

Wenn wir die Reaction des Ammoniak's auf Isatin bis zu den Endprodukten der Reaction dieses Körpers verfolgten, indem wir eine alkoholische Isatinlösung mit Ammoniakgas sättigten und sodann im zugeschmolzenen Rohre durch längere Zeit auf 100° C. erhitzen, so war der Erfolg stets der gleiche. Es hatte sich eine prachtvoll purpurroth gefärbte Flüssigkeit gebildet, aus der beim Erkalten eine nicht geringe Menge weisser, zu Gruppen vereinigter Krystallnadeln sich ausschied. Die Lösung verdankt ihre prachtvolle Färbung einem als Harz abscheidbaren Körper, der mit Basen lackartige Niederschläge giebt und ziemlich zersetzlich ist, indess die weissen Krystalle sich als ein Gemenge zweier durch ihre ausserordentlich verschiedene Löslichkeit in Alkohol charakterisirter, gut krystallisirender Verbindungen erwiesen. Der in Alkohol leicht lösliche Körper ist durch einen ungewöhnlich hohen Stickstoffgehalt ausgezeichnet und besitzt als charakteristisches Merkmal einen Anfangs sehr süssen, hinterher jedoch kratzendbitteren Geschmack. Der zweite Körper, der nur in grossen Mengen Alkohols, und selbst da nur sehr schwer löslich ist, krystallisirt in feinen Nadeln, die zu einer papierähnlichen Masse verfilzt erscheinen. Er ist ganz geschmacklos. Ob noch ein dritter Körper entsteht, können wir noch nicht mit Bestimmtheit aussprechen.

Wir enthalten uns zunächst Formeln für die beiden, mit Sicherheit nachgewiesenen Körper anzustellen, da die uns jetzt zu Gebote stehenden Analysen keine genügende Uebereinstimmung zeigen, doch scheint der in Alkohol schwerlösliche Körper auf die Formel des Isatindiamides zu passen, obwohl er seinen Eigenschaften zufolge mit Laurent's Imesatin bestimmt nicht identisch ist.

Wir würden nicht Veranlassung genommen haben, diese noch lückenhaften Mittheilungen zu machen, wenn nicht der Abgang des zweiten von uns vom hiesigen Laboratorium es wünschenswerth erscheinen liesse, durch Veröffentlichung dieser vorläufigen Notiz die ungestörte Bearbeitung des in Rede stehenden Themas dem andern zu sichern.

Wien, II. k. k. Universitäts-Laboratorium, März 1877.

### 113. A. C. Christomanos: Zur Kenntniss des Jodtrichlorids.

(Eingegangen am 5. März.)

Durch die beiden Artikel der HH. O. Brenken und P. Melikoff in Karlsruhe (siehe diese Berichte VIII, S. 487 ff.) sehe ich mich veranlasst, auch meinerseits einige schon vor mehreren Jahren gemachte einschlägige Bemerkungen über das Jodtrichlorid hinzuzufügen.

## Darstellung.

Bemüht, und eigentlich vergeblich bemüht, das von Kaemmerer beschriebene Tetrachlorid darzustellen oder überhaupt mehr als 3 At. Chlor mit Jod zu verbinden, stellte ich mir vorerst ganz reines Trichlorid dar.

Durch Darüberleiten von trockenem Chlorgase über fein zertheiltes Jod bekommt man nur eine gelbe Decke von Trichlorid, die das überschüssige Jod zum Theil einhüllt, und selbst wenn dies unter fortwährendem Schütteln geschieht, erhält man zwar ein dem Aussehen nach rein gelbes Produkt, nach einigen Tagen aber setzt sich das gebildete gelbe, krystallinische Pulver, selbst bei Ausschluss von Luft und in verschlossenen Gefässen, von selbst zu flüssigem, braunen Monochlorid um, ohne dass dabei Chlor frei geworden wäre; ja sogar ein im Gefässe gelassener Ueberschuss von Chlorgas ist nach dieser Zeit und trotz der Bildung des Monochlorides gänzlich absorbirt worden. Bei näherer Untersuchung zeigt sich nun, dass nicht Monochlorid von den gelben Krusten des Trichlorids umschlossen worden war, wie Hr. O. Brenken annimmt, wodurch die weitere Einwirkung des Chlors gehemmt wurde, sondern dass noch freies Jod den Kern solcher Krusten bildete. Bei der ersten Einwirkung des Chlors bildete sich also sogleich flüssiges Monochlorid; dieses hüllte das innen befindliche Jod mit einer schützenden Decke ein und nur das Jodmonochlorid wurde bei weiterer Einwirkung des Chlorgases in gelbes Trichlorid verwandelt. Befindet sich nun zwischen dem Jodkerne und der äusseren Trichloridlage eine vermittelnde Schicht von Jodmonochlorid, so verändert sich in geschlossenen Gefässen und bei Abschluss von Feuchtigkeit der Trichloridüberzug nicht; kommt aber das Jod mit dem Trichlorid in directe Verbindung, so bildet sich Monochlorid:



