

genau in derselben Weise wie die des Alizarinblaus S. Die Lösungen trüben sich und es scheidet sich Chinolin aus.

Es erscheint uns daher nicht zweifelhaft, dass im Alizarinblau wie im Chinolin die stickstoffhaltige Gruppe die Verbindungsfähigkeit mit den Bisulfiten bedingt.

353. H. Roemer: Ueber ein neues Nitroanthrachinon und Amidoanthrachinon, sowie eine neue Darstellungsweise des Erythrooxyanthrachinons.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli vom Verfasser.]

(Eingegangen am 28. Juli.)

I. Orthonitroanthrachinon.

Bei meinen Versuchen, das bis dahin noch unbekannte Amidoanthracen darzustellen, war ich ausgegangen, einmal von dem Nitro- resp. Amidoanthrachinon von Böttger und Petersen¹⁾, und dann von dem von v. Perger²⁾ entdeckten isomeren Amidoanthrachinon. Böttger und Petersen hatten ihr Nitroanthrachinon durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anthrachinon erhalten, und das Amidoanthrachinon durch Reduktion der Nitroverbindung, während v. Perger die isomere Amidoverbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf die Anthrachinonmonosulfosäure gewonnen hatte. Allein nur das v. Perger'sche Amidoanthrachinon hatte zum Ziele geführt, nämlich bei der Reduktion mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor das Anthracylamin gegeben, welches ich in diesen Berichten (XV, 223) beschrieben habe.

Die Reduktion des Nitro- resp. Amidoanthrachinons von Böttger und Petersen lieferte unter anderen einen stickstofffreien Körper, von dem ich die Vermuthung aussprach, dass er Dihydroanthranol sei, indem er wie dieses äusserst leicht in Anthracen überzuführen war. Dieses auffallende Resultate machte natürlich eine erneute Untersuchung nothwendig, deren Resultate in Folgendem niedergelegt sind.

Was nun zunächst die Darstellung des Nitroanthrachinons anbelangt, so gelang mir dieselbe nicht nach der einfachen von Böttger und Petersen angegebenen Methode, nämlich Kochen von Anthrachinon mit Salpetersäure. Dieselbe Erfahrung haben v. Perger³⁾ und Claus

¹⁾ Diese Berichte VI, 16. Annalen 166, 147.

²⁾ Diese Berichte XII, 1566.

³⁾ Diese Berichte XII, 1566.

und Hertel¹⁾ gemacht. Letztere haben deshalb eine andere Methode angegeben und angewendet, um dieses Nitroanthrachinon darzustellen, die in der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Bibromanthracen besteht. Auf diese Weise hatte ich auch das Produkt erhalten, welches mir bei der Reduktion Dihydroanthranol geliefert hatte. Es besass den von Böttger und Petersen sowie von Claus und Hertel angegebenen Schmelzpunkt sowie auch die Eigenschaften. Ich habe nun von Neuem und zu wiederholten Malen versucht, Nitroanthrachinon auf diese Weise darzustellen und bin auch zu Produkten gelangt, die den Schmelzpunkt 220—224—230° zeigten; allein derselbe erhöht sich, wie die nähere Untersuchung mir jetzt gezeigt hat, schliesslich auf 277°, also den des Anthrachinons. Dasselbe wurde leicht an seinen so charakteristischen Eigenschaften erkannt; es hatte sich stets in grösserer oder kleinerer Menge gebildet, und so erklärt sich denn auch einfach das Auftreten von Dihydroanthranol bei der Reduktion des bei 230° schmelzenden Einwirkungsproduktes von Salpetersäure auf Bibromanthracen. Aus den Mutterlaugen ein einheitliches bei 230° schmelzendes Produkt zu gewinnen, gelang mir auf keine Weise.

Ich habe nun versucht, das Nitroanthrachinon durch Einwirkung einer berechneten Menge von Salpetersäure auf in Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon zu erhalten, und hierbei bildet sich auch eine Mononitroverbindung, welche indessen ganz verschieden ist von der von Böttger und Petersen und welche auch nicht dem Amidoanthrachinon von v. Perger entspricht, dessen zugehörige Nitroverbindung noch nicht bekannt ist.

