

in denen w_1 und w_2 die Werthe der Tension des Wasserdampfes bei den Temperaturen t_1 und t_2 bedeuten.

So berechnet sich aus unseren Daten der Siedepunkt des Schwefels zu 446°C . für den Barometerstand 728 mm, ein Resultat, das mit den genannten vorliegenden Bestimmungen befriedigend übereinstimmt.

Wir glauben, dass diese Methode der Siedepunktsbestimmung bei höheren Temperaturen innerhalb gewisser Grenzen eine sehr genaue ist, da die durch die capillaren, nicht erhitzten Theile bedingten Fehler aufs vollständigste compensirt werden. Wir beabsichtigen, den Apparat in diesem Sinne weiter zu verwerthen.

Zürich, Januar 1882.

28. Fr. Gantter und Carl Hell: Ueber Bromsubstitutionsprodukte der Korksäure.

(Eingegangen am 18 Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem hatte der Eine von uns in diesen Berichten¹⁾ mitgetheilt, dass uns die Bromirung von Säuren der Oxalsäurereihe nach einer neuen, durch grosse Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung sich auszeichnenden Methode gelungen sei. Ausgehend von der Thatsache, dass Brom auf Säureanhydride bezw. Säurechloride oder -Bromide rascher und vollständiger substituierend einwirkt als auf Säurehydrate, suchten wir die Bromirung so vorzunehmen, dass dieselbe mit der Darstellung des Anhydrids oder Bromids zugleich in einer Operation durchgeführt werden konnte. Wir theilen im Nachstehenden zunächst die Resultate mit, welche wir bei der Bromirung der Korksäure, die uns in grösseren Quantitäten zu Gebote stand, erhalten haben.

Nach der Gleichung:

$$4 \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{COOH})_2 + \text{P} + 5 \text{Br} = 4 \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{C}_2\text{O}_3) + \text{H}_3\text{PO}_4 + 5 \text{HBr}$$

wären auf je 100 g Korksäure zur Ueberführung in ihr Anhydrid 4.4 g Phosphor und 57.4 g Brom erforderlich. Zahlreiche Versuche haben uns indessen belehrt, dass die Gegenwart von einer weit geringeren Menge Phosphors als dieser theoretisch verlangten, ja dass selbst eine minimale Quantität desselben genügt, um die Reaktion einzuleiten und sie schon in der Wasserbadhitze bei genügend vorhandenem Brom bis zur Bildung der Dibromkorksäure durchzuführen und dass nur die Schnelligkeit des Substitutionsvorganges einigermaßen abhängig von der Menge des beigemengten Phosphors ist. So fanden wir zum

¹⁾ Diese Berichte XIII, 891.

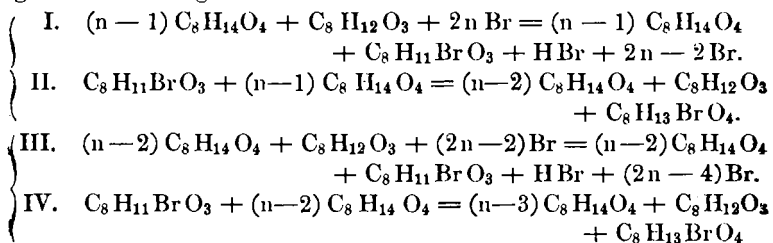
Beispiel, dass die Einwirkung von 5 ccm Brom auf 10 g Korksäure bei Anwendung von 0.500 g Phosphor in etwa 30—40 Minuten vollendet war, während bei einem Zusatz

von 0.250 g Phosphor	ca. 1 Stunde
» 0.100 »	» » 1½—2 Stunden
» 0.050 »	» » 3—3½ »
» 0.025 »	» » 3½—4 »
» 0.010 und 0.005 g Phosphor	

ungefähr gleich lange Zeit beansprucht wurden, um das Verschwinden der Bromdämpfe herbeizuführen.

