

197. Alfons Krause: „Katalase- und Peroxydase“-Eigenschaften des KupferII-hydroxyds und KupferII-oxyds. Amorphe und krystallisierte Oxydhydrate und Oxyde (XLII. Mitteil.¹⁾; mitbearbeitet von Feliks Koczyński und Jan Rajewski).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]
(Eingegangen am 25. April 1938.)

Die nähere Untersuchung des röntgenographisch amorphen Orthoferrihydroxyds führte zur Entdeckung seiner katalytischen Eigenschaften, welche sich darin äußerten, daß das Hydroxyd bei Oxydationsprozessen die Rolle eines Überträgers spielte und an die Eigenschaften der Peroxydase lebhaft erinnerte²⁾. Daneben hat das amorphe EisenIII-hydroxyd, wie schon längst bekannt ist, H₂O₂-zersetzende, d. h. katalatische Eigenschaften³⁾. Auf der Suche nach derart katalatisch und peroxydatisch wirkenden Metallhydroxyden und Oxyden stießen wir auf das KupferII-hydroxyd und KupferII-oxyd, welche sich ganz ähnlich wie das Orthoferrihydroxyd verhielten und als anorganische Oxydationsfermente (Red-Ox-Katalysatoren) im folgenden näher beschrieben werden.

Die H₂O₂-Zersetzung durch Cu(OH)₂ und CuO.

Das für die Versuche benötigte KupferII-hydroxyd stellten wir durch Fällung einer Kupfersulfatlösung (5 g CuSO₄·5H₂O in 100 ccm Wasser) mit einem kleinen Überschuß 1-n. Natronlauge her, deren Konzentration nach Fällung etwa 0.02-n. war. Das schnell filtrierte und gut ausgewaschene blaue Hydroxyd trocknete an der Luft oder im Vakuumexsiccator über Ätznatron bei Zimmertemperatur. In diesem Zustande enthielt es rund 25% H₂O; es wurde in Pulverform verwendet. KupferII-oxyd (Nr. I) erhielten wir durch allmähliches Eintragen einer Kupfersulfatlösung (vergl. oben) in eine kochende 1-n. NaOH, die in geringem Überschuß angewandt wurde. Wir kochten noch etwa 5 Min weiter. Das schwarze fertige Präparat enthielt lufttrocken 4.3% H₂O, war also offenbar noch hydroxydhaltig. Ferner benutzten wir ein Kupferoxyd (Nr. II) von Kahlbaum („zur Elementaranalyse“), dessen Wassergehalt 0.9% betrug. Vergleichsweise wurde auch geglühtes wasserfreies CuO (Nr. III) verwendet.

Die Prüfung der H₂O₂-Zersetzung bei 20° durch die erwähnten Kupferverbindungen geschah ohne Konvektion nach dem bereits früher beim Orthoferrihydroxyd erprobten Verfahren⁴⁾. Tafel 1 zeigt die Versuchsergebnisse.

Man sieht, daß hier eine starke H₂O₂-Zersetzung erfolgt, welche sogar stärker zu sein scheint als beim Orthoferrihydroxyd. CuII-hydroxyd ist dem „wasserhaltigen CuII-oxyd“⁵⁾ deutlich überlegen, was wohl darauf

¹⁾ XLI. Mitteil. vergl. A. Krause, Z. Ałaszewska u. Z. Jankowski, B. **71**, 1033 [1938]. Dasselbst ist in Tafel 1 folgendes zu berichtigen: Nr. 9 lies: „anfangs deutlich, nach > 8 Stdn. 0“, Nr. 13 lies: „bis 0.1 g Eisenammoniumalaun“, Nr. 14 lies: „0.01 g—0.1 g FeSO₄·7H₂O“.

²⁾ A. Krause u. M. Gawrychowa, B. **70**, 439 [1937].

³⁾ Die betr. Literatur vergl. in „Active Iron II“ von L. A. Welo u. O. Baudisch, Chem. Rev. **15**, 85 [1934].

⁴⁾ Vergl. darüber A. Krause u. D. Kaniowska, B. **69**, 1982 [1936].

⁵⁾ „wasserhaltiges Kupferoxyd“ bedeutet, daß ein z. Tl. dehydratisiertes KupferII-hydroxyd vorliegt, das natürlich noch OH-Wirkgruppen hat.