Löst man Anthrachinon in concentrirter Schwefelsäure und fügt die zur Bildung einer Nitroverbindung nöthige Menge Salpetersäure hinzu, so tritt gelinde Erwärmung ein und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von kleinen, derben, glänzenden Krystallen; sie ist in 1—2 Tagen vollendet und giesst man nun in eine grosse Menge Wasser, so erhält man einen fast weissen Niederschlag, der, wie der Vorversuch zeigte, aus drei ihrer Löslichkeit in Alkohol nach ganz verschiedenen Körpern besteht. Derjenige, dessen Löslichkeit in der Mitte steht, zieht durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit und durch die Schönheit seiner Krystalle die Aufmerksamkeit sofort auf sich. Er bildet sich aber unter den eben angegebenen Bedingungen in nicht sehr grosser Menge (es entsteht dabei hauptsächlich die am leichtesten lösliche Verbindung) und es wurde deshalb eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, seine Bildung zu begünstigen, entweder durch längere oder kürzere Einwirkung der Salpetersäure, durch Anwendung eines Ueberschusses derselben oder durch höhere oder niedrigere

¹⁾ Diese Berichte XIV, 978.

Temperatur. Als bestes Verfahren hat sich schliesslich herausgestellt, einen kleinen Ueberschuss von Salpetersäure anzuwenden (auf 10 g Anthrachinon ca. 4.5 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48) und das Gemisch 1—2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Aber auch so bilden sich stets alle drei Körper, deren Trennung nun auf folgende Weise geschah. Das Rohprodukt wird nach dem Waschen mit Wasser mit Aether geschüttelt, bis derselbe fast nichts mehr aufnimmt. Es bleibt hierbei der Körper zurück, welcher sich aus der Lösung in Schwefelsäure ausgeschieden hatte; die ätherische Lösung wird abdestillirt, bis grade eine Ausscheidung von Krystallen beginnt, nach dem Erkalten wird filtrirt und in der Mutterlauge befindet sich nun der in Alkohol am leichtesten lösliche Körper, während die Krystalle nur wenig davon beigemischt enthalten, sondern hauptsächlich aus der oben erwähnten, aus Alkohol prachtvoll krystallisirenden Verbindung bestehen. Ihr Schmelzpunkt liegt nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren constant bei 220° .

Die Trennung der drei Körper wurde nun absichtlich noch auf andere Weise bewerkstelligt (obgleich sie auf eben beschriebene sehr gut gelingt), nämlich um zu erfahren, ob sich ausserdem noch andere Verbindungen bilden, resp. ob sich obige drei noch weiter zerlegen lassen. Es wurde z. B. die Lösung in Schwefelsäure filtrirt, um die oben erwähnten kleinen Krystalle abzuscheiden, die Mutterlauge in Wasser gegossen und die ausgeschiedenen Flocken mit Aether behandelt, wobei ebenfalls die bei 220° schmelzende Verbindung erhalten wird. Die Trennung gelingt ferner auch vollständig auf folgende einfache, auch für grössere Quantitäten leicht anwendbare Art: Das Rohprodukt wird mit einer zur Lösung bei weitem nicht ausreichenden Menge Alkohol ausgekocht; aus dem Filtrat, welches rothgelb ist, scheidet sich die leicht lösliche Verbindung in kleinen, fast weissen Nadeln ab; die zweite Auskochung, schon hellgelb gefärbt, giebt neben den fast weissen Nadeln, die keinen Glanz besitzen, schon die tief gelben, stark glänzenden Nadeln, die folgende giebt dann ausschliesslich die letztere Verbindung und zurück bleibt der in Alkohol fast unlösliche, in Schwefelsäure schwer lösliche Körper. Es wurde vorläufig nur der bei 220° schmelzende untersucht: der Schmelzpunkt bleibt constant auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus unzureichenden Mengen Alkohol, was geschah, um etwaige kleine Mengen der in Alkohol fast unlöslichen Substanz zu entfernen.

