

Selbstzerfall der Silane, aus Silanen durch dunkle elektrische Entladung, durch Säure-Zersetzung von Siliciden, aus Silanen und Silanchloriden durch Natrium-amalgam), erscheinen sie immer in fester, gelber, assoziierter Form. Ihre chemische Zusammensetzung schwankt zwischen den Formeln  $[SiH]$ , und  $[SiH_{1.6}]_x$ . Gelegentlich geäußerte Vermutungen über Bildung flüchtiger, ungesättigter Siliciumhydride<sup>25)</sup> haben sich bei genauerer Nachprüfung bisher nicht bestätigen lassen.

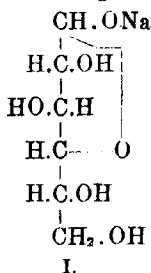
Wir erfreuten uns bei diesen Arbeiten der geschickten Hilfe von Fr. Jenny Cahn.

**257. Géza Zemplén und Alfons Kunz: Über die Natriumverbindungen der Glucose und die Verseifung der acylierten Zucker.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 28. April 1923.)

In der Literatur ist eine Verbindung der Glucose als Natrium-glucosat beschrieben<sup>1)</sup>. Nach unseren heutigen Kenntnissen würde dieser Verbindung die Struktur I zukommen. Wenn diese Struktur den Tatsachen



entsprechen würde, so müßte man mit Hilfe dieser Verbindung Synthesen ausführen können, die sehr wertvoll wären, besonders bei der künstlichen Darstellung der Glucoside und Disaccharide. Wir sehen aber, daß die verschiedenen Bemühungen, Synthesen mit diesem Körper auszuführen, negativ ausfielen<sup>2)</sup>. Da der eine von uns (Zemplén) wiederholt ähnliche Mißerfolge mit den Alkaliderivaten der Zucker erlebte, so entschlossen wir uns, die vermutliche Glucose-Natrium-Verbindung genau zu untersuchen und fanden, daß unter den in der Literatur

angegebenen Bedingungen, d. h. bei Anwendung von absolut. Alkohol und Natriumäthylat-Lösung, niemals eine Verbindung der Formel  $C_6H_{11}O_6Na$  entsteht. Tropft man eine alkohol. Natriumäthylat-Lösung zu einer kalten Lösung von Glucose in absolut. Alkohol, so fällt ein farbloses Pulver aus, das, unter verminderter Druck bei  $58^\circ$  über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, noch immer Alkohol enthält. Die Analyse der Substanz zeigt sehr deutlich, daß hier eine Additionsverbindung, bestehend aus 1 Mol. Glucose, und 1 Mol. Natriumäthylat, vorliegt.

Arbeitet man nicht mit ganz absolut. Alkohol, so nehmen die Natrium-Gehalte der entstehenden Produkte etwas zu, der Niederschlag ist hygroskopischer, doch ist die Zusammensetzung der völlig gewichtskonstanten Präparate sehr entfernt von derjenigen der Glucose-Natrium-Verbindung. Vermutlich wird bei Anwesenheit von Wasser die Additionsverbindung aus Glucose + Natriumäthylat durch Hydrolyse teilweise in Glucose + NaOH + Alkohol übergeführt, und deshalb ist eine Erhöhung des Natrium-Gehaltes zu beobachten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei Anwendung einer alkohol. Natronhydrat-Lösung ebenfalls nur eine Verbindung, bestehend aus 1 Mol. Glucose und 1 Mol. NaOH, entsteht. Dafür sprechen die Ver-

<sup>25)</sup> z. B. von  $Si_2H_4$  (Lebeau, C. r. 148, 43 [1909]) Wöhler und Müller (Z. a. Ch. 120, 69 [1922]) meinten, daß vielleicht aus  $Ca_2Si_2$  und Säure  $Si_2H_4$  entstehe. Doch ist auch dies bis jetzt eine bloße Vermutung.

<sup>1)</sup> Höning und Rosenfeld, B. 10, 871 [1877]; Marchlewski, B. 26, 2928 [1893]; Madsen, Ch. Z. 24, 345 [1899]; Ph. Ch. 36, 290 [1903].

