

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  $\beta, \gamma$ -Diäthylpyridins (Sdp. 207–209°) und seiner gut krystallisirten Salze sei einer späteren Mittheilung vorbehalten, ebenso wie die der Hydrirungsproducte dieser Base. Das  $\beta, \gamma$ -Diäthylpiperidin lässt sich am leichtesten rein erhalten aus dem Methylol-hexahydro- $\beta$ -collidin durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und darauf folgende Reduction<sup>1)</sup> mit Zinkstaub. Wenn auch das Studium des  $\beta, \gamma$ -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  $\beta$ -Aethyl-chinuclidins, sondern dass sich die erstere Base von letzterer auch wesentlich dadurch unterscheidet, dass das  $\beta, \gamma$ -Diäthylpiperidin, mit  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid in ätherischer Lösung mit Natronlauge geschüttelt, ein in verdünnten Säuren unlösliches Product liefert. Auch *o*-Bromnitrobenzol, sowie Phenylsenföl wirken auf das  $\beta, \gamma$ -Diäthylpiperidin ein.

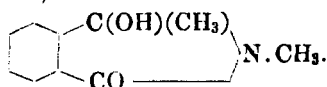
Hrn. Karl Bernhart bin ich für seine treue, ausdauernde und geschickte Mithülfe zu bestem Dank verpflichtet.

**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. Ludwig<sup>2)</sup> 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.



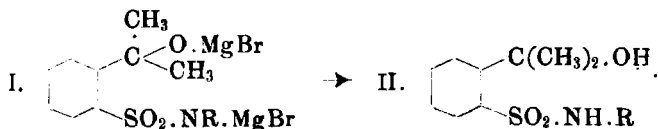
Da im Phtalimid zwei Ketogruppen vorhanden sind, von denen nur eine hierbei in Reaction getreten war, erschien es wahrschein-

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 385 [1904].

lich, dass auch beim Saccharin sich die Reaction in ähnlicher Weise vollziehen würde, zumal hier nur eine einzige Carbonyl-Gruppe vorhanden ist und die Sulfo-Gruppe nach unseren bisherigen Versuchen gegen metallorganische Verbindungen indifferent ist.

Um so überraschender war es, dass bei Saccharinabkömmlingen stets ein Molekül des Imides mit zwei Molekülen der Magnesiumverbindung in Reaction trat. Da, wie gesagt, die schwefelhaltige Gruppe unbetheiligt ist, kann dieser Vorgang nur in der Weise gedeutet werden, dass sich die Anlagerung des einen Moleküls normaler Weise an der CO-Gruppe vollzieht, während diejenige des zweiten nur durch Ringsprengung möglich ist. Das bei der Reaction sich zunächst bildende Additionsproduct müsste demnach die Formel I besitzen, wenn wir als Beispiel das Methylmagnesiumbromid wählen. Durch Zersetzung mit Säuren muss sich hieraus eine Verbindung von der Zusammensetzung II bilden, d. h. eine Substanz, die gleichzeitig tertiärer Alkohol und Sulfamid eines primären Amins ist.



Einer solchen Formel entsprechen die Eigenschaften der von uns erhaltenen Verbindungen nun vollkommen. Als Sulfamide lösen sie sich in verdünnten Alkalien leicht, werden allerdings durch concentrirtere als Alkalisalze ausgesalzen, sind in ihnen also unlöslich; sie geben die von Denigès als Characteristicum für tertiäre Alkohole angeführte Reaction mit Quecksilbersulfat und Schwefelsäure und lösen sich, wenn Phenylmagnesiumbromid als eine Componente angewandt wurde, in concentrirter Schwefelsäure als Derivate eines Triphenylcarbinols mit intensiv rother Farbe. Sie haben ferner die Eigenschaft, ausserordentlich leicht ein Molekül Wasser zu verlieren, und gehen dabei in Derivate des Benzylsultams über (III). Aus



diesen endlich kann man, wenn auch nur unter besonderen Bedingungen, den Stickstoffrest entfernen und zu Abkömmlingen des Benzylsultons gelangen (IV), dessen aliphatische Substitutionsproducte bisher unbekannt waren und sich auch nicht leicht auf anderem Wege werden erhalten lassen.

Alle diese Substanzen bilden geschmacklose, weisse, gut krystallisirende Körper. Insbesondere zeichnen sich die erhaltenen Sulfamide durch ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen aus. Dies hat die Bearbeiter des chemischen Theiles vorliegender Untersuchung (F. Sachs und A. Ludwig) veranlasst, Hrn. Privatdocent Dr. F. von Wolff, Assistenten am miner. Institut der Universität, zu bitten, die krystallographische Untersuchung der beschriebenen Producte zu übernehmen. Dieser hat dann auch den Einfluss der Substitution, die ja in zweifacher Richtung variirt werden konnte (1. verschiedene Alkyle am Stickstoff, 2. durch Wechsel der Alkylmagnesiumcomponente), auf das Krystallsystem untersucht. Dabei hat sich ergeben, dass die Isomorphie, welche bei der homologen Zusammensetzung der Verbindungen, ihren sonst sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit usw.) zu erwarten war, nicht in allen Fällen vorhanden ist. Von den bisher untersuchten vier Combinationen:

- a) Methylsaccharin + Methylmagnesiumbromid,
- b) Methylsaccharin + Aethylmagnesiumbromid,
- c) Aethylsaccharin + Methylmagnesiumbromid,
- d) Aethylsaccharin + Aethylmagnesiumbromid,

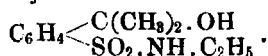
gehören nämlich a, c und d dem monoklinen System an, während b rhombisch krystallisirt.

Diese am Phtalimid und am Saccharin ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Substanzen, welche eine Carbonylgruppe in einem stickstoffhaltigen Ringsystem enthalten, sollten als Vorarbeiten für die Reaction des Indigos dienen.

