

	Freie Base	Pikrat	Chloro- platiuat	Aurat	Mono- jod- hydrat	Dijod- hydrat	Oxalat (saures Salz)	Monobrom- methylylat
Entmethylirungsversuch.								
Ahrens (Nor- spartein)	Sdp. 276°		Schwärzt sich bei 250° und zersetzt sich gleich darauf völlig.	157°				
Verfasser (Spartein)	Sdp. 321° uncorr.	199— 200°			226— 228°	257— 258°	138— 140°	
Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.								
Ahrens (Dioxy- spartein)	Schmp. 128— 129°							
Verfasser (Spartein- oxyd)	Schmp. 127— 129°							
Dioxyspartein mit Salzsäure erhitzt.								
Ahrens (Dihydro- spartein)	Sdp. 314 —316°	200— 202°	Schwärzt sich gegen 230°; zer- setzt sich bei 239°	Verfärbt sich gegen 168° und zersetzt sich weiterhin	225— 226°	256— 258°		
Verfasser (Spartein)	Sdp. 320 —321.5°	199— 200°					138— 140°	

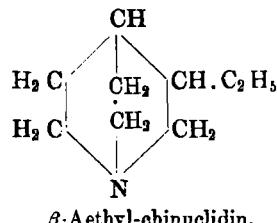
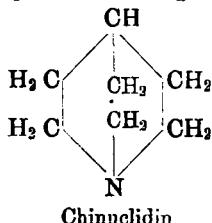
Organ. Labor. d. Königl. Techn. Hochschule Charlottenburg.

494. Wilhelm Koenigs: Ueber β -Aethyl-chinuclidin.

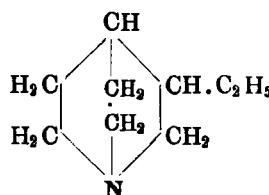
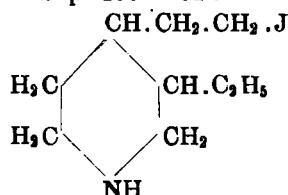
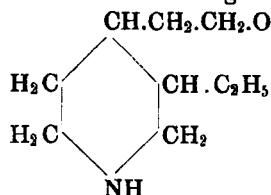
(Eingegangen am 10. August 1904.)

Als »Chinuclidin« bezeichne ich eine Piperidinbase, von welcher sich höchst wahrscheinlich der Kern der zweiten Hälfte der China-Alkaloide ableitet. Das Chinuclidin enthält eine Brücke von zwei Kohlenstoff-Atomen zwischen dem Stickstoff und dem γ -Kohlenstoffatom des Piperidins. Im Folgenden erlaube ich mir zu berichten

über ein Derivat des Chinuclidins: das β -Aethyl-chinuclidin, dessen Verhalten später noch eingehender studirt werden soll.



Ich ging aus von dem γ -Methyl- β -äthyl-pyridin oder dem sogenannten » β -Collidin«, welches Oechsner de Coninck¹⁾ aus den Producten der Destillation des Cinchonins mit Alkali isolirt hat, und welches ich²⁾ aus dem Merocininen gewonnen habe. Durch Condensation des β -Collidins mit Formaldehyd erhielt ich das γ -Mono-methylol-methyl- β -äthyl-pyridin (Methylol- β -collidin), und durch Reduction³⁾ mit Natrium und Alkohol führte ich dieses Alkin in Methylol-hexahydro- β -collidin über. Bei längerem Kochen mit Jodwasserstoff-säure und Phosphor tritt nun Jod an die Stelle des Hydroxyls und, wenn man dann die jodhaltige Base durch vorsichtiges Uebersättigen mit Soda unter Eiskühlung in Freiheit setzt und dieselbe in Aether aufnimmt, so scheidet sich beim Stehen der ätherischen Lösung das durch »innere Alkylierung« gebildete jodwasserstoffsäure Salz des β -Aethyl-chinuclidins aus. Die Base wurde durch Uebertreiben mit Wasserdampf, Ueberführung in das Pikrat und schliesslich durch fractionirte Destillation gereinigt. Sdp. 190—192°.



¹⁾ Oechsner de Coninck, Ann. de chim. [5] 27, 469; Bull. 42, 102.

²⁾ Koenigs, diese Berichte 27, 1502 [1894].

³⁾ Koenigs, ibid. 35, 1355 [1902].