<sup>2)</sup> siehe z. B. Skraup und Kremann, M. 22, 1040 [1901].

suche von P. Karrer<sup>3)</sup>, bei denen überall Additionsverbindungen der Zucker bzw. Polysaccharide mit NaOH entstanden. Es ist klar, daß eine Additionsverbindung aus Glucose und Natriumäthylat zu synthetischen Zwecken nicht zu gebrauchen ist.

Bei der Verseifung der Acetylverbindungen der Zucker mit Natrium-alkoholat oder mit alkohol. Natronlauge beobachtet man immer die Ausscheidung von sehr hygroskopischen, gelblich gefärbten, in Alkohol schwer, in Wasser sehr leicht löslichen natron-haltigen Produkten. Es schien uns von Interesse, die natron-haltigen Körper mit der obengenannten Additionsverbindung zu vergleichen.

Wenn man zu einer kalten Lösung von Pentaacetyl-glucose in absol. Alkohol eine Lösung von Natriumäthylat in absol. Alkohol zutropft, so erscheint bald eine Natrium-Verbindung. Isoliert man sie und trocknet sie unter Bedingungen, wie oben, bis zur Gewichtskonstanz und untersucht das Produkt, so ist es auffallend, daß beim Lösen in Wasser sofort Essigester entsteht. Auch enthält die Substanz Alkohol und außerdem Natrium. Wir ermittelten zunächst den Gehalt an Natrium und Zucker. Der Natrium-Gehalt war höher, der Zucker-Gehalt viel niedriger als bei der Glucose-Natriumäthylat-Verbindung. Der Rest ergab sich als Acetyl. Wird der Körper mit der auf Grund des durch Analyse ermittelten Natrium-Gehaltes äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt, so kann die entstehende Menge Essigester durch Abdestillieren und nachherige Verseifung quantitativ ermittelt werden. Wird die rückständige Flüssigkeit mit verd. Schwefelsäure angesäuert, so destilliert Essigsäure ab. Es handelt sich hier also offenbar um eine Zwischenstufe der Verseifung, die über den ganzen Vorgang der Verseifung mit Natriumäthylat Aufklärung zu bringen vermag.

Um Anhaltspunkte über die Bildung des Niederschlages zu gewinnen, berücksichtigten wir zunächst die Beobachtung von E. Fischer und M. Bergmann<sup>4)</sup>, nach der zur Verseifung der acetylierten Zucker eine weit geringere Menge Natriumäthylat ausreicht, als theoretisch zur Bindung sämtlicher Acyle nötig wäre. Weitere Anhaltspunkte für die Erklärung der vor sich gehenden Reaktion bei der Verseifung von acylierten Zuckern knüpfen sich an die Ansichten von verschiedenen Forschern, unter denen wir Claisen, Purdie, Dehn und Merling<sup>5)</sup>, sowie H. Scheibler<sup>6)</sup> und Mitarbeiter hervorheben. Wir fassen die Verseifung der Pentaacetyl-glucose auf, indem wir annehmen, daß sich das Natriumäthylat zunächst an die Carbonylgruppe einer Acetylgruppe anlagert, und die nach Schema 1 entstandene Atomgruppierung gebildet wird. Das Anlagerungsprodukt reagiert mit dem überschüssigem Alkohol unter Austausch des Metalls durch Wasserstoff und Neubildung des Natriumäthylats entsprechend Schema 2. Die so entstandene Verbindung ist nicht stabil, sondern spaltet Essigester ab: Schema 3. Es wird demnach Essigester gebildet, wobei eine Hydroxylgruppe im Zuckermolekül frei wird. Bei der Reaktion nach Schema 2 bildet sich Natriumäthylat, welches sich an eine weitere Acetylgruppe addiert, und die

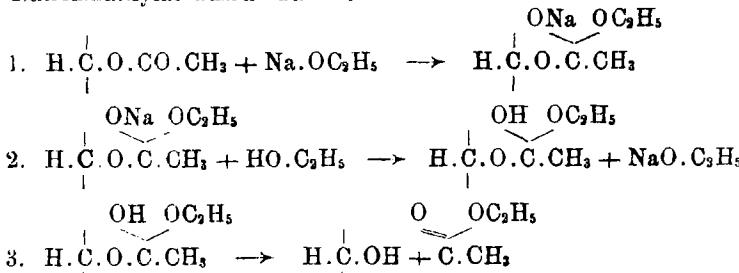
<sup>3)</sup> P. Karrer, Helv. 4, 811 [1921]; P. Karrer, M. Staub und A. Wälti, Helv. 5, 130 [1922].

