

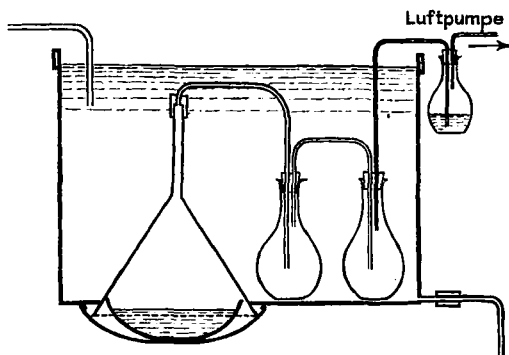
Empfindlichkeit dieser Salzlösungen gegen das Abdampfen. Eine entsprechende Wirkung der Alkalien findet sich öfter erwähnt, diejenige des Wassers scheint nirgends bestimmt ausgesprochen ¹⁾, was die Veröffentlichung dieser Versuche rechtfertigen mag, um so mehr, als die sonstigen Eigenschaften dieser Säure, ihre Beständigkeit gegen die Einwirkung vieler Reagentien und bei Temperaturerhöhung, sowie ihre grosse Acidität ($\frac{4}{5}$ von jener der Salpetersäure) eine so leicht und glatt verlaufende Zersetzung durch Wasser nicht gerade voraussehen lassen.

Tübingen, im December 1885.

655. L. Legler: Ueber Producte der langsamen Verbrennung des Aethyläthers.

(Eingegangen am 21. December.)

Ueber ein neues Product der langsamen Verbrennung des Aethers habe ich bereits berichtet ²⁾; ich erhielt dasselbe in rhombischen Prismen krystallisirt durch rasches Verdunsten der bei diesem Verbrennungs-¹⁾ process sich bildenden Flüssigkeit. Zur Darstellung der letzteren habe ich den in nebenstehender Figur gezeichneten Apparat verwendet,



¹⁾ Bei der Durchsicht der Literatur nach Abschluss meiner Versuche fand ich eine Bemerkung von A. Clermont (Compt. rend. 73, 501), welche auf diesen Gegenstand hindeutet: »ne pouvant évaporer à chaud les solutions de ces sels, qui se décomposent dès qu'on élève leur température . . .« und in Anmerkung: »Je reviendrai sur l'étude de cette décomposition et des produits qui en résultent.« Eine weitere Mittheilung Clermont's hierüber konnte ich jedoch nicht auffinden.

²⁾ Diese Berichte XIV, 602; Ann. Chem. Pharm. 217, 381.

dessen Einrichtung von den schon früher beschriebenen insofern abweicht, als die Herstellung der Ausgangsflüssigkeit vollständig unter Kühlwasser erfolgt.

Der Aether wird in die immer zu zweien in einander gestellten Porzellanschalen gebracht, der Verbrennungsprocess durch ein schwach glühendes, in der Aetherschale aufrecht gestelltes Platinblech eingeleitet und durch Luftzufuhr unterhalten. Die Zersetzungsproducte laufen theils an den Wandungen des überbefindlichen Trichters in die äussere Schale ab, theils condensiren sich dieselben in den Vorlagen zu der sauren, nach Aldehyd riechenden Flüssigkeit, der sogenannten Lampensäure.

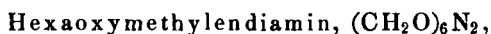
Als Kühlgefäss dient ein Blechtopf, der Trichter ist durch einen Bodenausschnitt in das Innere desselben eingekittet. Der durch den Apparat geführte Luftstrom tritt zwischen den Schalen und dem Trichter ein und passirt zuletzt das ausserhalb befindliche, etwas Wasser haltende Kölbchen, welches die Luftstromregulirung vermittelt.

Die durch Verdunsten der aufgesammelten Flüssigkeit über Schwefelsäure erhaltenen Krystalle ergaben im Mittel die empirische Zusammensetzung $C_{11}H_{33}O_{21}$. Späterhin nahm ich die einfachste Form dieses Körpers als $C_2H_6O_4$ ¹⁾ an, und zwar auf Grund von quantitativen Bestimmungen der auftretenden Zersetzungsproducte, besonders

- von Ameisensäure, Methylaldehyd, Wasserstoff bei Einwirkung von Alkalien,
- von Ameisensäure, Hexamethylenamin, Sauerstoff bei Einwirkung von Ammoniak.