Die Beständigkeit des β -Aethyl-chinuclidins gegen angesäuerte Permanganatlösung spricht gegen eine Doppelbindung. Die Bestimmung der Gefrierpunkts-Erniedrigung der Lösung in Benzol ergab die einfache Molekulargröße $C_9H_{17}N$, worauf ja auch schon der Siedepunkt hinweist. Die Abwesenheit einer Imidogruppe gibt sich zu erkennen in der Indifferenz gegen β -Naphthalinsulfochlorid, sowie in dem Verhalten gegen Jodmethyl. Die Base $C_9H_{17}N$ bildet ein krystallisiertes Jodmethylat von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}NJ$, welches den Charakter eines quaternären Ammoniumsalzes besitzt und selbst beim Kochen mit Natronlauge nicht verändert wird.

Nach vorläufigen Versuchen, welche allerdings der Wiederholung und Controlle bedürfen, scheint eine optisch active Form des β -Aethyl-chinuclidins auch zu entstehen aus einem Derivat der China-Alkaloide, und zwar aus dem Cincholoipon von Skraup, welches ich aus dem Merocinen durch Reduction¹⁾ gewinnen konnte. Da, wie schon früher¹⁾ angedeutet, die Oxydation des Methylol-hexahydro- β -collidins auf unerwartete Schwierigkeiten stiess, so wandte ich die schöne, von Bouveault und Blanc²⁾ aufgefundene Methode der Reduction von Säureestern zu den entsprechenden primären Alkoholen beim Cincholoiponäthylester an, um von diesem zum Methylol-hexahydro- β -collidin zu gelangen.

Durch Kochen von Cincholoiponäthylester mit Natrium und Alkohol entstand u. a. eine Base, welche, durch Kohlensäure aus der ätherischen Lösung gefällt, ein krystallisiertes Goldsalz lieferte, dessen Goldgehalt (39.69 und 39.56 pCt. Au) dem berechneten (39.68 pCt.) der Formel $C_9H_{19}NO, HAuCl_4$ entsprach. Das Salz schmolz aber noch sehr unscharf bei 90—99°, also 20—30° niedriger als das Hydrochloraurat des früher von mir aus β -Collidin dargestellten Methylol-hexahydrocollidins. Als nun aber die durch Reduction des Cincholoiponesters erhaltene Base aus dem Goldsalz vom Schmp. 90—99° in Freiheit gesetzt und 10 Stunden mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor gekocht wurde, fiel beim Verdünnen der vom Phosphor filtrirten Lösung mit Wasser ein schweres Oel aus, welches bei Kühlung mit Eiswasser krystallinisch erstarrte. Dieses schwach gelblich gefärbte Salz liess sich aus wenig heissem Wasser umkrystallisiren und zeigte dann den constant bleibenden Schmp. 138—139°. Einer Jodbestimmung nach Carius zufolge, welche ich Hrn. cand. chem. Ibele verdanke, ist dasselbe das jodwasserstoffsäure Salz einer jodhaltigen Base $C_9H_{18}JN, HJ$.

¹⁾ Koenigs, diese Berichte 35, 1350, 1357 [1902].

²⁾ Bouveault und Blanc, Compt. rend. 136, 1676; 137, 60 [1903]; vergl. auch Bull. [3] 31, 666, 672, 748 [1904].

0.1904 g Sbst.: 0.2252 g AgJ.

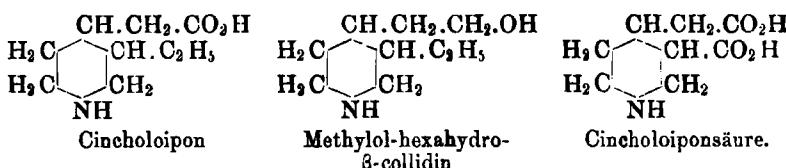
C₉H₁₈NJ₂. Ber. J 64.22. Gef. J 63.92.

