

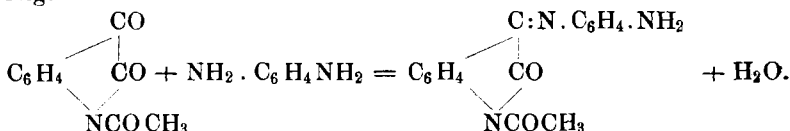
Mittheilungen.

35. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss des Isatins.

[III. Abhandlung.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

In unserer vorhergehenden Abhandlung über Derivate des Isatins¹⁾ erwähnten wir, dass bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Acetyl-*ps*-isatin ein anderer Körper entsteht, als durch Acetylierung des aus Isatin und *o*-Phenylendiamin gebildeten. Eine nähere Untersuchung überzeugte uns nun, dass in Wirklichkeit die Condensation von Acetyl-*ps*-isatin und *o*-Phenylendiamin nicht unter Austritt von zwei Molekeln Wasser, sondern nur einer stattfindet. Die Reaction wäre demnach in folgender Art zu formuliren:

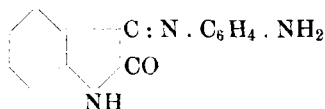


Dieses unerwartete Resultat lässt sich vielleicht auf ähnliche Ursachen zurückführen, die das Nichtzustandekommen von Oximen mancher Ketone oder der Ester gewisser Säuren erklären sollen.

Interessant ist das Verseifungsproduct des obigen Körpers; dasselbe besitzt nämlich ebenfalls eine Molekel Wasser mehr, als die aus Isatin und *o*-Phenylendiamin direct dargestellte Verbindung.

Um sich über die Constitutionsverhältnisse dieses Verseifungsproductes orientiren zu können, möge hier vorgreifend betont werden, dass dasselbe, ohne Veränderung zu erleiden, sich aus neutralen Lösungsmitteln umkrystallisiren lässt, unter der Einwirkung von Säuren aber in einen Körper übergeht, der identisch mit dem aus Isatin und *o*-Phenylendiamin dargestellten ist.

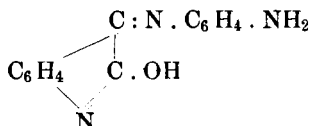
Es ist demnach nicht anzunehmen, dass dieses Verseifungsproduct grundsätzlich dieselbe Constitution besitzt, als das oben erwähnte Acetylproduct, dass es also im Sinne der Formel



zu formuliren wäre, da in diesem Falle absolut nicht einzusehen wäre, warum die Bildung des Aziurings nicht eintreten sollte. Es ist viel-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2525.

mehr anzunehmen, dass, sobald die Verseifung stattgefunden hat und das in der verseifenden Lauge gelöste Product in Freiheit gesetzt wird, eine Verschiebung eines Wasserstoffatoms vor sich geht, welche das ursprüngliche Lactam zu einem Lactim umwandelt, entsprechend der Formel:

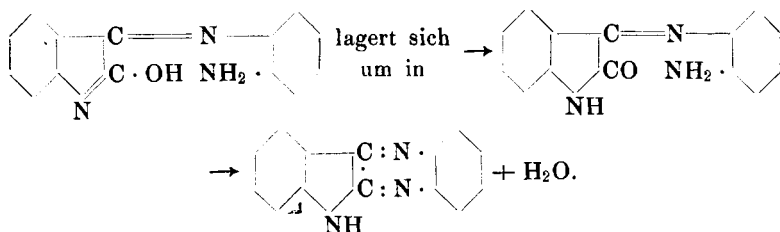


Da nun diese Verbindung in neutralen Lösungsmitteln sogar bei höheren Temperaturen beständig ist, so ist unmittelbar zu folgern, dass in diesem Falle ein Austritt von Wasser, zusammengesetzt aus den Elementen der Amidogruppe, des *o*-Phenylendiaminrestes und der Hydroxylgruppe des Lactimringes, nicht möglich ist, und folglich die Condensation von Isatin mit *o*-Phenylendiamin unter Bildung eines Körpers von der Bruttoformel:



nicht mit Hülfe der normalen Isatinformel zu erklären ist. Reagirte nämlich Isatin in essigsaurer Lösung mit *o*-Phenylendiamin als Lactim, so könnte nach obiger Erfahrung nur eine einseitige Condensation stattfinden. Dieses Ergebniss spricht daher, wie wir zu glauben geneigt sind, ziemlich deutlich für die Indophenazinformel des erwähnten Körpers und macht die Isatomonohydrophenazinformel wenig wahrscheinlich.