Wie wir bereits vor längerer Zeit gefunden haben, condensirt sich auch Indigo mit Alkylmagnesiumderivaten unter Bildung einer braungelben Lösung, die beim Zersetzen eine grüne Substanz liefert. Wir sind mit der Erforschung dieser Reaction beschäftigt.

#### A. Aethyl-saccharin.

Das Ausgangsmaterial: Aethylsaccharin,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} N.C_2H_5$ , wurde aus dem wasserfreien Natriumsalz des Saccharins durch Erhitzen mit Aethyljodid im Schiessrohr 3 Stunden auf 200° erhalten, nicht auf 230°, wie die Vorschrift angiebt, da die Substanz bei letzterer Temperatur bereits zu verkohlen anfängt. Der Körper ist in Wasser sehr schwer löslich, wurde aber daraus umkrystallisirt. 1 L Wasser löst bei Siedetemperatur ungefähr 7 g des Aethylsaccharins auf. In absolutem Aether ist dasselbe sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 93—94°.

1. a) Dimethyl-phenyl-carbinol-*o*-sulfosäureäthylamid.

In einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben wurden unter guter Kühlung mit Kältemischung 12 g Magnesiumband mit etwa 100 g Aether übergossen und durch Zufügen von 50 g Methylbromid in Lösung gebracht. Es muss für gute Kühlung gesorgt werden, da die Reaction leicht zu stürmisch verläuft, zumal Methylbromid bereits bei  $+4.5^\circ$  siedet. Vor Methyljodid hat es den Vorzug, dass es nicht wie dieses bei der Zersetzung des Condensationsproductes mit Wasser und Schwefelsäure Ausscheidung von Jod in reichlicher Menge veranlasst.

Zu der ätherischen Lösung des Magnesiumhalogenalkyls wurde dann mittels eines Tropftrichters die ebenfalls ätherische Lösung von 12 g Aethylsaccharin hinzugefügt, wobei nur ein geringer Niederschlag entstand. Nachdem dann die Reaktionsmasse über Nacht sich selbst überlassen worden war, wurde der Aether zum grössten Theil entfernt und der Rückstand durch Hinzufügen kleiner Stücke Eis zersetzt. Auch hierbei muss für gute Kühlung gesorgt werden, da bei der Reaction sehr viel Wärme frei wird und die Gefahr vorliegt, dass die Substanz dadurch verändert wird.

Sodann wurde zur Vollendung des Processes — am besten in demselben Rundkolben — soviel verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben, dass die Reaction sauer und alles Magnesiumhydroxyd gelöst ist. War dieser Punkt eingetreten, so wurden auf dem Wasserbade die letzten Spuren des Aethers verjagt, da das Endproduct der Reaction leicht in demselben löslich ist. Es scheidet sich dann die Substanz als krystallinische Masse aus, die man abfiltrirt, mit Wasser, worin sie ganz unlöslich ist, auswäscht und schliesslich aus einem Gemisch von 3 Theilen Alkohol und 1 Theil Wasser oder aus Aether umkrystallisirt.

So gestaltet sich ganz allgemein das praktische Verfahren, wie es bei Saccharinderivaten in fast allen Fällen zum Ziele geführt hat.

Die erste Verbindung, die auf diesem Wege dargestellt wurde, das Dimethylderivat aus Aethylsaccharin, bildet schneeweisse Krystalle, die, im Capillarröhrchen erhitzt, bei  $109-110^\circ$  schmelzen.

Dieselben enthalten, wenn sie aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser krystallisirt sind, unter gewissen, nicht näher untersuchten Bedingungen  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser. Dieser Umstand, der nicht sogleich erkannt worden war, hatte im Anfange irrthümlich zu der Meinung geführt, dass in das Molekül des Saccharins wie beim Phtalimid nur eine R.H-Gruppe eingetreten ist. Denn zufälliger Weise stimmen die gefundenen Analysenzahlen auch auf ein derartiges Product sehr genau, wie die unten angegebenen Zahlen zeigen. Dass

dies dennoch eine irrthümliche Meinung war, wird einerseits dadurch mit aller Bestimmtheit bewiesen, dass der aus Aether umkrystallisirte Körper Analysenzahlen ergab, die auf einen Dimethylkörper stimmen, und andererseits durch die Spaltungsproducte, die aus ihm bei der Behandlung mit Salzsäure entstehen (siehe unten).

Aus Aether — 1 L löst ca. 21 g bei gewöhnlicher Temperatur — werden prachtvolle, grosse, monokline Krystalle erhalten.

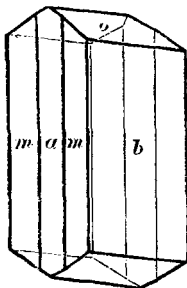
Krystallsystem: monoklin holoëdrisch.

Axenverhältniss:  $a : b : c = 0.982214 : 1 : 0.63249$ .  
 $\beta = 52^\circ 16' 15''$ .

Beobachtete Formen:

$b = \infty P \infty (010)$ ;  $m = \infty P (110)$ ;  $o = + P (\bar{1}11)$  und untergeordnet  $a = \infty P \infty (100)$ .

Die Krystalle sind tafelig nach  $b = \infty P \infty (010)$  entwickelt. Die Flächenbeschaffenheit ist eben, sodass die Reflexbilder gut sind. Es lässt sich eine recht vollkommene Spaltbarkeit nach  $m = \infty P (110)$  sowie nach  $o = + P (\bar{1}11)$  beobachten.



Gemessen wurde:

$$b : o^* = 122^\circ 17' 30''^1)$$

$$b : m^* = 127^\circ 50' 30''$$

$$a : o^* = 91^\circ 57' 30''$$

$$m : o = 111^\circ 2' 30''$$

$$o : o = -$$

$$m : m = -$$

Berechnet:

—

—

—

$$110^\circ 48' 22''$$

$$115^\circ 25'$$

$$104^\circ 19'$$

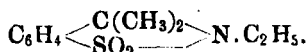
Die Ebene der optischen Axen liegt  $\perp$   $b = \infty P \infty (010)$ , wie ein Drehen des Krystalls im Drehapparat in Olivenöl um die kristallographische  $b$ -Axe beweist.