Gleichzeitig deuteten die erhaltenen Zersetzungsproducte theils einen Körper an, welcher als Kern die Methylaldehydgruppe enthielt, theils wiesen noch andere charakteristische Reactionen auf eine mit activem Sauerstoff begabte, wasserstoffhyperoxydähnliche Verbindung hin.

Näheren Aufschluss über die Constitution derselben erhielt ich aber erst durch ein stickstoffhaltiges Derivat, das



welches durch langsame Einwirkung von Ammoniak auf den festen Krystallkörper entsteht. Zu seiner Darstellung gab ich letzteren zwischen zwei Uhrgläser, deren Ränder nicht genau über einander standen, und brachte dieselben nebst einem Schälchen verdünnter Ammonlösung unter eine Glasglocke. In dieser Weise fand das Ammon, welches von Zeit zu Zeit erneuert wurde, nur beschränkten Zutritt zu dem Körper. Nach Beendigung der Gasentwicklung, welche bei der Einwirkung stattfand, wurde das untere Gläschen zur Abdunstung der

¹⁾ Sitzungsber. d. Ges. Isis, Dresden 1882, 81.

gleichzeitig entstandenen Flüssigkeit über Schwefelsäure gestellt und dann die Nebenproducte, hauptsächlich aus Hexamethylenamin und Ameisensäure bestehend, durch Aufnahme in Alkohol oder Wasser in Lösung gebracht und abfiltrirt.

Die Ausbeute des neuen Körpers war eine nur verhältnissmässig geringe, indem das gleichzeitig dabei auftretende Wasser seiner Bildung entgegen zu wirken schien.

Der Körper krystallisirt prismatisch, zum Theil vollkommen würfelförmig.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

- 1) 0.3414 g Substanz lieferten 0.1832 g Wasser und 0.4318 g Kohlen- säure, entsprechend 5.96 pCt. Wasserstoff und 34.50 pCt. Kohlenstoff.
- 2) 0.3238 g Substanz lieferten 0.1759 g Wasser und 0.4120 g Kohlen- säure, entsprechend 6.03 pCt. Wasserstoff und 34.70 pCt. Kohlenstoff.
- 3) 0.4875 g Substanz lieferten 60.5 ccm Stickstoff bei 736.5 B, 21.5° C., entsprechend 13.61 pCt. Stickstoff.
- 4) 0.3246 g Substanz lieferten 40.2 ccm Stickstoff bei 735.0 B, 19.8° C., entsprechend 13.68 pCt. Stickstoff.
- 5) 0.2608 g Substanz beanspruchten zur Neutralisation des Am- moniak nach Verbrennung mit Natronkalk 22.65 ccm Schwefelsäure [100 ccm = 0.4090 g Schwefelsäureanhydrid] entsprechend 13.03 pCt. Stickstoff.

Aus diesen Werthen lässt sich die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6N_2 = (CH_2O)_6N_2$ ableiten, denn diese verlangt 34.61 pCt. Kohlenstoff, 5.77 pCt. Wasserstoff und 13.46 pCt. Stickstoff.

Beim langsamen Erhitzen entwickelt der Körper ohne auffällige Sublimation unangenehmen, käseartigen Geruch, verpufft beim stärkeren Erhitzen sehr lebhaft, indem Blausäure als wesentliches Product auf- tritt; letztere entsteht ebenfalls unter Verpuffung bei Einwirkung von salpetriger Säure.

Der Körper löst sich nur schwierig in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak, Alkalien; in verdünnten Säuren löst er sich unter Zer- setzung vorzüglich beim Erwärmen. Es bildet sich hierbei unter Stick- stoffabspaltung in Form von Ammoniak zunächst wieder die Ausgangs- substanz, welche an ihren charakteristischen Reactionen zu erkennen ist, denn

auf Zugabe von überschüssigem Ammoniak entsteht unter Sauer- stoffentwicklung Hexamethylenamin und Ameisensäure Ammon;

auf Zugabe von Alkali unter Wasserstoffentwicklung Ameisen- saures Salz; ammoniakalische Bleilösung ruft Bleihyperoxydbildung hervor, aus Jodkaliumlösung scheidet sich Jod aus.

Beim weiteren Erwärmen der sauren Flüssigkeit zerfällt der rück- wärts gebildete Ausgangskörper in seine Componenten: Ameisensäure,

Methylaldehyd und das Ammonsalz der angewendeten Säure, gleichzeitig entweicht Wasserstoff.

Mit dieser Substanz habe ich folgende quantitative Bestimmungen vorgenommen.