Die Analyse gab Zahlen, welche scharf auf die Zusammensetzung eines Mononitroanthrachinons stimmen:

| | Gefunden | | Theorie für $C_{14}H_7O_2NO_2$ |
|---|----------|------|--------------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 66.04 | — | 66.40 pCt. |
| H | 3.14 | — | 2.77 » |
| N | — | 5.46 | 5.53 » |
| O | — | — | 25.30 » |
| | | | 100.00 pCt. |

Da diese Zahlen nun auch erhalten werden können, wenn man ein Gemisch von Anthrachinon und Dinitroanthrachinon verbrennt, und überdies die Mononitroverbindung in ihrem Aeusseren und ihren Löslichkeitsverhältnissen grosse Aehnlichkeit mit dem Anthrachinon hat, so war es absolut nothwendig auf einen Gehalt an diesem zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde die Nitroverbindung mit Schwefelammonium gekocht, bis die abgeschiedenen rothen Flocken ihre Farbe nicht mehr veränderten, und zeigte es sich dann, dass die so gewonnene Amidoverbindung vollständig in kalter, starker Salzsäure auflöslich war. Da nun Anthrachinon unter denselben Verhältnissen von Schwefelammonium nicht angegriffen wird, wie ein direkter Versuch lehrte, und sich auch nicht in Salzsäure auflöst, so war dadurch die Abwesenheit desselben in der analysirten Nitroverbindung bewiesen, und folglich auch, da die Zahlen scharf sind, die des Dinitroanthrachinons.

Die Eigenschaften der Nitroverbindung sind folgende:

Schmelzpunkt 220° .

Sublimirt in gelben, sägeförmigen Blättchen.

In Wasser unlöslich.

In Alkohol, Aether und Eisessig schwer löslich, krystallisirt daraus in stark glänzenden, prismatischen Nadeln.

In Benzol und Chloroform leichter löslich mit gelber Farbe.

In concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe löslich, die beim Erhitzen in Rothgelb übergeht. In Wasser gegossen, fällt jetzt ein rothvioletter Niederschlag, der sich in Alkohol mit Purpurfarbe auflöst. Die Lösung zeigt zwei starke Bänder.

In Nitrobenzol und in Anilin ziemlich leicht mit gelbrother Farbe löslich.

Vergleicht man diese Eigenschaften mit denen, die Böttger und Petersen von ihrem Nitroanthrachinon angeben, so findet ein ziemlich bedeutender Unterschied in dem Schmelzpunkt statt. Immerhin war ich noch geneigt anzunehmen, dass beide Verbindungen identisch seien, der höhere Schmelzpunkt von einer kleinen Menge einer Verunreinigung herrühre und hoffte dieselbe Amidoverbindung wie Böttger und Petersen daraus zu erhalten. Allein dies ist nun durchaus nicht der Fall; in der neuen Amidoverbindung treten die Unterschiede beider auf das schärfste hervor und damit ist natürlich auch die Identität der Nitroverbindungen vollkommen ausgeschlossen.

II. Orthoamidoanthrachinon.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht, wie schon oben erwähnt wurde, durch Kochen der Nitroverbindung mit Schwefelammonium; noch vortheilhafter jedoch ist es als Reduktionsmittel Zimnoxidkalkali anzuwenden. Bringt man die fein zertheilte, in Wasser suspendirte Nitroverbindung damit zusammen, so entsteht zunächst eine grüne Lösung; dieselbe geseht bald, besonders schnell beim Erwärmen, zu einem Brei von rothen Nadeln, die sich bei längerem Stehen oder Erwärmen zusammenballen und dann leicht abfiltrirt werden können. Ob die Reduktion vollendet, sieht man leicht daran, dass sich die rothen Nadeln vollständig in kalter Salzsäure lösen. Es wird dann filtrirt (das Filtrat ist ganz schwach violett gefärbt) und aus verdünnter Salzsäure oder Alkohol oder auch Eisessig umkrystallisirt. Die Krystallisation aus Salzsäure geschieht am Besten so, dass die Amidoverbindung mit concentrirter Salzsäure schwach erwärmt wird, wobei eine farblose Lösung entsteht; zu dieser wird dann Wasser zugesetzt bis ein rother Niederschlag fällt, derselbe löst sich beim Kochen und beim Erkalten scheiden sich prachtvoll glänzende, rubinrothe, irisirende Nadeln aus, deren Aussehen an das des Murexids erinnert. Dieselben Krystalle und von demselben Schmelzpunkt 241° erhält man aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure. Eine einmalige Krystallisation genügt, um die Verbindung analysenrein zu erhalten, ja sie entsteht in diesem Zustand auch sofort, wenn man die Nitroverbindung in Alkohol löst, Wasser hinzufügt, so dass sie in Form von weissen Flocken ausfällt und hierzu Zimnoxidkalkalilösung giesst; es löst sich sofort Alles mit grüner Farbe auf, nach zwölf Stunden ist die Farbe in Rothgelb übergegangen und es haben sich die prachtvollen Nadeln der Amidoverbindung in grosser Menge ausgeschieden. Dieselben sind nach dem Waschen mit Wasser vollständig rein.

