acetylen und Schwefelwasserstoff erhaltenen Teers hatte zu einem Pikrat geführt, dessen Schwefelgehalt zwischen den Pikraten des Thiophthens und des Thionaphthens lag. Ebenso war es mit den Schmelzpunkten. Thiophthen-pikrat schmilzt bei 134°, Thionaphthen-pikrat bei 149°; unser Pikrat hatte den konstanten Schmp. 140—141°¹⁾. Wir vermuteten daher in ihm ein isomorphes, durch Krystallisation nicht trennbares Gemisch beider Pikrate.

Um die Berechtigung dieser Annahme zu prüfen, wurden aus reinem Thiophthen und Thionaphthen die Pikrate dargestellt und untersucht, ob sie ein mit dem unsern identisches Gemisch bilden.

Das Thiophthen gewannen wir nach A. Biedermann und P. Jacobson²⁾ durch Destillation von Citronensäure mit Phosphor-trisulfid; das Thionaphthen stellten wir nach A. Bezdrík, P. Friedländer und P. Koeniger³⁾ durch Reduktion von oxy-thionaphthen-carbonsaurem Natrium⁴⁾ mit Zinkstaub und Eisessig dar. Das aus ersterem dargestellte Thiophthen-pikrat schmolz in der Tat bei 134°. Das Thionaphthen bildete farblose, bei 32° schmelzende Blätter; der Schmelzpunkt seines Pikrates lag bei 149°. Als wir dann die beiden Pikrate mischten, schmolz das Gemisch wie das früher erhaltene Pikrat bei 140—141°.

¹⁾ B. 50, 431 [1917]. ²⁾ B. 19, 2444 [1886]. ³⁾ B. 41, 230 [1908].

⁴⁾ Es wurde uns von der Firma Kalle & Co. in Biebrich freundlichst zur Verfügung gestellt.

Damit ist die Anwesenheit von Thionaphthen in dem Acetylen-Schwefelwasserstoff-Teer erwiesen.

Thiophthen und Thionaphthen sind bisher als Bestandteile des Steinkohlen-Teers noch nicht ermittelt worden¹⁾; dagegen ist nach J. Boes²⁾ Thionaphthen im Braunkohlen-Teer enthalten. Es schien möglich, vielleicht beide Körper aus dem Steinkohlen-Teer in Gestalt des bei 140—141° schmelzenden Pikratgemisches zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurden uns von den Rütgers-Werken 10 kg einer zwischen 215—232° siedenden Fraktion des Steinkohlen-Teers zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlich danken. Sie wurde erst, um saure und basische Bestandteile zu entfernen, mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, darauf in mehrere Fraktionen zerlegt. Thiophthen und Thionaphthen konnten aber nicht nachgewiesen werden. Dagegen wurde dabei die Beobachtung gemacht, daß Naphthalin und Methyl-naphthaline, welche in der Fraktion reichlich vorhanden waren, mit Quecksilberacetat Verbindungen geben³⁾.

Wir suchten dann noch im Braunkohlen-Teer das Thiophthen nachzuweisen, wozu uns die Riebeck'schen Montanwerke in dankenswerter Weise 10 kg der Fraktion 215—230° überwiesen hatten. Sie wurden ebenso, wie die entsprechende Fraktion des Steinkohlen-Teers und mit demselben negativen Erfolge untersucht³⁾.

158. G. Schroeter, L. Lichtenstadt, D. Irineu: Über die Konstitution der Guajacharz-Substanzen. (I.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule, Berlin.]

(Eingegangen am 18. Juli 1918.)

Zur Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch dient als bequeme Marktprobe, die besonders bei der Bekämpfung der Maul- und Klauenseuche von Bedeutung ist, jene Bläuung, welche Guajacharz-Extrakte mit roher Milch liefern. Allein die Probe ist nicht ganz zuverlässig, indem sie insbesondere von der Beschaffenheit des Extraktes abhängig ist. Daher wurde der Wunsch rege, den Chemismus dieser Bläuung näher zu untersuchen. Hierzu war in erster Linie die Feststellung der chemischen Struktur der Substanz

¹⁾ Vergl. Bezdrik, Friedländer und Königer, a. a. O. 232, Anm.

²⁾ Apoth.-Ztg. 17, 565 [1902]. ³⁾ Näheres in W. Meyers Dissertation.