Tafel 1. H_2O_2 -Zersetzung durch KupferII-hydroxyd usw.; 0.4 g Substanz + 210 ccm H_2O_2 -Lösung (etwa 0.3%); $t = 20^\circ$. 10 ccm Lösung = a_0 ccm $n/10$ -KMnO₄.

Zeit	Cu(OH) ₂ (24.9% H ₂ O)	CuO (I) (4.3% H ₂ O)	CuO (II) (0.9% H ₂ O)	CuO (III) (geglüht)	0.1 g Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	CuSO ₄ ·5H ₂ O 0.1 g
$a_0 \rightarrow$	19.05	19.15	19.05	19.36	19.65	20.20
10'	13.57	17.51	17.99	19.31	19.58	20.20
20'	10.41	15.57	17.40	19.25	19.40	20.10
30'	8.50	13.60	16.73	19.17	19.17	19.84
40'	6.43	11.82	15.67	19.05	18.96	19.80
80'	2.54	4.72	10.56	18.93	18.26	19.72

Anm. zu Taf. 1. Die Blindproben blieben während der Versuchsdauer unverändert.

zurückzuführen ist, daß ersteres den vollen Bestand seiner OH-Wirkgruppen mit den reaktionsfähigen Wasserstoffen aufweist, während das „wasserhaltige CuII-oxyd“ in dieser Beziehung stark benachteiligt ist. Bezeichnend ist dafür, daß geglühtes CuII-oxyd praktisch keine H_2O_2 -zersetzende Wirkung hat. Auch Cu⁺⁺-Ionen sind fast ohne Einfluß, woraus zu folgern ist, daß hier eine ausgesprochen heterogene Katalyse⁶⁾ vorliegt, die durch die im festen Katalysator vorhandenen OH-Wirkgruppen (bzw. ihre aktiven Wasserstoffe) verursacht wird⁷⁾. Des weiteren wurden Versuche über den Wasserstoffperoxyd-Zerfall im sauren und alkalischen Medium ausgeführt. Dabei zeigte es sich, ganz ähnlich wie beim Orthoferrihydroxyd, daß OH⁻-Ionen die H_2O_2 -Zersetzung beschleunigen, während H⁺-Ionen im entgegengesetzten Sinne wirken⁸⁾. Die für eine Reaktion erster Ordnung berechneten Geschwindigkeitskonstanten zeigen teils gute, teils weniger befriedigende Konstanz, was in den experimentellen Schwierigkeiten seinen Grund hat⁹⁾.

Tafel 2. H_2O_2 -Zersetzung durch KupferII-hydroxyd usw. im sauren, neutralen und alkalischen Medium; weiteres wie in Taf. 1.

Zeit	Cu(OH) ₂ CuO (II) Blind- probe				Cu(OH) ₂ CuO (II)				Cu(OH) ₂ CuO (II) Blind- probe					
	+ 5 ccm $n/1$ -CH ₃ COOH				„neutral“				+ 5 ccm $n/1$ -NaOH					
$a_0 \rightarrow$	15.25	K.10 ²	14.82	K.10 ²	15.30	14.35	K.10 ²	15.05	K.10 ²	14.05	K.10 ²	14.82	K.10 ²	14.82
10'	12.58	—	14.46	0.25	12.44	1.43	14.35	0.48	7.32	6.52	12.90	1.39
20'	11.40	1.46	14.20	0.22	10.45	1.58	13.75	0.45	4.00	6.28	10.40	1.77
30'	10.48	1.25	13.82	0.23	8.65	1.69	13.12	0.46	1.78	6.89	8.55	1.83
40'	9.60	1.16	13.58	0.22	6.78	1.87	12.50	0.46	0.80	—	7.65	1.65
80'	5.92	1.18	12.44	0.22	15.27	1.75	—	8.94	—	0.0	—	4.76	1.42	14.30

⁶⁾ Auch der durch amorphes EisenIII-hydroxyd hervorgerufene H_2O_2 -Zerfall ist eine heterogene Katalyse. A. Krause u. D. Kaniowska, l. c.

⁷⁾ Der Chemismus dieser Katalasewirkung ist der gleiche wie der seinerzeit für das Orthoferrihydroxyd angegebene; vergl. Fußnote 4 und Schluß dieser Arbeit.

