

e) Verhalten gegen Zinnchlorür. — Fügte man zu einer Lösung von Stannochlorid in Aethylacetat eine solche von Kupferchlorid im Ueberschuss, so entstand ein weisser Niederschlag von Kupferchlorür; denn es wurden gefunden Kupfer 64.2 pCt. (berechnet 64.21 pCt.). Im Filtrate war das Zinn als Stannichlorid enthalten. Die Umsetzung war also verlaufen nach der Gleichung:



f) Verhalten gegen Cadmiumjodid. — Beim Zusammenringen einer Lösung von Kupferchlorid mit einer solchen von Cadmiumjodid entstand ein weisser Niederschlag, während die Lösung durch freies Jod himbeerrot gefärbt wurde. Der mit Aethylacetat sorgfältigst ausgewaschene Niederschlag enthielt Cadmium 27.3 pCt., Kupfer 17.3 pCt., Jod 34.5 pCt., Chlor 17.3 pCt. Hiernach war er durch die Umsetzung entstanden:



denn die der gefundenen Kupfermenge (17.3 pCt.) entsprechende Menge Jod beträgt auf Cuprojodid berechnet 34.6 pCt. (gefunden 34.5 pCt.), und die der gefundenen Cadmiummenge (27.3 pCt.) entsprechende Menge Chlor beträgt auf Cadmiumchlorid berechnet 17.3 pCt. (gefunden 17.3 pCt.). Ein Theil des gebildeten, nur schwer löslichen Cadmiumchlorids war in Lösung geblieben.

## 569. A. Eibner: Mechanismus und Grenzen der Phtalonreaction.

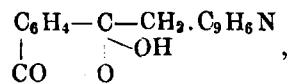
[Mittheilung aus dem  
organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

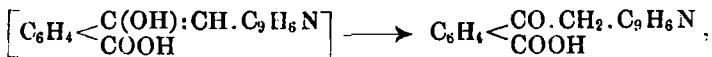
### 1. Mechanismus der Phtalonreaction.

Die beim Aufspalten des *asym.* Chinophthalons und seiner Homologen mit wässrigen Alkalien entstehenden Chinolyl-acetophenoncarbonsäuren treten ausserdem noch bei der Bildung der Ersteren und auch in den Chinophthalonschmelzen als Nebenproducte auf. Dieser Umstand und ihr leichter Uebergang in die *symm.* Chinophthalone berechtigen zu der Annahme, dass ihre Bildung nicht als Nebenreaction aufzufassen sei. Dass diese Säuren tatsächlich bei der Bildung der *symm.* Chinophthalone eine Rolle spielen, erhellt aus Folgendem:

Das Methyl des Chinaldins reagirt, wie gefunden wurde, auf Phtalsäureanhydrid in zweierlei Weise: Einmal mit einer der beiden Carbonylgruppen, wobei zunächst die alkinartige Verbindung,



entsteht, und ausserdem mit dem Lactonsauerstoffe, wobei sich zunächst nur Chinolylacetophenoncarbonsäure,



bilden kann.

Das erwähnte Additionsproduct wurde zuerst von Eibner und Lange<sup>1)</sup> bei langsamem Erhitzen gleicher Mol.-Gewichte von Phtalsäureanhydrid und Chinaldin auf 140–150° erhalten. Nach Entfernen des hierbei als Hauptproduct auftretenden Isochinophtalons und der ausserdem vorhandenen Ketosäure erhält man es aus den Mutterlaugen durch fractionirtes Fällen mit Wasser und Umkristallisiren aus Petroläther in strohgelben, glitzernden Blättchen vom Schmp. 125°. Bei weiterem Erhitzen geht diese Verbindung nicht etwa in das *symm.*, sondern glatt in das *asymm.* Chinophtalon über<sup>2)</sup>. Sie ist also die Vorstufe zum *asymm.* und nicht zum *symm.* Chinophtalon. Uebereinstimmend mit dieser Thatsache ist ein Uebergang dieses Alkinen in die Ketosäure durch Erhitzen nicht beobachtet und auch nicht wahrscheinlich. Da ferner das *asymm.* Chinophtalon, wie ich mit H. Merkel zeigte, sich auch durch lange andauerndes Erhitzen über den Schmelzpunkt des *symm.* Chinophtalons (ca. 260°) nur zum geringsten Theil in Letzteres umlagert, so ist klar, dass das *asymm.* Chinophtalon nicht die Vorstufe zum *symm.* sein kann, d. h. dass nur die Ketosäure diese Vorstufe darstellt.