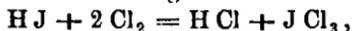
in welchem das etwa noch überschüssig vorhandene Jod unangegriffen verbleibt.

Die Annahme einer Umhüllung von Monochlorid durch das Trichlorid müsste zur Existenz einer festen Verbindung der beiden Chloride führen.

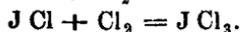
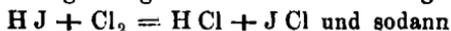
Vor mehreren Jahren schon stellte ich deshalb das Trichlorid zum Zwecke der Demonstration in der Vorlesung in der Weise dar, dass ich aus einem Chlorgasapparate oder einem Chlorgasometer trockenes Chlorgas in einem starken Strome durch den Tubulus einer kleinen Glastorte streichen liess, worin Jod durch eine Lampe stark erhitzt wurde. Auf diese Weise nun, wenn man dazu noch an die Retorte ein kleines Kölbchen luftdicht anfügt, aus dem natürlich das Chlor abgeleitet werden kann, hat man die successive Bildung des flüssigen, sowie des festen Chlorides in der Hand.

Allein auch auf diesem Wege erhält man nicht immer ein ganz reines Präparat, und die Regulirung der hohen Temperatur, sowie des sehr kräftigen Chlorstromes erheischt einige Aufmerksamkeit.

Handelt es sich dagegen um reines und ganz jodfreies Trichlorid, so wende ich folgende neue Methode an, die sich mir stets bewährt hat und auch wegen der dabei statthabenden Nebenerscheinungen von Interesse ist. Ich benutze zu diesem Zwecke die lebhaft e Einwirkung des Chlorgases auf Jodwasserstoffgas:



oder vielleicht richtiger wegen der Nebenerscheinungen:



Vollkommen trockenes Jodwasserstoffgas, wie es sich durch leichtes Erhitzen eines breiigen Gemenges von amorphem Phosphor, einigen Tropfen Wasser und der allmählich hinzugebrachten, etwa zehnfachen Menge (dem Gewichte nach) Jod<sup>1)</sup> in einer tubulirten Glasretorte und Hindurchleiten des Gases durch eine direct in den Retortenhals gesteckte Trockenröhre mit Chlorcalcium, woran endlich eine senkrecht herabgebogene Gasleitungsröhre angebracht ist, erhalten lässt, wird direct in tiefe Cylinder oder Flaschen geleitet, worin sich trockenes Chlorgas befindet.

#### Vorlesungsversuch.

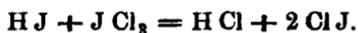
Schon die Art der Einwirkung ist äusserst interessant; bei der ersten Berührung der beiden Gase bildet sich augenblicklich, aber vorübergehend, ein weisser, dichter Rauch (H Cl), in welchem sich unzählige goldgelbe Flimmerchen strahlenartig und wogend vom Eintrittspunkte des Jodwasserstoffs aus gegen die Wände des Cylinders hin bewegen. Strömt nun ein Ueberschuss von Jodwasserstoff ein, so färbt sich der Rauch röthlich violett, worin sich dann die