⁸⁾ Die Erklärung dafür findet man bei A. Krause u. D. Kaniowska, l. c.

⁹⁾ Das System dürfte auch dadurch etwas komplizierter sein, daß das dabei entstehende Kupferperoxyd eine ziemliche Beständigkeit hat.

Wir möchten bei der Gelegenheit erwähnen, daß die durch $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und CuO katalysierte H_2O_2 -Zersetzung schon von anderer Seite untersucht wurde, wobei besonders die Untersuchungen von V. Kohlschütter und H. Nitschmann¹⁰⁾ zu nennen sind, die auch den positiven Einfluß des alkalischen Milieus auf den H_2O_2 -Zerfall festgestellt haben und ferner folgenden Reaktionsmechanismus angeben: $\text{Cu-Hydroxyd} \rightarrow \text{Cu-Peroxyd} \rightarrow \text{Cu-Hydroxyd}$. Es gelang uns in diesem Zusammenhang, das von Kohlschütter angenommene, intermediär auftretende KupferII-peroxyd folgendermaßen nachzuweisen: Wir behandelten 0.4 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ oder 0.4 g CuO (Nr. II, Kahlbaum) mit 220 ccm H_2O_2 -Lösung (0.3-proz.), filtrierten nach 30 Min. langer Einwirkung und wuschen den Niederschlag so lange mit kaltem Wasser, bis das Filtrat keine Reaktion mit Titansulfat gab. Nun wurde der Filterinhalt mit 2-n. H_2SO_4 kalt behandelt und die daraus gewonnene Lösung mit Titansulfat versetzt, das nunmehr eine sehr deutliche Gelbfärbung¹¹⁾ hervorrief. Daraus ist zu entnehmen, daß bei der Einwirkung von H_2O_2 auf $\text{Cu}(\text{OH})_2$ oder auf „wasserhaltiges CuO “ entweder Kupferperoxyd¹²⁾ oder zumindest Verbindungen mit H_2O_2 entstehen. Wir möchten dabei bemerken, daß die meisten anderen amphoteren Metallhydroxyde unter ähnlichen Reaktionsbedingungen im großen und ganzen wenig Neigung zur Peroxydbildung zeigten, wie eigens zu diesem Zweck durchgeführte Versuche ergaben¹³⁾.

Die peroxydativen Eigenschaften des KupferII-hydroxyds und KupferII-oxys.

Auch diese Versuche wurden ganz ähnlich wie früher, gelegentlich der Untersuchungen des amorphen EisenIII-hydroxyds, angesetzt¹⁴⁾ und betreffen die katalysierte Oxydation der Ameisensäure mit H_2O_2 im heterogenen System im Beisein einer der genannten Kupferverbindungen. Wir konnten feststellen, daß dieselben ausgezeichnete peroxydative Eigenschaften hatten. Das „wasserhaltige Kupferoxyd“ wirkte stärker als Kupferhydroxyd; ein bestimmter optimaler Wassergehalt im CuO erwies sich aber am günstigsten.

Es ist sehr bezeichnend, daß die peroxydativen und katalatischen Eigenschaften nicht gleich stark hervortreten, sondern eine bestimmte Abhängigkeit zeigen, die eine gegenseitige Regulierung der beiden Teilvorgänge anstrebt, ganz ähnlich übrigens wie sie aus der Enzymchemie bekannt ist¹⁵⁾. Das katalatisch stärker wirkende $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Gel ist peroxydativ bei weitem schwächer als „wasserhaltiges CuO “, und zwar deshalb, weil die reaktionsfähigen Wasserstoffe der $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Moleküle¹⁶⁾ durch die ameisen-saure Lösung stark in-

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta 14, 1215 [1931]; vergl. ferner A. Quartaroli, Gazz. chim. Ital. 55, 252 [1925].

¹¹⁾ Durch die blaue Farbe des CuSO_4 bekam die Gelbfärbung eine etwas schmutzige bzw. etwas grünliche Nuance.

¹²⁾ Vergl. L. Thénard, Ann. Chim. Phys. 9, 51 [1818]; C. Weltzien, A. 140, 207 [1866]; G. Krüss, B. 17, 2593 [1884]; Th. Osborne, Chem. News 55, 263 [1887]; L. Moser, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 54, 121 [1907].