Hieraus folgt, dass bei der Chinophtalonschmelze vier Processe sich zeitlich folgen: 1. Die Bildung des alkinartigen Additionsproductes; 2. die Entstehung des *asymm.* Chinophtalons (Chinophtalids) aus Ersterem; 3. die Bildung der Chinolylacetophenoncarbonsäure und 4. jene des *symm.* Chinophtalons aus Letzterer. Die drei ersten Vorgänge vollziehen sich zwischen 100° und 155° (Schmelzpunkt der Ketosäure 155°). Nach Ueberschreitung dieser Temperatur beginnt die Entstehung des *symm.* Chinophtalons, die bei ca. 210° ihr Ende erreicht. Das gebildete *asymm.* Chinophtalon und seine Homologen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 315, 303 [1901].

<sup>2)</sup> Alkoholate führen das Alkin natürlich in *symm.* Chinophtalon und wässrige Alkalien in die Ketosäure über.

bleiben inzwischen und bis zum Ende der Bildung der *symm.* Chinophthalone zum grösseren Theile unverändert.

Obige Beobachtungen führen zu dem Schlusse, dass bei der Chinophthalonsynthese die Hauptreaction in der Bildung der mehrre-wähnten Ketosäuren beruht. Hiermit ist jedoch das Bild dieser complicirten Reaction keineswegs vollendet. Bei der Chinophthalondarstellung entstehen auch bei der Anwendung von überschüssigem Phtalsäureanhydrid stets als unwillkommene Nebenprodukte braune, in Alkohol sehr leicht lösliche, schlecht oder garnicht krystallisirende Verbindungen, deren Zusammensetzung noch zu ermitteln ist. Ihre Bildung erklärt vielleicht die Thatsache, dass die Ketosäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt nicht ganz glatt in Chinophthalon und Wasser übergeht, sondern nebenbei Spaltung in Chinaldin und Phtalsäure erfährt. Möglicher Weise veranlasst Ersteres die Bildung dieser braunen Substanzen, indem es auf vorhandenes Chinophthalon einwirkt. Thatsächlich entstehen bei der Einwirkung von Chinaldin auf Ersteres, wie ich fand, braune, leicht lösliche Substanzen. Untersuchung über die Natur derselben ist vorbehalten. Endlich beobachtete ich, dass bei der Chinophthalonschmelze schwefelgelbe, in Alkalien lösliche, kry-stallinische Verbindungen entstehen, die mit Diazoniumsalzen keine Formazyle geben, also verschieden von den erwähnten Ketosäuren sind. Auch diese Verbindungen, welche lichtunechter sind als die *symm.* Chinophthalone, werden näher untersucht.

Die bisher erhaltenen Resultate zeigen, dass die Vorgänge bei der Chinophthalonschmelze weit complicirter sind, als ursprünglich angenommen wurde, und dass die Hauptreaction hierbei in der Bildung von Indandionen besteht, einer Klasse von Verbindungen, die u. a. durch die Untersuchungen von Liebermann<sup>1)</sup> hohes Interesse als Farbstoffbildner erlangt haben.

## 2. Grenzen der Phtalonreaction.

Ich suchte u. a. die Bedingungen festzustellen, unter welchen die bekannte Phtalonreaction von Jacobsen und Reimer stattfindet bzw. versagt. Hierzu sind folgende Fragen zu beantworten: 1. Welche Homologen des Chinolins bilden Phtalone? 2. Welche Homologen anderer stickstoffhaltiger Ringe und sonstige Alkylreste tragende Complexe reagiren mit Phtalsäureanhydrid in dieser Weise oder nach anderer Richtung? 3. Ist die Phtalonreaction auf die Anwendung von Phtalsäureanhydrid beschränkt oder nicht?