<sup>1)</sup> Statt einer Retorte ist es wegen des stets mitgerissenen schweren Joddampfes, der sich im Jodwasserstoffgase mit brauner Farbe löst, besser, ein Glaskölbchen mit hohem Halse zu nehmen und so wenig als irgend möglich Kautschuck oder Korkverbindungen anzuwenden. Kühlt man die Trockenröhre ab, so setzt sich der grösste Theil des mechanisch mitgeführten Joddampfes auf dem Chlorcalcium ab. — Ich habe bemerkt, dass statt des amorphen Phosphors, ohne die geringste Gefahr einer Explosion, auch gelber Phosphor in kleinen Stücken genommen werden kann; ja, ich wende diesen lieber an als jenen, weil so weniger Jod sich verflüchtigt und der ganze Apparat viel länger in unterbrochenem Gebrauche stehen kann. Hört man mit dem Erhitzen auf, so verschwindet allmählich der aus der Mündung des Gasleitungsrohrs abströmende schwere Dampf, erscheint aber bei erneutem Erhitzen des stehengelassenen Apparates selbst nach Wochen wieder. Es ist selbstverständlich, dass man zuerst die Phosphorstücke in das Kölbchen bringt, diese leicht befeuchtet und endlich ungelulvertes Jod hinzufügt; sollte sich der Phosphor entzünden, so erstickt man die Flamme sofort durch Verschliessen der Retorte mit dem Stöpsel des Tubulus und fügt nach einer kurzen Pause neues Jod dazu bis zum stetigen Auftreten der Dämpfe.

Trichloridflimmer noch brillanter ausnehmen. War der Gasstrom kräftig und luftfrei und auch das Chlorgas im Cylinder mit Sorgfalt gesammelt, so ereignet es sich regelmässig, dass der Jodwasserstoff sich in Chlorgase entzündet. Indem sich dabei Jod als violetter Dampf ausscheidet, sich sodann alsbald mit dem Chlor zu den auf violettem Grunde goldgelb glänzenden Trichloridkrystallen verbindet und der Wasserstoff im noch überschüssigen Joddampfe mit glühend rother Flamme verbrennt, bietet sich so ein glänzendes Schauspiel, dessen Wirkung durch den regelmässigen Wirbel der glänzenden Flimmer noch erhöht wird.

Diese Entzündung des Jodwasserstoffs bleibt selten aus; wenn aber, so braucht dieses Gas vor seinem Eintritt in das Chlor nur erwärmt zu werden, etwa durch Erhitzen der Mündung des Gasleitungsrohres durch eine Gaslampe.

Bald hat sich die Wandung des Gefässes mit dichten, gelben Krystallschuppen von Jodtrichlorid überzogen und ein dünner Rauch entweicht aus der Oeffnung. Führt man dann mit dem Einleiten von Jodwasserstoffgas fort, so bildet sich nach kurzer Zeit eine dunklere Schattirung der Krystallschuppen, dieselben werden orangefarben und braun, und endlich zerfliessen sie zu rothbraunem Monochlorid:



Merkwürdigerweise treten dabei die Dämpfe des gebildeten Chlorwasserstoffs nur sehr gering auf, so dass anzunehmen ist, die Salzsäure bilde mit den Jodchloriden Verbindungen oder werde von ihnen verschluckt.

Bringt man umgekehrt Chlorgas in kräftigem Strome und aus dünnem Gasleitungsrohre in mit Jodwasserstoffgas gefüllte Cylinder, so sieht man auch scheinbar das Chlor im Jodwasserstoff sich selbst entzünden und verbrennen. Wegen des violetten Dampfes des sich im ersten Momente ausscheidenden Jods ist auch hier die Flamme dunkelroth; man bemerkt aber keine Flimmer des festen Trichlorids, sondern es schlägt sich vorerst an den Wandungen rothbraunes Monochlorid ab. Leitet man durch die bis auf den Boden des Cylinders reichende Röhre immerfort Chlorgas ein, so transformirt sich dasselbe mit dem von unten aufsteigenden Chlorgase allmählich von unten nach oben in hellgelbes Trichlorid, das man dann im Cylinder bei vorhandenem Chlorüberschuss und aufgelegtem Stöpsel beliebig lange unverändert aufbewahren kann <sup>1)</sup>.

