

tafelartige Kryställchen; Näheres über seine Eigenschaften und Zusammensetzung liess sich wegen der geringen Quantität, in der es sich bildet, und seiner grossen Neigung, zu verschmieren, noch nicht feststellen.

Bei der Ausführung dieser Versuche hatte ich mich der eifrigen Hülfe des Hrn. Dr. Ernst Ziegler zu erfreuen.

Berlin, im April 1901.

### 197. E. Börnstein: Zur Chemie des Anilinschwarz.

(Vorgetr. in der Sitzung am 10. December 1900 von Hrn. E. Börnstein.)

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Verfassers.]

Die Ergebnisse der in den beiden vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Versuche boten den Anlass, einen Vorstoss auf das Gebiet des Anilinschwarzproblems zu wagen, um vielleicht doch in das die Bildungsweise dieses vielverwendeten Farbstoffs noch immer verhüllende Dunkel von irgend einer Seite her einen erhellenden Lichtstrahl werfen zu können.

Alle bisherigen Untersuchungen weisen darauf hin, der den Anilinschwarzsalzen zu Grunde liegenden Base, die durch die Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel auf Anilin zu Stande kommt, die Formel  $(C_6H_5N)_n$  beizulegen, aber die Grösse von  $n$  und die Anordnung der zusammengetretenen Anilinreste sind noch unbekannt. Da man nun, wie sich aus der zweitvorhergehenden Abhandlung ergibt, durch directe Oxydation in kalter, neutraler Lösung vom Anilin aus zu einer Verbindung der Formel  $(C_6H_5N)_3$  gelangen kann, erhob sich die Frage, ob eine von dieser sich ableitende, analog constituirte, aber um einen oder mehrere Anilinreste reichere Verbindung darstellbar sein und erkennbare Beziehungen zu der Anilinschwarzbase aufweisen würde.

Denn daran, dass in dem entschieden hochmolekularen, fast in allen Lösungsmitteln unlöslichen und nur so wenig reactionsfähigen Farbstoffe die ursprüngliche, für das Anilin charakteristische Atom-anordnung der an Stickstoff gebundenen Phenylreste noch erhalten, derselbe also trotz seiner Indifferenz als ein wohldefinirtes chemisches Individuum anzusehen sei, scheint mir ein Zweifel nicht begründet, sowohl im Hinblick auf die Derivate des Anilinschwarz — ein Acetyl- und ein Anilin-Derivat, welches krystallisirte Salze bildet — die von Nietzki<sup>1)</sup> beschrieben wurden, als auch besonders darauf, dass man

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 616, 1168 [1876]; 11, 1093 [1878]. Verh. d. Vereins z. Beförderung d. Gewerbflusses 1877.

durch stärkere Oxydation aus dem Anilinschwarz einen so schönen Körper wie das Chinon herstellen kann.

Um mir von der letzteren Reaction eine eigene Anschauung zu verschaffen, habe ich dieselbe wiederholt und eine Probe des zu den unten beschriebenen Versuchen dienenden Anilinschwarz der Oxydation mit Kaliumbichromat unterworfen. Dabei wurden ohne Anwendung besonderer Sorgfalt auf die Ausführung der Operation oder auf die Erprobung der erforderlichen Mengenverhältnisse mit Leichtigkeit aus 30 g Anilinschwarz (Chlorhydrat) mit 90 g Kaliumbichromat 4.5 g reines Chinon erhalten, ein Beweis, dass die Phenylgruppen im Anilinschwarz wenigstens zu einem wesentlichen Bruchtheil intact enthalten sein müssen.

Der Versuch, durch directe Behandlung von Amidodiphenylchinondiimid mit Anilin ein oder zwei Anilinreste in dasselbe einzuführen, führte, wie oben (S. 1274) beschrieben, zur Bildung von Azophenin unter Ausstossung der freien Amidogruppe. Dass aber auch ein Körper von der Formel  $(C_6H_5N)_2$  und der Constitution eines amidirten Azophenins in seinen Eigenschaften von denen des Anilinschwarz immerhin noch weit entfernt sein muss, ergab sich aus der Kenntniss der aus der »Barsilowsky'schen Base« mit freiem und salzsaurem *p*-Toluidin erhaltenen, dem Amidoazophenin homologen Base  $(C_7H_7N)_2$  (vergl. S. 1281).