I. 1) Beim Behandeln mit Jodkalium in [schwefel-]saurer Flüssigkeit zersetzt sich der Körper unter zeitweiligem Umschütteln nach und nach; 0.2208 g desselben schieden dabei nach 2 Tagen eine Jodmenge aus, die mit 51.4 ccm Natriumthiosulfat-Lösung [100 ccm = 0.0974 g Sauerstoff] titirt wurde; dieselbe entspricht 22.68 pCt. Sauerstoff.

2) In gleicher Weise wurden von 0.1752 g Substanz
 nach 2 tägiger Einwirkung 22.82 pCt. von 0.1666 g
 » 3 » » 22.77 » Sauerstoff bestimmt.

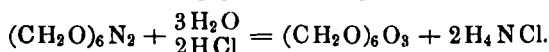
Für die Verbindung $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{N}_2$ sind aber die erhaltenen Werthe 3 Atomen Sauerstoff entsprechend, denn es berechnen sich 3 Atome Sauerstoff = 23.07 pCt

II. 1) 0.1011 g Substanz ergaben nach vorsichtigem Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure und Trocknen 0.0558 g Chlorammonium und

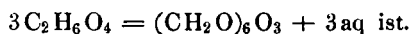
2) 0.1034 g Substanz 0.0562 g Chlorammonium; der als Salmiak berechnete Stickstoff der Substanz beträgt für 1) 0.0520 g und 2) 0.0532 g¹⁾.

III. 0.3520 g Substanz wurden auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure der wiederholten Destillation unterworfen, im Destillate zunächst Ameisensäure und Methylaldehyd nachgewiesen und hierauf das gebildete Ammon auf Zusatz von Lauge abdestillirt. Gefunden 0.0564 g, berechnet 0.0575 g Ammoniak.

Aus den Reactionen des Körpers und den ausgeführten Bestimmungen habe ich folgende Zersetzungsgleichung abgeleitet:



Indem nun bei diesem Vorgange nachweislich wieder die Ausgangssubstanz gebildet wird, kommt derselben dann nothwendigerweise die Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{O}_3$ zu. Vergleicht man diese aber mit der eingangs erwähnten Formel $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4$, so ergibt sich, dass



Die Abscheidung des Jodes aus Jodkalium beim Versuch I erfolgte demnach nicht durch das Hexaoxymethyendiamin direct, sondern durch den Sauerstoff der wieder regenerirten Ausgangssubstanz, dem

¹⁾ Dieses Chlorammonium enthielt geringe Mengen Trimethylamin, mit Alkalien entstand zum Theil schwach häringlakenähnlicher Geruch.

hauptsächlich interessirenden Producte der langsamen Verbrennung des Aethers, welches der Einfachheit halber mit dem Namen



zu belegen sein dürfte, eine Auffassung, welche durch die folgenden Bestimmungen weitere Bestätigung finden wird.

Die physikalischen Eigenschaften des Körpers waren schon in den früheren Berichten hervorgehoben.

Von den vielseitigen Reactionen desselben habe ich besonders die Zersetzungen mit Alkalien und Ammoniak näher untersucht und verfuhr dabei in folgender Weise:

In ein mit Quecksilber gefülltes Eudiometer von ca. 500 ccm Inhalt, welches am oberen Ende eingeschliffenen Stopfen nebst Capillarrohr besass, führte ich eine abgewogene Lösung der Substanz durch Ein-saugen ein und gab dann in derselben Weise normirte Natronlauge zu. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Gasvolumen über einer Wasser- und Quecksilbersäule abgelesen und ein Theil desselben zur näheren Untersuchung in ein Verbrennungseudiometer übergetrieben. Nach Entleerung des Eudiometers erfolgte die Rücktitration der un-verbrauchten Lauge, ferner die Bestimmung des Methylaldehydes als Hexamethylenamin durch normirte Ammonlösung¹⁾ und die der Ameisen-säure nach wiederholter Abdestillation sowohl durch Titration als mit-
telst Quecksilberchlorid.

Dieses Verfahren wurde deshalb eingehalten, weil die Mengen der Zersetzungsproducte schwankten, selbst bei Einhaltung ganz gleich-mässiger Verhältnisse bei der Zersetzung.

Es erforderte z. B. 1 g Substanz zur Zersetzung 20.2 ccm Normal-natronlänge, entwickelte 185 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 B, lieferte 0.0190 g CH₂O und $\frac{0.9068 \text{ g}}{0.8892 \text{ g}}$ CH₂O₂ bestimmt durch Neutralisation nach Destillation mit HgCl₂, mithin berechneter Kohlenstoff aus CH₂O und CH₂O₂ = 0.80 + 23.6 = 24.4 pCt.