Die ätherische Lösung der freien Base C₉H₁₈JN schied nun beim Stehen ebenfalls in Folge innerer Alkylierung das Jodhydrat einer Base C₉H₁₇N ab, welche in ihren Eigenschaften und Salzen die grösste Aehnlichkeit mit dem β -Aethyl-chinuclidin aufwies. Dieselbe ist leicht flüchtig mit Wasserdampf. Ihre Lösung in eiskalter verdünnter Schwefelsäure ist ebenfalls beständig gegen Permanganat. Die Löslichkeit und die Schmelzpunkte sowie das Aussehen ihrer krystallisierten Salze, namentlich des Jodhydrats, Schmp. 227—230°, des Chlorhydrats (210—212°), des Pikrats (153—155°), des Platin-salzes (Schmp. ca. 223° unter Zersetzung) und der Golddoppelverbindung (176—177°) stimmen nahezu überein mit denen des β -Aethyl-chinuclidins. Eine Lösung von 0.5 g des salzauren Salzes in 6 ccm Wasser liess im 1 Decimeter-Rohr eine Rechtsdrehung von ca. 5° erkennen. Auf die optische Aktivität der aus dem Cincholoipon erhaltenen Base C₉H₁₇N sind wohl auch die geringfügigen Differenzen in den Eigenschaften einiger Salze zurückzuführen. Hr. Ibele führte die folgende Goldbestimmung aus bei dem Hydrochloraurat der aus dem Cincholoipon erhaltenen Base C₉H₁₇N, welches bei 176—177° schmolz und welches sich als krystallwasserfrei erwies.

0.1778 g Sbst.: 0.0728 g Au.

C₉H₁₈NAuCl₄. Ber. Au 41.15. Gef. Au 40.94.

Die Base C₉H₁₇N aus Cincholoipon scheint also, abgesehen von ihrer optischen Aktivität, in Eigenschaften und Verhalten übereinzustimmen mit dem β -Aethyl-chinuclidin. Bestätigt die beabsichtigte eingehendere Untersuchung diese Annahme, so ist damit ein weiterer Beweis geliefert für die früher aufgestellten Constitutionsformeln des Cincholoipons, des Merochinens und der Cincholoiponsäure:



Das Merochinen unterscheidet sich vom Cincholoipon dadurch, dass es an Stelle der Aethylgruppe Vinyl enthält. Für die Cincholoiponsäure haben Skraup und Piccoli¹⁾ durch vergleichendes Studium der erschöpfenden Methylierung des Cincholoiponsäureesters

¹⁾ Wiener Monatshefte 28, 269 [1902]; vergl. auch Skraup, ibid. 21, 879 [1900].

und des synthetisch dargestellten *N*-Methyl-hexahydrocinchomeron-säureesters die obige Formel sehr wahrscheinlich gemacht.

Darstellung und Eigenschaften des β -Aethyl-chinuclidins aus β -Collidin.

4 g Methylol-hexahydro- β -collidin, $C_9H_{18}(OH)N$, wurden mit 20 g rauchender Jodwasserstoffsäure und 1 g amorphem Phosphor 10 Stunden auf dem Sandbade unter Rückfluss gekocht und dann noch heiss durch Glaswolle vom Phosphor filtrirt. Auf Zusatz von Wasser zum erkalteten Filtrat fiel ein schweres, gelbes Oel aus, offenbar das jodwasserstoffsäure Salz der jodhaltigen Base $C_9H_{18}JN, HJ$, welches sofort weiter verarbeitet wurde. Nachdem aber später das entsprechende Zwischenproduct bei der Base aus Cincholoipon fest und krystallisiert erhalten wurde, soll bei einer Wiederholung der Darstellung des β -Aethyl-chinuclidins aus dem β -Collidinderivat versucht werden, das ölige, jodhaltige Zwischenproduct durch starke Abkühlung und eventuell durch Einimpfen einer Spur des oben (S. 3246) erwähnten, krystallisierten, optisch activen Salzes krystallisiert zu erhalten. Die jodwasserstoffsäure Lösung wurde zusammen mit dem ausgeschiedenen Oel unter sorgfältiger Eiskühlung allmählich mit Soda übersättigt und erschöpfend — etwa 10—12 Mal — mit Aether ausgeschüttelt. Nach eintägigem Stehen der mit wasserfreiem Natriumsulfat versetzten ätherischen Lösung hatte sich bei Sommertemperatur unter Lichtabschluss an den Wänden des Kolbens und auf dem Natriumsulfat das Jodhydrat des β -Aethyl-chinuclidins krystallinisch abgeschieden. Durch Auskochen mit absolutem Alkohol liess sich das organische Salz leicht von dem anorganischen trennen. Die Ausbeute an rohem Jodhydrat betrug 3.1 g. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wird dasselbe leicht rein erhalten und stellt dann ein weisses Krystallpulver dar, welches bei 233° unter Zersetzung schmilzt. Zur Darstellung der Base ist aber die vorherige Reinigung des Jodhydrats nicht erforderlich. Man braucht nur das rohe Salz in wenig Wasser zu lösen, mit Natronlauge zu übersättigen, die abgeschiedene Base in Aether aufzunehmen und nach Verjagen des Aethers mit Wasserdampf überzudestilliren. Sie geht sehr leicht in farblosen Oeltropfen mit Wasser über, auf welchem sie schwimmt; in viel Wasser löst sie sich auf. Zur weiteren Reinigung wurde die Base in das Pikrat übergeführt, welches aus heissem Wasser in flachen, hellgelben Nadelchen krystallisiert. Die Ausbeute an reinem umkrystallisiertem Pikrat vom Schmp. 153 — 154.5° betrug etwa 4 g; dasselbe krystallisiert auch gut aus Alkohol.