Will man das Jodtrichlorid an einem bestimmten Orte eines Gefässes, z. B. in einer Kugel einer Kugelhöhre u. s. w., concentriren, so hat man nur trockenes Chlorgas hinreichend durchzuleiten, die

<sup>1)</sup> Die vorstehenden Versuche wurden zuerst bei Gelegenheit des XII Congressso degli Scienziati 1875 in Palermo im Hörsaale des Prof. Dr. Paternò gezeigt.

betreffende Stelle abzukühlen, dann das Jodwasserstoffgas durchstreichen zu lassen und dann wieder Chlor durchzuleiten, indem man zugleich Sorge trägt, alle übrigen Stellen des Gefässes, wo sich kein Trichlorid ablagern soll, leicht zu erwärmen. Beabsichtigt man aber endlich grosse Massen und nicht nur Anflüge von Trichlorid zu erzeugen, so leitet man in ein gut abgekühltes Glasgefäss von zwei Seiten zugleich die beiden Gase ein und regulirt den Zufluss derselben in der Weise, dass Chlor immer überschüssig vorhanden ist.

### Einige Eigenschaften.

Ueber das specifische Gewicht des Jodtrichlorids behalte ich mir vor, der angewandten Methode wegen, in einem nächsten Artikel ausführlicher zu berichten.

Das feste, citronengelb mit einem Stich in's orangegelb gefärbte Jodtrichlorid ist eine der zersetzbarsten Substanzen. Nur in einer Atmosphäre von trockenem Chlorgase lässt es sich beliebig lang und unverändert bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahren. An der Luft verflüchtigt es sich merklich selbst bei  $-12^{\circ}$  noch; diese seine Flüchtigkeit wird durch die Feuchtigkeit der Luft bedeutend gesteigert.

In trockenem Sauerstoffgase ist es ebenfalls selbst bei niedriger Temperatur flüchtig. In einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Kohlenoxyd ist die Flüchtigkeit geringer, besonders wenn es bis auf  $-12^{\circ}$  abgekühlt wird. Dennoch aber verliert auch dann noch eine genau gewogene Menge desselben bedeutend an Gewicht. Zugleich bemerkt man an dem austretenden Kohlensäuregase den unverkennbaren Geruch nach Carbonylchlorid ( $\text{COCl}_2$ ). Bei der unvergleichbar intensiveren Affinität des Chlors im Jodtrichlorid ist eine solche Einwirkung eigentlich nicht undenkbar.

Wie sich das Trichlorid zu einer Stickstoffatmosphäre verhält, habe ich noch nicht untersucht.

Ueber den Schmelzpunkt des Trichlorids variiren die Angaben ungemein. Selbst Hr. O. Brenken (siehe citirte Abhandlung) nimmt den in Gmelin's Handbuch und Graham-Otto's Lehrbuch angegebenen Schmelzpunkt bei  $25^{\circ}$  in einer Atmosphäre von Luft oder einem anderen indifferenten Gase als den richtigen an. Ich habe denselben in trockener Luft, sowie in Kohlensäuregas stets bei  $33^{\circ}$  C. gefunden, wo dann das Jodtrichlorid als solches klare, hellgelbe Tröpfchen zu bilden anfängt und noch vor Erreichung des  $34^{\circ}$  ganz flüssig wird. Wiegt man aber zugleich das Röhrchen, worin der Schmelzpunkt bestimmt wird, so findet man eine bedeutende Abnahme des Gewichtes. Lässt man auf  $32^{\circ}$  erkalten, so erhält man nach einiger Zeit wieder starres, gelbes Trichlorid. Bei  $47.5^{\circ}$  hat es sich ganz in ein gelbes Gas verwandelt, das beim Erkalten sofort wieder starr wird. Die bei dieser Temperatur aus dem warmen Wasser, durch

welches die Schmelztemperatur vermittelt wird, herausragenden Theile des Röhrchens, die somit kälter sind, beschlagen sich von Innen mit gelbem Trichlorid, während dasselbe in dem erwärmten Theil gänzlich verflüchtigt erscheint.