<sup>4)</sup> E. Fischer und M. Bergmann, B. 52, 830 [1919].

<sup>5)</sup> L. Claisen, B. 20, 646 [1887]; Purdie, B. 20, 1555 [1887]; W. M. Dehn und R. E. Merling, C. 1918, II 188.

<sup>6)</sup> H. Scheibler und H. Ziegner, B. 55, 789 [1922].

vorerwähnten Reaktionen wiederholen sich. Dadurch erklärt sich die Tatsache, daß die Verseifung mit einem kleinen Bruchteil der theoretisch nötigen Menge Natriumäthylat ausführbar ist.



Bei der von uns isolierten Verbindung handelt es sich um ein Zwischenprodukt dieser Reaktion: um eine Glucose, die nunmehr eine Acetylgruppe enthält, welche teilweise noch durch addiertes Natriumäthylat beladen ist. Außerdem enthält sie, wie die Glucose, noch ein ganzes Mol. Natriumäthylat addiert, ähnlich, wie wir es bei den Versuchen mit Glucose und Natriumäthylat festgestellt haben.

Durch Isolierung dieses Zwischenproduktes der Reaktion erhält die oben gegebene Deutung der Verseifung durch Natriumäthylat eine experimentelle Grundlage. Solange an die Glucose genügend Acetylreste geknüpft sind, bleibt sie in Lösung; erst bei weit fortgeschrittenen bzw. totaler Verseifung entsteht durch Addition von Natriumalkoholat an Glucose der unlösliche Niederschlag. Da jedoch hierbei noch Additionsprodukte (vergl. Schema 1) und einige Acetylreste fixiert bleiben, so ist der Niederschlag keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch aus Natriumalkoholat-Additionsverbindungen der verschiedenen Verseifungs-Zwischenstufen der Pentaacetyl-glucose.

Wir haben endlich die Einwirkung von Natriumäthylat auf Aceto-bromglucose in absolut. alkohol. Lösung untersucht. Auch in diesem Falle entsteht ein ähnlicher Niederschlag, jedoch nur in geringer Menge; der größte Teil der Glucose bleibt in Lösung. Die Lösung reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck und Reacetylieren wurde Tetraacetyl- $\beta$ -äthylglucosid in befriedigender Ausbeute erhalten. Die Hauptreaktion ist also die Bildung von  $\beta$ -Äthylglucosid. Wir versuchten auch, den in der Nebenreaktion entstehenden Niederschlag durch Reacetylieren in eine krystallisierte Verbindung überzuführen, aber ohne Erfolg. Da der Niederschlag, der aus Pentaacetyl-glucose mit Natriumäthylat gewonnen wurde, durch Reacetylieren in Pentaacetyl-glucose zurückverwandelt werden konnte, vermuten wir, daß im Falle der Aceto-bromglucose die sich abspielende Nebenreaktion weit komplizierter ist, und werden bei Gelegenheit weitere bezügliche Versuche anstellen.

#### Beschreibung der Versuche.

##### 1. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Glucose in absolut. alkohol. Lösung (Glucose-Natriumalkoholat).

In 200 ccm heißem Alkohol wird 1 g Glucose gelöst. In der erkalteten Lösung werden 20 ccm Natriumalkoholat-Lösung, enthaltend 0.2 g Natrium, bei Zimmertemperatur unter fortwährendem Schütteln zugetropft. Der weiße, pulvrigre Niederschlag wird rasch abgesaugt, mit absolut. Alkohol gewaschen.

und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Nach weiterem 20-stdg. Trocknen bei der Siedetemperatur des Acetons über  $P_2O_5$  und unter verminderter Druck ist Gewichtskonstanz erreicht. Ausbeute 1.006 g Glucose-Natriumalkoholat. Es ist ein farbloses Pulver, das nach völligem Trocknen nicht sehr hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich ist, wobei eine farblose Lösung entsteht.