Das Pikrat wurde in das salzaure Salz verwandelt, welches in Wasser sehr leicht löslich ist. Durch Lösen in wenig absolutem Al-

kohol und Fällen mit reinem Aether wurde das salzaure Salz in Form eines farblosen Krystallpulvers erhalten, welches, nochmals in derselben Weise gereinigt, bei 208—211° schmolz. Das reine Salz war nicht mehr hygroskopisch und erwies sich als jodfrei. Für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet; bei der ersten Verbrennung verunglückte leider die Kohlensäure-Bestimmung.

0.2123 g Sbst.: 0.1982 g H₂O. — 0.01903 g Sbst.: 0.4318 g CO₂, 0.1789 g H₂O. — 0.2067 g Sbst.: 0.1691 g AgCl.

C₉H₁₇N, HCl. Ber. C 61.54, H 10.26, Cl 20.22.

Gef. » 61.88, » 10.37, 10.44, » 20.23.

10 g reinen Pikrats einer zweiten Darstellung wurden in das salzaure Salz übergeführt, die Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit festem Aetzkali getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers der Destillation unterworfen. Etwa 3 g β-Aethyl-chinuclidin gingen bei 190—192° (uncorr.) und 720 mm Barom. als farbloses Oel von collidinähnlichem Geruch über.

Die Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung der Base verdanke ich Hrn. cand. chem. Ibele.

0.2614 g Sbst.: 0.7411 g CO₂, 0.2871 g H₂O.

C₉H₁₇N. Ber. C 77.69, H 12.23.

Gef. » 77.32, » 12.20.

Die Molekulargewichts-Bestimmung führte Hr. Ibele aus durch die Gefrierpunkts-Erniedrigung von Lösungen der Base in Benzol.

I. 0.1537 g Sbst. in 15.150 g Benzol drückten den Gefrierpunkt um 0.366° herab

II. 0.2610 » » » » » » » » • 0.611° »

III. 0.3817 » » » » • » » » » 0.884° »

C₉H₁₇N. Ber. M 139. Gef. M 139, 141, 143.

Das Hydrochloraurat krystallisiert aus verdünnter Salzsäure oder aus verdünntem Weingeist in goldglänzenden Blättchen; es löst sich auch in Essigester. Durch nochmaliges Umkristallisiren aus heissem, absolutem Alkohol wurde dasselbe in glänzenden Blättchen oder breiten Spiessen vom Schmp. 176—178° erhalten. Das lufttrockne Salz erlitt beim Erhitzen auf 130—140° keinen Gewichtsverlust, enthielt also kein Krystallwasser.

0.1989 g Sbst.: 0.0816 g Au.

C₉H₁₇N, HAuCl₄. Ber. Au 41.15. Gef. Au 41.02.

Das Platindoppelsalz krystallisiert aus heißer, verdünnter Salzsäure in orangerothen, eigenthümlich schuppenartig gruppierten Aggregaten. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr schwer dagegen in Alkohol; es schmilzt gegen 221° unter Zersetzung, bei raschem Erhitzen gegen 230°. Das Sublimat-Doppelsalz krystal-

lisirt aus nicht zu verdünnter Salzsäure in farblosen, gestreiften Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind. Die salzauren Doppelverbindungen der Base mit Cadmiumchlorid (Nadeln) und mit Chlorzink sind sehr leicht löslich.