Gegen eine Verwandschaft mit den Fluorindinen endlich, die sich durch einen Mindergehalt von vier Wasserstoffatomen von den Azopheninen unterscheiden, durch Oxydation daraus entstehen und eine dunkle Farbe, sowie sehr geringe Löslichkeit besitzen, sprach schon die gänzliche Abwesenheit der für jene so charakteristischen und auch im festen Zustande durch einen metallischen Oberflächenschimmer sich verrathenden Fluorescenz beim Anilinschwarz.

Während so die Wahrscheinlichkeit, auf synthetischem Wege der Lösung des Problems näher zu kommen, ausgeschlossen schien, bestätigten auch einige Versuche analytischer Art nur von neuem die ausserordentliche Beständigkeit und Reactionsunfähigkeit des Ausgangsmaterials. Nur die Kalischmelze schien ein erfolgversprechendes Ergebniss zu liefern. Denn als 1 Gewichtstheil Anilinschwarz mit ca. 3 Gew.-Theilen Kalihydrat geschmolzen wurde, bis bei einer etwa 300° erreichenden Temperatur starke violette Dämpfe entwichen, dann die erkaltete Schmelze mit Wasser aufgenommen, das ungelöste mit Wasser gewaschen und der Rückstand mit Alkohol extrahirt wurde, ergab sich eine schön violett gefärbte, alkoholische Lösung, die nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels einen krystallinischen Rückstand hinterliess. Dieser konnte mit siedendem Benzol zum grössten Theil in Lösung gebracht werden und erwies sich als das schon von Nietzki aus dem Anilinschwarz durch Reduction erhaltene *pp*-Di-

phenylphenylendiamin. Als unlöslich in Benzol, hinterblieb ein violetter, kupferglänzender Rest, der in concentrirter Schwefelsäure sich mit tiefgrüner Farbe löste, die durch allmählichen Wasserezusatz erst in kornblumenblau, dann in violet überging, während schliesslich eine violette Abscheidung entstand. Dieser Körper erwies sich als löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Benzol, hinterblieb beim Verdunsten der tief violetten Lösungen als amorpher violetter Farbstoff mit starkem kupferrothem Glanze und war durch Zinkstaub und Essigsäure leicht unter Entfärbung reducirbar; doch gelang es trotz sehr zahlreicher, unter vielfacher Abänderung der Bedingungen angestellter neuer Schmelzversuche nicht wieder, neunenswerthe Mengen dieser anscheinend so interessanten Substanz zu gewinnen.

Im Laufe dieser Versuche und bei der Beschaffung des dafür dienenden Materials machte ich nun die Beobachtung, dass in dem mit Kaliumchlorat hergestellten Anilinschwarz eine ganze Reihe leicht krystallisirbarer Nebenproducte in freilich sehr geringer Quantität sich vorfindet, von denen einige in Folge ihrer Beständigkeit und geringen Löslichkeit, wenn auch mit grosser Mühe, im reinen Zustande isolirt, zwei auch vollkommen analysirt werden konnten. Dieselben erwiesen sich sämmtlich als chlorhaltig, dürften also ihre Entstehung einer in geringem Maasse eingetretenen Chlorirung des Anilins und dadurch verursachten, unvollständigen Bildung des Anilinschwarz-complexes zu verdanken haben. Wenn auch die Schwierigkeit der Materialbeschaffung es bisher verhinderte, zur Klarheit über die Constitution dieser Verbindungen zu kommen, scheinen sie mir doch genügend viel Interesse zu bieten, um einen Bericht über ihre Gewinnung und Eigenschaften an dieser Stelle zu rechtfertigen.