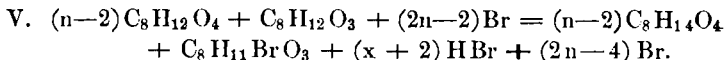
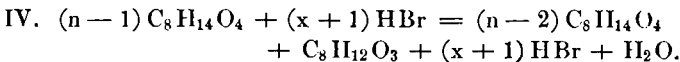
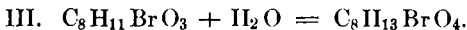
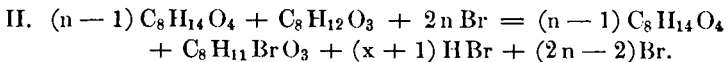
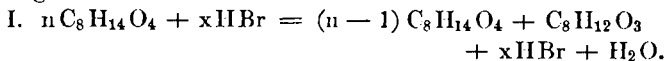
Wie diese Versuche zeigen, ist schon ein verschwindend kleiner Bruchtheil der der obigen Gleichung entsprechenden Phosphormenge (0.05 pCt. der angewandten Korksäure und wahrscheinlich noch weniger) genügend, um die Substitution, die ohne diesen geringfügigen Zusatz von amorphem Phosphor im Wasserbade wenigstens nicht eintreten würde, zu vollenden. Die Wirkung des Phosphors muss daher als eine sogenannte katalytische angesehen werden, d. h. sie besteht nur darin, dass sie den Anstoss giebt zu einer Reihe von Reaktionen, in deren Verlauf immer wieder neue Molekeln der der Einwirkung des Broms sonst unzugänglichen Korksäure in solche Derivate übergeführt werden, auf welche das Brom substituierend einwirken kann. Die Art und Weise, in welcher dies geschieht, lässt verschiedene Erklärungen zu. Es ist wohl kein Zweifel, dass bei der ersten Einwirkung von Brom auf das Gemenge von Phosphor und Korksäure in der Kälte sich zunächst Phosphorbromid bildet. Dieses reagirt entweder schon in der Kälte, jedenfalls aber beim Erwärmen auf einen Theil des Korksäurehydrats in der der obigen Gleichung entsprechenden Weise, so dass auf das entstandene Korksäureanhydrid nun das Brom substituierend einwirken kann unter Bildung von Bromkorksäureanhydrid und Bromwasserstoff.

Der die Katalyse erklärende Kreisprocess stellt sich nun dadurch her, dass sich entweder das entstandene Bromkorksäureanhydrid mit dem unveränderten Korksäurehydrat einfach umsetzt in Bromkorksäurehydrat und Korksäureanhydrid, auf welches letztere dann wieder neue Mengen Brom substituierend einwirken können, entsprechend den folgenden Gleichungen:



u. s. f. bis alles Brom bezw. alle Korksäure verschwunden ist, oder, was für uns noch wahrscheinlicher ist, es findet die weitergehende Anhydridisirung der Korksäure unter Mithilfe der bei der ersten Einwirkung entstehenden und sich stetig vermehrenden Bromwasserstoffsäure statt. Dass in der That Bromwasserstoffsäure auf Dicarbonsäuren anhydridisirend einzuwirken vermag, geht aus den Untersuchungen von Urech¹⁾ über die Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäureäther hervor. Wir glauben jedoch noch besonders hervorheben zu müssen, dass man sich diese Reaktion nicht so zu denken braucht, als ob die sich bei der voranschreitenden Substitution fortgesetzt bildende Bromwasserstoffsäure auch fortgesetzt dem noch vorhandenen Korksäurehydrat Wasser entziehe, so dass schliesslich in dem Reaktionsprodukt nur gebromtes Korksäureanhydrid und wässerige Bromwasserstoffsäure zugegen wäre. Diese Vorstellung steht schon im Widerspruch mit dem tatsächlichen Ergebniss, dass erhebliche Mengen eines Säureanhydrids nur bei Anwendung grösserer Phosphormengen nachzuweisen sind. Es ist vielmehr kaum zu bezweifeln, da zwischen Wasser und Bromwasserstoff einerseits und Wasser und Korksäureanhydrid andererseits ein anderes Anziehungsverhältniss bestehen wird, als zwischen den Erstgenannten und Wasser und Bromkorksäureanhydrid, dass das bei der Substitution entstandene Bromkorksäureanhydrid vermöge seiner stärkeren Anziehung zum Wasser das vorher von der überschüssigen Bromwasserstoffsäure dem Korksäurehydrat entzogene Wasser wieder aufnehmen und sich in Bromkorksäurehydrat umwandeln kann. Der dadurch wieder entwässerte Bromwasserstoff hat aber jetzt aufs Neue die Fähigkeit erlangt auf Korksäurehydrat wasserentziehend einzuwirken.

