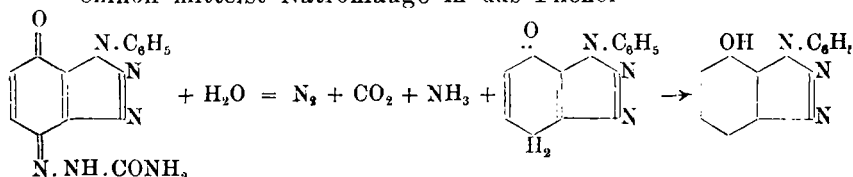


# IV. Methode zum Ersatz des Sauerstoffatoms der Ketone und Aldehyde durch Wasserstoff;

von *Ludwig Wolff*.

[I. Abhandlung.]

Die in der voranstehenden Abhandlung (S. 78) erwähnte Umsetzung des Semicarbazons von Phenylazimidochinon mittelst Natronlauge in das Phenol



hat mich zur Frage geführt, ob diese für *Chinonsemicarbazone*<sup>1)</sup> anscheinend allgemein gültige Reaktion sich auch auf die Semicarbazone der *Ketone* und *Aldehyde* ausdehnen lasse.

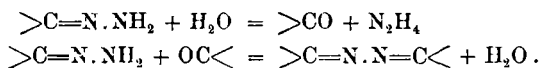
Gleich der erste mit Benzophenonsemicarbazon und Natronlauge bei 150° ausgeführte Versuch schien diese Frage zu bejahen; es entstand Diphenylmethan neben Stickstoff, Kohlenstoff und Ammoniak. Bisweilen, wenn die Temperatur niedriger gehalten und die Dauer der Einwirkung kürzer bemessen wurde, waren dem Diphenylmethan wechselnde Mengen von Benzophenonhydrazon beigemischt, und analoge Umsetzungen wurden auch bei einigen anderen Semicarbazonen beobachtet. Dies wies darauf hin, daß die Hydrazone nicht Nebenprodukte, sondern *Zwischenprodukte* der Reaktion sind. Der Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme; das Benzophenonhydrazon ließ sich mittelst Natronlauge bei 150° glatt in Diphenylmethan überführen.

Als nun aber diese Reaktion auf allgemeine Verwendbarkeit geprüft wurde, versagte sie meist.

<sup>1)</sup> Thiele und Barlow, diese *Annalen* **302**, 315 (1898).

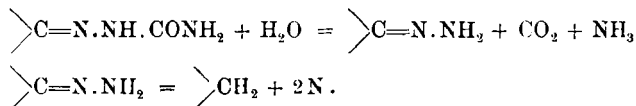
Die Hydrazone blieben entweder unverändert, oder es trat Azinbildung ein; die Semicarbazone gingen in die Hydrazone über. Daß die Hydrazone sich beim Erhitzen in die Azine umwandeln, hat Curtius schon angegeben.

Bezüglich der Beständigkeit der Hydrazone machen sich große Unterschiede geltend. Einzelne sind recht haltbar und leicht zu isolieren, andere, wie Campherhydrazon, zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Azine, wobei das Wasser eine Rolle spielt, entsprechend folgenden Gleichungen:



Die Erkenntnis, daß die Gegenwart selbst kleiner Mengen Wassers die Azinbildung fördert und wohl auch einleitet, hat dazu geführt, die Umsetzung der Hydrazone bei vollständigem Abschluß von Wasser mittelst *absolut alkoholischer Natriumäthylatlösung* vorzunehmen. Das Resultat war überraschend günstig. Azinbildung fand dabei überhaupt nicht, oder in untergeordnetem Maße statt, und die Abspaltung des Stickstoffs erfolgte ganz glatt.

Auch bei Verwendung von Natriumäthylat entstehen aus den Semicarbazonen, wenn die Temperatur nicht hoch genug genommen wird, als Zwischenprodukte die Hydrazone, die bei höherer Temperatur in die Kohlenwasserstoffe übergehen; der Reaktionsverlauf ist also folgender:



Die Methode hat bisher bei Hydrazonen und Semicarbazonen niemals versagt und ist, wie sich aus dem experimentellen Teil ergibt, *allgemein verwendbar bei aliphatischen und aromatischen, überhaupt cyclischen Ketonen und Aldehyden, ferner bei Ketonensäuren*. Die Reduktionsprodukte entstehen in recht guter Ausbeute (75—90 Proz. der Theorie) und sind meist leicht in reinem Zustand zu

erhalten. Bei den *ungesättigten* Aldehyden und Ketonen bietet die Reaktion gegenüber andern Reduktionsverfahren den Vorteil, daß die *Doppelbindungen erhalten bleiben*, wobei freilich die Möglichkeit einer Verschiebung derselben zu berücksichtigen ist. Bezüglich des Verhaltens optisch aktiver Stoffe s. bei Fenchon S. 96 und Dimethylokten S. 104.

Hierüber, sowie über Versuche mit Zuckern, Terpenketonen und -aldehyden soll später berichtet werden.

Die Hydrazone wurden nach Curtius' Verfahren mittelst Hydrazinhydrat, das dank der trefflichen Arbeiten von Raschig leicht zugänglich geworden ist, hergestellt: es ist vorteilhaft, einen kleinen Überschuß (etwa  $\frac{1}{5}$  Mol.) an Hydrazinhydrat zu nehmen, um der Azinbildung entgegen zu wirken. Die Isolierung der reinen Hydrazone ist für gewöhnlich nicht nötig; man trennt sie von dem Wasser ab und trocknet ihre ätherische Lösung sofort mit Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxyd. Die Menge des Natriumäthylats, das anscheinend katalytisch wirkt, ist von untergeordneter Bedeutung und kann, zufolge einiger in letzter Zeit ausgeführter Versuche, unbeschadet der Ausbeute reichlich um die Hälfte kleiner genommen werden, als im experimentellen Teil angegeben ist.