Die Analyse zeigte denn auch, dass ein Amidoanthrachinon vorlag:

| | Gefunden | | Theorie für $C_{14}H_7O_2NH_2$ | |
|---|----------|------------|--------------------------------|-------------|
| | I. | II. | | |
| C | 75.08 | 75.65 pCt. | C | 75.33 pCt. |
| H | 4.42 | 4.31 » | H | 4.03 » |
| | | | N | 6.28 » |
| | | | O | 14.36 » |
| | | | | 100.00 pCt. |

Eigenschaften:

Schmelzpunkt 241° .

Sublimirt ohne Verkohlung in tief rothen Nadeln.

In Wasser fast unlöslich.

In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig leicht löslich mit rothgelber Farbe.

In concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe löslich.

In concentrirter Salzsäure besonders im frisch gefällten Zustand ziemlich leicht löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz in fast weissen Nadeln ab. Dieselben werden beim Waschen mit Wasser roth, d. h. in die freie Amidoverbindung und Salzsäure zerlegt.

Aus diesen Eigenschaften ist ersichtlich, dass dieses Amidoanthrachinon nicht identisch, sondern total verschieden von der von Böttger und Petersen unter diesem Namen beschriebenen und auch von Claus und Hertel untersuchten Verbindung ist. Schon ihr Schmelzpunkt ist um 15° höher (256°) angegeben und ferner sagen Claus und Hertel, dass sie selbst von rauchender Salzsäure nur spurenweise gelöst wird, während das eben beschriebene Amidoanthrachinon selbst in kalter Salzsäure löslich ist. Auch was die Löslichkeit in Alkohol, Aether oder Eisessig anlangt, tritt ein bedeutender Unterschied hervor, indem das Orthoamidoanthrachinon in diesen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, während Böttger und Petersen ihre Verbindung als darin schwer löslich bezeichnen.

Acetylorthoamidoanthrachinon.

Die Acetylrirung geschah durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Auf Zusatz von Wasser fallen gelbe Flocken, die in Alkohol leicht löslich sind und daraus in orangerothern Nadeln vom Schmelzpunkt 202° krystallisiren. Die Verbindung ist vollständig unlöslich in kalter Salzsäure, beim Kochen jedoch tritt Spaltung in die Componenten ein und daher erfolgt vollständige Lösung, aus welcher durch Wasser die freie Amidoverbindung ausfällt.

Sie löst sich in Aether mit rein gelber Farbe.

Die Analyse zeigte, dass eine Monoacetylverbindung vorlag.

| | Gefunden | Theorie für $C_{14}H_7O_3NH(C_2H_3O)$ |
|---|----------|--|
| C | 72.54 | 72.15 pCt. |
| H | 4.64 | 4.15 » |
| N | — | 5.28 » |
| O | — | 18.12 » |
| | | 100.00 pCt. |