Der Vorgang der Katalyse würde sich darnach durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:



u. s. f.

Welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist, können wir bis jetzt noch nicht entscheiden. Es wird sich diese Frage wohl durch die Bestimmung der Substitutionsgeschwindigkeit beantworten

¹⁾ Diese Berichte XIII, 340.

lassen. Im ersteren Falle wird diese für gleiche Zeitintervalle eine gleichmässige, in dem zweiten Falle dagegen, da die Menge des Bromwasserstoffs stetig wächst, eine beschleunigte sein müssen.

Eine dritte mögliche Erklärung, dass durch die gebildete Bromwasserstoffsäure ein Additionsprodukt zwischen Korksäure, Brom und Bromwasserstoff zu Stande kommt, ähnlich wie es der Eine von uns bei der Essigsäure beobachtet hatte, darf gleichfalls nicht aus dem Auge gelassen werden, wenn auch ein direkter Beweis für das Bestehen einer derartigen additionellen Verbindung bei den Dicarbonsäuren noch nicht beigebracht ist. Eine Beobachtung, welche für das Bestehen solcher lockeren Molekülverbindungen auch in der Reihe der zweibasischen Säuren spricht, möge jedoch hier Erwähnung finden. Wenn man nämlich bei der Bromirung das Erhitzen im Wasserbade unterbricht, ehe die Substitution beendet ist, so findet man, wenn auch in der Hitze die Röhre noch dick mit Bromdämpfen angefüllt war, nach dem Erkalten der Röhre den Bromdampf fast vollständig verschwunden, und auch nach dem Oeffnen der Röhre ist die Tension des noch unveränderten Broms eine sehr geringe, während nach dem Uebergiessen des röthlich gefärbten festen Röhreninhaltes mit Wasser eine reichliche Bromabscheidung und Entwicklung der Bromdämpfe stattfindet.

Die Bromirung selbst wurde wie gewöhnlich in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen. Die Röhren wurden gewöhnlich mit je 10 g reiner und zur Entfernung jeder Feuchtigkeit vorher geschmolzener und fein zerriebener Korksäure, mit welcher man die nöthige Menge trockenen amorphen Phosphors innig gemengt hatte, beschickt, dann die abgemessene Brommenge in kleinen Portionen allmählich zugesetzt. Bei Anwendung von grösseren Mengen Phosphor (0.5 g) geht die erste Einwirkung des Broms unter Feuererscheinung und heftiger Bromwasserstoffentwicklung vor sich. Man darf daher das Brom immer nur in kleinen Portionen und erst dann zusetzen, wenn die vorhergehende heftige Einwirkung nachgelassen hat, was man am einfachsten durch eine automatisch wirkende Tropfvorrichtung erreicht. Wendet man weniger Phosphor (0.1 g und darunter) an, so kann man die nöthige Brommenge auch auf einmal zusetzen, ohne von der entweichenden Bromwasserstoffsäure zu sehr belästigt zu werden. Nach dem Zuschmelzen wird das Rohr im Wasserbad so lange erhitzt, bis die rothbraune Farbe des freien Broms vollständig verschwunden und der in der Wärme vollkommen flüssige Röhreninhalt nur noch gelb gefärbt erscheint. Aus der geöffneten Röhre wird dann durch längeres Erwärmen im Wasserbad der Bromwasserstoff grösstentheils verjagt und der bald mehr, bald weniger fest gewordene Röhreninhalt in heissem Wasser gelöst. Aus der vollkommen klaren Lösung scheidet sich beim Erkalten ein aus Mono- und Dibromkorksäure bestehendes

Gemenge in der Form eines schweren Oeles ab, das erst nach einiger Zeit, besonders bei öfterem Umrühren mit dem Glasstab krystallinisch erstarrt. Es wird hierauf mit kaltem Wasser fein zerrieben und auf dem Saugfilter gut ausgewaschen, um Bromwasserstoff und Phosphorsäure vollständig zu entfernen. Die Waschwässer und Mutterlaugen werden für sich eingedampft und geben noch eine kleine Menge krystallisirter Säuren. Die davon resultirende Mutterlauge wird mit Aether ausgeschüttelt, wobei ein schwer krystallisirender Syrup hinterbleibt, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