Das Natriumäthylat wurde, um das Wasser möglichst auszuschließen, in den Einschmelzröhren hergestellt aus 1 Tl. Natrium und 12 Tln. absolutem Alkohol: für die Umsetzung der Semicarbazone kam 96—98 prozentiger Alkohol zur Verwendung.

Die Umsetzungstemperatur schwankt innerhalb weiter Grenzen, meist genügt 6—8 stündiges Erhitzen auf 160°, während die Hydrazone von Ringketonen, z. B. Campherhydrazon, höhere Temperaturen (bis 200°) oder längeres Erhitzen erfordern. Einzelne Hydrazone, wie von p-Nitrobenzaldehyd, Furfurol, entwickeln mit Natriumäthylat schon unterhalb 80° Stickstoff, während das Citralhydrazon<sup>1)</sup> (Siedep. 120—121° bei 12 mm Druck) bei lang-

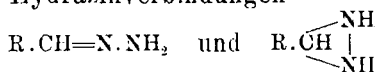
<sup>1)</sup> Diese Verbindung kann auch ein Pyrazolinderivat sein.

sam geleiteter Destillation in den Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  (Siedep.  $160 - 161^\circ$ ) übergeht.

Ob man zur Reduktion der Aldehyde und Ketone zu deren Hydrazonen oder Semicarbazonen greift, wird wohl davon abhängen, welche dieser Verbindungen leichter zugänglich sind. Ein wesentlicher Unterschied in den Ausbeuten scheint nach den bisher erhaltenen Resultaten nicht zu bestehen.

Die Semicarbazone bieten in den Fällen, wo die Aldehyde oder Ketone nicht völlig einheitlich vorliegen, die Möglichkeit der leichten Reinigung.

Zu bemerken ist noch, daß die Hydrazone und die sogenannten Hydrazinverbindungen



sich in ihrem Verhalten gegen alkalische Lösungen nicht unterscheiden<sup>1)</sup>; hieraus läßt sich natürlich kein Rückschluß auf die Konstitution der letzteren ziehen, um so weniger, da der Mechanismus der Reaktion nicht bekannt ist (s. S. 25).

Schließlich weise ich noch auf eine, nach Abschluß dieser Versuche erschienene Arbeit von Staudinger und Kupfer<sup>2)</sup> hin, der zufolge aromatische Ketone, Aldehyde und Azine beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat unter Abspaltung von Stickstoff eine analoge Umwandlung erfahren.

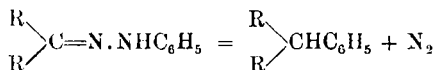
Nahe lag die Frage, wie sich die am Stickstoff substituierten Hydrazone gegen Natriumäthylat verhalten.

Die mit *Phenylhydrazonen* ausgeführten Versuche sind, namentlich bei den Ketophenylhydrazonen, wegen der Mannigfaltigkeit der Reaktionen nicht so exakt durchgeführt, um ein klares Bild zu geben.

<sup>1)</sup> Auch bei der Oxydation verhalten sie sich gleich [Staudinger und Kupfer, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2199 (1911)].

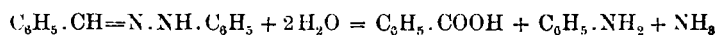
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2194 (1911).

Eine Umsetzung im Sinne der Gleichung

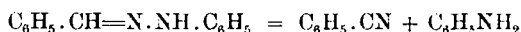


haben wir *nicht* beobachtet, und es hat den Anschein, als ob weniger das Äthylat als vielmehr die hohe Temperatur zur Wirkung käme.

Das *Benzalphenylhydrazon* zersetzt sich mit Natriumäthylat im wesentlichen nach der Gleichung



und analog verhält sich das Furfurolphenylhydrazon. Möglicherweise entsteht zunächst infolge Hydrolyse der Aldehyd, der zur Säure oxydiert wird, wahrscheinlicher aber ist es, daß die primäre Umsetzung nach der Gleichung



erfolgt, eine Reaktion, welche der Nitrilbildung aus Aldoximen an die Seite zu stellen wäre. Hierfür spricht die Beobachtung, daß das Benzalphenylhydrazon bei der Destillation tatsächlich Benzonitril und Anilin liefert; daneben entsteht noch Stilben, Ammoniak und wenig Benzaldehyd.

Bezüglich der sehr kompliziert verlaufenden Reaktionen bei Ketonphenylhydrazonen verweise ich auf den experimentellen Teil.

## Experimenteller Teil;

von *L. Wolff* und *Gerhard Weiland*.

### I. Ketone.

#### *Diphenylmethan aus Benzophenon.*

a) Benzophenonsemicarbazon wird durch kochende 7 prozentige wäßrig-alkoholische Natronlauge nur langsam in das Hydrazon umgewandelt; bei 150—160° entsteht Diphenylmethan (Schmelzp. 26°; Siedep. 261°), das nach Vertreibung des Alkohols abdestilliert wurde. Ausbeute 90 Proz. der Theorie.

b) 5 g Hydrazon gaben beim siebenstündigen Erhitzen mit Natronlauge auf  $150^{\circ}$  3.6 g reines, bei  $261^{\circ}$  destillierendes Diphenylmethan

0,1457 g gaben 0,4963  $\text{CO}_2$  und 0,0908  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}$	Gef.
C	92,8	92,9
H	7,19	6,97

*Äthylbenzol aus Acetophenon.*

a) 7 g Acetophenonhydrazon wurde mit Natriumäthylat (2 g Na) 10 Stunden auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt schied auf Zusatz einer gesättigten Kochsalzlösung das Äthylbenzol ab, das bei  $136^{\circ}$  siedete. Ausbeute 80 Proz. der Theorie.

0,1693 g gaben 0,5642  $\text{CO}_2$  und 0,1466  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}$	Gef.
C	90,57	90,9
H	9,5	9,68

b) Unter denselben Bedingungen läßt sich auch das Semicarbazon in Äthylbenzol überführen.