Das β -Aethyl-chinuclidin erwies sich in eiskalter, schwefelsaurer Lösung gegen einige Tropfen Permanganatlösung recht beständig. Bei 3—4-stündigem Schütteln der ätherischen Lösung der Base mit β -Naphtalinsulfochlorid¹⁾ und überschüssiger, verdünnter Natronlauge trat zwar geringe Erwärmung ein, indessen liess sich die Base der ätherischen Lösung nachher durch verdünnte Salzsäure fast vollständig und unverändert wieder entziehen, wie durch den Schmp. des salzauren Salzes und des Pikrats constatirt wurde. In Aether blieb nur eine sehr geringe Menge Harz zurück. Es sei bemerkt, dass das Ausgangsmaterial, das Methylol-hexahydro- β -collidin, in ätherischer Lösung mit Normal-Natronlauge und β -Naphtalinsulfochlorid geschüttelt, eine in verdünnter Schwefelsäure unlösliche, farblose, harzige Verbindung lieferte. Aus dem Piperidiu entsteht das aus absolutem Alkohol krystallisirende β -Naphtalinsulfopiperidin; glänzende, farblose Schuppen vom Schmp. 135—136°.

Aus concentrirter, ätherischer Lösung des β -Aethyl-chinuclidins scheidet sich beim Einleiten von feuchter Kohlensäure ein halbfestes Harz aus, welches sich in Wasser ziemlich leicht löst und auf Zusatz von verdünnter Salzsäure deutlich Kohlensäure entwickelt. Aus stark verdünnten, ätherischen Lösungen fällt beim Einleiten von feuchter Kohlensäure nichts aus.

Zur Darstellung des Jodmethylats wurden 0.4 g β -Aethyl-chinuclidin mit 0.45 g Methyljodid und 1 ccm Methylalkohol unter Eiskühlung vermischt. Da sich nach zweitägigem Stehen bei Sommertemperatur nichts ausgeschieden hatte, wurde die Lösung in einem Schälchen zur Verdunstung hingestellt. 0.8 g einer farblosen, krystallinischen Masse blieben zurück, welche gegen 55° unscharf schmolz. Das Jodmethylat ist sehr leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Wasser, Chloroform und in Aceton; es wurde durch Lösen in wenig Chloroform, wobei schwache Erwärmung eintrat, und durch Zusatz von Benzol bis zur beginnenden Ausscheidung umkrystallisiert. Die so erhaltenen, farblosen, glänzenden, kleinen Blättchen schmolzen aber sehr unscharf lufttrocken bei 50—75° und nach dem Trocknen im Vacuum-Exsiccator bei 55—80°. Da beim Kochen dieser Krystalle mit Wasser Chloroformgeruch auftrat und das Jodmethylat demnach leicht Krystallchloroform (vielleicht auch Krystallmethylalkohol) aufzunehmen scheint, so wurde das reine Jodmethylat durch Schütteln seiner wässrigen

¹⁾ Vergl. E. Fischer und Bergell, diese Berichte 35, 3779 [1902].

Lösung mit Chlorsilber in das Chlormethylat übergeführt, welches beim Eindampfen der wässrigen Lösung als farblose, krySTALLinische, auf dem Wasserbade schmelzende Masse zurückblieb. Das Chlormethylat löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol und ist sehr hygroskopisch. Zur Feststellung der Zusammensetzung wurde die Doppelverbindung desselben mit Platinchlorid dargestellt, welche als schwerlösliches, blass röthlich-gelbes, kleinkrySTALLinisches Pulver ausfiel und nach vorheriger Sinterung und Schwarzfärbung gegen 265° unter Zersetzung schmolz. Das Platinsalz wurde aus sehr stark verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Die so erhaltenen, orangegelben Wärzchen enthielten kein Krystallwasser und schmolzen gleichzeitig mit einer Probe des nicht umkristallisierten Salzes.

0.1724 g Sbst.: 0.0472 g Pt.

$(C_{10}H_{20}NCl)_3PtCl_4$. Ber. Pt 27.21. Gef. Pt 27.38.

Die Golddoppelverbindung des Chlormethylats fiel zunächst harzig aus, wurde aber nach längerem Stehen vollständig fest und undeutlich krySTALLinisch; sie schmolz unscharf gegen 187°.