Es erscheint zunächst nothwendig, eine Definition des Begriffes »Phtalon« nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung zu geben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2079 [1898].

Seit Jacobsen und Reimer wurden Phtalone bekanntlich zunächst von G. Schultz, W. Königs und W. von Miller untersucht. Besonders genaue Angaben hierüber verdankt man E. Bamberger. Aus den Studien dieser Forscher und den neuesten Beobachtungen lässt sich folgende Definition für die typischen Phtalone ableiten:

Es sind hell- bis gold-gelb gefärbte<sup>1)</sup>), gut krysalloide, in Alkoholen und Eisessig schwer, in Chloroform meist leicht lösliche, über 200° schmelzende, in Nadeln sublimirende, mit Alkalien orangegegelb- bis ziegelrot gefärbte, durch Wasser zerlegbare Salze bildende Verbindungen von ausgesprochenem Farbstoffcharakter und der Natur von Pseudosäuren. Sie bilden fast farblose Monobromderivate, gelbe Perbromide, sowie orange- bis hoch-rothe Anile und dunkelrothe Phenylhydrazone. Gegen Reduktionsmittel sind sie sehr beständig, gegen Oxydationsmittel unbeständig. Die Chinophtalone gehören zur Klasse der Indandione (Chinolylindandione).

Die erste der aufgestellten Fragen zerfällt in zwei Untergruppen. Es war zunächst fraglich, ob auch längere Seitenketten im Pyridinkern des Chinolins mit Phtalsäureanhydrid unter Phtalonbildung reagiren. Diesbezüglich fand ich schon früher, dass  $\alpha$ -Isobutyl- $\beta$ -isopropylchinolin auch mit Condensationsmitteln nicht auf Phtalsäureanhydrid einwirkt. Neuere Untersuchungen von Königs liessen jedoch vermuten, dass wenigstens  $\alpha$ -Aethyl reagiren würde und zwar mit der Methylengruppe. Dies trifft jedoch, wie ich mit Hrn. M. Amanu fand, nicht zu:  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methylchinolin bildet auch bei Anwendung von Chlorzink oder Phosphorpentooxyd kein Phtalon<sup>2)</sup>). Die Reaction des Phtalsäureanhydrids mit Chinolinhomologen ist also tatsächlich auf die Methylgruppe beschränkt.

Es war nun ferner zu ermitteln, ob sich das  $\gamma$ -Methyl des Chinolins gegen Phtalsäureanhydrid ebenso wie  $\alpha$ -Methyl verhalte<sup>3)</sup>). Zur Lösung dieser Frage ging ich von folgender Ueberlegung aus:

<sup>1)</sup> Tiefere Nuancen, wie etwa roth, sind bei echten Phtalonen bisher nicht beobachtet und wahrscheinlich auch nicht zu erwarten.

<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Aethyl im Chinolinkern ist auch gegen aromatische Aldehyde reactionsunfähig: Während bekanntlich Chinaldin mit Benzaldehyd glatt die Benzalverbindung liefert, reagiert  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methylchinolin auch bei Anwendung von Condensationsmitteln nicht damit, und während ich ferner mit Hrn. O. Bühlmann durch Erhitzen der beiden stereoisomeren Dianilinobutene mit Benzaldehyd glatt Benzylidenchinaldin erhielt, entstand beim Erhitzen des krystallisierten, dimolekularen Propylidenaanilins mit dem Aldehyde nur die Chinolinbase und nicht ihre Benzalverbindung. Ann. d. Chem. 318, 67 [1901]; 329, 210 [1903] und M. Amann, Inaug.-Dissertation, München 1903.

<sup>3)</sup> Dass benzolständige Methyle im Chinolinkern die Phtalonreaction nicht geben, ist lange bekannt; außerdem zeigte Bamberger, dass Reduction im Pyridinkern die Fähigkeit des  $\alpha$ -Methyls zur Phtalonbildung aufhebt.