*p-Amidoäthylbenzol aus p-Amidoacetophenon.*

Das rohe, getrocknete Hydrazon, welches durch achtstündiges Erhitzen des Ketons mit Hydrazinhydrat auf  $160^{\circ}$  erhalten worden war, wurde mit Äthylat (2 g Na auf 25 ccm Alkohol) 18 Stunden auf  $160^{\circ}$  erhitzt. Der mit Wasser versetzte Rohrinhalt schied nach dem Abdestillieren des Alkohols 8 g Öl ab, welches sich durch seinen Siedepunkt  $216^{\circ}$  als Amidoäthylbenzol erwies.

0,1268 g gaben 18,0 ccm Stickgas bei  $20^{\circ}$  und 746 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$	Gef.
N	11,57	11,72

Mit Schwefelsäure gab es das charakteristische, in Blättern krystallisierende Sulfat.

*Dibenzylmethan aus Dibenzylketon.*

Das Hydrazon, durch achtstündiges Erhitzen der Komponenten auf  $180^{\circ}$  erhalten, bildet ein Öl, das sich bei der Destillation stark zersetzt.

7 g desselben wurden mit Äthylat (2 g Na) 15 Stunden auf 170° erhitzt; nach Entfernung des Alkohols schied sich im Destillationsrückstand ein Öl ab (5 g), das konstant bei 295° siedete.

0,1660 g gaben 0,5544 CO<sub>2</sub> und 0,1204 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>16</sub>	Gef.
C	91,78	91,32
H	8,22	8,11

Für das Dibenzylmethan findet sich in der Literatur der Siedep. 290—300° angegeben.

*p-Dimethylamidodiphenylmethan aus Michlers Keton.*

Das inzwischen von Wieland<sup>1)</sup> dargestellte Hydrazon erhielten wir durch achtstündiges Erhitzen von 10 g Keton mit 2,4 g Hydrazinhydrat auf 180°. Bei Zusatz von Wasser fiel es vollständig aus und krystallisierte aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 150°.

0,2019 g gaben 0,5366 CO<sub>2</sub> und 0,1412 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	Gef.
C	72,29	72,49
H	7,85	7,82

Es löst sich in Säuren, Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig mit roter Farbe.

8 g des Hydrazons wurden mit Natriumäthylat (2 g Na) 14 Stunden auf 150° erhitzt. Das Produkt schied auf Zugabe von Wasser 7 g Krystalle des bekannten p-Dimethylamidodiphenylmethans ab. Schmelzpunkt 90°; Siedep. 360°.

0,1160 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 21° und 748 mm Druck.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
N	11,02	11,23

*n-Hexan aus Methyl-n-butylketon.*

(Mitbearbeitet von E. Thielepape.)

Das Hydrazon, gewonnen durch zwölfstündiges Erhitzen des Ketons (Siedep. 126,5—127,5°) mit Hydrazin-

<sup>1)</sup> Diese Annalen **381**, 232 (1911); Curtius und Kof, Journ. prakt. Chem. **86**, 119 (1912).

hydrat, geht leicht in das Azin über und destillierte größtenteils bei 75—85° (12 mm), während der Rückstand aus dem bei etwa 118° (12 mm) siedenden Azin bestand. Dementsprechend wurde auch der Stickstoffgehalt des Hydrazons zu niedrig gefunden (um etwa 1 Proz.).

8 g dieses Hydrazons wurden mit Natriumäthylat (2 g Na) 12 Stunden auf 180° erhitzt. Das auf Zugabe von Wasser sich abscheidende Hexan wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert. Es siedete konstant bei 66° (749 mm Druck), während sich in der Literatur der Siedep. 68—69° angegeben findet.

Die Ausbeute betrug 5 g.

Das Hexan entsteht auch bei der Umsetzung des Semicarbazons von Methylbutylketon (Schmelzp. 125°) mittels Natriumäthylat bei 180° (8 Stunden). Es siedete bei 66° und ließ sich vom beigemengten Azin des Butylmethylketons leicht durch Destillation trennen.

0,2185 g gaben 0,6692 CO<sub>2</sub> und 0,3241 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Gef.
C	83,63	83,53
H	16,38	16,60

#### *Hexahydrocymol aus Menthon.*

Das Menthonhydrazon wurde zuerst gewonnen durch Erhitzen des Semicarbazons (Schmelzp. 184°) mit Natronlauge auf 160°; es ging bei etwa 124° über (11 mm), während in dem höher siedenden Teil das bekannte Menthonazin (Schmelzp. 51°) enthalten war.

Das Hydrazon löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Säuren, schwer in Wasser und kann auch durch sechsstündiges Erhitzen von 3 Tln. Menthon mit 1 Tl. Hydrazinhydrat auf 160° erhalten werden.

0,1914 g gaben 28,8 ccm Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
N	16,7	17,2

Die Mischung von 8 g Hydrazon mit Natriumäthylat (1,5 g Na), welche 10 Stunden auf 170° erhitzt worden war, schied auf Zugabe von Wasser 6 g eines Öles ab.

das sich durch den Siedepunkt 169° (752 mm) und Analyse als das bekannte Hexhydrocymol (Menthan) erwies.

0,1122 g gaben 0,3538 CO<sub>2</sub> und 0,1454 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Gef.
C	85,62	86,0
H	14,36	14,50

*Versuche mit Campher.*

*Campherhydrazon, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>.*

Das Hydrazon entsteht beim Erhitzen des Camphersemicarbazons mit Natronlauge auf 110° und wird in guter Ausbeute durch achtstündiges Erhitzen von 2 Tln. Campher mit 1 Tl. Hydrazinhydrat auf 180—190° gewonnen.<sup>1)</sup> Man nimmt die obere Schicht in Äther auf, trocknet scharf mit Pottasche und treibt den Äther ab, wobei das Hydrazon erstarrt. Es siedet unter teilweiser Zersetzung gegen 240° und geht unter 13 mm Druck bei etwa 119—120° über, wobei stets etwas Campherazin im Rückstand bleibt. Der Schmelzpunkt, durch eingestelltes Thermometer bestimmt, liegt bei etwa 55°.