#### Versuche.

Das benutzte Anilinschwarz wurde zum grösseren Theile nach der von A. Müller<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt durch Lösen von 40 Gew.-Thl. Anilinchlorhydrat, 20 Gew.-Thl. Kaliumchlorat, 30 Gew.-Thl. Kupfersulfat und 16 Gew.-Thl. Salmiak unter Ausschluss freier Säure in 500 Thln. Wasser, Erwärmen in einer geräumigen Schale erst auf dem Wasserbade, dann durch eingeleiteten Dampf bis zum Sieden, wodurch die Umwandlung zu einem schwarzen dicken Brei vor sich ging. Dann wurde mit viel Wasser ausgewaschen, filtrirt, getrocknet und gesiebt.

Für den anderen Theil des Materials wurde das Ammoniumpersulfat als ein sehr bequemes Oxydationsmittel herangezogen, freies Anilin (oder die entsprechende Menge Sulfat) mit überschüssiger

<sup>1)</sup> Dingler's Journal 201, 616.

Schwefelsäure im dreissigfachen Gewicht Wasser gelöst, auf 40—45° angewärmt und nun drei Gew.-Th. Persulfat zugegeben, wodurch alsbald das Sulfat des Anilinschwarzes als grünlich-schwarzes Pulver zur Ausscheidung gelangte. Dann folgte die Reinigung wie vorher.

Die Ausbeute betrug im ersteren Falle etwa 80, im letzteren 85 pCt., auf angewandtes Anilinchlorhydrat gerechnet.

Zur Gewinnung der Nebenproducte, für die nur das nach der ersten der beschriebenen Methoden erzielte Anilinschwarz diente, wurde dasselbe mit der 6—10-fachen Gewichtsmenge Toluol übergossen und mehrere Stunden auf dem Siedepunkte des Lösungsmittels erhalten, dann heiss abgegossen resp. filtrirt. Dieser Extraction musste dieselbe Portion fünf Mal hintereinander unterworfen werden, bis sie sich als erschöpft erwies und die ablaufende Flüssigkeit, die zuerst tief dunkelrothbraun zu sein pflegte, nur noch eine blass-gelbbraune Färbung zeigte.

Die Toluolextracte, die zum Theil schon beim Erkalten schwärzlich-braune, halb krystallinische Abscheidungen gaben, wurden durch Destillation stark eingeengt; erst im Paraffinbade so lange bei einer Temperatur desselben von 130° noch etwas überging, dann im Wasserbade unter Evacuierung des Destillationsgefässes, bis nichts mehr abdestillirte.

So wurde ein schwer lösliches, braunes Pulver neben einer dickflüssigen, immer noch Toluol zurückhaltenden Mutterlange gewonnen.

Die Gesamtausbeute war eine äusserst geringe, denn z. B. gaben 2300 g Anilinschwarz nur 66 g, d. h. 2.87 pCt. des in Toluol schwer löslichen und noch sehr viel Verunreinigungen enthaltenden Rohproductes.

Durch Vermischen mit viel Alkohol und Abdestillation desselben, wobei das Toluol mit übergerissen wurde, liess sich die Mutterlange von diesem Lösungsmittel befreien und zugleich auch von einer ersten Portion der sehr reichlich vorhandenen, unkrystallisirbaren Verunreinigungen trennen, die als mehr oder weniger schmierige schwarze Massen ungelöst zurückblieben.

Der aus dem Toluol abgeschiedene Niederschlag wurde durch Auskochen mit Alkohol in einen darin löslichen und einen unlöslichen Theil zerlegt und die Lösung des ersteren mit der alkoholischen Lösung der Mutterlange (A) vereinigt. Als alkoholunlöslich (B) blieben auf diese Weise von den oben erwähnten 66 g nur noch 26 g, d. h. ein Procent vom Anilinschwarz zurück.

Der Inhalt der Mutterlange A wurde nach Beseitigung des Lösungsmittels wiederholt durch Fällung der concentrirten Lösung in Benzol mit Petroläther, sowie durch Umkrystallisiren aus Aceton, Chloroform und Methylalkohol von einer weiteren Menge von Schmierien befreit und bildete schliesslich eine hochrothe, halb

krystallinische, weiche Masse. Durch Auflösen in Chloroform und Zusatz von Petroläther zu der klaren, rothen Lösung fiel nun ein bräunlich-gelbes Krystallgemisch aus, aus dem sich durch wiederholte Krystallisationen aus Aethyl- und Methyl-Alkohol einheitliche gelbe Platten vom Schmp.  $223^{\circ}$  abscheiden liessen.

