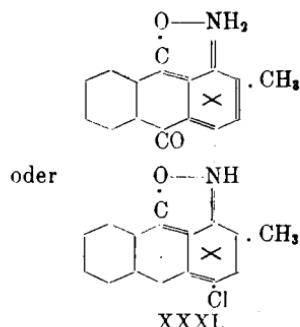
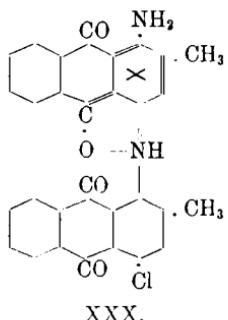
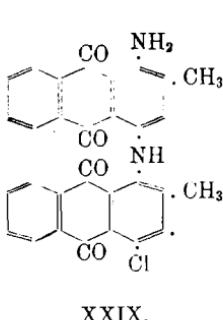


Auch das blaue Dianthracbinonimid (XXIX.) bietet in seiner alten Formel nicht die geringsten Anhaltpunkte für seine tiefe blaue Farbe. Erst in der Betainformel wird sie verständlich:



Noch zahlreiche andre Anthrachinonfarbstoffe, besonders von den durch Schaarschmidt neuerdings beschriebenen, ließen sich nach diesem Vorbild als Betaine formulieren, doch mag dafür auf die Originalliteratur¹⁾ verwiesen werden.

220. Emil Abderhalden und Egon Eichwald: Synthese von optisch-aktivem Diamino-glycerin.

[Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 27. Juli 1916.)

Von den Aminoderivaten des Glycerins sind bisher dargestellt worden: Die beiden Monoaminoglycerine, das α, γ -Diamino-glycerin, sowie das Triamino-glycerin. Bisher nicht dargestellt ist das einzige asymmetrisch gebaute Diamin, das α, β -Diamino-glycerin. In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ haben wir die Synthese des optisch-aktiven α -Aminoglycerins beschrieben. Da uns auch die optische Spaltung des α, β -Diamino-glycerins gelungen ist, so sind hiermit alle nach der Theorie vorauszusehenden Aminoderivate des Glycerins in inaktivem und aktivem Zustande gewonnen. Abgesehen von dem physiologischen Interesse, das das Diamino-glycerin als Körper des 3-Kohlenstoff-Systems bietet, war noch folgender Gesichtspunkt für uns von Bedeutung: Oxydationsversuche

¹⁾ A. Schaarschmidt, A. 405, 95 [1914]; 409, 59 [1915].

²⁾ Abderhalden und Eichwald, B. 47, 2888 [1914].

mit aktivem Dibromhydrin hatten uns die Schwierigkeiten gezeigt, die der Reindarstellung von aktivem Dibrompropionaldehyd gegenüberstehen. Von großem Einfluß ist hierbei die geringe Wasserlöslichkeit der Verbindung. Da eine Oxydation des wasserlöslichen aktiven Monobromhydrins wegen der β -Oxygruppe ebenfalls geringe Aussichten zur Gewinnung von aktivem Aldehyd bietet, so schien es uns am besten, aktive α, β -Substitutionsprodukte des Glycerins darzustellen, und zwar mit Substituenten, die leicht durch Hydroxyl zu ersetzen sind. Als solches kam vor allem das α, β -Diaminoglycerin in Betracht.

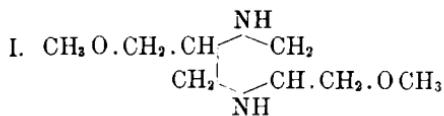
Zuerst versuchten wir einen ähnlichen Weg, wie den von Gabriel¹⁾ zur Gewinnung von α, γ -Diaminoglycerin eingeschlagenen. Gabriel geht aus von α, γ -Dichlorhydrin, das er nach seiner bekannten Methode mit Phthalimidkalium und nachher mit rauchender Salzsäure umsetzt. Statt α, γ -Dichlorhydrin benutzten wir α, β -Dibromhydrin. Es gelingt zwar, in geringen Mengen ein Diaminoglycerin zu erhalten. Abgesehen aber davon, daß die Ausbeuten gering sind, ist es nach den früher bei ähnlichen Umsetzungen des Dibromhydrins von uns gemachten Erfahrungen wahrscheinlich, daß man auf diese Weise nicht die α, β -, sondern die α, γ -Diaminoverbindung erhält, bei der eine optische Spaltung unmöglich ist.