¹³⁾ Vergl. ferner S. Krzyżañski, „Über Peroxydverbindungen“, Habilitationsschrift. Poznań [1938].

¹⁴⁾ Betr. näherer Einzelheiten vergl. A. Krause u. M. Gawrychowa, l. c.

¹⁵⁾ R. Kuhn, vergl. Th. Bersin, „Kurzes Lehrbuch der Enzymologie“, Leipzig [1938], S. 6.

¹⁶⁾ Durch die empirische „Gewohnheitsformel“ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ soll nur die Existenz der OH-Wirkgruppen zum Ausdruck gebracht werden.

Tafel 3. Oxydation der Ameisensäure mit H_2O_2 in Gegenwart von KupferII-hydroxyd usw.; 140 ccm etwa $n/50$ -HCOOH + 140 ccm etwa 0.6-proz. H_2O_2 + 0.4 g Substanz. $t = 20^\circ$. 20 ccm Lösung = a_0 ccm $n/50$ -NaOH.

Zeit	Cu(OH) ₂ (24.9% H ₂ O)		CuO (I) (4.3% H ₂ O)		CuO (II) (0.9% H ₂ O)		CuO (III) (geglüht)		Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O 0.05 g	CuSO ₄ .5H ₂ O 0.1 g
	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion		
$a_0 \rightarrow$	10.58	10.40	10.55	10.52	10.58	10.66	10.66	10.30	10.66	15.70
50'	9.80	10.32	6.89	10.40	9.82	10.58	10.02	9.80	12.18	
100'	9.44	10.22	5.69	10.34	8.37	10.55	9.92	9.84	12.19	
150'	8.76	10.02	3.47	10.02	6.38	10.48	9.90	9.80	12.28	
200'	8.45	10.02	2.84	10.00	4.26	10.48	9.87	9.80	12.29	
300'	7.96	10.00	2.06	10.04	3.24	10.38	9.74	9.80	12.28	15.90

Anm. zu Taf. 3. Kupferniträt und -sulfat wurden in 5 ccm Wasser gelöst und zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. — Der bei Verwendung des ersteren festgestellte geringe Mehrverbrauch an $n/50$ -NaOH ist möglicherweise auf die oxydative Bildung von Natriumcarbonat zurückzuführen.

aktiviert werden, in welcher das Kupferhydroxyd ziemlich energisch angegriffen wird¹⁷⁾ und leichter löslich ist als das „wasserhaltige Kupferoxyd“. In Lösung gehen heißt aber, das feste „Katalysatorgebäude“ zerstören und seine OH-Wirkgruppen vernichten. Das „wasserhaltige Kupferoxyd“ war in dieser Hinsicht verhältnismäßig stabil, so daß die Außenlösung Cu^{++} -Ionen in nur geringer Konzentration enthielt. Letztere hatten, wie wir uns bei der Gelegenheit überzeugten, praktisch keine katalytische Wirkung im System HCOOH/ H_2O_2 (Taf. 3). Die durch die Kupferoxyd/Wasser-Verbindungen katalysierte Ameisensäure-Oxydation ist also eine typisch „heterogene Katalyse“. Der wahre Charakter des Katalysators offenbarte sich auch noch dadurch, daß man mit ein und derselben Menge beliebiger große Mengen HCOOH mit H_2O_2 oxydieren konnte, worüber Tafel 4 Aufschluß gibt. Nach erfolgter Oxydation wurde die restliche Flüssigkeit vorsichtig und möglichst vollständig dekantiert und das verbliebene Kupferoxyd mit einer neuen Portion HCOOH + H_2O_2 versetzt usw.

Schließlich wurden auch noch einige Versuche mit hemmend wirkenden Stoffen ausgeführt. Zu diesem Zweck verwendeten wir die phosphorige Säure und Arsenik, die sich als Hemmungskörper bei der Untersuchung der „Peroxydase“-Eigenschaften des Orthoferrihydroxyds gut bewährt hatten¹⁸⁾. Auch gegenüber dem „wasserhaltigen Kupferoxyd“ war ihre Wirkung recht stark¹⁹⁾. Im Laufe der Zeit scheint der Katalysator sich zu erholen.