Durch den Eintritt der Acetylgruppe in dieses neue Amidoanthrachinon, welches ich als Orthoverbindung bezeichne (warum wird weiter unten erörtert werden) und in das von v. Perger ist der Schmelzpunkt um gleich viele Grade heruntergegangen, nämlich:

| | | | |
|-----------------------------|----------------|----------------------------------|-----------------|
| <i>o</i> -Amidoanthrachinon | 241 $^{\circ}$ | v. Perger's Amidoanthrachinon | 302 $^{\circ}$ |
| Acetylverb. desselben | 202 $^{\circ}$ | Acetylverbindung desselben . . . | 263 $^{\circ}$ |
| Differenz . . | 39 $^{\circ}$ | Differenz . . | 39 $^{\circ}$. |

Es blieb nun noch übrig das neue Amidoanthrachinon mit dem von v. Perger zu vergleichen. Ich habe Letzteres schon gelegentlich der Darstellung des Anthracylamins daraus in grösseren Mengen dargestellt, und ich kann nur alle von v. Perger gemachten Angaben darüber bestätigen. Weiter habe ich dasselbe auf einen etwaigen Gehalt an Anthrachinon geprüft und frei davon gefunden; die Analyse ergab auch mir scharfe Zahlen.

| | Gefunden | Theorie für $C_{14}H_7O_2NH_2$ |
|---|----------|--------------------------------|
| C | 75.44 | 75.84 pCt. |
| H | 4.25 | 4.03 » |
| N | 6.10 | 6.28 » |

Schliesslich habe ich noch das salzsaure Salz dargestellt und analysirt, was v. Perger unterlassen hatte und ich will die Resultate zur Vervollständigung hier anführen:

Das Amidoanthrachinon löst sich in kochender Salzsäure vollständig auf und beim Erkalten fällt das salzsaure Salz in Form von fast weissen, kleinen Nadeln. Dasselbe lieferte bei der Zersetzung durch Ammoniak folgende Zahlen:

| | Gefunden | Theorie für $C_{14}H_7O_2NH_2 \cdot HCl$ |
|--------------------|----------|--|
| $C_{14}H_7O_2NH_2$ | 84.88 | 85.93 pCt. |
| HCl | 13.99 | 14.06 » |

Die aus dem salzsauren Salz abgeschiedene Base hatte denselben Schmelzpunkt behalten, wie die zu dem Versuch angewendete.

Ausserdem ist das Perger'sche Amidoanthrachinon auch von Liebermann und Bollert ¹⁾ auf anderem Wege erhalten worden und auch sie finden die Angaben seines Entdeckers bestätigt. Die Existenz dieser Verbindung, sowie die Genauigkeit der Angaben darüber stehen somit über allem Zweifel. Zum Vergleich resp. Feststellung der Nichtidentität derselben mit dem von mir eben beschriebenen Amidoanthrachinon genüge es darauf hinzuweisen, dass der Schmelzpunkt um 80° differirt, der der Acetylverbindungen um 61°.

Das Amidoanthrachinon von v. Perger muss seiner Gewinnung nach aus der einen bis jetzt bekannten Anthrachinonmonosulfosäure als Metaverbindung angesehen werden, und indem v. Perger dasselbe durch Diazotiren und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser in Oxyanthrachinon überführte, hat er den direkten Beweis geliefert, dass dem so ist. Diese Angabe ist übrigens ebenfalls von Liebermann und Bollert bestätigt gefunden worden ²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XV, 229.

²⁾ Ich will nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass Böttger und Petersen aus dem von ihnen als Amidoanthrachinon beschriebenen Körper dasselbe Oxyanthrachinon dargestellt zu haben, angeben: es ist nicht recht ersichtlich, wie zwei von einander verschiedene Amidverbindungen dasselbe Phenol liefern können.

Es bleibt nun für das von mir aufgefundene Amidoanthrachinon nur noch die Orthostellung der Amidogruppe übrig; gelingt es dasselbe in Erythrooxyanthrachinon, das Isomere des Oxyanthrachinons überzuführen, so ist erstens der Beweis für die Constitution geliefert, und das neue Amidoanthrachinon als das einzige Isomere des *m*-Amidoanthrachinons vollauf bestätigt.