Wir suchten deshalb nach anderen Wegen, von denen sich schließlich folgender als durchführbar erwies. Wir arbeiteten das Verfahren zur Darstellung des bereits von Henry²⁾ gewonnenen Dibromallylmethyläthers so aus, daß der Äther in beliebigen Mengen zugänglich ist. Versuche, aktives Dibromhydrin direkt zu methylieren, um so aktiven Dibromallylmethyläther zu erhalten, erwiesen sich zwar als durchführbar; jedoch bietet die Trennung von unverändertem Dibromhydrin Schwierigkeiten. Es ist deshalb vorteilhafter, zunächst größere Mengen von inaktivem Dibromallylmethyläther darzustellen und mit alkoholischem Ammoniak zu amidieren. Hier ist die Bildung eines Glycidringes und dadurch bedingte Wanderung einer Aminogruppe unmöglich, da die α -Oxygruppe geschützt ist. Allerdings sind die Ausbeuten relativ gering, da der größte Teil des Äthers ungesättigte Verbindungen liefert. Da der Äther aber bequem erhältlich ist, so macht es trotzdem keine Mühe, größere Mengen von α, β -Diamino- γ -methoxy-glycerin zu gewinnen. Als Nebenprodukt entstehen bei der Amidierung erheblich höher siedende Amine, die wir bisher nicht weiter getrennt haben. Eine zwischen 147° und 157° bei 15 mm Druck übergehende Fraktion gab Analysenziffern, die auf ein

¹⁾ Gabriel, B. 22, 225 [1889].

²⁾ B. 5, 455 [1872].

Piperazinderivat (Formel I.), das mit einem Imino-diamin (Formel II. und III.) vermischt ist, hindeuten.



Weder die Halogensalze noch das Platinchloridsalz waren krystallisierbar, so daß wir auf eine Reindarstellung zunächst verzichteten.

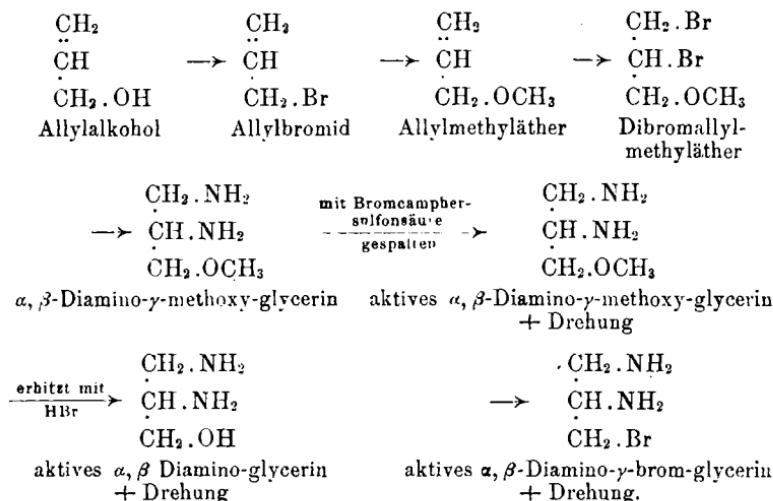
Das α, β -Diamino- γ -methoxy-glycerin bildet mit Weinsäure sowohl als saures wie als neutrales Salz einen Sirup, der auch nach wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht krystallisiert. Dagegen bildet Bromcamphersulfonsäure damit sehr schöne und ziemlich schwer lösliche Krystalle. Durch 10-maliges Umkristallisieren erhielten wir ein Salz, das mit gepulvertem Ätzkali im Vakuum destilliert, ein Diaminomethoxyglycerin von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{18} = +8.19^\circ$ ergab.

Um die Destillation des aktiven Amins mit Ätzkali zu vermeiden und gleichzeitig die Bromcamphersulfonsäure zum Teil zurückzugeben, kann man auch einfach so verfahren, daß man das bromcamphersulfonsaure Diamin aus konzentrierter Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.49) umkristallisiert. Es scheidet sich beim Erkalten das schwer lösliche bromwasserstoffsäure Salz frei von Bromcamphersulfonsäure aus. Allerdings tritt hierbei häufig eine teilweise Abspaltung der Methoxygruppe ein, die jedoch nicht von Belang ist, falls man Diaminoglycerin darstellen will, da man die Methoxygruppe dann ohnedies durch Erhitzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entfernt.