Auf  $b = \infty P \infty (010)$  beträgt die Auslöschungsschiefe bei Beleuchtung mit Natriumlicht  $a : c = 11^\circ$ , gelegen im stumpfen Winkel  $\beta$ . Die positive Mittellinie steht schief auf  $a = \infty P \infty (100)$ , der Axenwinkel um diese Mittellinie ist gross und treten die Axen in Luft nicht mehr aus. Die Aetzfiguren auf  $b = \infty P \infty (010)$ , die man mit Alkohol erhält, zeigen eine rhombenförmige Gestalt, entsprechend den durch  $m$  und  $o$  gegebenen Umrissen.

Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf, bei Erwärmen tritt aber eine Gelbfärbung der Lösung ein. Wird die farblose, bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Lösung in Wasser eingegossen, so scheidet sich ein krystallinischer, aus grossen, weissen Blättchen bestehender Körper aus, der bei  $40^\circ$  schmilzt, aber nicht näher untersucht wurde. Da der Process beim Aethylproduct, wo er genau

<sup>1)</sup> Die Winkel sind die körperlichen Winkel. Die mit einem Stern versehenen Messungen dienten zur Berechnung der kristallographischen Constanten.

studirt wurde, ebenso verläuft, stellt der Körper höchstwahrscheinlich das unter Abspaltung der Elemente des Wassers entstandene Sultam dar:



Schmilzt man die Substanz mit Natronhydrat, so tritt ein sehr aromatischer, an Pfefferminz erinnernder Geruch auf, und zuletzt bildet sich ein Oel von phenolartigem Geruch.

#### I. Der Körper mit Krystallwasser:

0.2363 g Sbst.: 0.4570 g  $\text{CO}_2$ , 0.1386 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2025 g Sbst.: 0.2073 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3265 g Sbst.: 17.5 ccm N ( $21^\circ$ , 755 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 53.09, H 6.19, N 6.19, S 14.16.  
Gef. » 52.75, » 5.75, » 6.21, » 14.06.

#### II. Der Körper ohne Krystallwasser:

0.1672 g Sbst.: 0.3337 g  $\text{CO}_2$ , 0.1057 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1537 g Sbst.: 0.3060 g  $\text{CO}_2$ , 0.0973 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2221 g Sbst.: 10.9 ccm N ( $17^\circ$ , 758 mm). — 0.2045 g Sbst.: 10.1 ccm N ( $19^\circ$ , 760 mm).

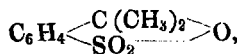
$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}$ . Ber. C 54.32, H 6.99, N 5.76.  
Gef. » 54.41, 54.29, » 6.96, 7.03, » 5.68, 5.67.

Wäre nur ein  $\text{CH}_3$ -Radical in das Molekül eingetreten, so hätten die berechneten Werte sein müssen:

C 52.86, H 5.73, N 6.16, S 14.09 pCt.

#### b) Dimethyl-benzylsulton.

2 g Substanz wurden mit 20 g rauchender Salzsäure 7 Stunden lang im geschlossenen Rohr bei  $150^\circ$  erhitzt. Es bildete sich hierbei ein Oel, das nach längerem Stehen erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt, wurden kleine weisse Prismen vom Schmp.  $106-107^\circ$  erhalten. Da die Verbrennung auf einen Körper von der empirischen Formel  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$  hinweist, kann nur eine Verbindung von dieser Constitution vorliegen:

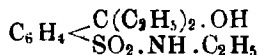


also ein substituiertes Benzylsulton.

Dass gleichzeitig Methylamin entsteht, wurde durch den beim Zusatz überschüssiger Natronlauge auftretenden ammoniakähnlichen Geruch wahrscheinlich gemacht.

0.1653 g Sbst.: 0.3301 g  $\text{CO}_2$ , 0.0781 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ . Ber. C 54.54, H 5.05.  
Gef. » 54.46, » 5.24.

2. a) Diäthyl-phenyl-carbinol-*o*-sulfosäure-äthylamid<sup>1)</sup>.

(Aethylsaccharin + Aethylmagnesiumbromid).

Zur Umkrystallisation benutzt man mit Vortheil Alkohol, aus dem der Körper durch Zusatz von Wasser in grossen Krystallen ausgefällt wird. Aus Aether umkrystallisirt, werden prachtvolle, 4–5 mm grosse Krystalle erhalten, die bei 99–100° schmelzen.

Krystallsystem: monoklin holoëdrisch.

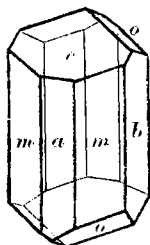
Axenverhältniss:  $a:b:c = 0.914:1:0.57742$ .

$\beta = 65^\circ 24' 30''$ .

Beobachtete Formen:

$a = \infty P \infty (100)$ ;  $b = \infty P \infty (010)$ ;  $c = 0 P (001)$ ;  $m = \infty P (110)$   
 $o = + P (\bar{1}11)$ .

Die Krystalle sind kurzsäulig nach *c*. Das vordere und das seitliche Pinakoid ist gewöhnlich nur schmal entwickelt, grösser die Prismen. Manche Krystalle sind tafelförmig nach einer Prismenfläche und erhalten dadurch triklinen Habitus. Die Flächen liefern gute Reflexe. Spaltbar vollkommen nach  $m = \infty P (110)$  und  $o = + P (\bar{1}11)$ .



Gemessen wurde:

berechnet:

$b:c^* = 119^\circ 14' 30''$

— — —

$c:m^* = 107^\circ 52'$

— — —

$b:m^* = 129^\circ 57'$

— — —

$a:c = 113^\circ 53' 30''$

$113^\circ 35' 30''$

$o:c =$

$121^\circ 31'$

$m:m =$

$100^\circ 6'$

Die Ebene der optischen Axen steht  $\perp b = \infty P \infty (010)$ ,  
 $b = a$ .