Bringt man Trichlorid in einem offenen Glasröhrchen direct in heisses Wasser von  $100^{\circ}$ , so zersetzt es sich sogleich, indem Chlor entweicht und der Inhalt des Rohres sich in rothbraunes, flüssiges Monochlorid umsetzt, das dann in lebhaftes Sieden geräth. Bei  $72^{\circ}$  lässt sich der Versuch noch mit demselben Resultate wiederholen, bei  $67^{\circ}$  aber (siehe O. Brenken) bildet sich zwar noch wieder das Monochlorid, dieses zeigt aber kein Sieden mehr. Bei  $62^{\circ}$  verwandelt sich das Trichlorid nicht mehr plötzlich in flüssiges Monochlorid, sondern es schmilzt erst rapid zusammen und wird dann erst allmählich flüssig und rothbraun. Es versteht sich dabei von selbst, dass diese letzten Versuche mit grösseren Mengen Trichlorid vorgenommen werden müssen, da die dünnen Anflüge in Capillarröhrchen, wie sie zur Bestimmung des Schmelzpunktes genommen werden, auch in der höheren Temperatur sich sofort verflüchtigen. Der Beobachtung Hrn. O. Brenken's entgegen, fand ich, dass das Trichlorid unter dem Drucke von einer Atmosphäre auch bei Gegenwart einer Chlorgas-Atmosphäre bei  $53^{\circ}$  schmilzt. In einer zugeschmolzenen Röhre tritt die Schmelzung je nach der Quantität der Substanz und des dadurch erzeugten Gasdruckes bei veränderlicher Temperatur ein. So schmolz ein Trichloridanflug in einem geschlossenen Capillarrohre schon bei  $66^{\circ}$ , während eine grössere Quantität bei  $80^{\circ}$  noch fest blieb. Daher gelingt auch Hrn. Brenken's eleganter Vorlesungsversuch der Dissociation des Trichlorids, besonders bei Anwendung von etwas grösseren Quantitäten desselben.

Von Wasser wird Jodtrichlorid gelöst. Eine ganz concentrirte Lösung scheidet auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure ein gelbes Pulver ab; verdünnte thut dies nicht. Durch Salpetersäure wird daraus Jod abgeschieden und Chlor entwickelt. Concentrirte Schwefelsäure löst aber das trockene Trichlorid auch mit gelber Farbe auf.

Durch siedendes Wasser wird es sogleich in Chlor und rothbraunes, sich im Wasser auflösendes Monochlorid zersetzt. — Auch grössere Quantitäten Trichlorid zerfliessen sofort in einem Strome von Wasserdampf.

Durch Aetzkali wird es gelöst und es bilden sich dann Jodide, Chloride und Jodate und Chlorate mit den kaustischen Alkalien.

In eine Atmosphäre, die mit Ammoniak geschwängert ist, gebracht, stösst das Trichlorid dichte, weisse Nebel aus.

Ein Ueberschuss von Ammoniak erzeugt sofort schwarzen Jodstickstoff, Salmiak und Jodammonium. Ein Tropfen concentrirter Ammoniaklösung zu einer überschüssigen Quantität Trichlorid (einem

Häufchen derselben in einer Porzellanschale) gebracht, löste dieselbe gänzlich zu einem braunen Tropfen auf. Durch eine Zuthat von neuem Ammoniak wurde die wahrscheinliche Bildung von Chlorstickstoff verhindert.

In Benzol löst sich das Trichlorid sofort mit dunkel kirschrother Farbe.

Schwefelkohlenstoff, in kleinster Menge zu einer etwa 20fachen Portion  $JCl_3$  gebracht, bewirkt die sofortige Verflüssigung derselben unter bedeutender Temperaturerhöhung. Es bildet sich sogleich Chlorschwefel, dichter Rauch wird ausgestossen und selbst grosse Mengen  $CS_2$  werden dadurch tief kirschroth mit einem Stich in's Violette oder Carminrothe gefärbt. Diese Lösung raucht an der Luft und hinterlässt beim Verdunsten schwarzen, krystallinischen Jodschwefel ( $SJ_2 + xJ$ ). Derselbe wird auch durch Wasserzusatz gefällt.

Die oxydirende Wirkung des Trichlorids zeigt sich durch Vermischen desselben mit einem Ueberschuss von Schwefeldioxydlösung oder Ferrosulfatlösung und Erhitzen zum Sieden. Es bildet sich alsbald Schwefelsäure und Ferridlösung.