Das genannte Verseifungsproduct, welches rationell als *o*-Amidophenimesatin zu bezeichnen ist, verliert, wie erwähnt, bei der Einwirkung von Säuren eine Molekel Wasser unter Bildung von Indophenazin. Diese Reaction lässt sich durch die folgenden Schemata versinnlichen:



Ein analoger Reactionsverlauf ist auch bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Isatin in essigsaurer Lösung anzunehmen. Es findet zunächst Austritt von einer Molekel Wasser statt, dann tritt Umlagerung des gebildeten Körpers ein und dann Abspaltung einer zweiten Wassermolekel, oder die Essigsäure lagert das Isatin in

Pseudoisatin um und dieses reagirt dann mit *o*-Phenylendiamin in normaler Weise nach Art der *o*-Diketone.

In Betracht dieses Sachverhaltes war es interessant zu prüfen, wie sich Isatin mit *o*-Phenylendiamin in neutraler Lösung condensiren würde. Es zeigte sich dabei, dass beim Kochen einer alkoholischen Lösung mit *o*-Phenylendiamin ebenfalls Indophenazin gebildet wird, obwohl zweifelsohne langsamer als in sauren Lösungen. Dieses Ergebniss lässt nun zwei Annahmen zu, entweder der Wassergehalt des Alkohols verursacht die Bildung von Spuren von Isatinsäure, welche das Isatin zur Umlagerung zwingen, oder Isatin existirt in alkoholischer Lösung in beiden Formen, deren Mengen sich das Gleichgewicht halten. Das in der Pseudoförm vorliegende Isatin würde dann glatt mit dem Diamin unter Indophenazinbildung reagiren, wodurch der Gleichgewichtszustand aufgehoben wird, unter Bildung von neuen Mengen des Pseudoisatins u. s. f. (Die umlagernde Wirkung der Hitze selbst ist wie aus Vorhergehendem ersichtlich ohne weiteres auszuschliessen, wenigstens unter den eingehaltenen Bedingungen.)

Um nun zwischen diesen Ansichten eine ungefähre Entscheidung zu treffen (definitiv dies zu entscheiden vermögen wir nicht), wurde die Frage nach der Tautomerie überhaupt des Isatins aufgeworfen, was, so weit uns bekannt, noch nicht geschehen war.

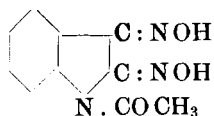
Dass das Isatin unter Umständen als Hydroxylverbindung reagirt, hat Baeyer mit seinen Schülern zur Genüge dargethan. Isatin geht nämlich in Isatinsilber über, welches bei der Alkylierung Aether giebt, welche notorisch zur Reihe der Sauerstoffäther gehören. Ausserdem hat man nachgewiesen, dass, in Uebereinstimmung mit der Hydroxylformel des Isatins, resp. der Monoketonnatur desselben, es ein Phenylhydrazon und ein Oxim liefert. Die Art der Darstellung der beiden letzteren war jedoch keineswegs eine solche, dass sie die Möglichkeit der Ersetzung eines Diphenylhydrazons oder Dioxims, also die Möglichkeit des Tautomerseins des Isatins, völlig unwahrscheinlich machte. Es war, wie wir glauben, nicht unwahrscheinlich, dass falls Isatin tautomer reagiren kann, es unter Bedingungen, unter welchen das Ausfällen des schwer löslichen Isatinmonophenylhydrazons nicht zulässig war, die Entstehung eines Diphenylhydrazons zu erwarten wäre. Es wurde dem entsprechend Isatin in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin zum Sieden erhitzt und das erhaltene Reactionsproduct näher untersucht, aber es stellte sich heraus, dass nur das bekannte Fischer'sche Isatinphenylhydrazon zu finden war.

Ebenso fiel der Versuch zur Darstellung eines Dioxims aus. Als Isatin mit mehr als 2 Mol. Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer Lösung zur Reaction gelangte, bildete sich nur das bekannte Gabriel'sche Isatinmonoxim. Die Tautomerie des

Isatins wäre demnach so gut wie ausgeschlossen. (Es wäre von grossem Interesse, diese Frage an Hand der bekannten physikalischen Methoden zu prüfen.)