Die Symmetrieverhältnisse des Pyridinkernes sind bekanntlich complicirter als jene des intacten Benzolkernes. Die Symmetrie des Letzteren ist wegen seiner gleichartigen Ringelemente eine allseitige; die des Pyridins wird durch das Stickstoffatom beschränkt und kann durch eine dieses mit dem  $\gamma$ -Kohlenstoff verbindende Symmetrielinie angedeutet werden:



Man erkennt hierbei, dass nur die Ecken  $\alpha$ ,  $\alpha'$  bzw.  $\beta$ ,  $\beta'$  symmetrisch gelagert sind, und es ist daher vorauszusetzen, dass  $\gamma$ -Substituenten eine graduell andere Reactionsfähigkeit zeigen werden, als die übrigen paarweise symmetrischen Stellen. Unter Berücksichtigung des bekannten Unterschiedes der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellen<sup>1)</sup> in Bezug auf Reactionsfähigkeit ergiebt sich, dass die fünf durch Methin besetzten Ecken des Pyridins nicht gleichartig sind. Es besteht, wie ich annehme, neben dem Unterschiede zwischen den Stellungen  $\alpha$  und  $\beta$  ein solcher zwischen  $\alpha$  und  $\gamma$ <sup>2)</sup>. Letztere Stelle liegt nicht in gleichem Maasse in der Einwirkungssphäre des Stickstoffs wie  $\alpha$  und muss auch wegen der partiellen Symmetrie des Pyridinkernes wenigstens graduell verschieden von  $\alpha$  sein. Die  $\gamma$ -Ecke muss also, wie ich annehme, von  $\alpha$ ,  $\alpha'$  graduell, von  $\beta$ ,  $\beta'$  prinzipiell verschieden sein. Durch die umfassenden Untersuchungen von Ladenburg<sup>3)</sup>, dann von Döbner und von Miller<sup>4)</sup>, sowie älteren Forschungen von Königs<sup>5)</sup> wurde zwar eine Summe von That-sachen bekannt, die auf eine fast absolute Gleichheit der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellen im Pyridin- bzw. Chinolin-Ringe hinwiesen; nach Obigem glaubte ich jedoch, Reactionen zu finden, welche die Verschiedenheit beider Stellen nachweisen würden, die schon durch C. Beyer<sup>6)</sup> am  $\alpha$ ,  $\gamma$ -Dimethylchinolin angedeutet wurde, da dasselbe nur ein Monophthalon liefert.

Nachdem anzunehmen war, dass bei Anwendung von Condensationsmitteln etwa bestehende graduelle Unterschiede in der Reactionsfähigkeit der betreffenden Methyle verwischt würden, stellte ich folgenden Versuch an: Je 5 g Chinaldin von Kahlbaum (Sdp. 245°) und Lepidin von Merck (Sdp. 263°) wurden mit je 5 g Benzaldehyd auf dem Sandbade 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die erste Probe zeigte schon nach 10 Min. heftige Reaction unter Wasserbildung; bei der zweiten war am Ende des Versuches nur ein geringer Beschlag

<sup>1)</sup> Vergl. Ladenburg und Schwarz, diese Berichte 24, 1676 [1891]; Marckwald, Ann. d. Chem. 279, 1 [1894]; diese Berichte 26, 2188 [1893].

<sup>2)</sup> Ich nenne die Ecken  $\alpha$  und  $\gamma$  im Pyridinkern wegen der relativen Reactionsfähigkeit dort befindlicher Substituenten die »aliphatischen«, die  $\beta$ -Ecken die »aromatischen« Ecken des Pyridinkernes.

<sup>3)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. 301, 124 [1898].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 18, 1646 [1885]; 19, 134 [1886].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 21, 1424 [1888]; 23, 2687 [1890].

<sup>6)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 393 [1886].

im Kührohr bemerkbar. Ich erhielt 7.95 g Benzylidenchinaldin, d. i. 91.3 pCt. der Theorie, und andererseits nur 1 g salzaures Benzylidenlepidin. Dieses Resultat war nach den Untersuchungen von Königs<sup>1)</sup> vorauszusehen, welche zeigten, dass Chinaldin eine Tri-, Lepidin nur eine Di-Methylolverbindung liefert. Ueberholt sind diese Versuche durch jene von Königs und Menzel<sup>2)</sup>, welche u. a. den Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Methyl- im  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-chinolin deutlich zeigten.