Das Filtrat gab nach Destillation des Chloroformpetroläthergemisches eine mehr roth gefärbte Krystallmasse, die durch Behandlung mit Benzol, dann mit Alkohol in einheitliche rothe Nadelbündel übergeführt wurde, die unscharf bei  $185^{\circ}$  schmolzen und sich wie alle diese Körper chlorhaltig erwiesen.

Aus einer anderen Portion dieser Mutterlauge konnten durch vielfache Behandlung mit Methylalkohol noch dunkelrothe Krystalle herausgeholt werden, die am besten aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol krystallisirten und bei  $177^{\circ}$  schmolzen.

Eine eingehende Untersuchung wurde durch die kleinen Mengen dieser Substanzen leider nicht ermöglicht.

Der in Alkohol unlösliche Theil der Reactionsproducte (*B*) gab an siedendes Benzol noch eine kleine Menge krystallisirbarer Substanzen ab, die sich durch Auskochen mit absolutem Alkohol und mit Aceton in mehrere bronzefarbige bis braune Fractionen zerlegen liess. Doch gaben sich dieselben immer als Gemische zu erkennen, deren Zerlegung nur mit grösseren Materialmengen, als zur Verfügung standen, durchführbar wäre.

Die Hauptmenge von *B* wurde durch Aufnehmen im 200—250-fachen Gewicht siedenden Xylols von unlöslichen Verunreinigungen befreit und krystallisirte beim Erkalten fast vollständig mit zimmetbrauner Farbe wieder aus. Von dieser Ausscheidung wurde beim Auskochen mit dem 500-fachen Gewicht Benzol reichlich die Hälfte gelöst und nach der Entfernung des Lösungsmittels in mehreren Fractionen als untrennbare Gemische krystallisirter Substanzen wiedergewonnen. Die nicht in das Benzol gehende Parthie endlich, dunkelbraune Krystalle, zeigte sich gut löslich in siedendem Nitrobenzol. Schon bei geringer Temperaturerniedrigung fiel der bei weitem grösste Theil in Form von braunen Krystallblättchen mit blauem Oberflächenschimmer aus, die eine grosse Neigung zeigten, sich zu festen Häuten und Blättern aufeinander zu lagern. Diese Krystallaggregate, die einen bei  $277^{\circ}$  liegenden Schmp. besaßen, ganz das Aussehen eines einheitlichen reinen Körpers zeigten, auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol wieder unverändert anschossen, erwiesen sich schliesslich doch als ein besonders fest aneinander haftendes Gemisch zweier ganz verschiedener Verbindungen, deren Trennung nach einer Anzahl vergeblicher Versuche mit allen nur erdenklichen Lösungsmitteln endlich auf rein mechanischem Wege gelang. Man löste die Substanz in einem siedenden Gemisch von

3 Theilen Nitrobenzol und 1 Theil Xylol, welches sie weniger leicht als Nitrobenzol allein aufnimmt, auch nicht so rasch und bei nur geringem Sinken der Temperatur Krystalle abscheidet, und liess die Lösung möglichst langsam erkalten. Nachdem sich dadurch die Krystalle mehr einzeln und nicht mit einander verwachsen ausgeschieden hatten, wurde filtrirt, die Mutterlauge mit Alkohol verdrängt, der Rückstand getrocknet, fein zerrieben und mit Alkohol durchgeschüttelt. Dadurch sonderten sich die sehr leichten, hellgefärbten Krystallfragmente des einen Mischungsbestandtheiles, vom Alkohol aufgewirbelt, von den schweren dunklen, am Gefässboden bleibenden, des anderen Bestandtheiles. Nach ein- bis zwei-maliger Wiederholung dieses Schlämmprocesses war, durch das Mikroskop controllirbar, die Trennung der beiden Verbindungen durchgeführt.