Dass es übrigens gelingt, Körper dieser Klasse darzustellen, welche die Diketonnatur des Pseudoisatins beweisen, bat, wie es scheint, schon Panaotovic¹⁾ nachgewiesen, indem er ein Diphenylhydrazon des Methylisatins durch Wechselwirkung von *p*-Methyl-*ps*-acetylisatin und Phenylhydrazin darstellte.

Aehnlich gelang es uns, mit Leichtigkeit das Dioxim des Acetyl-*ps*-isatins darzustellen, welchem die Constitution:



zukommen muss.

Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Acetyl-*ps*-isatin.

Acetyl-*ps*-Isatin wird bei gelinder Wärme in absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge salzsauren *o*-Phenylendiamins, welches in wenig natriumacetathaltigem Wasser gelöst ist, zugesetzt. Das Ganze wird sodann eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt und erkalten gelassen, worauf sich ein körniger weisser Niederschlag absetzt, dessen Menge durch Wasserzusatz bedeutend vermehrt wird.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und schliesslich aus siedendem Alkohol, in dem er sich nur allmählich löst, umkrystallisirt. Die ersten Krystallisationen sind mehr oder weniger gelb gefärbt und nicht durchweg krystallisirt, sondern von amorphen Massen durchsetzt. Nach einer Reihe von Krystallisationen erhält man schliesslich eine völlig weisse, aus verfilzten Nadelchen bestehende Masse.

Das Product schmilzt bei 285—286⁰²⁾ und besitzt die Zusammensetzung von Acetylamidophenimesatin.

Analyse: Ber. für C₁₆H₁₃N₃O₂.

Procente: C 68.81, H 4.66, N 15.05.

Gef. » » 68.49³⁾, » 4.62, » 15.15, 15.27.

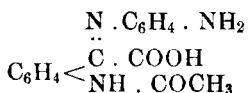
Das Product löst sich nur schwierig in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter bei Siedehitze. Es löst sich leicht in Alkalien und

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 73.

²⁾ Durch ein Versehen wurde früher 260—261⁰ angegeben. Dies ist der Schmelzpunkt des Verseifungsproductes.

³⁾ Sobald die Substanz nicht sehr sorgfältig gereinigt ist, fallen die C-Werthe mitunter um 1½ pCt. zu niedrig aus.

starken Säuren, wie Salzsäure. Aus der alkalischen Lösung, in welcher es höchst wahrscheinlich in Form des Alkalisalzes der Säure:



vorliegt, wird es durch Essigsäure unverändert ausgefällt, wobei die obige Säure augenscheinlich das ursprünglich aufgenommene Wasser wieder verliert ¹⁾. Die so ausgefällte Substanz hat gallertartiges Aussehen.

Bei längerem Kochen mit kaustischen Alkalien wird die Substanz, die rationell als Acetyl-*ps*-amidophenimesatin zu bezeichnen ist, in *o*-Amidophenimesatin

umgewandelt. Die Verseifung nimmt längere Zeit in Anspruch und ist beendet, sobald Essigsäurezusatz die Entstehung eines hochgelben Niederschlages verursacht.

Das durch Essigsäure abgeschiedene Verseifungsproduct wird abfiltrirt, gewaschen und nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es werden so lange, glänzende, goldgelbe Nadeln erhalten, die bei 260 — 261° schmelzen und die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ besitzen.

Analyse: Ber. Procente: C 70.88, H 4.60, N 17.72.

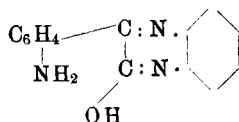
Gef. » » 70.50, » 4.69, » 17.88, 17.93.

Der Körper löst sich schwer in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Er löst sich äusserst leicht in kaustischen Alkalien, woraus er unverändert wieder durch Essigsäure ausgefällt werden kann. Diese leichte Löslichkeit in Alkalien kann wohl weniger auf die Anwesenheit der Hydroxylgruppe zurückzuführen sein, sondern muss in der Sprengung des Isatinringes unter Bildung eines Derivates der Isatinsäure gesucht werden.

Mit Salzsäure befeuchtet, geht die Substanz in ein weisses Salz über, welches jedoch schon durch Wasser zersetzt wird.