Obigen Versuchen sehr entsprechend, verlief die Reaction des Lepidins mit Phtalsäureanhydrid. Durch dreistündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen auf 240° ohne Condensationsmittel erhielt ich eine pechschwarze Masse, die durchaus keine Phtalonreactionen zeigt, von Alkohol sehr leicht aufgenommen wird, mit Alkoholat keine Spur von Niederschlag giebt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinothoer Farbe löst. Wasser fällt aus dieser Lösung braune, amorphe Flocken. Das Reactionsproduct ist also total verschieden von Phtalonen. Ganz analog verhält sich das *p*-Tolulepidin von K. Daniel<sup>3)</sup> bei der gleichen Condensation. Die Art der Reaction dieser Lepidine hoffe ich noch aufzuklären; jedenfalls ergaben die Versuche, dass  $\gamma$ -Methyl im Chinolinkerne gegen aromatische Aldehyde graduell und gegen Phtalsäureanhydrid prinzipiell verschieden vom  $\alpha$ -Methyl reagirt, und es ist damit bewiesen, dass die Phtalonreaction unter den üblichen Bedingungen ein Attribut des  $\alpha$ -Methyls des Pyridinkernes ist. Dass das  $\gamma$ -Methyl ganz unreactionsfähig werden kann, zeigt die von mir gefundene Thatsache, dass das Phtalon des  $\alpha, \gamma$ -Dimethylchinolins auch bei Anwendung von Chlorzink bezw. Aluminiumchlorid weder mit Benzaldehyd noch mit Phtalsäureanhydrid reagirt.

In Betreff der Beantwortung der zweiten Hauptfrage: welche Ringe außer dem Chinolin die Phtalonreaction liefern, sind zunächst die Untersuchungen von Bamberger maassgebend, wonach  $\alpha$ -Methyl-derivate des Benzimidazols wahre Phtalone bilden<sup>4)</sup>. Das von ihm erhaltenen Phtalon des *m*-Methylbenzimidazols, das bisher einzige von einem benzolständigen Methyl gebildete Phtalon, besitzt nicht alle typischen Eigenschaften. Nähere Untersuchung wäre erwünscht. Von Gabriel und Eschenbach<sup>5)</sup> wurde sodann ein echtes Phtalon des Methylphthalazins erhalten. Das schon früher von Knorr<sup>6)</sup> darge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2304 [1898]; 32, 223 [1899]; 34, 4330 [1901]; 35, 1343, 2559 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1322 [1901]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 2264 [1890].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 273, 304, 309, 319, 323 [1893]; diese Berichte 24, 2052, 2073 [1891].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 30, 3034 [1897]. <sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 238, 183 ff. [1886].

stellte, roth gefärbte Condensationsproduct aus Phenylmethylpyrazolon und Phtalsäureanhydrid wurde von mir wegen seiner für Phtalone ungewöhnlichen Farbe schon vor einigen Jahren<sup>1)</sup> in Untersuchung genommen. Neueste Forschungen von G. Schultz, G. Rohde und M. Bauer<sup>2)</sup> ergaben denn auch, dass diese Verbindung kein  $\alpha$ -Phtalon ist, sondern durch Reaction der Methylengruppe des Pyrazolons mit dem Anhydrid entsteht und kein Indandion, sondern ein Phtalidderivat ist, das durch Alkoholate nicht umgewandelt wird.

