

tylpikrat, aus welchem durch sehr sorgfältige fractionirte Krystallisation aus Benzol-Gasolin und Methylalkohol beide Aether in reiner Form isolirt werden konnten. Es zeigte sich auch hier wieder, dass der Aether mit dem schwereren Alkoholradical, also hier das *i*-Butylpikrat, in weitaus überwiegender Menge entstand.

**Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Tübingen.**

Ueber das Verhalten einiger Säurechloride bei der
Chlorwasserstoffentziehung;

von *Edgar Wedekind*.

Da die Einwirkung von Chloriden gewisser einbasischer Carbonsäuren auf starke Tertiärbasen, wie Pyridin, Triäthylamin u. s. w. — soweit dieselbe bisher von mir untersucht¹⁾ wurde — *nicht* zu den entsprechenden quartären Ammoniumsalzen, sondern zu den chlorwasserstoffsäuren Salzen der betreffenden Amine führt, so bot das nähere Studium dieser eigenenthümlichen Reaction einiges Interesse.

In denjenigen Fällen, wo eine schnelle und vollständige Umsetzung — unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit — erfolgt, kann der für die Chlorwasserstoffentziehung erforderliche Wasserstoff nur dem betreffenden Säureradical entnommen sein, ein Vorgang, der sich durch folgende allgemeine Gleichung veranschaulichen liesse:



Es wären demnach aus solchen Säurechloriden, welche ein leicht abspaltbares Wasserstoffatom enthalten, unter den oben angedeuteten Bedingungen *stickstoff-* und *halogenfreie* Körper

¹⁾ Vergl. E. Wedekind, diese Annalen **318**, 99 ff. (1901).

zu erwarten, welche als Polymerisationsproducte der an sich nicht existenzfähigen Atomgruppierung $(R_1, R_2).C.CO$ auftreten würden. Derartige Condensationsproducte lassen sich thatsächlich — wenn auch oft mit Schwierigkeiten — isoliren; die Constitutionserforschung derselben stiess zum Theil auf unerwartete Hindernisse, hat es jedoch im hohen Grade wahrscheinlich gemacht, dass die oben formulierte Reaction nicht *monomolekular*, sondern von vornherein *polymolekular* verläuft, d. h. der abzuspaltende Wasserstoff wird nicht derselben, sondern der nächsten Molekel entnommen, welche ihrerseits einer weiteren Molekel Wasserstoff entzieht u. s. w.

Ueber die Zahl der an einem solchen Vorgange in jedem Falle beteiligten Molekeln giebt die Bestimmung der Molekulargrösse des betreffenden Condensationsproductes Aufschluss; die bisher untersuchten Körper haben nun mit einer einzigen Ausnahme die *dreifache* Molekulargrösse derjenigen Atomgruppierung, welche durch Chlorwasserstoffentziehung aus *einem* Mol. Säurechlorid resultiren würde: es sind also in diesen Fällen jedesmal *drei* Molekeln Säurehaloid an der Reaction beteiligt.

Die einzige, bisher beobachtete Ausnahme ist das *Acetylchlorid*, das einfachste Chlorid einer Monocarbonsäure, das wir kennen und dessen Radical offenbar eine besonders grosse Beweglichkeit besitzt; dasselbe liefert mit tertiären Basen *Dehydracetsäure*, $C_8H_8O_4$, also eine Substanz, welche die *vierfache* Molekulargrösse des denkbaren primären Productes C_2H_2O besitzt.

Setzt man z. B. Triäthylamin — verdünnt mit wasserfreiem Benzol — vorsichtig mit der berechneten Menge Acetylchlorid um, so erhält man nach gründlichem Auswaschen des ausgefallenen Triäthylaminhydrochlorids mit Benzol ein bräunlich gefärbtes Filtrat; das Lösungsmittel wird abgetrieben und das hinterbleibende, ausserordentlich stechend riechende Oel unter 60 mm Druck destillirt; der benzolhaltige Vorlauf ist gelb gefärbt, die Hauptfraction (Siedep. 80—110°) bildet ein gelbes Oel, das innerhalb 24 Stunden zum grössten Theile krystalli-

nisch erstarrt ist und sehr stechend — Essigsäureanhydrid — riecht. Nach dem Abkühlen und Abpressen auf Thon erhält man farblose Krystalle, die im rohen Zustande zwischen 103° und 105° schmelzen. Durch wiederholte Krystallisation aus niedrig siedendem Ligroin wurden farblose Nadeln gewonnen, die nach 24stündigem Trocknen über Paraffin den Schmelzpunkt 107° zeigten. Der Körper war stickstoff- und halogenfrei, hatte einen schwachen, chinonartigen Geruch und charakterisirte sich als Keton durch ein in orangegelben Nadeln krystallisirendes Hydrazon. Der Analysenbefund bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