Aus dem Diaminoglycerin ist auch ohne Schwierigkeiten, ähnlich wie dies Gabriel bei α, γ -Diaminoglycerin ausgeführt hat, durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr das aktive α, β -Diamino- γ -brom-glycerin zu erhalten. Nicht gelungen ist uns jedoch der Versuch, durch Behandeln mit salpetriger Säure aktives Monobromhydrin zu gewinnen, um so eine Konfigurationsbestimmung der neuen Verbindungen durchzuführen. Es scheint uns jedoch nach Vorversuchen möglich, die Konfiguration des Diaminoglycerins durch Behandeln mit Stickoxyd und Brom festzustellen. Wir erhielten dabei aus *l*-Diaminoglycerin einige Tropfen eines in Alkohol rechtsdrehenden

Öles, wobei allerdings zu berücksichtigen bleibt, daß bei dieser Waldenschen Reaktion wahrscheinlich eine Umkehrung der Konfiguration eingetreten ist. Genauere Untersuchungen darüber werden wir noch ausführen.

Der Weg zur Synthese des aktiven Diaminoglycerins ist also kurz folgender:



Experimenteller Teil.

Darstellung von Dibromallyl-methyl-äther.

Das Allylbromid wurde nach der Vorschrift von Jacobs und Merling¹⁾ durch Einleiten von gasförmigem Bromwasserstoff in Allylalkohol dargestellt. Dann wurden je 100 g metallisches Natrium in 1.5 l Methylalkohol gelöst und aus einem langen Kühler allmählich 500 g Allylbromid zugegeben. Es scheidet sich unter Erwärmen Bromnatrium ab. Man destilliert dann am absteigenden Kühler aus dem Wasserbad, bis die Temperatur der übergehenden Dämpfe 62° hat. Die Vorlage kühlte man mit einer Kältemischung. Diesen Anteil, der die Hauptmenge des Äthers darstellt, bromiert man sofort. Die noch weiterhin, bis 65° übergehenden Dämpfe schüttelt man im Scheidetrichter zur Entfernung des Methylalkohols mit Wasser durch und bromiert sie ebenfalls.

Die Bromierung führt man in der Weise aus, daß man den Äther wiegt, mit dem 3-fachen Volumen Chloroform versetzt und aus einem Kühler ganz allmählich unter guter Eiskühlung die berechnete Menge

¹⁾ A. 278, 11 [1894].

Brom hinzugibt. Da der Äther leicht flüchtig ist, so bromiere man ihn sofort nach der Darstellung.

Der Dibromallylmethyläther siedet bei 84° und 15 mm. Aus 1 kg Allylalkohol erhält man ca. 1500 g Dibromallylmethyläther.

Brombestimmung nach Carius: 0.2062 g Sbst.: 0.3360 g AgBr.

$C_4H_8OBr_2$. Ber. Br 68.97. Gef. Br 69.35.

Racemisches α, β -Diamino- γ -methoxy-glycerin.

Die Amidierung des Dibromallylmethyläthers gibt schlechte Ausbeuten, da in der Hauptsache sich ungesättigte Verbindungen bilden. Aus 1 kg Äther erhält man 50—60 g Diaminoäther.

Man erhitzt je 200 g des Äthers mit 1½ l alkoholischem Ammoniak, das bei Zimmertemperatur gesättigt wurde, im Autoklaven auf 90—100°. Nach 2 Tagen ist die Umsetzung beendet und beim Einfließenlassen einer Probe in Wasser scheidet sich kein Öl mehr aus. Man vereinigt die alkoholischen Lösungen und setzt für je 1 kg Äther 700 g gepulvertes Ätzkali hinzu. Dann dampft man aus einem Kochsalzbade bis auf ein Volumen von 1½—2 l ein, läßt erkalten und nutzt das ausgeschiedene Bromkalium durch eine mit Asbest gefüllte Nutsche ab. Das Filtrat engt man weiter auf 1 l ein, verfährt wie das erste Mal und dampft das neue Filtrat im Fraktionierkolben ein, bis aus dem Salzbad nichts mehr übergeht. Dann erhitzt man im Vakuum, anfangend bei einer Temperatur von etwa 40° und allmählich ansteigend bis zu einer solchen von 200°. Infolge der pastösen Beschaffenheit des Rückstandes muß man aber sehr lange destillieren, um alles Amin zu erhalten. Die gesamten Überläufe der Vakuumdestillation fraktioniert man jetzt bei Atmosphärendruck. Es geht zunächst bis 110° Alkohol über, der nur sehr wenig Diamin enthält. Dann teilt man in 4 Fraktionen:

I. Fraktion: 110°—165°. Enthält, in viel Alkohol gelöst, ca. 10 g Diamin.

II. Fraktion: 165°—172°. Reines Diamin.

III. Fraktion: 172°—180°. Reines Diamin.

IV. Fraktion: Höher siedende Amine. Im Vakuum destilliert bei 15 mm Druck und 147°—157°.

Die drei ersten Fraktionen enthalten insgesamt 50—60 g Diamin. Das Diamin raucht schwach an der Luft, hat, wenngleich schwach, den typischen Geruch der Amine und zieht begierig Kohlensäure an. Analysiert haben wir das bromwasserstoffsaure Salz. Sein Schmelzpunkt ist 247° (unkorr.). Es wurde dargestellt durch Neutralisieren des Diamins, Abdampfen des Wassers, Fällen mit Alkohol und Ab-

nutschen der Krystalle. Man wäscht einige Male mit Alkohol, sowie zum Schluß mit Äther.

Brombestimmung: 0.1420 g mit 20.70 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ versetzt. Zurücktitriert 10.10 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan. Verbraucht 10.60 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan.

C₄H₁₄ON₂Br₂. Ber. Br 60.15. Gef. Br 59.72.

N-Bestimmung nach Kjeldahl: 0.1475 g verbrannte. Vorgelegt 20 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. Titriert: 9.20 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. Verbraucht: 10.80 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

Ber. N 10.53. Gef. N 10.35.

C- und H-Bestimmung: 0.1482 g Sbst.: 0.0972 g CO₂, 0.0728 g H₂O.

Ber. C 18.04, H 5.26.

Gef. » 17.89, » 5.50.

d- α , β -Diamino- γ -methoxy-glycerin.

Die erste der obigen Fraktionen titriert man, um ihren Gehalt an Diamin zu kennen, mit Schwefelsäure unter Anwendung von Alizarinsulfinsäure als Indicator. Fraktion II und III kann man als wasserfreies Diamin ansehen.

Zu 19.60 g Diaminoäther setzt man 100 g α -Bromcampher- α -sulfinsäure, gelöst in 100 ccm Alkohol. Es scheidet sich sofort ein dicker Brei aus, den man nach einiger Zeit abnutzt. Man krystallisiert das Salz etwa 10-mal aus dem jedesmal gleichen Gewicht Wasser um. Als 10. Krystallisation erhält man so ca. 24 g Salz, das man gut trocknet. Man bringt es dann in einen Fraktionierkolben, gibt etwas Alkohol hinzu und 10 g gepulvertes Ätzkali. Dann destilliert man im Vakuum, wobei man die Temperatur des Ölbades bis 180° steigen lässt. Das Diamin destilliert langsam über. Seine Drehung in Alkohol ist gering. Man neutralisiert das Destillat mit Bromwasserstoffsäure, dampft ab und fällt mit Alkohol. Das abfiltrierte, mit Alkohol und Äther gewaschene Salz ist bereits analysenrein. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Abdampfen und erneutes Fällen mit wenig Alkohol noch einige Decigramme des Salzes. Die Gesamtausbeute beträgt 5.5 g. Der Schmelzpunkt ist 244° (unkorr.).

0.0981 g mit 10.29 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ versetzt. Titriert 2.92 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan. Verbraucht 7.37 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Ber. Br 60.15. Gef. Br 60.10.

Optische Konstante: 0.1491 g zu 1.6168 g H₂O gelöst. Spez. Gewicht 1.0440. α (1-dm-Rohr): + 0.87°. $[\alpha]_D^{18}$: + 9.04°.

Berechnet man diese Drehung auf den Diaminoäther selbst (zum Vergleich mit dem früher dargestellten Aminoglycerin), so ergibt sich: $[\alpha]_D^{18}$ in bromwasserstoffsaurer Lösung: + 23.12°.