Die von E. Fischer und Steche<sup>3)</sup> aus Methylketol und Phtalsäure-anhydrid erhaltenen farblosen Anhydroderivate wurden von den Entdeckern nicht als Phtalone bezeichnet. Ebensowenig dürften die jüngst von C. Renz<sup>4)</sup> erhaltenen rothen Derivate des  $\alpha$ -Methylindols mit Phtalsäureanhydrid bzw. dem Chlorid, da sie einen Phtalsäure- und zwei Methylketol-Reste enthalten, als »Indophthalone« zu bezeichnen sein. Möglicherweise gehören diese Verbindungen zu den Phtaleinen, und es entsteht die Frage, unter welchen Bedingungen solche Phtaleine aus Heteroringen entstehen. Dass Schwefel enthaltende Ringe ebenfalls Phtalone liefern, zeigte schon Jacobson<sup>5)</sup> am Aethenylaminophenylmercaptan, und endlich entdeckte Bamberger<sup>6)</sup> am Aethenylidphenylamidin, dass die Phtalonreaction nicht an das Vorhandensein eines Ringes gebunden ist — eine Beobachtung, die vor einiger Zeit Gabriel<sup>7)</sup> durch Herstellung eines gelben Anhydroproductes aus Nitromethan und Phtalsäureanhydrid ergänzte. Da dieses wie das rothe Pyrazolonderivat ein Phtalid ist, so ergiebt sich die weitere Aufgabe, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen Indandione und unter welchen Phtalide entstehen werden.

Bezüglich der dritten Hauptfrage erwähne ich, dass ich jüngst aus Naphtalsäureanhydrid und Chinaldin in guter Ausbeute ein gelbes wahres Phtalon erhielt, das dem Chinophthalon gegenüber graduelle Unterschiede zeigt. Das Chinonaphtalon bildet rein gelbe, feine Nadeln vom Schmp. 256°, ist in Alkohol ausserordentlich schwer, in Eisessig mässig, in Chloroform ziemlich leicht löslich und bildet eine orangegelbe, durch Wasser zerlegbare Natriumverbindung. Die weiteren Eigenschaften dieses Farbstoffes werden studirt werden.

0.2134 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{22}H_{13}O_2N$ . Ber. N 4.33. Gef. N 4.45.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 315, 309 [1901].

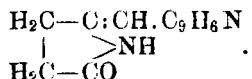
<sup>2)</sup> Privatmittheilung des Hrn. Prof. Schultz.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 242, 381 [1888]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 1221 [1904].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 21, 2630 [1888]. <sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 273, 301 [1893].

<sup>7)</sup> Diese Berichte 36, 570 [1908].

Dass auch Anhydride von aliphatischen Dicarbonsäuren gefärbte Verbindungen mit Chinaldin liefern, wurde, auf Veranlassung des Hrn. Prof. W. von Miller, von mir und Lange<sup>1)</sup> gezeigt. Das Anhydro-derivat aus Succinimid und Chinaldin kann jedoch nur ein Phtalid-derivat sein:



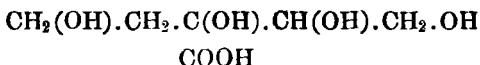
Ob das Product aus Bernsteinsäureanhydrid und Chinaldin, das s. Z. nur auf Umwegen aus Obigem erhalten wurde, ein Indandion ist, soll noch ermittelt werden.

570. H. Kiliani und P. Loeffler: Oxydationsprodukte des Parasaccharins.

[Aus der mediein. Abtheilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Der Parasaccharinsäure ist auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse<sup>2)</sup> die Constitution



zuzuschreiben. Demnach muss sie bei der Oxydation eine dreibasische Säure  $C_6H_8O_8$  liefern, welche identisch sein kann mit der Oxy-citronensäure von Pawolleck<sup>3)</sup> und v. Lippmann<sup>4)</sup>; dieselbe sollte ferner durch Reduction in Tricarballylsäure verwandelbar sein. Jene dreibasische Säure lässt sich nun ohne Schwierigkeit mittels concentrirter Salpetersäure darstellen; die Säure selbst, sowie ihr Calcium-, Kupfer- und Dikalium-Salz besitzen hervorragendes Kry-stallisationsvermögen; gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure erweist sie sich jedoch als sehr beständig. Nach 6-stündigem Kochen gewannen wir die unveränderte Säure nahezu vollständig wieder zurück. Verdünnte Salpetersäure erzeugt aus dem Parasaccharin das Lacton

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 315, 354 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1651 [1893]; 37, 1196 [1904].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 178, 158. <sup>4)</sup> Diese Berichte 16, 1078 [1883].