Der specifisch leichtere Körper krystallisirt in blassgelbbraunen, unter dem Mikroskop gelb erscheinenden Nadelchen mit violettem Flächenschimmer, die sich leicht zu zusammenhängenden Häuten verfilzen, er löst sich in siedendem Nitrobenzol und Xylol, in Anilin, Naphtalin und Phenol, sehr viel weniger in Toluol, kaum in Benzol, nicht in Alkohol, Essigester und Chloroform. Er schmilzt bei  $337^{\circ}$  und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blutrother Farbe und fällt daraus auf Wasserzusatz in gelben Flocken anscheinend unverändert wieder aus. Beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub wird er unter Reduction langsam gelöst. Die Verbindung ist indifferent gegen Säuren und Alkalien, sowie (in Nitrobenzollösung) gegen die oxydirende Wirkung von Quecksilberoxyd. Ein Gemisch gleicher Raumtheile von absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen mit rother Farbe auf, wobei unter Anilinabsplattung eine bräunliche Substanz entsteht, die aus Xylol in viereckigen Tafelchen vom Schmp.  $277^{\circ}$  krystallisirt. Auch durch trockne Destillation über Zinkstaub wird Anilin abgespalten, und daneben eine in mikroskopischen rothen Nadelchen krystallisirende Substanz gebildet. Die Analyse gab Zahlen, die am besten auf eine Formel  $C_{24}H_{18}N_3O_2Cl$  passen:

0.1514 g Sbst.: 0.3864 g  $CO_2$ , 0.0664 g  $H_2O$ . — 0.1472 g Sbst.: 0.3686 g  $CO_2$ , 0.0634 g  $H_2O$ . — 0.1504 g Sbst.: 0.3860 g  $CO_2$ , 0.0632 g  $H_2O$ . — 0.1088 g Sbst.: 9.36 ccm N ( $15^{\circ}$ , 768.4 mm). — 0.1006 g Sbst.: 8.10 ccm N ( $17^{\circ}$ , 763.7 mm). — 0.0990 g Sbst.: 7.84 ccm N ( $17.2^{\circ}$ , 766 mm). — 0.1018 g Sbst.: 7.44 ccm N ( $18.5^{\circ}$ , 758.8 mm). — 0.1257 g Sbst.: 0.04119 g AgCl.

$C_{24}H_{18}N_3O_2Cl$ .	Ber. C 69.31,	H 4.33,
	Gef. » 69.61, 68.30, 70.01,	» 4.88, 4.78, 4.67,
	N 10.10,	Cl 8.54.
	» 10.75, 10.06. 9.90, 9.13	» 8.10.

Der specifisch schwerere Körper bildet rechteckige Blättchen von braunschwarzer Farbe mit sehr starkem Glasglanze vom Schmp. 286° und ungefähr den gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie der andere. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit violetter Farbe aufgenommen und durch Wasser daraus wieder gelb ausgefällt. Wässrige Säuren und Alkalien wirken nicht auf ihn, doch scheint er durch Essigsäure-Anhydrid und Acetylchlorid in Eisessig acetylirt zu werden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig tritt langsam Reduction unter Entfärbung ein. Eine Mischung gleicher Raumtheile von concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol löst beim Kochen die Verbindung langsam zu einer gelbgrünen Flüssigkeit, in der freies Anilin nachweisbar ist und aus der gelbe Kryställchen sich abscheiden. Diese sind in Wasser löslich, mit Aether daraus extrahirbar, ferner leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol; sie färben sich nicht mit concentrirter Schwefelsäure und zerfallen beim Erhitzen in ein gelbes, chlorhaltiges Sublimat und einen kohligen Rückstand. Die analytischen Zahlen lassen sich — bis auf die grosse Differenz im Stickstoff — mit einiger Wahrscheinlichkeit auf eine Formel  $C_{30}H_{21}N_4Cl_3O_2$  deuten:

0.1518 g Sbst.: 0.3541 g  $CO_2$ , 0.0572 g  $H_2O$ . — 0.1548 g Sbst.: 0.3533 g  $CO_2$ , 0.0558 g  $H_2O$ . — 0.1038 g Sbst.: 7.067 ccm N (6°, 755 mm). — 0.1016 g Sbst.: 6.82 ccm N (12°, 767 mm). — 0.1000 g Sbst.: 0.01661 g AgCl.