0,1136 g gaben 0,238 CO_2 und 0,0492 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$	Gefunden
C	57,14	57,13
H	4,76	4,81

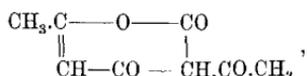
Die Substanz besass sämtliche Eigenschaften der *Dehydracetsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$; Dennstedt und Zimmermann²⁾ haben schon vor längerer Zeit Beobachtungen ähnlicher Art gemacht, als sie Chloracetyl in der *Hitze* auf Pyridin einwirken liessen. Hierbei soll sich nach der Auffassung dieser Autoren zunächst ein hypothetisches Additionsproduct bilden, das erst auf Zugabe von Wasser Dehydracetsäure liefert. Meine Versuche lassen keinen Zweifel darüber, dass diese Säure *direct* aus Acetylchlorid durch Chlorwasserstoffabspaltung gebildet wird und zwar schon in der Kälte.

In Anlehnung an die Auffassungsweise von Feist³⁾ ist der Bildungsmechanismus der Dehydracetsäure (Methylacetyronon) aus Chloracetyl unter viermaliger Entziehung von Chlorwasserstoff so zu verstehen, dass zunächst je zwei Molekeln Acetylchlorid zu Acetessigsäurechlorid, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{Cl}$, condensirt werden, worauf sich zwei Molekeln des letzteren — die

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 76, 78.

³⁾ Diese Annalen **257**, 261.

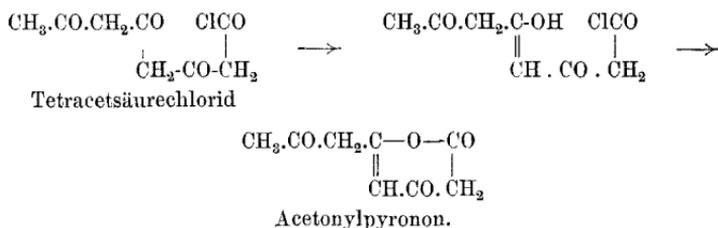
eine in der Enolform — unter zweimaliger Salzsäureabspaltung und unter Ringschliessung zu 6-Methyl-3-acetopyronon,



vereinigen.

Neuerdings betrachtet J. N. Collie⁴⁾ die Dehydracetsäure als *Acetonylpyronon*, wonach dieselbe als Enolanhydrid der *Tetracetsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, erscheint.

Unter Zugrundelegung dieser Auffassungsweise hätte man sich den Verlauf der Umsetzung des Chloracetyls mit tertiären Aminen so zu denken, dass vier Molekeln des Säurechlorides sich zunächst unter dreimaliger Chlorwasserstoffabspaltung direct zu Tetracetsäurechlorid verketten, worauf dieses in der δ -Enolform unter abermaliger Salzsäureabspaltung den Pyrononring schliesst:



Auf jeden Fall ist der Chemismus dieser Reaction ein ziemlich complicirter; ein Nebenproduct ist aber — abgesehen von Essigsäureanhydrid — nur in sehr geringer Menge vorhanden. Es ist der in Ligroin unlösliche Antheil, welcher bei 213—214° zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmilzt, in kochendem Wasser und in Alkalilaugen ziemlich schwer löslich ist und durch Fehling'sche Lösung in der Hitze unter Bildung eines Kupferspiegels reducirt wird.