Der freie Diaminoäther gibt in Wasser folgende Drehung:
 0.1415 g zu 1.5620 g H₂O gelöst. Spez. Gewicht 1.0110. α (1-dm-Rohr): + 0.75°. $[\alpha]_D^{18}$: + 8.19°.

l- α , β -Diamino- γ -methoxy-glycerin.

Aus den Laugen stellt man sofort das bromwasserstoffsäure Salz des *l*-Diaminoäthers dar, indem man in diese, nachdem man das doppelte Volumen Alkohol zugegeben hat, gasförmigen Bromwasserstoff einleitet. Es fällt nach einiger Zeit das Salz, das nach einmaligem Umkristallisieren rein ist.

0.0659 g mit 10.29 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ versetzt. Titriert 5.33 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan. Verbraucht: 4.96 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Ber. Br 60.15. Gef. Br 60.24.

Optische Konstante: 0.1375 g zu 1.6301 g H₂O gelöst. Spez. Gewicht 1.0410. α (1-dm-Rohr): - 0.22°. $[\alpha]_D^{18}$: - 2.51°.

Daraus berechnet für den *l*-Diaminoäther: $[\alpha]_D^{18} = - 6.48^\circ$.

Zum Vergleich wurde aus denselben Laugen die *l*-Verbindung durch Destillation mit Ätzkali gewonnen. Man erhält ein Salz von $[\alpha]_D^{18} = - 2.33^\circ$.

0.1803 g zu 1.7048 g H₂O gelöst. Spez. Gew. 1.0532. α (1-dm-Rohr) = - 0.26°.

Durch Zufall erhielten wir einmal ein *l*-Salz von $[\alpha]_D^{18} = - 5.82^\circ$, entsprechend $[\alpha]_D^{18} = - 14.88^\circ$ des Diaminoäthers:

0.1776 g zu 1.6741 g H₂O. Spez. Gew. 1.0530. α (1-dm-Rohr) = - 0.65°. Schmp. 243° (unkorr.).

inakt.-Diaminoglycerin-dibromhydrat.

28 g *inakt.-Diaminomethoxyglycerin* werden tropfenweise in 300 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.49) unter Kühlung eingetragen. Alsdann erhitzt man 4 Stunden auf einem Babo-Blech am Rückflußkühler. Man dampft dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad ein und fällt mit Alkohol. Die Krystalle wäscht man auf der Nutsche mit Alkohol und Äther. Eventuell krystallisiert man aus Wasser um unter Anwendung von etwas Tierkohle. Aus dem Filtrat erhält man durch erneutes Eindampfen und Fällen nochmals einige Gramm, jedoch bleibt ein beträchtlicher, braungefärbter Sirup übrig, der nicht weiter krystallisiert. Ausbeute 43 g.

Schmelzpunkt unscharf 198° (unkorr.) unter vorherigen Sintern.

Im Exsiccator bräunt sich das Salz allmählich.

C- und H-Bestimmung: 0.2050 g Sbst.: 0.1068 g CO₂, 0.0900 g H₂O.

C₈H₁₂ON₂Br₂. Ber. C 14.29, H 4.76.

Gef. → 14.21, → 4.91.

Br-Bestimmung: 0.1356 g mit 20.57 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ versetzt. Titriert: 9.87 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan. Verbraucht: 10.70 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Ber. Br 63.49. Gef. Br 63.13.

N-Bestimmung nach Kjeldahl: 0.1123 g Sbst. Zugesetzt: 9.90 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. Titriert: 1.20 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. Ber. N 11.11. Gef. N 10.85.

d-Diaminoglycerin-dibromhydrat.

5 g *d*-Diaminoätherdibromhydrat wurden mit 30 ccm Bromwasserstoffsäure versetzt und wie das inaktive Produkt behandelt.

0.1230 g Sbst. mit 20.57 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ versetzt. Titriert: 10.87 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan. Verbraucht: 9.70 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Ber. Br 63.49. Gef. Br 63.09.

Optische Konstante: 0.2150 g zu 2.2636 g H₂O gelöst. Spez. Gew. 1.0535. α (1-dm-Rohr) = + 0.52°. $[\alpha]_D^{18} = + 5.20^\circ$. Berechnet auf Diaminoglycerin $[\alpha]_D^{18} = + 14.55^\circ$. Schmp. 198° (unkorr.) unter vorherigem Sintern.

l-Diaminoglycerin-dibromhydrat.