$C_{30}H_{21}N_4Cl_3O_2$ . Ber. C 62.55, H 3.65, N 9.73, Cl 18.50.  
Gef. » 62.00, 62.22, » 4.19, 4.05, » 8.51, 8.39, » 18.85.

Aus den angeführten Analysenergebnissen und den beschriebenen qualitativen Reactionen, wie sie eben mit den erhaltenen kleinen Mengen der beiden Körpern ausführbar waren, sichere Schlüsse auf ihre Constitution ziehen zu wollen, wäre verfrüht. Doch darf man wohl die Annahme machen — und die beobachteten Thatsachen widersprechen derselben nicht —, dass die ursprünglichen Anilinkerne in beiden Verbindungen noch erhalten sind, sowie dass die zwei Sauerstoffatome in je einem Benzolkern chinonartig gebunden enthalten sind. Weiter wäre mit den bei der Oxydation von Anilin mit Bleisuperoxyd (vergl. die zweitvorhergehende Abhandlung) gemachten Erfahrungen und den obigen Beobachtungen die Hypothese im Einklange, dass die übrigen Anilinreste vermittels ihrer Stickstoffatome an den Kohlenstoffkern des Chinons gebunden seien, während die Chloratome irgendwo Wasserstoff substituirt haben. So käme man zu der Schlussfolgerung, dass diese Nebenproducte des Anilinschwarzes als gechlorte Chinonanilide zu formuliren wären.

Ueber die Berechtigung dieser Annahme und die daraus sich ergebenden Schlüsse bezüglich der Anilinschwarzbildung können nur weitere Versuche entscheiden, die ich hoffe ausführen zu können,

sobald ich wieder über reichlicheres Material verfüge. Bei der Gewinnung des bisher verarbeiteten Materials hatte ich mich der werthvollen Unterstützung der Chemischen Fabrik a. A. (vorm. E. Schering) hier, sowie der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen zu erfreuen, denen ich dafür zu grossem Danke verpflichtet bin.

Bei der Ausführung dieser, zum Theil die grössten Ansprüche an die Geduld des Experimentators stellenden Arbeit hat sich Hr. Dr. Ernst Ziegler mit grosser Sorgfalt und Ausdauer bethätigt.

Berlin, im April 1901.

### 198. A. Michaelis und A. Flemming: Ueber die Phosphinsäuren des Dibenzylmethans und des Oxymethylencampfers.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April 1901.)

Nachdem von dem Einen von uns die organischen Phosphorverbindungen, welche den Phosphor an Kohlenstoff, an Sauerstoff oder an Stickstoff gebunden enthalten, näher charakterisirt waren, musste es möglich sein, die Natur organischer Phosphorverbindungen, welche zufällig früher von verschiedenen Chemikern erhalten waren, deren Constitution aber noch unbekannt war, näher aufzuklären. Solche Verbindungen sind z. B. die Säure, welche C. Graebe bei der Darstellung des Dibenzylmethans durch Reduction von Dibenzylketon, und der sogenannte Phosphorigsäureester des Oxymethylencampfers, den L. Claisen bei der Darstellung des Oxymethylencampherchlorides als Nebenproduct erhielt. Es ist uns gelungen, die Constitution beider Verbindungen aufzuklären; sie gehören zu den Kohlenstoff<sup>1)</sup>-Phosphorverbindungen und sind Phosphinsäuren von der Constitution  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(OH)_2$  und  $C_9H_{14}O \cdot C:CH \cdot PO(OH)_2$ .

#### 1. Dibenzylmethanphosphinsäure und Derivate.

Durch Erhitzen von Dibenzylketon mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhielt, wie schon angeführt, C. Graebe<sup>2)</sup> neben Dibenzylmethan eine phosphorhaltige Säure von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{17}PO_3$ , in welcher er schon damals eine Phosphinsäure vermuthete, ohne jedoch die Constitution derselben festzustellen. Durch Destillation der Säure mit Natronkalk erhielt er der Haupt-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 293, 194, 195.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 1627 [1874].