Glucose-Bestimmung nach Bertrand. 0.0855 g Sbst. verbrauchten 19.51 ccm  $n/10$ -KMnO<sub>4</sub>-Lösung, entsprechend 0.0528 g Glucose. Ein anderes ähnlich hergestelltes Präparat gab folgende Zahlen:

0.0934 g Sbst. verbrauchten 21.27 ccm  $n/10$ -KMnO<sub>4</sub>, entsprechend 0.0681 g Glucose.  $C_6H_{12}O_6 + C_2H_5ONa$ . Ber.  $C_6H_{12}O_6$  72.58. Gef.  $C_6H_{12}O_6$  73.38, 72.87.

Natrium-Bestimmung. 0.1534 g Sbst.: 0.0416 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Ein zweites Präparat. 0.6037 g Sbst.: 0.1534 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Ein drittes Präparat. 0.2012 g Sbst.: 0.0546 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$C_6H_{12}O_6 + C_2H_5ONa$ . Ber. Na 9.27. Gef. Na 8.78, 8.76, 8.78.

Die Zusammensetzung des Glucose-Natriumalkoholats:

Ber.	Glucose . . .	72.58 %	Gef.	Glucose . . .	73.12 %
	Natriumalkoholat . . .	27.42 >		Natriumalkoholat . . .	25.93 >
		100.00 %			99.05 %

Die gefundenen Werte sind Mittelwerte; hierbei ist das Natriumalkoholat aus den Daten der Na-Bestimmungen berechnet. Berücksichtigt man, daß eine weitere Reinigung des Präparates nicht auszuführen ist, so sind die erhaltenen Werte für die Zusammensetzung der Verbindung durchaus beweisend.

Qualitativer Nachweis des Athylalkohols. 1 g Sbst. wurde in 20 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit  $n/10$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwach angesäuert;  $1/3$  des Gesamtvolumens wurde abdestilliert. Nach wiederholtem Destillieren — immer  $1/3$  des Gesamtvolumens aufgefangen — resultierte zum Schluß ca. 5 ccm Destillat, das mit einigen ccm  $n/10$ -Jodlösung — durch Lauge eben entfärbt — versetzt, eine durch ausgeschiedenes Jodoform verursachte Trübung gab.

## 2. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Pentaacetyl-glucose in absol.-alkohol. Lösung.

5 g Pentaacetyl-glucose werden in 200 ccm heißem absol. Alkohol gelöst. Zu der erkalteten Lösung werden 50 ccm Natriumalkoholat-Lösung, enthaltend 0.5 g Natrium, bei Zimmertemperatur unter fortwährendem Schütteln zugeropft. Nach kurzer Zeit, schon während des Eintropfens entsteht ein gelblicher Niederschlag, welcher rasch abgesaugt, mit absol. Alkohol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über  $P_2O_5$  getrocknet wird. Nach weiterem 24-stdg. Trocknen bei der Siedetemperatur des Acetons unter verminderter Druck über  $P_2O_5$  ist Gewichtskonstanz erreicht. Die Ausbeute beträgt 2.7662 g eines etwas gelblich gefärbten Pulvers, das viel hygroskopischer als Glucose-Natriumäthylat ist und in Wasser sehr leicht zu einer etwas gelb gefärbten Flüssigkeit löslich ist.

Glucose-Bestimmung nach Bertrand. 0.0540 g Sbst. verbrauchten 10.38 ccm  $n/10$ -KMnO<sub>4</sub>, entsprechend 61.53 % Glucose. Ein Präparat einer neuen Darstellung ergab folgende Zahlen: 0.0446 g Sbst. verbrauchten 8.67 ccm  $n/10$ -KMnO<sub>4</sub>, entsprechend 62.63 % Glucose.