Metallisches Kalium in flüssiges Monochlorid gebracht, entzündet sich und giebt Chlorkalium u. s. w. Mit dem Trichlorid entzündet es sich wegen des nicht sofort innigen Contacts nicht, decrepitiert aber sofort, mitunter recht heftig beim Reiben mit einem Glasstabe oder dem Pistille. Geschmolzenes Kalium entzündet sich unter Detonation.

Phosphor entzündet sich im Monochlorid sowohl, als auch mit Trichlorid in Berührung gebracht.

In der Kälte ist Wasserstoffgas, in welchem sich das Trichlorid mehr noch, als an der Luft verflüchtigt, ohne sichtbare chemische Einwirkung. Leitet man durch ein mit Trichlorid gefülltes Rohr Wasserstoffgas, so sieht man jenes stets weniger werden; das Wasserstoffgas giebt, durch Benzol geleitet, Jodtrichlorid ab und entweicht als Solches. Auch ist nicht die Spur eines Salzsäuredampfes beim Austritt des Wasserstoffgases zu bemerken. Entzündet man aber das Wasserstoffgas, so brennt es mit röthlicher Flamme. Erhitzt man dabei zu gleicher Zeit das Wasserstoffgas durch Glühendmachen des Glasrohrs an einer Stelle vor dem Trichloride, so beginnt alsbald eine lebhaftere Einwirkung. Das Trichlorid geräth von selbst in lebhaftes Rothglühen oder es verbindet sich vielmehr der Wasserstoff mit seinen Bestandtheilen, und aus der Spitze der Glasröhre entweichen durch Joddampf violett gefärbte dichte, sauer reagirende Dämpfe von Chlor- und Jodwasserstoff.

Erhitzt man dagegen das Trichlorid ganz wenig während des Durchstreichens von Wasserstoffgas, so bildet dieses ohne Feuer-

erscheinung Salzsäure und flüssiges, rothbraunes Jodmonochlorid bleibt zurück.

Jodmonochlorid greift in Dampfform furchtbar die Schleimbäute der Nase und die Augen an und bewirkt Athembeschwerden in noch höherem Grade als das Trichlorid. Dieses dagegen ist viel ätzender als Jod. Zwischen den Fingern verrieben oder auf die Haut gebracht, trocknet es dieselbe energischer als Jodtinctur ein und bewirkt deren Abstreifung. Die durch Mono- und Trichlorid auf der Haut erzeugten braungelben Flecken werden durch Ammoniak nicht wie die durch Jodtinctur hervorgebrachten entfärbt.

Athen, den 18. Februar 1877.

#### 114. Ludwig Wenghöffer: Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 8. März.)

Unter den im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen mit Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid, die eine genauere Kenntniss des chemischen Verhaltens der Sulfurylgruppe gegenüber der Carbonylgruppe bezwecken, habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Einwirkungsprodukte der beiden Körper auf Anilin und Anilide näher zu studiren. Ich erlaube mir, die bis jetzt erzielten Resultate der Gesellschaft mitzutheilen.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf fast alle vom Ammoniak derivirenden Verbindungen in letzteren mit grosser Leichtigkeit Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  substituirt wird. Es ist daher nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob bei den in gleicher Weise angestellten Versuchen mit Aethylschwefelsäurechlorid sich die Analogie der Gruppen  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}$  bewährt.

Ich liess daher zunächst Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin einwirken und hoffte auf diese Weise den Phenylsulfaminsäureäthyläther zu bekommen, analog wie die HH. Wilm und Wischin<sup>1)</sup> durch Einwirkung von  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix}$  auf  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  den Phenylcarbaminsäureäthyläther oder das Phenylurethan erhalten haben.

Ich liess tropfenweise das Aethylschwefelsäurechlorid zu dem Anilin fliessen, wobei eine sehr heftige Reaction statt fand. Die erhaltene Reactionsmasse war von dunkelgrüner Farbe; sie löste sich vollständig in Alkohol, nur theilweise in Wasser. Nach längerem

<sup>1)</sup> Annalen der Chem. u. Pharm. 147, 157.