0,3780 g gaben 56,8 ccm Stickgas bei 22° und 745 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
N	16,86	17,04

Die Krystalle verflüssigen sich beim Übergießen mit Wasser, zerfließen nach kurzem Stehen an der Luft und es krystallisieren aus dem dicken Öl, das langsam Gasblasen entwickelt, nach einigen Stunden lange Nadeln aus, die bei 44° schmelzen und ein Hydrat des Hydrazons sind.

0,3369 g, lufttrocken, verloren im Vakuum 0,033 g und gaben 0,8006 CO<sub>2</sub> und 0,2914 H<sub>2</sub>O.

0,3835 g, lufttrocken, gaben 51,1 ccm Stickgas bei 16° und 743 mm Druck.

	Ber. für		Gef.
	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	
H <sub>2</sub> O	9,77	—	9,8
C	—	72,29	71,85
H	—	10,84	10,73
N	15,21	—	15,39

<sup>1)</sup> Vgl. Curtius und Kof. Journ. prakt. Chem. 86, 114 (1912).

Das Hydrazon löst sich leicht in Äther, Alkohol, verdünnter Salzsäure und wird durch letztere in Campher gespalten; in Wasser ist es etwas löslich und mit Wasserdämpfen sehr langsam flüchtig.

Beim Mischen mit Essigsäureanhydrid liefert es, wie Herr Heubach fand, sofort das bei  $206^{\circ}$  schmelzende Acetylderivat, das aus heißem verdünnten Alkohol in Nadeln krystallisiert. Es ist schwache Base und Säure zugleich und wird in alkoholischer Suspension durch Zusatz eines Körnchens Ätznatron gelöst.

0,1514 g gaben 0,883  $\text{CO}_2$  und 0,1359  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2505 g „ 30,2 ccm Stickgas bei  $20^{\circ}$  und 748 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ON}_2$	Gef.
C	69,17	69,16
H	9,68	10,04
N	13,46	13,82

*Campherazin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}=\text{N}.\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ .

Es bildet sich langsam durch spontane Zersetzung des wasserhaltigen Hydrazons und wird nach Versuchen des Hrn. Heubach leicht durch Erhitzen von 5 Tln. wasserfreiem Hydrazon mit 6 Tln. Campher auf  $140^{\circ}$  dargestellt. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol, schwer in Wasser und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzp.  $182^{\circ}$ .

0,1661 g gaben 0,4861  $\text{CO}_2$  und 0,1623  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2613 g „ 21,1 ccm Stickgas bei  $14^{\circ}$  und 747 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2$	Gef.
C	79,92	79,82
H	10,74	10,93
N	9,33	9,48

Löslich in starker Säure und mit Wasser daraus fällbar. Bei der Destillation zersetzt es sich langsam unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung eines stickstoffhaltigen, bei  $225-230^{\circ}$  siedenden, stark riechenden Öles.

*Camphan aus Campherhydrazon.*

10 g des gut getrockneten Hydrazons wurden mit 0,8 g Natrium in 10 ccm Alkohol 18 Stunden auf  $190^{\circ}$

erhitzt. Das Produkt schied auf Zugabe von  $\frac{3}{4}$  Liter Wasser das Camphan krystallinisch ab, das zur Abtrennung von etwas Campherazin mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Es schmolz bei  $156\text{--}157^\circ$  und siedete bei  $161^\circ$  (757 mm Druck). Die Ausbeute betrug 7 g und erhöhte sich nicht, als bei einem anderen Versuch 2 g Natrium für 10 g Hydrazon zur Verwendung kamen.

0,3014 g gaben 0,9577  $\text{CO}_2$  und 0,3513  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}$	Gef.
C	86,96	86,66
H	13,04	13,04

Dieser nun leicht zugängliche, optisch inaktive Kohlenwasserstoff krystallisiert aus Alkohol in sechseckigen Täfelchen und zeichnet sich durch Leichtflüchtigkeit und großes Sublimationsvermögen aus. Er ist offenbar identisch mit dem Camphan, das aus Pinenhydrohalogeniden durch Reduktion gewonnen wurde.<sup>1)</sup>

*Versuche mit Fenchon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ .*

(Mitbearbeitet von E. Nolte.)

Das *Fenchonhydrazon* wurde gewonnen durch zehnstündiges Erhitzen von 7 Tln. Fenchon (Siedep.  $191^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +62,8^\circ$ ) mit 2,5 Tln. Hydrazinhydrat auf  $210^\circ$ . Das auf dem Wasser schwimmende Öl ging, nachdem es in ätherischer Lösung gut getrocknet worden war, zum größten Teil bei  $229\text{--}232^\circ$  über und erstarrte in der Vorlage. Ein kleiner Vorlauf enthielt noch etwas Fenchon, in dem höher siedenden Teil befand sich Azin.

Fenchonhydrazon siedet unter geringer Zersetzung (Bildung von Azin) bei  $230\text{--}231^\circ$ , löst sich leicht in Äther, Alkohol und verdünnter Salzsäure, wenig in Wasser und krystallisiert in großen Tafeln vom Schmelzpunkt  $56\text{--}57^\circ$

<sup>1)</sup> Aschan, diese Annalen 316, 232 (1901), gibt Zusammenstellung der Literatur.

0,1299 g gaben 0,3436 CO<sub>2</sub> und 0,129 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	72,29	72,14
H	10,84	11,03

Die wäßrige Lösung trübt sich beim Erwärmen und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Es erwies sich noch als rechtsdrehend.

In 11 prozentiger alkoholischer Lösung im 2 cem-Rohr war  
 $\alpha = + 10,3^{\circ}$ .  $[\alpha]_D = + 46,4^{\circ}$ .