Natrium-Bestimmung. 0.1242 g Sbst.: 0.0370 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entsprechend 9.65 % Na. Ein Präparat einer neuen Darstellung. 0.0992 g Sbst.: 0.0290 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entsprechend 9.47 % Na.

Essigester-Bestimmung. 0.3080 g Sbst. wurden in 30 ccm destilliertem Wasser, enthaltend 12.8 ccm  $n/10$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gelöst und destilliert. 20 ccm Destillat wurden in 30 ccm ca.  $n/10$ -Lauge unter Eiskühlung aufgefangen und  $1/2$  Stde. am Rück-

flußkühler gekocht, dann der Überschuß der Lauge mit  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$  bei Gegenwart von Phenol-phthalein zurücktitriert.

30 ccm ca.  $n/10$ -Lauge verbrauchten unten den angeführten Bedingungen 24.89 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

Das Destillat und 30 ccm ca.  $n/10$ -Lauge verbrauchten 22.14 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

Somit ist die Essigsäure des Essigesters 2.75 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ , entsprechend 3.75 %  $[\text{CH}_3\text{CO}] - 1$  (Atom Wasserstoff).

Um ein Bild über die Zusammensetzung des Körpers zu erhalten, folgten wir folgendem Gedankengang. Wir nehmen an, daß ein Teil der gefundenen Menge Natrium von im Mittel 0.55 % als Natriumäthylat an die teilweise desacylierte Glucose gebunden ist und zwar so, wie wir es bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Glucose fanden. Auf 61.86 Tle. der gefundenen Menge Glucose kommen dann 7.42 Tle. Natrium. Der Überschuß von 2.14 Tle. ist als Natriumäthylat an die Acetylgruppe gebunden. Diese Acetylmenge wird als Essigester bei der Neutralisierung der Natriumverbindung mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure frei, und wurde auch quantitativ ermittelt: 3.75 %.

Um die erhaltenen, auf Grund der Analysen ermittelten Zahlen mit den berechneten Werten vergleichen zu können, nahmen wir an, daß die Ausscheidung des Niederschlages nur dann eintritt, wenn schon 4 Acyle als Essigester abgetrennt worden sind. Wir nahmen deshalb eine Additionsverbindung, bestehend aus 1 Mol. Glucose + 1 Mol. Natriumalkoholat und 1 Acetylgruppe — 1 Wasserstoffatom als Grundsubstanz an und berechneten den Überschuß des gefundenen Natriums als Natriumalkoholat, welches sich an die Acetylgruppe addierte. Dieser Natrium-Überschuß ist 0.2884 Mol., demnach bleiben für die Acetylgruppen ohne Natriumalkoholat-Addition 0.7116 Mol.

Würde man als Grundsubstanz eine Diacetyl-glucose annehmen, so würde man Zahlen erhalten, die mit den gefundenen durchaus nicht übereinstimmen.

Ein Gemisch, bestehend aus:

1 Mol. Glucose, 1 Mol. Natriumalkoholat, 1 Mol. Acetylgruppe — 1 (da bei der Einführung jeder Acetylgruppe ein Wasserstoffatom der Glucose entfernt wird) und 0.2884 Mol. Natriumalkoholat, hat folgende prozentische Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.	Mittelwerte
1 Mol. Natriumalkoholat . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}: 14.54\%$ Na : 7.42 »	qualitativ nachgewies. 7.42 %	
1 » Glucose . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6: 58.16\%$	61.86 »	
0.2884 » Natriumalkoholat, Additionsgruppe	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}: 4.19\%$ Na : 2.14 » $[\text{CH}_3\text{CO}]-1: 3.91\%$	qualitativ nachgewies. 2.14 % 3.75 %	
0.7116 » Acetylgruppe — 1 <sup>7)</sup> . . . . .	$[\text{CH}_3\text{CO}]-1: 9.64\%$	qualitativ nachgewies.	
		100.00 %	

Man sieht, daß die berechneten und gefundenen Werte genügend übereinstimmen, wenn man die Beschaffenheit der amorphen, nicht weiter zu reinigenden Substanz berücksichtigt. Dadurch ist unsere Annahme und der ganze Vorgang der Verseifung experimentell begründet.