Die Auslöschung beträgt auf  $b = \infty P \infty (010)$  bei Natriumbeleuchtung  $c:c = 21^\circ 20'$  gelegen im stumpfen Winkel  $\beta$ . Der Axenwinkel um die negative Mittellinie ist gross. Die optischen Axen treten in Luft nicht mehr aus. In Immersion in Olivenöl mit dem Brechungsindex  $n_{D_{20}} = 1.4694$  liess sich der Axenwinkel bei Beleuchtung mit Natriumlicht zu  $83^\circ 41'$  im Axenwinkelapparat bestimmen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit himbeerrother Farbe, wobei ihm die Elemente des Wassers entzogen werden (s. u.) und die Bildung eines 5-Ringes stattfindet; beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung tritt tiefergreifende Veränderung des Moleküls ein, indem die Farbe in violett und schliesslich schwarz umschlägt und schweflige Säure entweicht.

<sup>1)</sup> Vergl. unsere erste Mittheilung.

Auch in rauchender Salpetersäure löst sich der Körper; giesst man aber die salpetersaure Lösung in Eiswasser und krystallisirt das dabei ausfallende Product um, so ergiebt es sich, dass die Säure ohne jede Einwirkung darauf geblieben ist. Eine Nitrirung gelingt also nicht.

Ferner löst auch Kalilauge den Körper leicht auf, schwer oder nur bei grosser Verdünnung dagegen Natronlauge. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt die ursprüngliche Verbindung wieder aus. Wie bereits im theoretischen Theil kurz erwähnt wurde, deutet dieses Verhalten auf die Gegenwart des Complexes  $\text{SO}_2\cdot\text{NH}$ , dessen Imidwasserstoff durch die Alkalimetalle ersetzbar ist.

Durch energische Behandlung mit Alkali eine Abspaltung der Sulfamidgruppe herbeizuführen gelang nicht. Selbst bei 5- bis 6-stündigem Kochen des Körpers mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler trat die beabsichtigte Reaction nicht ein, und ebenso wenig beim Eindampfen mit starkem Alkali bis zur Trockne. Wurden aber schärfere Mittel in Anwendung gebracht, indem der Körper mit Alkali zusammengeschmolzen wurde, so trat sogleich eine durchgreifende Spaltung des Moleküls ein: beim Ansäuern des in Wasser vollständig löslichen Schmelzrückstandes entwich schweflige Säure, die ausser durch den Geruch mit Jodlösung nachgewiesen wurde, und bei der Extraction der wässrigen Lösung der Schmelze mit Aether wurde ein Oel erhalten, das einen deutlichen Geruch nach Carbonsäure besass. Dass wirklich Phenol vorlag, wurde zur Sicherheit noch dadurch bewiesen, dass Bromwasser, zur wässrigen Lösung des Oels hinzugesetzt, eine gelbe Fällung hervorrief, die sich durch Farbe und Schmelzpunkt ( $92^\circ$ ) des rohen Productes statt  $95^\circ$  als Tribromphenol charakterisirte.

Setzt man den Körper von neuem der Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid aus, so bleibt er völlig unverändert.

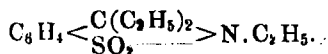
Da das Diäthylderivat des Aethylsaccharins von allen Vertretern dieser Körperklasse am leichtesten zu gewinnen ist und am besten krystallisirt, wurde gerade diese Verbindung am eingehendsten untersucht. Es ist nicht zu bezweifeln, dass sich die an ihm vorgenommenen Versuche auch auf alle seine Verwandten, die kürzer behandelt sind, mit Erfolg übertragen lassen.

0.1735 g Sbst.: 0.3655 g  $\text{CO}_2$ , 0.1211 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{NS}$ . Ber. C 57.56, H 7.75.

Gef. » 57.45, » 7.75.

b) C-Diäthyl-N-äthyl-benzylsultam,



Wie bereits erwähnt, ist für sämtliche Körper, die aus dem Aethyl- und Methyl-Saccharin durch Condensation mit Magnesiumhalogen-Alkyl oder -Aryl dargestellt wurden, am meisten charakteristisch



die überaus leicht vor sich gehende Abspaltung der Elemente des Wassers und die dadurch bedingte Bildung eines heterocyclischen S-Ringes innerhalb des Moleküls.

Bei dem Diäthylderivat war bereits nach 2-tägigem Aufenthalt im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure die Wasserabspaltung so gut wie vollständig, wie die bei einer Schwefelbestimmung erhaltenen Resultate beweisen:

0.2886 g Sbst.: 0.2612 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS. H<sub>2</sub>O. Ber. S 11.85.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. S 12.60. Gef. S 12.40.

Noch rascher vollzieht sich der Prozess, wenn man das Diäthyl-derivat in concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Lösung nach 2—3-stündigem Stehen in kaltes Wasser giesst. Hierbei scheidet sich momentan als weisses Product der gesuchte Anhydrokörper ab, der in reinem Zustande bei 140—150° schmilzt.

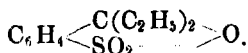
Auch diese Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, wie vor der Abspaltung des Wassers die hydroxylhaltige.

0.1664 g Sbst.: 0.3762 g CO<sub>2</sub>, 0.1120 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 61.66, H 7.47.

Gef. • 61.68, • 7.50.

### c) Diäthyl-benzylsulton,



Von der intramolekularen Wasserabspaltung abgesehen, sind die Verbindungen gegen Säure sehr beständig. Eine grosse Reihe von Versuchen, die darauf abzielten, eine Spaltung des Moleküles herbeizuführen, verliefen ohne Erfolg. So war das Diäthylproduct des Aethylsaccharins z. B. völlig unverändert geblieben, nachdem es 4 Stunden im geschlossenen Rohre der Einwirkung von rauchender Salzsäure bei 100° und ebenso 2 Stunden bei 140° ausgesetzt worden war, während andererseits bei einer Erhöhung der Temperatur auf 180° nach 2 Stunden bereits eine Verkohlung der Substanz stattgefunden hatte.