Ein Theil des Jodmethylats des β -Aethyl-chinuclidins wurde in wenig Wasser gelöst, mit Soda versetzt und mit Aether geschüttelt. Da der Aether nur geringe Spuren organischer Substanz aufnahm, wurde die vom Aether getrennte wässrige Lösung mit viel Natronlauge versetzt und 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die alkalische Lösung blieb klar, farblos und geruchlos. Als die stark alkalische Lösung bis auf ein kleines Volumen abdestillirt wurde, gingen nur Spuren einer flüchtigen Base über, welche, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Phosphorwolframsäure nur eine Trübung gaben. Fast die ganze Menge des Jodmethylats war unverändert geblieben und hatte sich im Destillations-Rückstand ölig abgeschieden. Daselbe wurde in das Chlormethylat übergeführt und dieses durch die Schmelzpunkte des Platin- und des Gold-Doppelsalzes identifiziert.

Die durch Einwirkung von Jodmethyl erhaltene Verbindung $C_{10}H_{20}NJ$ ist also ein quaternäres Ammoniumsalz, und das β -Aethyl-chinuclidin ist daher als eine tertiäre Base aufzufassen, wofür ja auch das Verhalten derselben gegen β -Naphtalinsulfochlorid spricht. Für Versuche zur Aufspaltung des Jodmethylats durch Alkali bei höherer Temperatur oder des Ammoniumhydroxyds durch Erhitzen, sowie zur Ueberführung des β -Aethyl-chinuclidins in β, γ -Diäthylpiperidin oder zur Rückverwandlung jener Base in Methylol-hexahydro- β -collidin durch längeres Erhitzen mit verdünnten Säuren reichte das Material augenblicklich nicht mehr aus.

Noch ehe die Darstellung des gut charakterisierten β -Aethyl-chinuclidins geglückt war, hatte ich die Darstellung des β, γ -Diäthylpyridins und β, γ -Diäthylpiperidins aus dem Methylol- β -collidin und aus der

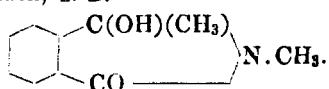
Hexahydroverbindung desselben in Angriff genommen, weil ich gehofft hatte, die durch Reduction des Cincholoiponesters erhaltene, schlecht charakterisirte Base in dasselbe Diäthylpiperidin resp. in eine optisch active Form desselben überführen zu können. Die Beschreibung des β,γ -Diäthylpyridins (Sdp. 207 – 209°) und seiner gut krystallisirten Salze sei einer späteren Mittheilung vorbehalten, ebenso wie die der Hydrirungsproducte dieser Base. Das β,γ -Diäthylpiperidin lässt sich am leichtesten rein erhalten aus dem Methylol-hexahydro- β -collidin durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und darauf folgende Reduction¹⁾ mit Zinkstaub. Wenn auch das Studium des β,γ -Diäthylpiperidins noch keineswegs geschlossen ist, so möchte ich doch jetzt schon darauf hinweisen, dass nicht nur die Eigenschaften seiner Salze, namentlich des Pikrats, des Gold- und Platin-Doppelsalzes beträchtliche Abweichungen zeigen von denen des β -Aethyl-chinuclidins, sondern dass sich die erstere Base von letzterer auch wesentlich dadurch unterscheidet, dass das β,γ -Diäthylpiperidin, mit β -Naphtalinsulfochlorid in ätherischer Lösung mit Natronlauge geschüttelt, ein in verdünnten Säuren unlösliches Product liefert. Auch *o*-Bromnitrobenzol, sowie Phenylsenföl wirken auf das β,γ -Diäthylpiperidin ein.

Hrn. Karl Bernhart bin ich für seine treue, ausdauernde und geschickte Mithülfe zu bestem Dank verpflichtet.

495. F. Sachs, F. von Wolff und A. Ludwig:
Die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylirte Saccharine.

[Mitgetheilt von F. Sachs. Krystallographisches von F. v. Wolff.]
 (Eingegangen am 1. August 1904.)

Im Anschluss an die Untersuchungen von F. Sachs und A. Ludwig²⁾ über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylirte Phtalimide haben wir jetzt das verwandte Saccharin auf sein Verhalten untersucht. Die Reaction war beim Phtalimid so verlaufen, dass aus gleichen Molekülen der Componenten Derivate des Isoindolinons entstanden, z. B.



Da im Phtalimid zwei Ketogruppen vorhanden sind, von denen nur eine hierbei in Reaction getreten war, erschien es wahrschein-

¹⁾ Vergl. Willstätter's Methode, diese Berichte 32, 368 [1899].

²⁾ Diese Berichte 37, 385 [1904].