Das aus dem *l*-Diaminoätherdibromhydrat ($[\alpha]_D^{18} = - 2.51^\circ$) gewonnene *l*-Diaminoglycerin-dibromhydrat hatte eine spezifische Drehung von:

$[\alpha]_D^{18} : 0.2124$ g zu 1.9506 g H₂O gelöst. Spez. Gew. 1.0624. α (1-dm-Rohr) = - 0.23°. $[\alpha]_D^{18} = - 1.99^\circ$. Auf *l*-Diaminoglycerin berechnet: $[\alpha]_D^{18} = - 5.57^\circ$.

inakt.- α, β -Diamino- γ -brom-glycerin-dibromhydrat.

5 g bromwasserstoffsaures inakt.-Diaminoglycerin werden mit 30 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsaure 4–6 Stunden im Rohr auf 140°–150° erhitzt. Diese Temperatur genügt, um die Bromierung zu vollziehen. Höher zu erhitzen, haben wir, zumal bei den aktiven Verbindungen, vermieden.

Das Salz wurde, wie das bromwasserstoffsaure Diaminoglycerin, isoliert. Es zersetzt sich nach vorherigem Sintern bei 242°.

H₂O-lösliches Br: 0.1448 g mit 9.92 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ versetzt. Titriert: 0.68 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan. Verbraucht: 9.24 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₈H₁₁N₂Br₃. Ber. Br 50.79. Gef. Br 51.05.

Gesamt-Br-Bestimmung: 0.1750 g mit alkoholischem Kali verseift. Zugesetzt: 19.84 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. Titriert: 3.13 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan. Verbraucht: 16.71 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. Ber. Br 76.20. Gef. Br 76.39.

N-Bestimmung nach Kjeldahl: 0.2427 g. Vorgelegt: 19.80 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. Titriert: 4.50 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. Verbraucht: 15.30 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. Ber. N 8.89. Gef. N 8.83. Ausbeute: 5 g.

d- α , β -Diamino- γ -brom-glycerin-dibromhydrat.

Die *d*-Verbindung wird ebenso wie die *inakt.* Verbindung gewonnen.

H₂O-lösliches Br: 0.1643 g, mit 19.84 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ versetzt. Titriert: 9.50 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan. Verbraucht: 10.34 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. Ber. Br 50.79. Gef. Br 50.35. Zersetzungspunkt: 241°.

Optische Konstante: 0.2134 g, zu 2.6300 g H₂O gelöst. Spez. Gew. 1.0517. α (1-dm-Rohr) = + 0.62°. $[\alpha]_D^{18} = + 7.27^\circ$.

Schließlich teilen wir noch die Analysenzahlen des höher siedenden Amins mit. Durch mehrfaches Fraktionieren erhielten wir ein bei 15 mm zwischen 147° und 157° siedendes Öl, das stark basisch, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist. Weder mit Bromwasserstoffsäure, noch mit Platinchlorwasserstoffsäure bildet es ein krystallisierendes Salz.

0.1462 g Sbst.: 0.2836 g CO₂, 0.1388 g H₂O. — 0.1029 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 756 mm, über 33 % KOH aufgefangen).

Die Werte für das durch Formel I bezeichnete Piperazin sind:

C₈H₁₈O₂N₂. Ber. C 55.17, H 10.34, N 16.09.
Gef. » 52.90, » 10.62, » 16.55.

221. B. Knake und H. Salkowski:

Über die Anhydride der *m*-Hydro-cumarsäure¹).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Münster.]

(Eingegangen am 14. August 1916.)

Auf Veranlassung des einen von uns hat im Jahr 1892 Hr. Carl Brebeck die Zersetzung der *m*-Hydrocumarsäure (*m*-Oxy-hydrozimtsäure) durch Hitze untersucht²). Das eigentliche Ziel der Arbeit war die Gewinnung des damals noch unbekannten *m*-Äthylphenols, das aus der *m*-Hydrocumarsäure, HO.C₆H₄.CH₂.CH₃.COOH, durch Abspal-

¹) Auszug aus der Dissertation des Hrn. Bernhard Knake, die schon im Sommer 1914 von der philosophischen Fakultät der hiesigen Universität angenommen, aber wegen Einziehung des Verfassers, der das Rigorosum bereits bestanden hat, zum Kriegsdienst, bisher nicht gedruckt werden konnte.

²) Dissert., München 1892.