Für einen anderen Versuch waren die erhaltenen Werthe von 1 g Substanz:

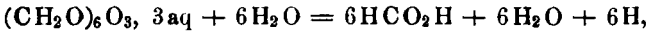
17.9 ccm normaler Natronlauge, 156 ccm Wasserstoff, 0.0828 g
 $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{O, } 0.8030 \text{ g} \\ \text{0.7776 g} \end{array} \right\} \text{CH}_2\text{O}_2 \text{ und Kohlenstoff} = 3.30 + 20.95 = 24.3 \text{ pCt.}$

Die berechneten Kohlenstoffmengen stimmten demnach annäherungs-weise mit dem Kohlenstoffgehalt der Substanz = 25.53 pCt. und be-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1333.

stätigen die Richtigkeit des angewendeten Verfahrens¹⁾. Gleichzeitig liess sich nach diesen und anderen Versuchen feststellen, dass mit der Wasserstoffentwicklung die Ameisensäurebildung vor sich ging, dass die Mengen beider um so grösser ausfielen, je schneller die Zersetzung stattfand, je concentrirter die angewendete Lauge war.

Alle diese Thatsachen führten zu der Aufstellung folgender Formel:



d. h. die Substanz wirkt in alkalischer Flüssigkeit zersetzend auf das Wassermolekül ein, der Sauerstoff des letzteren tritt zu dem Methylaldehydkern und bildet Ameisensäure, welche dabei in das Alkalisalz übergeführt wird, der Wasserstoff entweicht.

Wie aus den angeführten Bestimmungen hervorgeht, findet die Umsetzung nach dieser Gleichung nicht vollständig quantitativ genau statt, einestheils tritt als Nebenproduct bald in grösserer, bald in geringerer Menge Methylaldehyd auf, andernteils deutet das Verhältniss der Zersetzungsauge zum Wasserstoffvolumen auf eine theilweise stattfindende innere Oxydation hin.

Auch in saurer Lösung findet Wasserzersetzung durch die Substanz namentlich beim Erwärmen der Lösung statt, deshalb entwickelt auch die bei der langsamen Verbrennung des Aethers dargestellte Flüssigkeit fortgesetzt etwas Wasserstoff namentlich an rauhen Flächen oder Unebenheiten der Gefässe.

Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure lieferte 1 g Substanz nach Destillation 0.2100 g CH_2O und 0.5980 g CH_2O_2 , mithin Kohlenstoff = $8.4 + 15.6 = 24,0$ pCt.

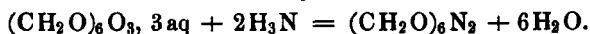
Wasserstoffhyperoxyd kann zufolge seines höheren Sauerstoffgehaltes analoge Wasserzersetzungen nicht hervorrufen. Hinsichtlich der Abgabe des activ wirksamen Sauerstoffs [=17.0 pCt] verhält sich der Körper constanter als das Wasserstoffhyperoxyd, wie dies z. B. bei Darstellung von Ueberchromsäure, bei Reduction des Ferridcyanaliums zu Berlinerblau, bei Gegenwart von Eisenchlorid, bei Rothfärbung von Titansäure etc. zu sehen ist. Diese Reactionen gelingen in der angesäuerten Lösung des Körpers nur langsam, hingegen aber sofort, wenn die Zersetzung zuvor mit Ammon eingeleitet worden war.

¹⁾ In untergeordneten Mengen auftretende Nebenproducte waren:

1) eine Säure, welche die Eigenschaften der Gycolsäure theilte und als dem Untersuchungskörper anhaftend anzusehen war. — Essigsäure gehörte nicht zu den Zersetzungsproducten desselben, wie früher irrtümlich angenommen wurde;

2) ein flüchtiges, äthylenähnlich riechendes, nicht näher untersuchtes Zersetzungsproduct, welches theilweise in den Wasserstoff überging; dieser enthielt nach der Verpuffung geringe Mengen Kohlensäure.