In concentrirter Salzsäure wie auch Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe auf, und beide Lösungen besitzen die eigenthümliche Eigenschaft, durch Aetherzusatz blutroth gefärbt zu werden. (Mit

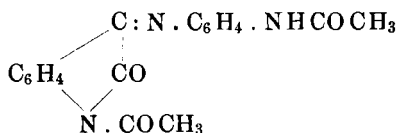
¹⁾ Betrachtet man die obige Formel, so könnte man versuchen, die Constitution des später beschriebenen Verseifungsproducts wie folgt zu schreiben:



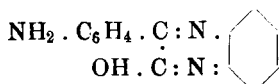
es also als Amidophenyl-hydroxy-chinoxalin auffassen, indess dies ist ganz unwahrscheinlich.

Alkohol ist die Färbung weniger dunkel.) Durch Verdünnen der so gefärbten Lösungen erhält man rosa gefärbte Flüssigkeiten, während die schwefelsaure Lösung in gelinder Wärme nach und nach die Farbe verliert, unter Zurückbehaltung der ursprünglichen gelben Färbung.

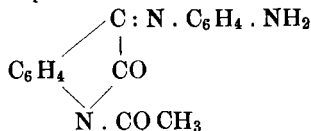
Mit ammoniakalischem Silbernitrat giebt das *o*-Amidophenimesatin eine gelbe Fällung, die in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist. Mit Platinchlorid wird ein krystallinischer weisser Niederschlag erzeugt. Dass dem Körper die Constitution des *o*-Amidophenimesatins zukommen muss, haben wir schon in der Einleitung auseinander gesetzt. Es erübrigt noch nachzuweisen, dass in demselben thatsächlich eine freie Amidogruppe vorhanden ist. Dieselbe wird nun zunächst durch die grosse Leichtigkeit, mit welcher sich der Körper in Mineralsäuren (auch verdünnten) löst, sowie auch den Umstand, dass der Körper ein salzsaures Salz liefert, genügend sichergestellt. Erwähnt mag jedoch noch werden, dass es gelingt, den Körper zu diazotiren. Versetzt man nämlich eine salzsaure Lösung des Körpers mit Natriumnitrit und giesst das erhaltene Reaktionsgemisch in alkalische β -Naphthol-lösung, so entsteht sofort eine prächtige kirschrothe Lösung, die auf die Anwesenheit eines aus β -Naphthol und *o*-Diazophenimesatinchlorid entstehenden Azofarbstoffs hindeutet. Dass letzterer, trotzdem er sich vom β -Naphthol ableitet, in Alkalien löslich sein muss, ist ohne weiteres einzusehen. Wir versuchten endlich, die Amidogruppe zu acetyliren, und so zum Körper



zu gelangen, der sich von dem früher beschriebenen Acetylamido-*ps*-phenimesatin durch den Mehrgehalt an einer Acetylgruppe unterscheiden würde. Der Versuch zeigte jedoch, dass beim Kochen des *o*-Amidophenimesatins mit Essigsäureanhydrid dieselbe Substanz entsteht, welche bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Acetyl-*ps*-Isatin resultirt. Die freie Amidogruppe bleibt demnach intact, was insofern nicht besonders auffallend ist, als das Verhalten gegenüber Salzsäure bereits auf ihre geringe Basicität hinweist. — Der Ausfall dieses Versuches gestattet die Möglichkeit, dass unser Körper als *o*-Amidophenyl-Hydroxychinoxalin constituirt ist, mit aller Bestimmtheit abzuweisen. Es ist so gut wie unmöglich, mit Hülfe der Formel



die Entstehung des Körpers



als Acetylierungsergebnis zu erklären.

Umwandlung des *o*-Amidophenimesatins in Indophenazin.

Durch die Wirkung von Säuren bei höheren Temperaturen wird *o*-Amidophenimesatin verändert, indem es in denselben Körper übergeht, der direct aus Isatin und *o*-Phenylendiamin gebildet wird.