Schliesslich ist aber doch ein Erfolg eingetreten, als bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, nämlich bei 120°, die Salzsäure eine lange Zeit hindurch, 15—20 Stunden, auf den Körper einwirkte. Es entstand eine stickstofffreie Verbindung. Zunächst wird sich wohl — nach der Analogie der von S. Gabriel bei den alkylirten Phtalimiden zur Darstellung von Aminen benutzten Reaction — aus dem Molekül Aethylamin losgelöst haben unter Bildung der freien Sulfosäure, also der Diäthyl-phenyl-carbinol-*o*-sulfosäure, in der zweiten Phase des Reactionsverlaufes würde dann unter Ringschliessung

ein Austritt der Elemente des Wassers stattgefunden haben, wobei ein Sulton entsteht.

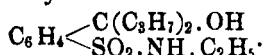
Das Diäthylbenzylsulton wird zunächst als ein rasch festwerdendes Oel erhalten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es unregelmässige, lange, federförmige Krystalle von weissem, durchsichtigem Aussehen, die bei 91° schmelzen.

0.1557 g Sbst.: 0.3345 g CO<sub>2</sub>, 0.0894 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 58.40, H 6.19.

Gef. » 58.59, » 6.19.

### 3. Di-isopropyl-phenyl-carbinol-*o*-sulfosäure äthylamid,



Der ganz analog wie das eben beschriebene Diäthylproduct dargestellte Körper ist leicht löslich in Alkohol, woraus er durch Zusatz von Wasser umkrystallisirt werden kann; ferner löst er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Anilin, in der Wärme auch in Essigsäure, sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln. Er krystallisirt in kleinen Nadeln, die, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 117—118° schmelzen.

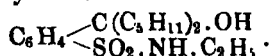
Wie bei allen Körpern, zu deren Darstellung als Ausgangsmaterial das käufliche Isopropylbromid verwendet wurde, stimmen auch hier die Analysenzahlen nicht besonders gut mit den von der Theorie verlangten Werthen. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in Verunreinigungen des Handelsproductes zu suchen.

0.1821 g Sbst.: 0.4040 g CO<sub>2</sub>, 0.1395 g H<sub>2</sub>O. — 0.2227 g Sbst.: 9.3 ccm N (13°, 750 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 60.20, H 8.36, N 4.68.

Gef. » 60.64, » 8.51, » 4.87.

### 4. Diisoamyl-phenyl-carbinol-*o*-sulfosäure-äthylamid,



Beim Zusammengeben der ätherischen Lösungen der beiden Componenten erfolgt kein Niederschlag. In der ätherischen Lösung hatten sich erst nach zwei Tagen schöne, durchsichtige, 2—3 mm grosse Würfel gebildet, die an der Luft aber sehr leicht undurchsichtig werden und endlich zerfallen.

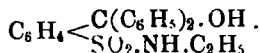
Nach der Zersetzung des magnesiumhaltigen Zwischenproductes mit Wasser und Schwefelsäure thut man gut, längere Zeit Dampf durch die Lösung zu leiten, um das aus dem überschüssigen Isoamylmagnesiumbromid entstandene Isopentan und nicht in Reaction getretenes Isoamylbromid zu vertreiben, da sonst das Oel, das sich bei der Reaction bildet, nur sehr schwer zum Krystallisiren zu bringen ist.

Man krystallisirt den im reinen Zustande schneeweissen Körper, der bei 66—67° schmilzt und aus langen, flachen, schlecht ausgebildeten

Prismen besteht, am besten aus einer Mischung von 3 Theilen Alkohol und 1 Theil Wasser um, wobei eine rasche Abkühlung zu vermeiden ist, da er sonst sich wieder ölig abscheidet.

$C_{19}H_{33}O_3NS$ . Ber. C 64.22, H 9.29.  
Gef. » 64.00, » 9.28.

5. a) Triphenyl-carbinol-*o*-sulfosäure-äthylamid<sup>1)</sup>,



Bei der Darstellung dieses Körpers wurde das 2—3-fache der berechneten Menge von der magnesiumorganischen Verbindung angewendet. Schon beim Zusammengeben der ätherischen Lösungen entsteht ein Niederschlag.

Auch hier muss man, wie im vorigen Fall, nach der Zersetzung des Condensationsproductes erst längere Zeit hindurch die Mischung mit Wasserdampf destilliren.

Die Ausbeute an Rohproduct ist quantitativ. Der Körper krystallisirt aus gewöhnlichem Alkohol in kleinen weissen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 184—185° liegt.

Er ist sehr wenig löslich in Aether, schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln, leichter nur in Alkohol.

Bei den Versuchen, den Körper durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr zu spalten, zeigte er sich nach zweistündigem Erhitzen auf 150° unverändert, dagegen nach 3 Stunden bei 200° bereits verkohlt. Lässt man aber die Temperatur von 150° 15—20 Stunden einwirken, so tritt die gewünschte Spaltung ein.

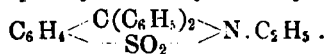
Der Körper ist in Kali- und sehr verdünnter Natron-Lauge löslich. Beim Schmelzen mit Natronhydrat entsteht Phenol.

Wie alle übrigen, in dieser Arbeit beschriebenen Saccharinderivate hat auch dieses keinen Geschmack; bekanntlich schmecken bereits Methyl- und Aethyl-Saccharin nicht mehr süß.

0.1766 g Sbst.: 0.4429 g  $CO_2$ , 0.0912 g  $H_2O$ . — 0.1855 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{21}H_{21}O_3NS$ . Ber. C 68.66, H 5.72, N 3.81.  
Gef. » 68.40, » 5.73, » 4.14.

b) *C*-Diphenyl-*N*-äthyl-benzylsultam,



Dieser Körper entsteht, wenn man das Diphenylderivat des Aethylsaccharins in concentrirter Schwefelsäure löst, wobei unter freiwilliger Erwärmung eine intensive rothe Färbung auftritt, und diese

<sup>1)</sup> Vergl. unsere erste Mittheilung.