Hinsichtlich der Eigenschaft, aus dem Ammon unter Wasserbildung Stickstoff aufzunehmen, verhält sich der Körper wie der Methylaldehyd, welcher hierbei Hexamethylenamin bildet; es ist nämlich:

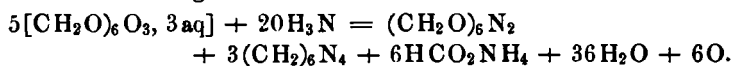


Je nach der Concentration wirkt das Ammoniak auf den Körper noch in anderer Weise ein; im gasförmigen Ammon verpufft derselbe sofort unter theilweiser Bildung gelber, harzähnlicher Producte¹⁾, verdünntes Ammon, z. B. Normalflüssigkeit, ruft Sauerstoffentwicklung hervor, indem hauptsächlich Hexamethylenamin und Ameisensäure Ammon gebildet werden.

1 g Substanz lieferte z. B. 46 ccm Sauerstoff, 0.3793 g CH_2O als $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ und 0.2610 g CH_2O_2 mit $15.17 + 6.81 = 22.0$ pCt. Kohlenstoff.

Ferner 1 g Substanz mit conc. Ammon unter geringer Sauerstoffentwicklung 0.4631 g CH_2O , 0.1638 g CH_2O_2 mit 22.8 pCt. Kohlenstoff.

Annäherungsweise lässt sich die Zersetzung mit verdünntem Ammon durch die Gleichung ausdrücken:



Mit Hülfe dieses Ausdruckes habe ich nach vorangegangenen Bestimmungen den Krystallwassergehalt der Substanz berechnet und hierfür zwischen 16—23 pCt. schwankende Annäherungswerthe erzielt.

Die Abscheidung des Hexamethylenamins lässt sich in folgender Weise bewerkstelligen: Das bei Darstellung des Hexaoxymethylenamins rückständige Filtrat wird nach Verjagung des Alkohols auf Zugabe von Barytwasser bei gelinder Temperatur abgedunstet, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gebunden und der Masse nach vorausgegangener Austrocknung durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol oder Chloroform das $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ entzogen. Im Rückstand verbleibt dann ameisen-saurer und etwas glycol-saurer Baryt.

Von anderen Zersetzungsarten habe ich endlich die mit Jodkalium in saurer Lösung näher geprüft und gefunden, dass von den 3 Atomen des activ wirkenden Sauerstoffs nur 2—3 Atome in Wechselwirkung treten, ein Theil desselben scheint auch hier zu innerer Oxydation verwendet zu werden. Der aus dem Hexaoxymethylenamin durch Säuren regenerirte Körper $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{O}_3$ wirkt hingegen in statu nascenti, wie schon nachgewiesen, quantitativ genau mit 3 Atomen.

Ich war leider nicht in der Lage, durch eventuell auszuführende Dampfdichtebestimmungen die Richtigkeit der Molekulargrößen beider Körper bestätigen zu können; die offenbaren Beziehungen, welche dieselben jedoch zu dem Trioxymethylen beziehungsweise dem Hexa-

¹⁾ Der Körper verpufft auch beim Zusammenbringen mit Platinmoor unter Feuererscheinung.

methylenamin haben, lassen die Annahme höher atomisirter Complexe nicht nothwendig erscheinen.

Eine höchst empfindliche Reaction, welche zum Nachweis kleiner Mengen Hexamethylenamin dient und die ich im Laufe dieser Arbeit oft angewendet habe, ist die mit Bromwasser entstehende ergiebige Abscheidung eines orangegelben Körpers¹⁾. Letzterer verliert beim Stehen an der Luft Brom, und es verbleibt ein schwefelgelber, prismatisch krystallisirender, constanter Körper, welcher die einem Dibromid entsprechende Menge Brom enthält; ein Anlagerungsproduct von der Zusammensetzung

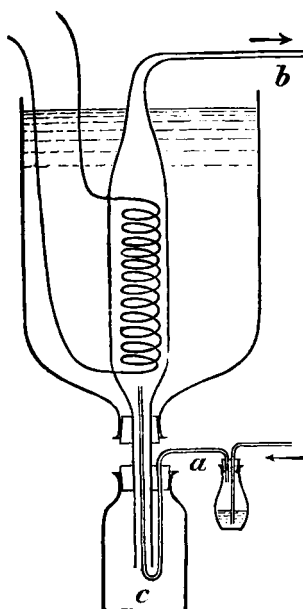


enthält 53.33 pCt. Brom. Nach Zersetzung dieses Körpers mit Natriumcarbonat, Eindampfen und Verglühen berechneten sich aus dem abgeschiedenen Bromsilber

- 1) 53.3 pCt. 2) 53.5 pCt. Brom.