Reacetylierung: 2 g Substanz wurden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 ccm Pyridin bei Zimmertemperatur acetyliert. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei das sich ausscheidende Öl bald krystallinisch erstarrte. Das Produkt läßt sich aus wäßrigem Alkohol umkrystallisieren. Die Ausbeute beträgt 1.42 g, Schmp. 134°. Identisch mit  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose.

<sup>7)</sup> — 1 bedeutet ein Atom Wasserstoff, da bei der Einführung jeder Acetylgruppe ein Wasserstoffatom der Glucose entfernt wird.

3. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Aceto-brom-glucose in absol.-alkohol. Lösung.

20 g Aceto-bromglucose werden in 400 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst. Zu der abgekühlten Lösung werden 100 ccm Natriumalkoholat-Lösung, enthaltend 2.25 g Natrium, bei Zimmertemperatur unter fortwährendem Schütteln zugetropft. Nach kurzer Zeit, schon während des Eintropfens, entsteht ein gelblicher Niederschlag, dessen Menge verhältnismäßig gering ist. Die Lösung wurde unter verminderter Druck eingedampft, der Rückstand mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat im Wasserbade  $\frac{3}{4}$  Stdn. acetyliert und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Das sich ausscheidende Öl erstarrte bald krystallinisch. Ausbeute 3.8 g. Das Produkt erwies sich mit Tetraacetyl- $\beta$ -äthylglucosid identisch.

258. P. W. Neber und E. Röcker: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyden auf die freie *o*-Aminophenyl-essigsäure (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> ist mitgeteilt worden, daß man bei der Einwirkung von *o*-Nitro-benzaldehyd auf *o*-Aminophenyl-essigsäure zur *N*-[*o*'-Nitro-benzyliden]-*o*-aminophenyl-essigsäure und daraus durch Wasserabspaltung zu einem neuen Chinolin-Abkömmling gelange. Damals wurde darauf hingewiesen, daß dieses Derivat des Chinolins keine sauren und so gut wie keine basischen Eigenschaften besitze, beim Erwärmen mit konz. Natronlauge aber zersetzt werde. Die von uns mittlerweile wieder aufgenommene Untersuchung hat ergeben, daß die Zweifel, die anlässlich eines Vortrages in Freiburg (April 1922) über die Richtigkeit der Formulierung geäußert wurden, berechtigt waren, und daß tatsächlich kein Chinolin-, sondern ein Oxindol-Abkömmling vorliegt<sup>2)</sup>.

Da eine Reihe analog synthetisierter »Chinolin-Derivate« genau das gleiche abnorme Verhalten zeigte<sup>3)</sup> und keine der bekannten Reaktionen, die zum Nachweis einer reaktionsfähigen Methylengruppe hätten dienen sollen, gut definierbare Produkte lieferte, blieb nichts andres übrig, als durch Abbau uns Einblick in das Molekül der Körper zu verschaffen. Als bequemst zu handhabendes Material diente das Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und *o*-Aminophenyl-essigsäure (II). Der oxydative Abbau mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung versagte, da als Hauptprodukt Benzoesäure isoliert wurde. Beim Erwärmen der Substanz mit Natronlauge tritt der typische Geruch von Benzaldehyd auf, der nach bekannten Reaktionen leicht nachgewiesen werden konnte. Die von Benzaldehyd befreite alkalische Solution liefert eine Diazolösung, die nach dem Kuppeln mit 2-Naphthol den von dem einem von uns<sup>4)</sup> aus *o*-Aminophenyl-essigsäure und 2-Naphthol erhaltenen Azo-farbstoff ergibt. Es war mehr als auffallend, daß aus einem Chinolin-

<sup>1)</sup> B. 55, 830 [1922].

<sup>2)</sup> Zu demselben Resultat ist vor uns A. Kriegl im hiesigen Institut auf anderm Wege gelangt; vergl. Inaug.-Dissertat. von A. Schmalenbach, Tübingen, Dez. 1922. Vorliegende Arbeit wurde abgeschlossen Januar 1923.

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 50, 257. <sup>4)</sup> I. c., S. 837.