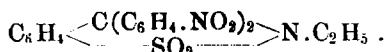
Lösung dann allmählich in eiskaltes Wasser eingiesst. Er scheidet sich als weisses, krystallinisches Product aus, das bei 155—165° schmilzt.

0,1510 g Sbst.: 0.3967 g CO<sub>2</sub>, 0.0774 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub> H<sub>19</sub> O<sub>2</sub> SN. Ber. C 72.20, H 5.44.

Gef. » 71.65, » 5.69.

c) *C*-Dinitrodiphenyl-*N*-äthyl-benzylsultam,



Bei dem Versuch, das Diphenylderivat des Aethylsaccharins zu nitriren, traten, wie die Resultate der Verbrennung lehrten, nicht nur 2 Nitrogruppen in das Molekül, sondern es wurden ausserdem die Elemente des Wassers abgespalten, ein weiterer Beweis dafür, dass die Anhydridform der neuen Verbindungen die stabilere ist.

Was nun die Constitution des Nitrokörpers anbelangt, so muss man annehmen, dass die Nitrogruppen nicht in den Benzolkern des Saccharins, sondern in die substituierenden Phenylgruppen eingetreten sind. Beweisend hierfür erscheint die Thatsache, dass das analog zusammengesetzte Diäthylderivat des Aethylsaccharins einer Nitrirung nicht zugänglich erwies.

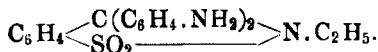
Der Nitrirungsprocess wurde in der Weise vorgenommen, dass der Diphenylkörper in rauchender Salpetersäure unter guter Kühlung gelöst und die Lösung nach 2-stündigem Stehen auf Eisstücke gegossen wurde. Hierbei schied sich das Nitroproduct als gelber, krystallinischer Körper aus, der in Alkohol fast unlöslich ist, dagegen sich aus Aceton leicht umkrystallisiren lässt, und unscharf zwischen 220° und 230° schmilzt.

0.1713 g Sbst.: 0.3606 g CO<sub>2</sub>, 0.0611 g H<sub>2</sub>O. — 0.2202 g Sbst.: 18 ccm N (15°, 761 mm).

C<sub>21</sub> H<sub>17</sub> O<sub>6</sub> N<sub>3</sub> S. Ber. C 57.27, H 3.87, N 9.56.

Gef. » 57.41, » 3.96, » 9.58.

d) *C*-Diaminodiphenyl-*N*-äthyl-benzylsultam,



Die Reduction des soeben beschriebenen Nitrokörpers mit Zinnchlorür führte zu dem entsprechenden Diaminokörper.

Zu der Lösung der Nitroverbindung in Aceton wurde allmählich die berechnete Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung hinzugegeben, die Mischung am Rückflusskühler  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht, alsdann Natronlauge im Ueberschuss hinzugefügt und schliesslich mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Letzteren krystallisirt der Körper in

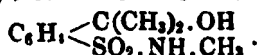
kleinen, wohl ausgebildeten, gelben Rhomboëdern, die, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 250° braun wurden, aber auch bei dieser Temperatur noch nicht schmolzen. Sie sind unlöslich in Wasser und in Alkohol, dagegen lösen sie sich leicht in verdünnter Salzsäure.

0.1850 g Sbst.: 17.3 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{21}H_{31}O_3N_2S$ . Ber. N 11.08. Gef. N 10.80.

## B. Derivate des Methyl-saccharins.

### 1. Dimethyl-phenyl-carbinol-o-sulfosäure-methylamid,



Der Körper ist leicht aus Alkohol, Aceton etc. umkrystallisirbar. Aus Aether konnten sogar bis 4 cm lange dünne viereckige Prismen erzielt werden.

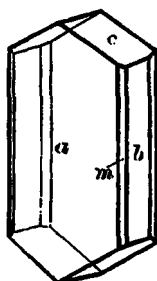
Krystallsystem: monoklin holödrisch.

Axenverhältniss:  $a:b:c = 0.93884:1:0.59179$ .  
 $\beta = 56^\circ 5' 32''$ .

Beobachtete Formen:

$a = \infty P \overline{\infty} (100)$ ;  $b = \infty P \infty (010)$ ;  $m = \infty P (110)$ ;  $\mu = \infty P \overline{2} (210)$ ;  
 $o = + P (\overline{1}11)$ .

Der Habitus der Krystalle ist säulenförmig und dünnnädlig  $\parallel c$ , gewöhnlich herrscht  $a$  vor, und die Krystalle sind taflig nach dieser Fläche. Die Reflexbilder auf  $o$  und  $b$  sind scharf, die Prismen und  $a$  häufig durch Vicinalflächen gestört,  $m$  fehlt vielfach, „ findet sich nur selten. Spaltbar vollkommen nach  $m = \infty P (110)$ , sowie nach  $o = \infty P (\overline{1}11)$ .



Gemessen wurde:

$b:o^* = 120^\circ 31'$   
 $a:o^* = 85^\circ 36' 30''$   
 $b:m^* = 127^\circ 55' 30''$   
 $b:\mu = 111^\circ 23'$   
 $o:o = -$   
 $m:m = -$

Berechnet:

—  
 —  
 —  
 $111^\circ 17' 17''$   
 $118^\circ 53'$   
 $104^\circ 9'$

Die Ebene der optischen Axen liegt in  $b = \infty P \infty (010)$ . Auf  $b = \infty P \infty (010)$  beträgt die Auslöschungsschiefe bei Beleuchtung mit Natriumlicht  $a:c = 12^\circ$ , gelegen im stumpfen Winkel  $\beta$ . Der optische Charakter der l. Mittellinie, die schief auf  $a = \infty P \overline{\infty} (100)$  steht, ist positiv. Dispersion  $s < r$ .

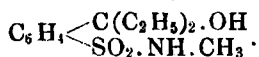
Der Schmelzpunkt liegt bei 105–106°. Wie die Verbrennung bewies, sind auch hier 2 Methylgruppen eingetreten.