III. Darstellung von Erythrooxyanthrachinon aus *o*-Amidoanthrachinon.

Das Erythrooxyanthrachinon ist zuerst von Baeyer¹⁾ und Caro¹⁾ aus Phtalsäure und Phenol dargestellt worden; dann wurde es von Liebermann und Giesel²⁾ aus Chinizarin erhalten und somit der Nachweis geliefert, dass die Hydroxylgruppe benachbart zur Ketongruppe steht, dass es also eine Orthoverbindung ist. v. Perger³⁾ gewann es aus dem Alizarindiamid, und schliesslich v. Pechmann⁴⁾ aus der Orthobenzoylbenzoesäure. Ich habe es nun auf folgende Weise aus dem eben beschriebenen Amidoanthrachinon dargestellt. Dasselbe wird in Eisessig gelöst, der kalten Lösung etwas concentrirte Schwefelsäure zugefügt; und jetzt Kaliumnitrit hinzugegeben, bis die rothe Lösung grade in eine gelbe übergegangen ist. Man lässt kurze Zeit stehen, fügt dann Wasser hinzu, kocht und bald scheiden sich gelbe Flocken aus, die sich mit dem Verdunsten des Eisessigs vermehren. Dieselben sind in warmer Natronlauge fast vollständig löslich; zur weiteren Reinigung wurde noch das Barytsalz dargestellt, welches in viel Wasser mit Purpurfarbe löslich ist, sich aber beim Erkalten fast vollständig abscheidet.

Eine Krystallisation aus Alkohol liefert dann sofort schön orangegelbe, federförmige Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 191^o. Dieselben sind in Wasser unlöslich, in Aether und in Benzol leicht löslich mit gelber Farbe.

In kaltem Ammoniak fast unlöslich, in heissem jedoch vollständig löslich. Kalilauge nimmt es mit rothgelber Farbe auf. In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich; die Lösung zeigt keine Absorptionsstreifen. Die Kalischmelze liefert, wenn auch erst bei ziemlich hoher Temperatur, bald sehr reines Alizarin, welches an der Farbe seiner Lösung in Alkalien, deren Absorptionsbänder und an dem Schmelzpunkt erkannt wurde.

¹⁾ Diese Berichte VII, 969.

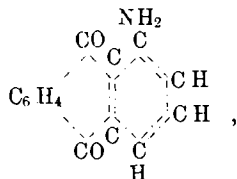
²⁾ Diese Berichte X, 661; XI, 1611.

³⁾ Dissertation pag. 35.

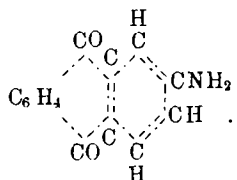
⁴⁾ Diese Berichte XII, 2127.

Aus diesen Eigenschaften folgt, dass Erythrooxyanthrachinon vorlag; die Abwesenheit von Oxyanthrachinon konnte leicht constatirt werden, da die beiden Isomeren ein so verschiedenes Verhalten in mehr als einer Hinsicht zeigen, dass sie gar nicht mit einander verwechselt werden können.

Mithin hat das von mir dargestellte Amidoanthrachinon folgende Constitution:



während dem anderen von v. Perger erhaltenen diese zukommt:



Berlin. Org. Laboratorium der kgl. Technischen Hochschule.

354. C. Liebermann und A. Hagen: Ueber Derivate des Anthroläthers.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli von Hrn. Liebermann.)

(Eingegangen am 11. August.)

Zur Ergänzung unserer letzten Notiz über diesen Gegenstand¹⁾ theilen wir noch folgendes mit. Wir haben bereits angegeben, dass die Substanz, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Anthroläthyläther entsteht, die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}N_2O_5$ eines Binitroanthroläthers habe. Am Schluss unserer Abhandlung wiesen wir aber darauf hin, dass weiteren Versuchen die Entscheidung darüber vorbehalten bleiben müsse, ob dieser und der ganz entsprechenden Verbindung aus dem Methyläther wirklich die einfache Constitution, welche ihre Formeln anzudeuten scheinen, zukomme. Unsere Zweifel wurden durch das eigenthümliche Verhalten dieser Verbindungen veranlasst, indem sie sowohl bei der Reduction mit Zinn, Salzsäure und Eisessig

¹⁾ Diese Berichte XV, 1427.