¹⁷⁾ Wegen der in Lösung vorhandenen Bestandteile war das Titrieren der HCOOH-Lösung mit $n/50$ -NaOH und Phenolphthalein als Indicator mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. Die im Verlauf der HCOOH-Oxydation entnommenen Proben nahmen beim Hinzufügen von $n/50$ -NaOH dunkelgrüne Färbung an, die anschließend in einen dunkelbraunen Niederschlag überging (Cu-Peroxyd-Bildung, vergl. auch Fußnote 12). Die später entnommenen Proben zeigten weniger solche Komplikationen und ließen sich auch besser und genauer titrieren.

¹⁸⁾ Die diesbezüglichen Ergebnisse werden wir in Kürze veröffentlichen; vergl. auch Fußnote 1.

¹⁹⁾ Wurde nur die Hälfte H_3PO_3 verwendet, so war die hemmende Wirkung bedeutend schwächer.

Tafel 4. 140 ccm etwa $n/_{50}$ -HCOOH + 140 ccm etwa 0.6-proz. H_2O_2 + 0.4 g CuO (Nr. II).
 $t = 20^\circ$; 20 ccm Lösung = a_0 ccm $n/_{50}$ -NaOH.

Zeit	Erster Aufguß		Zweiter Aufguß		Dritter Aufguß	
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption
$a_0 \rightarrow$	12.92	12.64	12.96	12.40	12.80	12.72
4 Stdn.	5.62	12.52	5.95	12.32	4.02	12.68
20 Stdn.	2.78	12.40	3.05	12.20	2.24	12.64

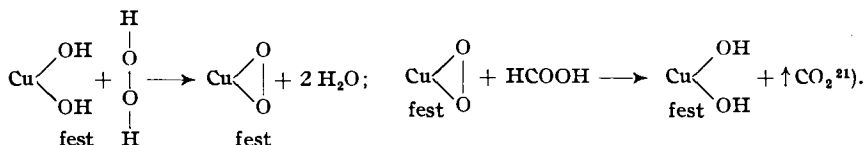
Anm. zu Taf. 4. Wegen H_2O_2 -Mangels, der im Laufe der Zeit eintrat, konnte die nach 20 Stdn. bestimmte HCOOH-Endkonzentration nicht den Nullwert erreichen.

 Tafel 5. H_3PO_3 und As_2O_3 als Hemmungskörper bei der Oxydation der Ameisensäure. Anfangslösung 150 ccm etwa $n/_{50}$ -HCOOH + 150 ccm etwa 0.6-proz. H_2O_2 . 0.4 g CuO (Nr. II); $t = 20^\circ$; 20 ccm Lösung = a_0 ccm $n/_{50}$ -NaOH.

Zeit	mit 10 ccm etwa $n/_{5}$ - H_3PO_3		mit 5 ccm $m/_{33}$ - As_2O_3	
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption
$a_0 \rightarrow$	12.00	12.20	12.00	12.08
$\rightarrow 0'$	20.10	20.00	12.70	12.60
120'	19.70	19.92	11.50	12.60
300'	19.70	19.86	11.20	12.44

Anm. zu Taf. 5. Die Zugabe der H_3PO_3 - bzw. As_2O_3 -Lösung erfolgte nach Bestimmung der HCOOH-Anfangskonzentration a_0 , und zwar zu der mit dem Doppelpfeil \rightarrow gekennzeichneten Zeit. Darauf wurde abermals die Säurekonzentration ermittelt und dann das Kupferoxyd hinzugefügt. Man vergl. die Ergebnisse der Taf. 5 mit denjenigen der Tafeln 3 u. 4.