0.1794 g Sbst.: 0.8451 g  $CO_2$ , 0.1061 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{15}O_3NS$ . Ber. C 52.40, H 6.55.

Gef. » 52.46, » 6.58.

## 2. Diäthyl-phenyl-carbinol-o-sulfosäure-methylamid,



Dieser Körper ähnelt sehr der soeben besprochenen Dimethylverbindung, er ist jedoch schwerer löslich als diese. Aus Aceton oder aus verdünntem Alkohol kann er umkrystallisirt werden, ferner aus Aether. Lässt man die ätherische Lösung langsam verdunsten, so entstehen prachtvolle, grosse, durchsichtige Krystalle.

Der Schmelzpunkt liegt bei 111—112°.

0.1840 g Subst.: 0.3757 g CO<sub>2</sub>, 0.1211 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 56.03, H 7.39.

Gef. » 55.68, » 7.31.

Krystallsystem: rhombisch holoëdrisch.

Axenverhältniss:  $\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.9747 : 1 : 0.59587$ .

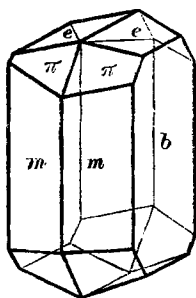
Man erhält dieses Axenverhältniss, wenn man  $m = \infty$  P(110) und  $\pi = 2$  P $\bar{2}$ (211) setzt.

Es treten erst dann die Beziehungen zu dem Aethylamid derselben Säure zu Tage.

Beobachtete Formen:

$b = \infty$  P $\infty$ (010);  $m = \infty$  P(110);  $e = \frac{1}{2}$  P $\infty$ (012);  $\pi = 2$  P $\bar{2}$ (211).

Die Krystalle sind säulenförmig nach c. Das Doma und die Pyramide häufig nicht in Gleichgewicht ausgebildet, sodass nicht selten der Habitus der Krystalle monoklin wird. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Prisma  $m = \infty$  P(110) ist entsprechend den anderen Verbindungen zu beobachten.



Gemessen wurde:

Berechnet:

$b : m^* = 134^\circ 16'$

—

$b : \pi^* = 110^\circ 56' 35''$

—

$m : \pi^* = 140^\circ 16' 30''$

—

$e : b = 106^\circ 58' 30''$

$106^\circ 35' 27''$

$m : m =$  —

$91^\circ 28'$

$\pi : \pi =$  —

$133^\circ 6' 50''$

Auffallend ist der Wechsel des Krystallsystems bei sonst sehr ähnlichem Axenverhältniss. Um nun das rhombische System ganz sicherzustellen wurde dieser Körper einer eingehenden optischen Untersuchung unterzogen. Es liess sich Folgendes beobachten:

Auf  $b = \infty$  P $\infty$ (010) ist die Auslöschung orientirt zur Spur der c-Axe bei Natriumbeleuchtung. Im convergenten polarisirten Licht zeigt diese Fläche die Interferenzerscheinungen  $\perp$  II. Mittellinie. Auch auf den Prismenflächen ist die Auslöschung orientirt zur Spur der c-Axe. Dreht man einen Krystall im Drehapparat in Olivenöl um die c-Axe, so bleibt die Auslöschung in der ganzen Prismenzone orientirt.

Die Ebene der optischen Axen steht  $\perp$  zur c-Axe. Auf dem vorderen Pinakoid steht die erste negative Mittellinie senkrecht. Der Axenwinkel um diese Mittellinie ist nicht allzugross. Er liess sich in Olivenöl mit dem Drehapparat roh zu etwa 40° bestimmen.

Der Körper zeigt demnach folgende optische Orientirung:

$$\bar{a} = a; \bar{b} = c; \bar{c} = b.$$

Charakter der I. Mittellinie negativ.

Das Brechungsvermögen ist niedrig, es ist nicht viel höher als das des Canadabalsam, desgleichen ist die Doppelbrechung niedrig.

Mit Alkohol geätzt, lieferten die Prismenflächen Aetzfiguren von der Gestalt eines doppelten Stiefelknechts, liessen also eine auf der Fläche senkrecht stehende Symmetrieebene nach der Basis erkennen, ausserdem zeigten sie eine Symmetrie in Bezug auf die andere dazu senkrecht stehende Richtung. Ein Erwärmungs- und Bestäubungs-Versuch fiel negativ aus und liess keinerlei Polarität beobachten.

Alle diese Eigenschaften sind nur mit dem rhombischen (holoëdrischen) System in Einklang zu bringen.

Ein Vergleich der vier krystallographisch untersuchten Verbindungen unter einander zeigt zunächst eine vollständige Uebereinstimmung und Isomorphie der beiden Amide der Dimethylverbindung. Axenverhältniss und Axenschiefe weichen wenig voneinander ab, ebenso ist die optische Orientirung die gleiche.

Weniger gross ist die Uebereinstimmung der beiden Amide der Diäthylverbindung. Während das Aethylamid monoklin ist, ist das Methylamid rhombisch.

Indessen lassen sich die Axenverhältnisse durch entsprechende Wahl der Grundformen auf ähnliche Zahlen bringen.

Alle vier Substanzen lassen wiederum in den angenähert gleichen Axenverhältnissen verwandtschaftliche Beziehungen unter einander erkennen. Es stehen in dieser Weise das Aethylamid der Dimethylverbindung dem Methylamid der Diäthylverbindung einerseits, und das Methylamid der Dimethyl- sowie das Aethylamid der Diäthyl-Verbindung andererseits einander näher.

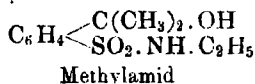
Die Abweichungen sprechen sich in der Axenschiefe besonders aus: Eine andere Wahl der Grundformen, z. B. wenn man die Pyramide zum Klinodoma macht, würde die Axenschiefe dem rechten Winkel annähern, die Unterschiede würden sich dann in dem Werth der a-Axe markiren, und die Uebereinstimmung der Verbindungen tritt dann weniger deutlich hervor.