Ganz anders als das Acetylchlorid verhält sich schon das nächst höhere Homologe gegen starke Tertiärbasen: das *Propionylchlorid* liefert ein Condensationsproduct, welches die dreifache Molekulargrösse des hypothetischen primären Productes $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ besitzt, also nicht ein Homologes der Dehydracetsäure

⁴⁾ Journ. chem. Soc. **77**, 971 ff.

sein kann. Analoge Producte liefern die Chloride der Phenyl-essigsäure und der Hydrozimmtsäure; aus ersterer erhält man einen schwer löslichen, wohlcharakterisirten Körper, welcher gleichzeitig die Eigenschaften eines Ketons und einer Säure besitzt und dessen Zusammensetzung der empirischen Formel $C_{24}H_{18}O_3$ entspricht. Die aus Hydrozimmtsäurechlorid gewonnene Substanz hat ebenfalls die dreifache Molekulargrösse des hypothetischen Primärproductes C_9H_8O . Die Constitutionserforschung dieser interessanten Körper ist noch nicht völlig abgeschlossen; doch scheint es sich aus später ausführlich zu erörternden Gründen nicht um symmetrische Alkylderivate des Phloroglucins zu handeln, wie zuerst vermuthet wurde⁵⁾, sondern um eine neue Gruppe von *Pyrononen*, welche *nicht*, wie die Dehydracetsäure, carbonylhaltige Seitenketten enthalten; dieselben erinnern in ihrem Verhalten vielfach an die Tetronsäure und ihre Homologen.

Eine Betheiligung von *vier* Molekeln eines Säurechlorides, wie bei dem Chlorid der Essigsäure konnte sonst niemals beobachtet werden.

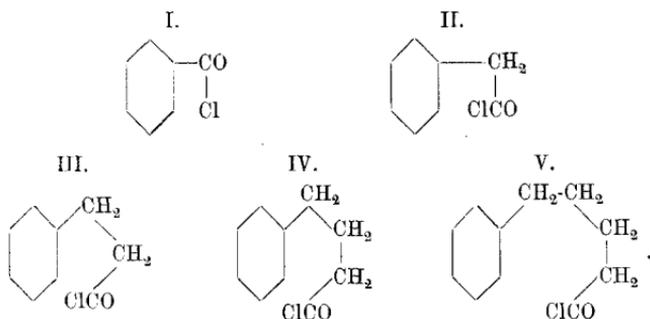
Es liegt nun die Frage nahe, ob die geschilderte Art der Entziehung von Chlorwasserstoff aus Säurechloriden nur durch starke Tertiärbasen erfolgt und ob nicht etwa auch wasserfreie Metallchloride, wie Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid, in derselben Richtung wirken. In Gemeinschaft mit Herrn Dr. J. Haeussermann habe ich versucht, diese Frage zu lösen und zwar hauptsächlich unter Anwendung von Eisenchlorid, welches weniger heftig wirkt als Aluminiumchlorid. In Ergänzung der Beobachtungen, die von anderer Seite⁶⁾ schon auf diesem Gebiete gemacht sind, hat sich dabei Folgendes ergeben: Condensationsproducte der oben beschriebenen Art konnten mit einer einzigen Ausnahme (Dehydracetsäure aus Acetylchlorid⁷⁾)

⁵⁾ Vergl. Chemiker-Zeitung 1901, 841.

⁶⁾ Vergl. u. a. Hamonet, Bull. Soc. chim. **50**, 356 (1888) und Kipping, Journ. chem. Soc. **65**, 680 (1894); **75**, 144 (1899) u. s. w.

⁷⁾ Genaueres siehe weiter unten.

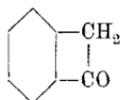
mit Hülfe von Eisenchlorid *nicht* gefasst werden. Die Reactionsproducte sind total verschiedener Natur, je nachdem es sich um das Chlorid einer *echten Fettsäure* handelt oder nicht; in ersterem Falle erhält man zum Theil hochsiedende, schwer zu reinigende Oele von unermittelter Constitution. Liegt ein *phenylirtes* Fettsäurechlorid vor, so macht sich unter bestimmten Bedingungen die spezifische Wirkung des wasserfreien Metallchlorides bemerkbar: d. h. der für die Chlorwasserstoffabspaltung erforderliche Wasserstoff wird dem *Benzolkerne* entnommen. Diese Reaction tritt aber nur dann ein, wenn sie zu einem räumlich begünstigten Ringketone führt. Vergleicht man die vier homologen Säurechloride, Phenyllessigsäure-, Phenylpropionsäure-, Phenyl-n-buttersäure- und Phenyl-n-valeriansäurechlorid in ihrem Verhalten gegen wasserfreies Metallchlorid, so ergeben sich Unterschiede, die von stereochemischem Interesse sind, wie aus folgendem Schema erhellt:



I und II lassen sich *nicht* zu einem Ringketone — unter Entnahme eines Orthobenzolwasserstoffatoms — condensiren; die Synthesen III (zu Hydrindon), IV (zu α -Ketotetrahydronaphtalin) und V (zu Pheno- α -ketoheptamethylen) sind dagegen, wie aus den schönen Arbeiten von F. S. Kipping⁸⁾ und seinen Schülern hervorgeht, glatt durchführbar. Da sich die genannten Säurechloride nur durch Homologie unterscheiden,

⁸⁾ Vergl. Journ. chem. Soc. **65**, 680 (1894); **75**, 144 (1899); **79**, 602 ff. (1901).

so muss das Ausbleiben der inneren Condensation beim Benzoyl- und Phenylacetylchlorid auf die räumliche Entfernung des Carbonyls vom orthoständigen Benzolwasserstoff zurückgeführt werden; in dem System



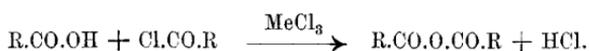
muss eine wesentlich grössere Spannung herrschen, als in den bekannten monocyclischen Tetramethylderivaten; das Benzoketoheptamethylen (V, Siebenring) ist dagegen räumlich so begünstigt, wie der Fünf- und Sechsring (III und IV) und wie die einfachen Heptamethylene (Suberon).

Es sei erwähnt, dass auch die Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf Benzoyl- und Phenyllessigsäurechlorid negativ verlief; auch eine Umwandlung des Benzoylchlorides in Anthraquinon konnte nicht beobachtet werden, woraus hervorzugehen scheint, dass die besprochenen Reactionen, wenn sie überhaupt eintreten, stets *monomolekular* verlaufen.

Was die Hydrindonsynthese (III) betrifft, so konnten wir dieselbe, entgegen den Angaben von Kipping, auch durch Anwendung von sublimirtem *Eisenchlorid* leicht bewirken. Von besonderem Interesse war es, gelegentlich dieser Versuche festzustellen, dass hierbei kein Nebenproduct, etwa das oben erwähnte Reactionsproduct $C_{27}H_{24}O_3$ aus Hydrozimmtsäurechlorid und *tertiären Basen*, entstand, wie auch umgekehrt bei der Einwirkung von Tertiärbasen auf dieses Säurechlorid keine Spur von Hydrindon auftritt. *Die Unterschiede in der Wirkungsweise von wasserfreien Metallchloriden einerseits und von starken tertiären Aminen andererseits treten also in diesem Beispiele besonders klar hervor.*

Die Durchführung der discutirten Einwirkungen geschah stets unter Abschluss von Luftfeuchtigkeit in durchaus *indifferenten* Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff oder Ligroin, nachdem sich gezeigt hatte, dass selbst Aether — als Verdünnungsmittel — an der Reaction theilnimmt unter Bildung

von Aethylestern⁹⁾ der betreffenden Säuren. In denjenigen Fällen, in welchen die Bildung von Condensationsproducten nicht eintritt, lieferte das Reaktionsgemisch bei Zutritt von Feuchtigkeit bezw. auf vorsichtige Zugabe von Wasser durchweg die betreffenden *Säureanhydride*; auf diese Thatsache habe ich schon hingewiesen gelegentlich meiner Mittheilung¹⁰⁾ „Ueber die Gewinnung von Säureanhydriden mit Hilfe von tertiären Aminem“. Die Erklärung für diese Erscheinung wird wohl auch hier in Anlehnung an die Schotten-Baumann'sche Reaction darin zu suchen sein, dass zunächst nur ein Theil des Säurechlorides in das Hydrat verwandelt wird, welches dann mit unverändertem Haloïd unter dem Einflusse des Metallchlorides Salzsäure abspaltet:



Diejenigen Säurechloride, welche keine Neigung zur inneren Condensation besitzen, bilden in erster Phase leicht feste Verbindungen mit Eisen- bezw. Aluminiumchlorid; dieselben werden durch Wasser schnell zerlegt.

Acetylchlorid und Eisenchlorid.