Für den Nachweis von Methylaldehyd mittelst Bromwasser wurde selbstverständlich zuvor mit Ammoniak abgedampft.

Um ein Bild über den Oxydationsvorgang des Aethers bei der langsamen Verbrennung zu erhalten, benutzte ich den nebenbei skiz-



zirten geschlossenen Apparat, dessen Einrichtung ohne weitere Erklärung verständlich erscheint. Die 1 m lange, angekittete²⁾ Platinspirale wurde mit Hülfe einer Batterie erhitzt. Der Eintritt des Aetherdampfes erfolgte bei *a*, der Austritt der Verbrennungsproducte bei *b*, soweit solche nicht in das unten angebrachte Gefäß *c* abfließen. An diesen Apparat schlossen sich in der Richtung des durchgeführten Luftstromes geeignete Absorptionsvorrichtungen an.

Die hauptsächlich sich bildenden Producte waren Kohlensäure, Wasser, Aethylaldehyd [Secundär-Essigsäure, Methylaldehyd, Ameisensäure]; wegen der geringen Platinoberfläche betrug die Ausbeute an fertigem Hexaoxymethylenhyperoxyd nur ca. 1.2 pCt., an bereits zersetztem ca. 4.1 pCt.

¹⁾ Jod bewirkt ebenfalls Abscheidung.

²⁾ Braune, fettähnliche Producte, die sich bei dem Verbrennungsprocess auf der Spirale ablagerten, machten dieselbe nach und nach unwirksam; ein Ausglühen für jeden neuen Versuch war deshalb erforderlich.

Günstigere Ausbeute lieferte das eingangs erwähnte Darstellungsverfahren mit Benutzung von Platinblech; aufgesammelt werden konnten ca. 4.3 pCt. fertige Substanz und ca. 4.0 pCt. Zersetzungsproducte derselben.

Im Anschluss an diese Arbeit habe ich noch einige Versuche über die Einwirkung von Ozon auf Aethylengas und Aether vorgenommen; ich erzielte für ersteres unter Nebelbildung namentlich die Zersetzungsproducte dieses Hyperoxydes, Ameisensäure und Methylaldehyd, für letzteres ebenfalls in geringen Mengen eine oxydirend wirkende Substanz, welche nach meinem Dafürhalten identisch ist mit dem Producte der langsamen Verbrennung des Aethers, nach Angaben von Berthelot entsteht hierbei Aethylhyperoxyd = $C_2H_5O_3$.¹⁾

Schönbein erwähnt in seinen zahlreichen Arbeiten über die Wirkungen des Sauerstoffs auf organische Materien häufig des Vorkommens von Wasserstoffhyperoxyd im Aether²⁾, ebenso ist dasselbe dort auch von v. Babo³⁾ und Kingzett⁴⁾ beobachtet worden.

In allen Aetherproben, welche mir zur Verfügung standen, und die durch freiwillige Zersetzung oxydirend wirkende Substanz enthielten, ist es mir nicht gelungen, diese mit vollkommener Sicherheit als Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen, die auf dasselbe hindeutenden Reactionen waren wenigstens immer theilweise auf das in Rede stehende Aetherproduct zurückzuführen, auch blieben die Versuche, aus demselben Wasserstoffhyperoxyd in irgend einer Weise darzustellen, immer erfolglos.

Schönbein sagt in einer seiner letzten Arbeiten⁵⁾: »In Anbetracht der Verwickeltheit der chemischen Vorgänge, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfinden, und der so verschiedenartigen dabei zum Vorschein kommenden Verbindungen, von denen die eine erwähnstermaassen unter den Händen sich verändert, scheint mir eine genügende Erklärung dieses Vorganges mit allen denselben begleitenden Umständen eine der schwierigsten Aufgaben zu sein, welche die Chemie noch zu lösen hat etc.«

Vielleicht darf ich hoffen, durch vorstehenden Beitrag der Lösung dieser Aufgabe etwas näher getreten zu sein.

Hrn. Hofrath Dr. Fleck, welcher diese Arbeit im Laboratorium der chemischen Centralstelle gestattet, spreche ich hiermit verbindlichsten Dank aus.

Dresden, den 18. December 1885.

1) Chem. Centralbl. 1881, 534.

2) Journ. f. pr. Chem. 1866, 258, 282; 1868, 232.

3) Jahresber. d. Fortschr. d. Chem. 1864, 135.

4) Diese Berichte XIV, 248.

5) Journ. f. pr. Chem. 1868, 238, 239.