Die Hemmungskörper vereiteln offenbar, ähnlich wie beim EisenIII-hydroxyd, den Aufbau des betreffenden Red-Ox-Systems²⁰⁾, in welchem normalerweise das „wasserhaltige Kupferoxyd bzw. Kupferhydroxyd“ als Überträger wirkt. Ihre Wirkungsweise läßt sich in der einfachsten Form etwa durch folgende Gleichungen veranschaulichen, die den Vorgang als Kettenreaktion wiedergeben:



Damit der Vorgang sich wiederholen kann, ist die Rückbildung der OH-Wirkgruppen [bzw. des $\text{Cu}(\text{OH})_2$] erforderlich. Die prinzipielle Bedeutung und Notwendigkeit dieser Wirkgruppen für das katalytische Geschehen ist

²⁰⁾ Der Aufbau des Red-Ox-Systems ist deshalb nicht möglich, weil der Hemmungskörper vom EisenIII-hydroxyd-Gel sorbiert wird oder mit ihm Komplexverbindungen bildet, wobei die aktiven Wasserstoffe bzw. die OH-Wirkgruppen des Katalysators desaktiviert werden und in inaktive Ol-Gruppen übergehen. Vergl. A. Krause u. B. Niklewski jun., B. 71, 423 [1938].

²¹⁾ Die Bildung von CO_2 wurde qualitativ mit Barytwasser in einer geeigneten Apparatur nachgewiesen.

daran zu erkennen, daß geglühtes CuO keine Überträgerwirkung zeigt²²⁾. Es war ferner für diese Überlegungen bedeutsam, daß der Nachweis des KupferII-peroxyds, dem nach den obigen Gleichungen die wichtige Rolle des dehydrierenden Aktors zukommt, auch in dem ameisen-sauren Medium durchaus gelang²³⁾. Übrigens waren die Veränderungen des Katalysators auch rein äußerlich zu erkennen, welchen besonders das blaue KupferII-hydroxyd ziemlich leicht unterlag. Nach einiger Zeit bedeckte sich seine obere Oberfläche mit einer feinen braunschwarzen Schicht (Kupferperoxyd-Bildung), die im Laufe der Zeit sich mehr und mehr in das Innere des Bodenkörpers fortpflanzte. Am schnellsten verlief diese Umwandlung in alkalischer Lösung, am langsamsten im sauren Medium.

198. Hermann Rudy und Karl-Ernst Cramer: Alloxan-dimethylamino-anil. Ein Beitrag zur Frage der Konstitution zweikerniger Alloxanverbindungen aromatischer *o*-Diamine.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. April 1938.)

o-Phenylendiamin und seine Homologen bzw. *N*-Mono-alkyl-, -aryl- oder -oxyalkyl-Verbindungen kondensieren mit Alloxan in Abwesenheit von Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu tiefgelben Verbindungen. O. Hinsberg¹⁾ gab dem Reaktionsprodukt des *o*-Phenylendiamins die Struktur eines Chinoxalin-Abkömmlings (I). O. Kühling und O. Kaselitz²⁾ haben für die Alloxan-Kondensationsprodukte der *N*-monosubstituierten *o*-Phenylendiamine hingegen die Konstitution von Alloxan-anilen aufgestellt (II)³⁾.

Wenn man die Kondensationsprodukte des Alloxans mit *o*-Phenylendiamin und *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin eingehend vergleicht, so kann man ihre große Ähnlichkeit kaum übersehen. Die Formeln I und II bieten für die gleichartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften keinerlei Anhaltspunkte, sondern lassen im Gegenteil ganz beträchtliche Unterschiede erwarten. Da aber die Farbe und Fluoreszenz (vor der Quarzlampe) sowie das Verhalten gegen Säure und Lauge in Wirklichkeit weitgehend übereinstimmen, unterliegt es keinem Zweifel, daß den von O. Hinsberg bzw. von O. Kühling und O. Kaselitz beschriebenen gelben Alloxan-Abkömmlingen im Grunde eine gleichartige Konstitution zukommt. Damit erhebt sich die Frage, welche der beiden Formulierungen tatsächlich richtig ist, die eines Chinoxalinderivats (I, IIa) oder die eines Alloxan-anils (Ia, II).

²²⁾ Es ist wohl möglich, daß hier auch der Zerteilungsgrad eine gewisse Rolle spielt.

²³⁾ Die betr. Versuche wurden ganz ähnlich ausgeführt wie oben.

¹⁾ A. 292, 245 [1896].

²⁾ B. 39, 1314 [1906].

³⁾ R. Kuhn u. F. Weygand haben analoge Produkte aus Polyoxy-alkyl-*o*-diaminobenzolen (z. B. dem 1.2-Dimethyl-4-amino-5-*l*-arabityl-amino-benzol) gewonnen (B. 68, 625, 1282 [1935]).