25 g Haloïd — verdünnt mit der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff — wurden zunächst in der Kälte successive mit 50 g sublimirtem Eisenchlorid versetzt; die Einwirkung ist schwach, wird aber schon bei gelindem Erwärmen sehr heftig. Nach 24stündigem Stehen wird der Schwefelkohlenstoff verjagt, wobei grosse Mengen Chlorwasserstoffgas entweichen. Der Rückstand wurde — behufs Lösung der Eisensalze — mit wenig Wasser versetzt und darauf schnell ausgeäthert, der ätherische Extract wurde mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Trocknen verdampft. Es hinterblieb eine geringe Menge von

⁹⁾ E. Wedekind und J. Haesslermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 208 (1901).

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2070 (1901).

fast farblosen, sternförmig angeordneten Nadelbüscheln, welche etwas oberhalb 106° schmolzen (*Dehydracetsäure*).

Die Einwirkung von Eisenchlorid auf *Propionylchlorid* verlief ähnlich; es hinterblieb aber kein festes Product, sondern ein mit den Wasserdämpfen schwer flüchtiges — eigenthümlich riechendes — Oel, dessen Hauptantheil von 220 — 225° destillirt und das nicht in analysenreinem Zustande gewonnen werden konnte.

Unter den von Hamonet¹¹⁾ angegebenen Versuchsbedingungen kann man bekanntlich vom Propionylchlorid zum Diäthylketon gelangen; als Zwischenproduct wird das Propionylpropionsäurechlorid, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$, angenommen, welches durch Wasser in Salzsäure, Kohlensäure und Diäthylketon zerlegt wird. Das von uns erhaltene — gegen Wasser ziemlich beständige Oel — muss also ein anderer Körper sein, dessen Charakterisirung noch aussteht.

Dem Chlorid der Propionsäure ähnlich verhält sich das *Isovalerylchlorid*: man erhält neben Isovaleriansäureanhydrid ein hochsiedendes Oel, das keinen constanten Siedepunkt hat; bei Anwendung von Tripropylamin in ätherischer Lösung bilden sich zwei Fractionen, die erste erwies sich als Isovaleriansäureäthylester, die zweite als *Isovaleriansäureanhydrid*.

Phenylacetylchlorid und Eisenchlorid.

Ein Gemisch von gleichen Gewichtsmengen Säurechlorid und Schwefelkohlenstoff wird unter Eiskühlung mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Eisenchlorid portionenweise versetzt; es tritt sofort lebhaft Reaction ein, deren Verlauf durch eine einfache Versuchsanordnung verfolgt werden konnte; dann wurde auf 20° und schliesslich bis zum Siedepunkt des Verdünnungsmittels erhitzt. Nach dem Verdampfen desselben wurde der feste Rückstand zerkleinert und nach Zugabe von etwas Wasser mit Aether extrahirt, der Extract gewaschen, getrocknet und verdunstet;

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. **50**, 356 (1888).

der Rückstand bestand zum grössten Theil aus *Phenyllessigsäureanhydrid*¹²⁾ vom Schmelzp. 72°, ein Nebenproduct von citronengelber Farbe und etwas höherem Schmelzpunkt war nur in ganz geringer Menge vorhanden. Dieser Versuch wurde in der mannigfaltigsten Weise variirt: stets mit demselben Ergebnisse. Auch Wasserdampf treibt keine Spur eines Ketons über, ebenso wenig bei Anwendung von Aluminiumchlorid.

Auch das oben erwähnte Condensationsproduct $C_{24}H_{18}O_3$, das durch Einwirkung von Tertiärbasen auf Phenyllessigsäurechlorid entsteht, konnte unter den beschriebenen Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. Bei Anwendung von Aether als Verdünnungsmittel trat neben Anhydrid Phenyllessigsäureäthylester auf.

Benzoylchlorid verhält¹³⁾ sich qualitativ gegen Eisenchlorid wie Pheylacetylchlorid.

Hydrozimmtsäurechlorid und Eisenchlorid.

Ein Gemisch von 40 g Hydrozimmtsäurechlorid¹⁴⁾ und der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff wird im Laufe einer halben Stunde portionsweise mit 50 g Eisenchlorid versetzt, dann gelinde erwärmt, der Schwefelkohlenstoff verjagt und der Rückstand nach Zugabe von Wasser und Natronlauge mit Wasserdampf destillirt. Nach vier Stunden wurde das im Destillate ausgeschiedene Oel mit Aether gesammelt und nach dem Trocknen

¹²⁾ Vergl. E. Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2075 (1901).

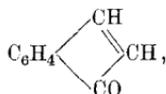
¹³⁾ Auch durch Einwirkung von Pyridin lässt sich trotz lebhafter Reaction *keine* Condensation erzielen.