*Fenchanazin*. Das *Azin* krystallisiert aus heißem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 106—107°, löst sich leicht in Äther und Benzol. Es läßt sich durch Erhitzen des Hydrazons mit Kupfercyanamid gewinnen.

0,2431 g gaben 19,9 cem Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
N	9,34	9,41

*Fenchan*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>, entsteht in berechneter Ausbeute bei 20 stündigem Erhitzen von je 5 g Hydrazon mit Natriumäthylat oder -methylat<sup>1)</sup> (0,5 g Na) auf 180°. Das mit Wasser übergetriebene Fenchan siedete konstant bei 149° (750 mm) und erstarrte im Gegensatz zu dem ihm isomeren Camphan auch bei -15° nicht.

0,1062 g gaben 0,3377 CO<sub>2</sub> und 0,123 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	Gef.
C	86,96	86,73
H	13,04	12,96

Mischbar mit Äther und Alkohol, schwer löslich in Eisessig, entfärbt weder Permanganat- noch Bromlösung, enthält also keine Doppelbindung. Damit stimmt auch der für die Molekularrefraktion gefundene Wert überein.

Dichte  $d_4^{20} = 0,8316$ ; Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,4462$ .

Molekularrefraktion  $M_D = 44,3$ . Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> = 44,0.

Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß das Fenchan *links* dreht, während das benutzte Fenchon und sein Hydrazon rechts drehen.

<sup>1)</sup> Nach bisher gemachten Beobachtungen bietet die Verwendung von Natriummethylat keinen Vorteil.

98. *Wolff, Methode zum Ersatz des Sauerstoffatoms*

1,058 g Fenchan in 20 ccm Alkohol;  $l = 2$ ;  $\alpha = -1,92$ .

$[\alpha]_D = -18,11$ .

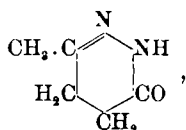
2,621 g in 20 ccm Alkohol;  $\alpha = -4,72$ .  $[\alpha]_D = -18,02$ .

Einen *Umschlag der Drehung* haben wir auch in anderen Fällen beobachtet, z. B. beim r-Carvon, das in ein wechselndes Gemisch von l-Limonen und inaktivem Dipenten übergeht. Es ist demnach möglich, daß auch das von uns erhaltene Fenchan optisch nicht einheitlich ist.

**n-Valeriansäure aus Lävulinsäure.**

(Bearbeitet von *Hans Mayen*.)

Da das Lävulinsäurehydrazon nicht existenzfähig ist, so gingen wir von dessen Anhydrid, dem 3-Methylpyridazinon,



aus, in der Erwartung, daß dieses zum Hydrazon aufgespalten und dann in der gewünschten Weise zersetzt werde. Der Versuch bestätigte diese Annahme. Curtius<sup>1)</sup> erhielt aus Lävulinsäureester und Hydrazinhydrat ein bei 82° schmelzendes Produkt, das er mit einigem Zweifel als Lävulinsäurehydrazid ansprach und durch Erhitzen (Abspaltung von 1 Mol. Wasser) in das Methylpyridazinon (Schmelzp. 94°) überführte.

Erstere Verbindung kann man in einfacher Weise und in quantitativer Ausbeute durch Vermischen molekularer Mengen von Lävulinsäure und Hydrazinhydrat herstellen. Die Masse erstarrt sofort und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser den Schmelzp. 82 bis 83°. Dieser Körper ist aber nicht das Hydrazid der Lävulinsäure, sondern schon das mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O krystallisierende Methylpyridazinon; es gibt im Vakuum oder beim Erhitzen das Krystallwasser ab und nimmt dann

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. **50**, 522 (1894); **51**, 508 (1894); s. a. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3338 (1900) und **34**, 3263 (1901).

dieses beim Liegen an der Luft, anfänglich sehr rasch, wieder auf.

0,2623 g, lufttrocken, verloren im Vakuum 0,0364 g und gaben  
0,4415 CO<sub>2</sub> und 0,1462 H<sub>2</sub>O.

0,1436 g, lufttrocken, gaben 26,3 ccm Stickgas bei 14° und  
754 mm Druck.

Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>2</sub>	Gef.
H <sub>2</sub> O	13,84	—
C	—	53,52
H	—	7,2
N	21,54	—
		21,65

0,1862 g, wasserfrei, nahmen an der Luft um 0,0299 g zu  
(ber. für 1 Mol. H<sub>2</sub>O 0,0299 g).

Das wasserfreie Methylpyridazinon siedet bei 267° und schmilzt bei 104—105°; wenn es kurze Zeit an der Luft gelegen hat, schmilzt es unter 100°, und diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß der Schmelzpunkt früher zu tief gefunden wurde. Das Lävulinsäurehydrazid ist bis jetzt nicht bekannt.

Zur *Darstellung der Valeriansäure*<sup>1)</sup> geht man am besten von dem wasserhaltigen Methylpyrazolidon aus, indem man 10 g desselben mit Natriumäthylat (aus 4 g Na) 6—8 Stunden auf 170—180° erhitzt. Die Lösung wird, nachdem der größte Teil des Alkalis mit Schwefelsäure abgestumpft ist, eingedampft und dann mit Schwefelsäure versetzt, wobei sich die Säure abscheidet, die bei der Destillation bei 185—186° übergeht.

0,2484 g gaben 0,5327 CO<sub>2</sub> und 0,2226 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	58,76	58,49
H	9,87	10,03

Bei Aufarbeitung der Mutterlauge beträgt die Ausbeute 85—90 Proz. der Theorie. Zur Abtrennung von eventuell unverändert gebliebenem Methylpyrazolidon genügt einmalige Wasserdampfdestillation. Die Umwand-

<sup>1)</sup> Kürzlich haben Tafel und Emmert ein elektrolytisches Reduktionsverfahren zur Gewinnung von Valeriansäure aus Lävulinsäure angegeben; Zeitschrift f. Elektrochemie 17, 569 (1912).

lung des Methylpyridazinons in Valeriansäure findet schon beim Kochen mit Natriumäthylatlösung, wenn auch nur sehr langsam, statt.