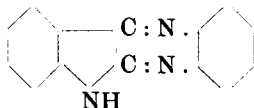
Diese Umwandlung wird bereits durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig erzielt. Der so erhaltene Körper besitzt alle Eigenschaften, die die von uns früher unter dem Namen Isatomonohydrophenazin beschriebene Substanz besitzt. Er löst sich schwer in Alkalien, seine alkoholische Lösung giebt mit ammoniakalischem Silbernitrat eine rothbraune Fällung und er schmilzt endlich bei 285 bis 286°. Dieselbe Veränderung kann selbstverständlich auch von conc. Salzsäure oder Schwefelsäure verursacht werden. Ebenso gelingt es, durch Erhitzen des oben beschriebenen Acetyl-*ps-o*-Amidophenimesatins mit conc. Salzsäure im Rohr auf 150°, glatt Indophenazin darzustellen, welches zum Ueberfluss auch mit Hülfe seiner Acetylverbindung (Schmp. 202°) identificirt wurde. Betont sei noch, dass bei dieser Umwandlung kein Isatin in Freiheit gesetzt wird.

Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Dibromisatin, Nitroisatin und *p*-Methylisatin.

Im Anschluss an die in unserer vorhergehenden Abhandlung¹⁾ beschriebenen ähnlichen Producte mögen nun die Condensationen des Phenylendiamins mit den oben genannten Isatinderivaten besprochen werden.

*B*₃-Methylindophenazin.

Das Reactionsproduct von *p*-Methylisatin und *o*-Phenylendiamin ist auf Grund der in der Einleitung gegebenen Betrachtungen als Methylindophenazin zu betrachten, falls es erlaubt ist, den Grundcomplex



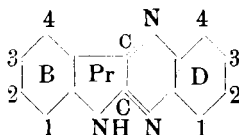
mit »Indophenazin« zu taufen.

Zum Zweck der Unterscheidung der vielen möglichen Isomeren, welche sich von solch einem Complex ableiten, schlagen wir vor, die

¹⁾ Diese Berichte 28, 2525.

von E. Fischer für die Nomenclatur von Indolderivaten bereits vor längerer Zeit gemachten und allgemein angenommenen Vorschläge auch hier anzuwenden. Diejenigen Substituenten die sich am Benzolring des Indols befinden und welche also urspünglich in dem Isatin enthalten waren sind mit dem Buchstaben B zu bezeichnen, während diejenigen, die sich bereits in dem Diamin vorfinden, respective nachträglich in den vom Diamin herstammenden Benzolring eingeführt werden, mit dem Zeichen D zu kennzeichnen wären.

Die Nummerirungen würden sodann gleichmässig durchzuführen sein, gemäss dem folgenden Schema:



Das oben erwähnte Methy lindophenazin (aus *p*-Methylisatin) wäre demnach als B₃-Methylindiphenazin zu bezeichnen, während die von Hinsberg¹⁾ durch Zusammenschmelzen von Isatin und Toluylendiamin erhaltene Verbindung als D₃-Methylindophenazin zu nennen wäre. Schliesslich, Körper die durch Substitution des am Stickstoff gelagerten Wasserstoffs entstehen, sind als Pr-Alkyl (Acyl) Indophenazine zu betrachten. Der Methyläther des Indophenazins wäre demnach als Pr-Methylindophenazin²⁾, während schliesslich der Aether des B₃-Methylindophenazins beispielsweise, als Pr-B₂-Dimethylindophenazin aufzufassen ist, usw.

Das B₃-Methylindophenazin entsteht sehr leicht, wenn man *p*-Methylisatin in essigsaurer Lösung mit *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und Natriumacetat erwärmt. Schon in der Wärme scheiden sich gelbe Nadelchen ab, deren Menge nach dem Erkalten und Wasserzusatz zunimmt. Man krystallisirt das Rohproduct aus siedendem Alkohol um und erhält so gelbe Nadelchen die nach vorherigem Erweichen bei 248° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse in organischen Solventien sind denen des Indophenazins analog. In conc. Säuren löst es sich mit orangener Farbe und wird durch Wasserzusatz wieder ausgefällt. In kalten Alkalien schwer löslich.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₁N₃.

Procente: C 77.25, H 4.72.

Gef. » » 77.12, » 4.91.

Pr - Acetyl - B₃ - Methylindophenazin

wird leicht durch Kochen des obigen Körpers mit Essigsäureanhydrid erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es weisse Nadelchen

¹⁾ Diese Berichte 19, 487.

²⁾ Der Index *n* kann hier ausgelassen werden.

dar, die bei 204° schmelzen und durch Alkalien leicht verseift werden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O$.