Die Trennung der Monobrom- von der Dibromkorksäure in diesem Gemenge gelingt am besten nach folgendem, auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden Säuren in warmem Wasser beruhenden Verfahren. Monobromkorksäure löst sich nämlich schon in Wasser von 60—70° beinahe in jedem Verhältniss, während die Dibromkorksäure sich erst in kochendem Wasser leicht löst. Digerirt man daher das gewaschene rohe Gemenge beider Säuren mit Wasser von 60 bis 70° einige Minuten, so setzt sich die Dibromkorksäure als feiner, krystallinischer Schlamm zu Boden, während die Monobromkorksäure vollkommen in Lösung geht. Wird das nach dem Abgiessen der Lösung zurückbleibende feine Pulver von Dibromkorksäure noch zweimal mit Wasser von 60—70° digerirt, schliesslich abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen, so wird die letzte Spur von Monobromkorksäure entfernt, so dass nach dem Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedendem Wasser reine Dibromkorksäure erhalten wird.

Grössere Schwierigkeiten macht die Reingewinnung der Monobromkorksäure. Aus der nach dem Vorhergehenden durch Abgiessen erhaltenen klaren Lösung scheidet sich die Monobromkorksäure nach dem Erkalten als schweres Oel ab, das aber stets noch beträchtliche Mengen von Dibromkorksäure gelöst enthält und bald wieder erstarrt. Die erstarrte Masse wird dann aufs Neue mit einer geringeren Menge weniger warmen Wassers als das erste Mal digerirt, worauf wieder ein Theil der in dem Oel gelöst gewesenen Dibromkorksäure zurückbleibt. Die aus der abgegossenen warmen Lösung sich wieder als Oel ausscheidende und bald wieder erstarrende Monobromkorksäure enthält immer noch Dibromkorksäure, welche sich aber auch durch öftere Wiederholung dieser Operation nicht vollständig von der Monobromkorksäure trennen lässt. Man muss zu diesem Zwecke noch einen anderen Weg einschlagen. Die Monobromkorksäure besitzt, wie schon erwähnt, die Eigenschaft, sich aus ihrer wässrigen Lösung als Oel abzuscheiden, das nur ganz allmählich und erst nach längerem Stehen vollständig erstarrt. Unter den zuerst sich ausscheidenden Krystallen befindet sich der grösste Theil der im Oel gelöst gewesenen Dibromkorksäure; saugt man daher nach eingetretener theilweiser Krystallisation das Oel

von dem krystallisirten Theil ab, so enthält der letztere fast alle Dibromkorksäure, die durch nochmalige Behandlung mit lauem Wasser und fraktionirte Krystallisation jetzt vollends abgeschieden werden kann, während das Oel nur noch Spuren derselben enthält.

Nachdem wir so ein Verfahren herausgefunden hatten, welches uns die Trennung der Dibromkorksäure von der Monobromkorksäure fast quantitativ genau ermöglichte, haben wir noch eine Anzahl von Versuchen mit wechselnden Phosphor- und Brommengen ausgeführt, um namentlich die Frage zu entscheiden, ob die Phosphormenge von nachweisbarem Einfluss auf die Bildung des einen oder des anderen Substitutionsproduktes ist oder nicht. Unsere Versuche haben diese Frage dahin entschieden, dass, so lange wenigstens der Phosphorzusatz diejenige Grenze nicht überschreitet, bei welcher nur das Anhydrid aber kein Bromid sich bilden kann, nur die Menge des zugesetzten Broms für die Natur des entstehenden Substitutionsproduktes maassgebend ist.

I. Versuch.

10 g Korksäure, 5 ccm Brom und 0.400 Phosphor geben 15.1 g krystallisirtes Gesamtsubstitutionsprodukt, darin nur 0.4 g Dibromkorksäure.

II. Versuch.

10 g Korksäure, 7 ccm Brom und 0.400 g Phosphor gaben im Ganzen 18.0 g Substitutionsprodukte, darin 5.1 g Dibromkorksäure.

III. Versuch.

10 g Korksäure, 3.7 ccm Brom und 0.100 g Phosphor gaben 17.4 g Substitutionsprodukte mit 3.1 g Dibromkorksäure.

IV. Versuch.

10 g Korksäure, 3 ccm Brom und 0.075 g Phosphor gaben 15.2 g Substitutionsprodukte mit höchstens 0.5 g Dibromkorksäure.

V. Versuch.

10 g Korksäure, 5 ccm Brom und 0.075 g Phosphor gaben 17.8 g Substitutionsprodukte mit 7.6 g Dibromkorksäure.