Diese Reaktion, welche eine Aufspaltung des Pyridazinonringes voraussetzt, gab Veranlassung zu einem analogen Versuch mit 3-Methylpyrazolon und Natriumäthylat. Auch hierbei entstand eine flüchtige Fettsäure, freilich nur in sehr kleiner Menge; die Hauptumsetzung verläuft in anderer Weise. Darüber soll später berichtet werden.

## II. Aldehyde.

### *p*-Kresolmethyläther aus Anisaldehyd.

Das Anisaldehydsemicarbazon geht beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf 160° hauptsächlich in das von Vorländer dargestellte Anisazin (Schmelzp. 165° und 180°) über, während nur wenig *p*-Kresolmethyläther (Siedep. 175°) entsteht. Letzterer wurde in besserer Ausbeute erhalten bei zwölfstündigem Erhitzen von 12 g Semicarbazon mit Äthylat (aus 2,5 g Na) auf 170°. Aus dem Reaktionsprodukt schied Wasser ein Öl ab, das, mit Wasserdämpfen übergetrieben, bei 175,5° (750 mm) siedete. Ausbeute 5 g.

0,1325 g gaben 0,3826 CO<sub>2</sub> und 0,0987 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	Gef.
C	78,62	78,75
H	8,25	8,33

### *Kreosol aus Vanillin.*

a) Das Vanillinsemicarbazon (Schmelzp. 231°) liefert beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf 130° neben wenig Kreosol hauptsächlich Vanillinazin (Schmelzpunkt 175°) und eine oberhalb 300° schmelzende Substanz.

Besser ist die Ausbeute an Kreosol, wenn man das Semicarbazon (9 g) mit Äthylat (3 g Na) 10 Stunden auf 160° erhitzt.

Das Produkt wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Dem Destillat kann das Kreosol mit Äther entzogen werden. Siedep. 221°. Ausbeute 4 g.

0,1752 g gaben 0,4444 CO<sub>2</sub> und 0,1135 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	69,51	69,18
H	7,29	7,24

b) 10 g Vanillin wurden durch Erhitzen mit 4 g Hydrazinhydrat und etwas Calciumoxyd auf 150° in das ölige Hydrazon übergeführt, und dieses nach dem Trocknen in zwei Portionen mit Äthylat (2 g Na) auf 150° erhitzt. Erhalten 8 g Kreosol vom Siedep. 221°.

Weniger glatt verläuft die Umsetzung mit *p*-Nitrobenzalhydraton, das schon durch kochende Natronlauge oder warme Natriumäthylatlösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt wird. Dabei tritt der Geruch nach Nitrotoluol auf und es entstehen beträchtliche Mengen eines orangeroten, sehr schwer löslichen kristallinischen Körpers.

#### *α*-Methylfuran (Sylvan) aus Furfurol.

a) Das Semicarbazon des Furfurols stellt man durch Vermischen verdünnter alkoholischer Lösungen von Furfurol, Semicarbazidchlorhydrat und essigsaurem Natrium her. Es fällt sofort aus und kommt aus heißem Wasser in Form körniger Krystalle heraus. Schmelzp. 190°.

	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	47,11	47,32
H	4,61	4,76

Da die Verbindung beim Erhitzen mit Natronlauge stark verharzt, so wurden die weiteren Versuche mit dem Hydrazon ausgeführt.

b) Furfurol und Hydrazinhydrat wirken sehr lebhaft aufeinander ein unter Bildung des leicht veränderlichen Hydrazons. Man läßt die ätherische Furfurollösung zu überschüssigem, mit Eis abgekühltem Hydrazinhydrat ein-

tropfen und gibt Calciumchlorid hinzu. Beim Verdunsten des abgehobenen Äthers im trocknen Luftstrom bleibt das Hydrazon als Öl zurück, aus dem sich meist etwas Azin (Schmelzp.  $112^{\circ}$ ) abscheidet. Es geht größtenteils bei  $105\text{--}110^{\circ}$  (12 mm Druck) über, im höher siedenden Teil befindet sich Azin.

0,1822 g gaben 0,3614  $\text{CO}_2$  und 0,0923  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2500 g „ 55,7 ccm Stickgas bei  $14^{\circ}$  und 743 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	Gef.
C	54,5	54,1
H	5,5	5,6
N	25,45	25,91

Farbloses, in Alkohol und Äther leicht lösliches Öl, das mit Säuren oder heißem Wasser in das Azin übergeht und schon beim Kochen mit Natronlauge Stickstoff abspaltet.

*$\alpha$ -Methylfuran.* In einem geräumigen Kolben mit absteigendem Kühler, an dem sich eine mit gut wirkendem Rückflußkühler versehene Vorlage befand, wurde eine *heiße* Natriumäthylatlösung aus 50 ccm Alkohol und 2 g Natrium hergestellt und hierzu 18 g rohes, getrocknetes Hydrazon eintropfen gelassen. Jeder einfallende Tropfen verursacht lebhaftere Stickstoffentwicklung und vorübergehende Grünfärbung. Es wurde sodann mit den Alkoholdämpfen das Methylfuran in die Vorlage getrieben und aus dem etwas Ammoniak enthaltenden Destillat durch Kochsalzlösung abgeschieden. Das mit Kochsalzlösung wiederholt geschüttelte und dann mit Pottasche getrocknete Methylfuran destillierte bei  $62,5$  bis  $63^{\circ}$  (746 mm) über.