Procente: N 15.26.

Gef. » » 15.41.

Dibromindophenazin

entsteht unter analogen Bedingungen wie die anderen hierher gehörigen Körper. Rationell wäre es als $B_{1,3}$ -Dibromindophenazin zu bezeichnen, falls die von Baeyer und Oekonomides ¹⁾ dem Dibromisatin zugeschriebene Constitution richtig ist. Aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt stellt es orange Nadelchen vor, die bei 275° unter vorherigem Erweichen schmelzen.

Schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig, Aether, Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_7Br_2N_3$.

Procente: N 11.11.

Gef. » » 11.17.

Pr-Acetyl- $B_{1,3}$ -Dibromindophenazin

entsteht durch Erhitzen der obigen Verbindung mit Eisessig. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in hellgelben Nadelchen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9Br_2N_3O$.

Procente: N 10.02.

Gef. » » 10.21.

Nitroindophenazin,

welches als die Muttersubstanz eines Eurhodins dieser Reihe betrachtet werden kann, wird erhalten, indem das nach Baeyer's Verfahren erhaltene Nitroisatin in eisessigsaurer Lösung mit *o*-Phenylendiamin condensirt wird. Aus viel siedendem Eisessig umkrystallisirt, stellt das Nitroindophenazin einen in hell gelbbraunen Nadelchen krystallisirenden Körper dar. Es schmilzt noch nicht bei 305° .

Schwer löslich in kalten Alkalien mit gelber Farbe und leicht löslich mit braunrother Farbe in conc. Säuren. Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, leichter in Aether.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8N_4O_2$.

Procente: N 21.2.

Gef. » » 20.9.

Acetylnitroindophenazin.

Nitroindophenazin wird mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich körnige Krystalle ab. Dieselben werden aus Eisessig umkrystallisirt, wobei hellgelbe Nadelchen erhalten werden, die sehr hoch schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2098.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_4O_3$.

Procente: N 16.16.

Gef. » » 16.22.

Anschliessend möge noch das in der Einleitung erwähnte

Acetyl-*ps*-Isatindioxim

beschrieben werden. Dasselbe kann leicht gewonnen werden, indem man eine kalte alkoholische Lösung von Acetyl-*ps*-Isatin mit zwei Molekeln Hydroxylamin, welches man durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit der äquivalenten Menge Soda erhält, versetzt. Ist die Lösung genügend concentrirt, so scheiden sich nach 24 stündiger Einwirkung weisse, undeutlich krystallisirte Massen aus. Das Filtrat von denselben giebt auf Wasserzusatz und nach einigem Stehen weitere Mengen des Körpers. Behufs Reinigung wird die Masse aus viel siedendem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Es werden so weisse Nadelchen erhalten, die bei raschem Erhitzen bei 240° unter starkem Aufschäumen schmelzen¹⁾, wobei ein nach unreinem Acetamid riechendes Gas entwickelt wird. Das Dioxim löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, wie auch in Benzol und Aether. Alkalien nehmen es mit Leichtigkeit auf; aus der alkalischen Lösung kann es im ersten Momente unverändert ausgefällt werden, nach längerer Einwirkung jedoch bleibt die Lösung nach dem Ansäuern klar, und Aether extrahirt eine krystallisirbare Substanz, die jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_3$.

Procente: C 54.79, H 4.10, N 19.1.

Gef. » » 54.53, » 4.16, » 18.9, 19.4.

Die Untersuchung der Indophenazingruppe wird fortgesetzt.

Kersal, Manchester.

86. Edmund O. von Lippmann: Bemerkung zur Frage über die Ursache der Birotation.

(Eingegangen am 20. Januar.)

Die HHrn. Lobry de Bruyn und Alberda van Ehenstein (diese Berichte 28, 3081), sowie Hr. Trey (Zeitschr. f. physikal. Chem. 18, 193) äussern in ihren letzten Abhandlungen die Ansicht, dass die Ursache der Veränderung des Drehungsvermögens von Traubenzuckerlösungen in Umlagerungen stereochemischer Natur zu suchen sei. Hierzu möchte ich mir die Bemerkung gestatten, dass die gleiche Anschauung, und wie ich glaube zuerst, auch von mir ausgesprochen

¹⁾ Bei langsamem Erhitzen nicht unbedeutend niedriger.