VI. Versuch.

10 g Korksäure, 6 ccm Brom und 0.075 g Phosphor gaben 18.3 g Substitutionsprodukte mit 9.5 g Dibromkorksäure.

VII. Versuch.

10 g Korksäure, 3 ccm Brom und 0.050 g Phosphor gaben 15.4 g Gesamtsubstitutionsprodukt und fast keine Dibromkorksäure.

Ganz ähnliche Resultate wie bei diesem VII. Versuche wurden auch erhalten, als bei gleicher Brommenge der Phosphorzusatz auf 0.025 g, dann auf 0.010 g und schliesslich auf 0.005 g vermindert wurde.

Wie diese Versuche ergeben, wird bei Anwendung von soviel Brom als zur Bildung der Monobromkorksäure nöthig ist, diese fast ausschliesslich gebildet, während bei steigendem Bromzusatz immer mehr der Dibromkorksäure entsteht. Es ist daher kein Zweifel, dass unter den angegebenen Verhältnissen die Einwirkung des Broms auf die Korksäure in zwei deutlich unterschiedenen Phasen:

1) Umwandlung der Korksäure in Monobromkorksäure,

2) Umwandlung der Monobrom- in Dibromkorksäure,

erfolgt, und nicht in der Weise, dass beide Substitutionsprodukte gleichzeitig neben einander entstehen.

Man hat es daher bei dem von uns vorgeschlagenen Bromirungsverfahren ganz in der Hand, sowohl Mono-, als auch Dibromkorksäure nach Belieben darzustellen. Für die Darstellung der Monobromkorksäure wird es sich übrigens empfehlen, da die Trennung der unverändert gebliebenen Korksäure von der Monobromkorksäure schwieriger ist, als die Trennung der Dibromkorksäure von derselben, den Bromzusatz so zu bemessen, dass noch eine kleine Menge Dibromkorksäure mitentsteht. Man ist dann sicher, in dem Reaktionsprodukt keine unveränderte Korksäure mehr anzutreffen.

Ueber die Eigenschaften und das Verhalten der beiden, von uns rein dargestellten Substitutionsprodukte der Korksäure können wir bis jetzt folgende Angaben machen.

Monobromkorksäure.

Die Monobromkorksäure lässt sich nicht in deutlichen Formen krystallisirt erhalten. Sie scheidet sich aus heisser, concentrirter, wässriger Lösung als ein farbloses, schweres Oel aus, welches erst nach einiger Zeit, rascher beim Umrühren mit einem Glasstab, zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt, der sich durch Zerdrücken mit dem Glasstab in ein feines Pulver verwandeln lässt. Aus verdünnteren Lösungen wird sie in zusammenhängenden Krystallkrusten erhalten. In Alkohol und Aether ist sie schon in der Kälte sehr leicht löslich; in Petroleumäther dagegen so gut wie gar nicht. Aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich in harten, an den Wänden fest haftenden Krusten ab.

Eine Brombestimmung ergab 31.60 pCt. Brom statt 31.62 pCt. Brom.

Bei einer zweiten Bestimmung, mit einer weniger sorgfältig gereinigten Substanz ausgeführt, wurden 32.59 pCt. Brom gefunden.

Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 102—103°.

Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich unter theilweiser Verkohlung und Entwicklung von Bromwasserstoff, Kohlensäure und eigenthümlich gewürzhaft riechenden Dämpfen; das in die Vorlage übergehende, krystallinisch erstarrende Destillat besteht fast ausschliess-

lich aus wieder zurückgebildeter Korksäure. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Bromwasserstoff entzogen. Es entsteht eine neue bromfreie, aus Wasser leicht krystallisirbare Säure vom Schmelzpunkt 165—170°, wahrscheinlich das Isomere der Xeronsäure, für welche wir den Namen Suberconsäure in Vorschlag bringen.

Feuchtes Silberoxyd wirkt sehr energisch ein; es bildet sich Bromsilber und das Silbersalz einer Oxysäure, welches nach dem Zersetzen durch überschüssige Salzsäure beim Schütteln mit Aether auf denselben eine leicht krystallisirbare, in kaltem Wasser schwer lösliche Säure vom Schmelzpunkt 137° abgibt, welche entweder die Oxykorksäure selbst oder das Aetheranhydrid derselben sein wird.