0,2953 g gaben 0,7882  $\text{CO}_2$  und 0,1977  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$	Gef.
C	73,17	72,8
H	7,31	7,43

*$\alpha$ -Methylfuran* ist eine farblose, angenehm riechende, mit Alkohol und Äther mischbare, in Wasser etwas lösliche Flüssigkeit, die einen mit Salzsäure befeuchteten

Fichtenspan grün färbt und mit konz. Säure dunkle, harzige Produkte gibt. Spez. Gew. 0,912 bei 21°.

Atterberg<sup>1)</sup> und Harries<sup>2)</sup> haben das  $\alpha$ -Methylfuran aus Holzteeröl durch fraktionierte Destillation gewonnen; sie finden den Siedepunkt etwas höher (63—65°), das spez. Gewicht kleiner, und die von ihnen erhaltenen Analysenwerte zeigen, wie außerordentlich schwierig die Reindarstellung der Verbindung auf diesem Wege ist. Ähnlichen Schwierigkeiten begegnet man bekanntlich auch bei der Isolierung der einzelnen Kohlenwasserstoffe des Erdöls und der Terpenreihe, und hier dürfte, sofern die Ketone oder Aldehyde bekannt sind, die Natriumäthylatmethode mit Hilfe der meist leicht zu reinigenden Semicarbazone gute Dienste leisten.

### Versuche mit Citronellal, $C_{10}H_{18}O$ .

(Bearbeitet von E. Thielepape.)

d-Citronellal gibt beim Schütteln mit Hydrazinhydrat unter Wärmeabgabe ein Additionsprodukt, und dieses geht bei nachträglichem Erhitzen auf dem Wasserbad in ein Öl über, das unter 15 mm Druck größtenteils bei 125—140° siedet und hauptsächlich aus dem Hydrazon besteht; ein bei 209—213° siedender Teil enthält, wie die Analyse zeigt, das *Citronellalazin*, dessen Menge sich bei weiterer Destillation der niedriger siedenden Teile stark vermehrt.

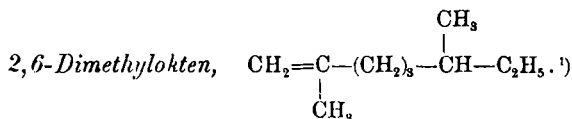
0,2940 g gaben 0,8484  $CO_2$  und 0,3198  $H_2O$ .

0,2000 g „ 16,2 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{36}N_2$	Gef.
C	78,87	78,70
H	11,93	12,17
N	9,20	9,38

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 881 (1880).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 38 (1898).



Besser ist die Ausbeute an dem Hydrazon, wenn man Citronellal mit der Hälfte seines Gewichtes an Hydrazinhydrat 6 Stunden auf  $160^\circ$  erhitzt. Das Rohr enthält keinen Druck. Das abgeschiedene Öl wurde gewaschen, getrocknet und, da es sich bei der Destillation (15 mm) in das Azin zersetzte, direkt in Portionen von 7 g mit Natriumäthylat (1,5 g Na) 6 Stunden auf  $170^\circ$  erhitzt. Bei der Wasserdampfdestillation ging ein Öl über, das sich als ein Gemenge von Dimethylokten und Citronellol erwies, die durch Destillation leicht getrennt werden konnten.

Das Dimethylokten bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei  $162^\circ$  (743 mm Druck) siedet und angenehm riecht.

0,2662 g gaben 0,8352  $\text{CO}_2$  und 0,3484  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	Gef.
C	85,62	85,57
H	14,38	14,64

Dichte  $d_4^{20} = 0,7558$ ; Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,4303$ .

Demnach Molekularrefraktion  $M_D = 47,95$ .

Ber.<sup>2)</sup> für  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$   $M_D = 47,91$ .

Der Kohlenwasserstoff ist *rechtsdrehend* wie das Citronellal.

3,587 g in 100 cem alkoholischer Lösung ergaben im 2-dem-Rohr  $\alpha_D^{20} = + 0,65$ .

$$[\alpha]_D^{20} = + 9,06.$$

7,968 g unter denselben Bedingungen  $\alpha_D^{20} = + 1,48$ , also

$$[\alpha]_D^{20} = + 9,27.$$

<sup>1)</sup> Die Lage der Doppelbindung ist aus der Konstitution des Citronellals abgeleitet unter der Voraussetzung, daß eine Verschiebung nicht eintritt.

<sup>2)</sup> Nach den Eisenlohrschen Atomrefraktionen; Zeitschr. phys. Chem. 75, 605 (1911).

Der Kohlenwasserstoff nimmt in Schwefelkohlenstofflösung bei 0° 2 At. Brom auf unter Bildung eines nicht erstarrenden Öles; dabei tritt etwas Bromwasserstoff auf.

Kaliumpermanganat wird leicht reduziert.

Chablay<sup>1)</sup> hat aus Citronellal einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  in unreinem Zustand erhalten, der um 6° höher siedet; über die Beziehungen beider Stoffe läßt sich nichts aussagen.

Neben dem Dimethyloktan wurde auch Citronellol aufgefunden, das offenbar dem Rohhydrazon schon beigemischt war. Sein Siedepunkt liegt bei 221—222°.

0,1596 g gaben 0,4496  $CO_2$  und 0,1837  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,83	76,80
H	12,90	12,88

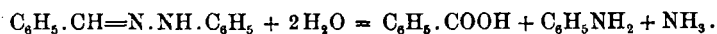
### III. Phenylhydrazone.

(Bearbeitet von H. Mayen.)

#### *Versuche mit Benzalphenylhydrazon.*

*Verhalten gegen Natriumäthylat.* 30 g des Hydrazons wurden mit 6 g Natrium in 75 ccm Alkohol 20 Stunden auf 165° erhitzt. Die Röhren enthielten keinen Druck. Bei der Wasserdampfdestillation gingen außer Ammoniak 8 g eines in Salzsäure löslichen Öles über, das sich als Anilin erwies. Der Rückstand enthielt eine sehr kleine Menge eines bei 268° schmelzenden Körpers und gab beim Ansäuern 16 g Benzoesäure; auch etwas Essigsäure wurde gefunden, deren Silbersalz 64,6 Proz. Ag enthielt (ber. 64,6).