Die nachfolgende Zusammenstellung mag den Zusammenhang zwischen der Structurformel und der geometrischen Gestalt erhellen:

Dimethyl-phenyl-carbinol-  
o-sulfonsäure:  
Aethylamid

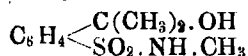
$$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.982214 : 1 : 0.63249$$

$$\beta = 52^{\circ} 16' 15''$$



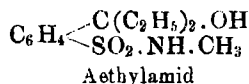
$$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.93884 : 1 : 0.59179$$

$$\beta = 56^{\circ} 5' 32''$$



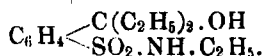
Diäthyl-phenyl-carbinol-  
o-sulfonsäure:  
Methylamid

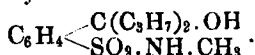
$$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.974722 : 1 : 0.59587$$



$$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.91400 : 1 : 0.57742$$

$$\beta = 66^{\circ} 24' 30''$$



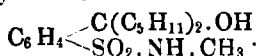
3. Diisopropyl-phenyl-carbinol-*o*-sulfosäure-methylamid,

Aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol kann der bei 122—123° anscheinend unter Zersetzung schmelzende Körper in schönen silberweissen Schuppen krystallisirt erhalten werden.

0.1647 g Sbst.: 0.3589 g CO<sub>2</sub>, 0.1183 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 58.94, H 8.07.

Gef. » 59.43, » 7.98.

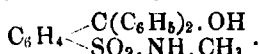
4. Diisoamyl-phenyl-carbinol-*o*-sulfosäure-methylamid,

Die Verbindung schmilzt bei 81—82° und bildet, aus gleichen Theilen Alkohol und Wasser oder aus Aether umkrystallisirt, viereckige Prismen, die sich wie die Kochsalzkrystalle treppenförmig übereinander lagern, sodass regelmässige vierseitige Pyramiden entstehen.

0.1932 g Sbst.: 0.4478 g CO<sub>2</sub>, 0.1598 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 63.34, H 9.09.

Gef. » 63.13, » 9.19.

5. a) Triphenyl-carbinol-*o*-sulfosäure-methylamid,

Schon beim Vermischen der ätherischen Lösungen bildet sich ein Niederschlag. Man kann die Substanz aus Alkohol umkrystallisiren, darf davon aber nicht zu viel anwenden. 1 L Aether löst etwa 1 g der Verbindung; man erhält aus diesem Lösungsmittel regelmässige hexagonale Prismen von ca. 2 mm Länge. Concentrirte Schwefelsäure löst mit schön rother Farbe, die beim Erwärmen dunkler wird und schliesslich in schwarz übergeht. Ebenso wird die Substanz von sehr verdünnter Natronlauge und besonders leicht von Kalilauge gelöst. Eine Spaltung trat auch beim Eindampfen der alkalischen Lösung bis zur Trockne nicht ein.

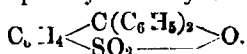
Der Schmelzpunkt liegt bei 194—195°.

0.1817 g Sbst.: 0.4530 g CO<sub>2</sub>, 0.0888 g H<sub>2</sub>O. — 0.3018 g Sbst.: 10.1 ccm N (15°, 761 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 67.99, H 5.38, N 3.96.

Gef. » 67.94, » 5.43, » 3.92.

## b) Diphenyl-benzylsulton,



Diese Verbindung kann aus der vorigen erhalten werden, wenn man diese 10—15 Stunden mit rauchender Salzsäure im geschlossenen



Rohr bei 150° erhitzt. Es entsteht beim Erkalten eine krystallinische, glasige Masse, die aus Alkohol leicht umkrystallisirt werden kann.

Der Schmelzpunkt des reinen Productes wurde constant bei 210° gefunden, also höher als ihn Fritsch angegeben hat, der wahrscheinlich die Verbindung nicht in ganz reinem Zustande erhielt.

Die Schmelzpunkte sind mit einziger Ausnahme des Methyl-derivates bei den Methylsaccharinverbindungen um ca. 5—15° höher als bei den entsprechenden Aethylsaccharinverbindungen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	Aethyl-	Methyl-Saccharin
+ Methylmagnesiumbromid	109—110°	105—106°
+ Aethylmagnesiumbromid	99—100°	111—112°
+ Isopropylmagnesiumbromid	117—118°	122—123°
+ Isoamylmagnesiumbromid	66—67°	81—82°
+ Phenylmagnesiumbromid	184—185°	195—196°.

#### 496. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

##### X. Mittheilung: Ein letzter Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze.

(Eingegangen am 8. August 1904.)

Gegenüber meinem Befund<sup>1)</sup>, dass durch Autoxydation der Cerosalze in Kaliumcarbonatlösung auf 2 Atome Cer 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen werde, hält E. Baur<sup>2)</sup> an seiner Ansicht fest, dass es unter Umständen auch gelinge, auf 2 Atome Cer bis zu 3 Atome (1½ Mol.), jedenfalls aber erheblich mehr als 1 Mol. Sauerstoff, zur Aufnahme zu bringen. Neuere Belegversuche, wonach eine solche höhere Aufnahmefähigkeit gemäss seinen ersten Versuchsbedingungen erfolgt, konnten mit dem früher verwendeten Präparat, welches jene hohe Aufnahmefähigkeit zeigte, unter verschieden variirten Bedingungen nicht durchgeführt werden, weil der noch verbliebene Rest des Präparates nicht mehr ausreichte, »sodass sich kein Urtheil mehr gewinnen lässt, ob eine Störung vorlag oder nicht«. Bei Versuchen mit anderen Cerpräparaten bekam Baur aber einzelne Resultate, die zwar nicht die Höhe der früher erhaltenen (bis zu 1.49 Mol., also ca. 3 Atome Sauerstoffaufnahme) erreichten, die aber doch bei einem Präparate (C) bis zu 1.22 Mol. absorbirten Sauerstoffes auf 2 Atome

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2642 [1903]; 37, 49 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 795 [1904].