Auch die Einwirkung des Cyankaliums auf Monobromkorksäure haben wir studirt, um zur Synthese einer neuen dreibasischen Säure zu gelangen. Die Säure wurde mit kohlen-saurem Kali neutralisirt und dann in alkoholischer Lösung mit Cyankalium einige Zeit und nachdem unter Braunfärbung eine deutliche Abscheidung von Bromkalium stattgefunden hatte, mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Nachlassen der Ammoniakentwicklung wurde auf dem Wasserbade der Alkohol verdampft, die braungefärbte, wässrige Lösung durch Salzsäure zersetzt und der entstandene, braunschwarze Niederschlag nach dem Auswaschen mit heissem Wasser ausgekocht, heiss filtrirt und auf diese Weise die mit entstandenen, humusartigen Verbindungen grösstentheils entfernt. Aus der heissen Lösung krystallisirten beim Erkalten gelb gefärbte Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure weiss erhalten werden konnten, die aber nach ihrem, bei 140° liegenden Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten aus reiner Korksäure bestehen. Diese leichte, auch bei Halogenderivaten der Bernsteinsäure schon beobachtete Reduktion durch Cyankalium lässt sich wohl am einfachsten dadurch erklären, dass zunächst die dreibasische Säure entsteht, die sich aber bei der angegebenen Behandlung, besonders beim Abdampfen mit dem überschüssigen Alkali unter Kohlen-säureabspaltung wieder in die zweibasische Säure umwandelt.

Dibromkorksäure.

Die Dibromkorksäure krystallisirt aus ihrer heissen, wässrigen Lösung in flachen, weissen, stark glänzenden, häufig sternförmig vereinigten, zugespitzten Prismen vom Schmelzpunkt 172—173°. Zwei Brombestimmungen ergaben 48.10 und 47.95 statt 48.19 pCt. Brom. In kaltem Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich, in Petroleumäther ist sie in der Kälte, wie in der Wärme so gut wie unlöslich. Wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, findet partielle Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff und

Bildung schwarzbrauner, theerartiger, auch in heissem Wasser schwer löslicher Produkte statt.

Durch alkoholisches Kali entsteht eine flüchtige, ölige Säure von widerwärtigem, an faulendes Kraut erinnernden Geruch, mit Silberoxyd eine leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Säure, wahrscheinlich die entsprechende Dioxykorksäure, welche besonders durch ein in Wasser lösliches und daraus leicht krystallisirbares Calciumsalz charakterisirt ist.

Die nähere Untersuchung der gebromten Korksäuren, sowie ihrer hier nur beiläufig erwähnten neuen Derivate behalten wir uns vor, und hoffen, dass wir sowohl über die einzelnen neuen Verbindungen, als auch über die gleichfalls schon in Angriff genommenen Bromirungsversuche anderer Dicarbonsäuren in Bälde genauere Mittheilung machen können.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule; Januar 1882.

29. Ad. Liebmann: Synthese der homologen Phenole.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

a. Isobutylphenol.

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ habe ich ziemlich genau die Darstellungsmethode dieses Phenols beschrieben. Ich möchte jedoch noch einige Erfahrungen, die die Ausbeute beträchtlich steigern und mit deren Hülfe sich dieser Körper spielend leicht machen lässt, in ergänzender Weise hinzufügen. Man erwärmt das Gemenge von Phenol, Isobutylalkohol und Zinkchlorid so lange mit starker Flamme, bis ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer 180° zeigt. Alsdann mässigt man die Wärmezufuhr und verfährt genau, wie ich es in meiner ersten Abhandlung mitgetheilt habe. Die Reaktion tritt bei 180° ein und während des ganzen Verlaufs derselben wurden kaum Temperaturschwankungen bemerkt — das Thermometer schwankte zwischen 180—182°. Die Operation nimmt ziemlich genau, ganz unabhängig von der Menge des angewandten Materials, 45 Minuten in Anspruch, wie mich fast sämtliche Darstellungen lehrten. Gerade die Kenntniss der Dauer des Reaktionsverlaufs befördert die Ausbeute sehr, da das Auftreten weisser Dämpfe, die ich früher als Kriterium für die Beendigung der Reaktion angegeben habe, schon weitgehende Zersetzungen anzeigt. Man kann sich auf diese Weise in sehr kurzer Zeit diesen Körper kiloweise machen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1842.