Die Reaktion verläuft also im wesentlichen nach der Gleichung:



In derselben Weise vollzieht sich die Umsetzung bei 210°, nur entsteht hierbei auch Äthylanilin (Siedepunkt 205—207°) infolge der Einwirkung des Äthylates auf das Anilin. (Gef. N 11,41; ber. für  $C_8H_{11}N$  11,56.)

<sup>1)</sup> Compt. rend. 143, 125 (1906).

Das Äthylanilin gibt, ähnlich dem Methylanilin, bei Gegenwart von wenig Salzsäure mit Oxydationsmitteln, z. B. Eisenchlorid, eine tief grüne Lösung (sehr empfindliche Reaktion), und es scheiden sich dann, wenn die Lösung nicht zu sehr verdünnt ist, dunkelgrüne Flocken aus, die sich in Chloroform mit grüner Farbe lösen; die grüne Chloroformlösung wird bei Zugabe von etwas Natronlauge blau.

*Verhalten bei der Destillation.* Wenn man Benzalphenylhydrazon am Rückflußkühler etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde in schwachem Sieden hält, so entweicht viel Ammoniak und es geht beim Abdestillieren innerhalb  $170-360^{\circ}$  ein Öl über, das zum Teil erstarrt, während im Rückstand viel harzige Massen bleiben.

Die Krystalle schmolzen bei  $125^{\circ}$  und erwiesen sich als Stilben.

0,1082 g gaben 0,3710  $\text{CO}_2$  und 0,0667  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$	Gef.
C	93,27	93,51
H	6,72	6,89

In dem bis  $195^{\circ}$  überdestillierten Teil konnte Anilin, Benzaldehyd und Benzonitril nachgewiesen werden, letzteres durch Überführung in Benzamid (Schmelzpunkt  $128^{\circ}$ ).

#### *Furfurolphenylhydrazon.*

Die Zersetzung dieses Phenylhydrazons (10 g) mittelst Natriumäthylat wurde in der oben angegebenen Weise durchgeführt. Mit Wasser flüchtig waren Ammoniak und Anilin, und aus dem angesäuerten Rückstand ließen sich 3,5 g reine Brenzschleimsäure ausäthern. Schmelzp.  $133^{\circ}$ .

0,2137 g gaben 0,4177  $\text{CO}_2$  und 0,0729  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$	Gef.
C	53,57	53,31
H	3,6	3,82

*Benzophenonphenylhydrazon.*

15 g Phenylhydrazon wurden mit 5 g Natrium in 50 ccm Alkohol 16 Stunden auf 190° erhitzt. Starker Druck im Rohr. Mit Wasserdämpfen gingen Ammoniak, Anilin, Äthylanilin, außerdem Diphenylcarbinol über, das mittelst Salzsäure abgetrennt wurde; aus Äther-Ligroin lange Nadeln vom Schmelzp. 68°.

0,1431 g gaben 0,4457 CO<sub>2</sub> und 0,0850 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O	Gef.
C	84,78	84,94
H	6,57	6,64

Im Destillationsrückstande befanden sich Essigsäure und 1,3 g Tetraphenyläthan, Schmelzp. 208°, das zur Analyse aus Benzol umkrystallisiert wurde.

0,1053 g gaben 0,3602 CO<sub>2</sub> und 0,0625 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>22</sub>	Gef.
C	93,36	93,29
H	6,64	6,64

Bei langsam geleiteter Destillation des Benzophenonphenylhydrazons entstehen ebenfalls Ammoniak, Anilin, Tetraphenyläthan und harzige Produkte.

*Acetophenonphenylhydrazon.*

Nach 16stündigem Erhitzen von 5 Tln. Acetophenonphenylhydrazon mit 1 Tl. Natrium in 10 Tln. Alkohol wurde der farblose, sich am Licht rötende Rohrinhalt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging über neben Ammoniak und Anilin das Methylphenylcarbinol, das bei 202—204° siedete.

0,3301 g gaben 0,9545 CO<sub>2</sub> und 0,2399 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	Gef.
C	78,62	78,86
H	8,25	8,13

Sein Phenylurethan schmolz bei 94°. Im Destillierkolben blieb außer Essigsäure das α-Phenylindol, Schmelzpunkt 186°, zurück, das in einer Ausbeute von 40 Proz. der Theorie entstand.

Das Natriumäthylat wirkt also ähnlich dem Zinkchlorid bei der E. Fischerschen Reaktion.

Dieselben Produkte entstehen auch, wenn man das Acetophenonphenylhydrazon der Destillation unterwirft; die Ausbeute an  $\alpha$ -Phenylindol ist dabei kleiner.

0,2637 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 21° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}N$	Gef.
N	7,25	7,12

---

Notiz  
betreffend die Konstitution der Orsellinsäure;  
von *A. Thiel*.

(Eingelaufen am 27. August 1912).

Zur Beurteilung der Konstitution der Orsellinsäure haben neuerdings E. Fischer und K. Hoesch einen wichtigen Beitrag<sup>1)</sup> geliefert, auf Grund dessen sie zu der Folgerung kommen, daß in der Orsellinsäure das eine Hydroxyl zum Carboxyl p-ständig ist.

Sie nehmen nun an, daß der einzige bisher bekannte Hinweis auf diese Konstitution der Orsellinsäure in den Messungen der Affinitätskonstanten der Orsellinsäure sowie der Paraorsellinsäure einerseits und der Resorcyssäuren (COOH:OH:OH) 1:2:4 bzw. 1:2:6 andererseits durch W. Ostwald<sup>2)</sup> begründet sei, aus denen sich gleiche Größenordnung der Stärke für die Orsellinsäure

<sup>1)</sup> Diese Annalen 391, 349 (1912).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 249, 254 (1889).