¹⁴⁾ Die Darstellung dieses Chlorides erfolgt zweckmässig durch *directe* Zugabe von einem Mol. PCl_5 , also ohne mit Chloroform zu verdünnen; vor der *Vacuum*destillation muss aber das Rohproduct durch Glaswolle filtrirt werden, da die geringste Verunreinigung während des Destillirens vollständige Verkohlung bezw. Vertheerung veranlassen kann. Wenn mit Chloroform verdünnt wurde, so darf dasselbe nach beendeter Einwirkung *nicht* an der Luft abdestillirt werden.

rectificirt; bei 244° geht eine constant siedende Flüssigkeit über, welche bald in der Vorlage zu gelblichen Krystallbüscheln erstarrte und alle Eigenschaften des *Hydrindons* besass. Auf Zugabe von Phenylhydrazin zu einer Eisessiglösung des Ketons fallen sofort gelbe Kryställchen heraus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos sind und den Schmelzp. 131° zeigen (Hydrindonphenylhydrazon).

Die Indanonsynthese kann daher nicht nur mit Aluminiumchlorid, sondern auch bequem mit Eisenchlorid bewerkstelligt werden.

Versuche, durch eine analoge Condensation des *Zimmtsäurechlorides*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot Cl$, zum Indenon,



zu gelangen, waren resultatlos; es bildete sich ein amorpher Körper von unerquicklichen Eigenschaften.

Die bisherigen Ergebnisse über das Verhalten von salzsäureabspaltenden Medien gegen Säurechloride lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Starke Säurechloride und starke *Tertiärbasen* können in *indifferenten* Lösungsmitteln bei quantitativer Abscheidung des betreffenden Chlorhydrates wohlcharakterisirte Condensationsproducte liefern, welche in den bisher beobachteten Fällen — mit Ausnahme des Acetylchloridproductes — die dreifache Molekulargröße des primären Radicals besitzen.

2) *Phenylirte* Säurechloride liefern in indifferenten Lösungsmitteln durch Behandlung mit *wasserfreien Metallchloriden* nur dann Ringketone, wenn an den Benzolkern eine Kette von mindestens *drei* Kohlenstoffatomen angeschlossen ist; ein *Drei-* oder *Vierring* konnte nicht erhalten werden.

3) In denjenigen Fällen, wo nur eine *langsame* Umsetzung mit tertiären Aminen bzw. *keine* Ringketonbildung unter Ein-

fluss von Metallchloriden stattfindet, ist bei Zutritt von Feuchtigkeit oder bei nachträglicher Zugabe von Wasser das Auftreten von *Säureanhydriden* zu beobachten.

4) Findet die Einwirkung in *ätherischer* Verdünnung statt, so nimmt — hauptsächlich bei Gegenwart von Metallchlorid — das Lösungsmittel an der Reaction theil unter Bildung von Aethylestern der betreffenden Säuren.

Da die weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete, namentlich die definitive Constitutionsermittlung der nur kurz erwähnten Condensationsproducte (siehe Satz 1), vorübergehend abgebrochen werden müssen, so möchte ich mir durch die vorliegende Mittheilung die ungestörte Vollendung meiner Versuche sichern.

Ueber die Natur der Radicale;

von *E. Wedekind*.

Eine vor einigen Monaten in diesen Annalen¹⁾ unter dem gleichen Titel erschienene Abhandlung von D. Vorländer sucht mit dem schwankenden und unsicheren Begriff von positiven und negativen Atomgruppen aufzuräumen. Dass die Anschauungen über die Natur der letzteren zur Erklärung mancher chemischer Reactionen verwandt werden, erläutert der Verfasser an der Hand einiger Beispiele aus der neueren Literatur.

Unter denselben befindet sich auch meine unlängst in diesen Annalen²⁾ publicirte Angabe, dass Säurechloride nicht in normaler Weise an tertiäre Amine addirt werden können. Vorländer unterwirft diesen aus meinen Beobachtungen abgeleiteten Satz einer kritischen Besprechung³⁾, welche darauf hinausläuft, dass diese sogenannte Regel in Folge mehrerer

¹⁾ Diese Annalen **320**, 99 ff.

²⁾ Diese Annalen **318**, 102 und 110.

³⁾ loc. cit. **320**, 105.