

stattfindende Differenzirung des Monojodpseudocumols zu Pseudocumol und Dijodpseudocumolen bei dem Bromderivat keine Analogie findet.

Lässt man statt gewöhnlicher Schwefelsäure schwach rauchende auf das Jodpseudocumol einwirken, so wird die Umwandlung desselben beschleunigt, aber die Producte bleiben dieselben.

309. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Benzaldoxime. IV.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem auf's Bestimmteste nachgewiesen ist ¹⁾, dass in den beiden Benzaldoximen structurverschiedene Oximidogruppen vorhanden sind:



erscheint es von besonderem Interesse, das Verhalten der Benzaldoxime, sowie der ihnen verwandten Benzylhydroxylamine gegen Oxydationsmittel zu prüfen. Bekanntlich finden Victor Meyer und K. Auwers für die Annahme structuridentischer Oximidogruppen in den Benzildioximen eine Hauptstütze darin, dass aus den drei isomeren Benzildioximen durch Ferricyankalium immer das nämliche Oxydationsproduct entsteht.

Aus Anlass meiner Veröffentlichungen über Benzaldoxime und im Beginn dieser Untersuchung stellte mir Hr. Roland Scholl, Assistent am Polytechnikum in Zürich, welcher die Umwandlung von Ketoximen in Pseudonitrole durch Stickstofftetroxyd aufgefunden hat ²⁾, eine Beobachtung zur Verfügung, nach welcher durch dieses Agens in ätherischer Lösung aus α -Benzaldoxim das von Victor Meyer und K. Auwers aus den Benzildioximen gewonnene Oxydationsproduct entsteht. Auch vermuthet Hr. Scholl, dass Wasserstoffsperoxyd und andere Oxydationsmittel in ähnlichem Sinne wirken würden. Für dieses freundliche Entgegenkommen, welches meine Versuche wesentlich

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1531. Inzwischen sind von W. Lossen (Ann. d. Chemie 252, 238) Versuche veröffentlicht worden, nach denen es unzweifelhaft erscheint, dass die Aethyläther des α - und β -Benzaldoxims auch im Verhalten gegenüber Salzsäure dieselben Unterschiede wie die betreffenden Benzyläther zeigen werden.

²⁾ Diese Berichte XXI, 506.

gefördert hat, sage ich dem verehrten Herrn Collegen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Zunächst lag mir besonders daran, das Verhalten der beiden Aldoxime gegenüber alkalischem Ferricyankalium zu studiren, einmal, weil auch die Oxydation der Benzildioxime mit diesem Agens durchgeführt ist, sodann, weil ich in der Anwendung wässrigalkalischer Lösungen eine Garantie gegen die Umlagerung der Oxime ineinander erblickte. Aus ihren Lösungen in Alkalilauge werden die Benzaldoxime durch Einleiten von Kohlensäure vollkommen unverändert wieder abgetrennt.

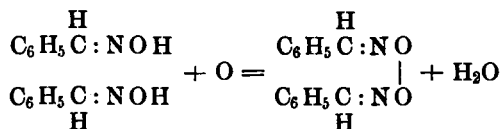
A. Oxydation mit Ferricyankalium.

1. α -Benzaldoxim.

Bei diesen Versuchen beobachtete ich dieselben Bedingungen, unter welchen Victor Meyer und K. Auwers¹⁾ die Benzildioxime oxydirten. Eine starkverdünnte Lösung des Oxims in Alkalilauge und eine ebenfalls sehr verdünnte mit einigen Tropfen Alkalilauge versetzte Lösung von Ferricyankalium wurden in der Kälte vermischt. Dabei entsteht eine feinvertheilte weissgelbe Abscheidung und alsbald tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf. Mit dem Zusatz der Ferricyankaliumlösung fährt man fort, bis sich ein Ueberschuss durch bleibende Gelbfärbung zu erkennen giebt. Zur Entfernung von Nebenproducten wird mit Aether ausgeschüttelt, worin der zunächst in Betracht kommende Theil der Fällung nicht löslich ist.

a. Fällung. Die Reinigung des gewonnenen Niederschlages ist nicht ganz leicht ohne beträchtlichen Verlust durchzuführen; am besten gelangt man zum Ziel, indem man auf Thon absaugt, unter schwachem, 50° nicht übersteigendem Erwärmen in Chloroform löst und alsbald durch Alkohol wieder ausfällt. Hierdurch wird die Substanz schliesslich ganz weiss erhalten. Dieselbe fühlt sich fettig an, besteht aus mikroskopischen scharf begrenzten Rechtecken, schmilzt bei 105° und färbt sich in Berührung mit Luft oberflächlich gelb. Alle Eigenschaften schliessen eine Identität des Körpers mit dem Oxydationsproduct der Benzildioxime aus.

Im Nachfolgenden wird gezeigt werden, dass derselbe aus zwei Molekülen α -Benzaldoxim durch Entziehung von zwei Atomen Wasserstoff nach folgendem Schema entstanden sein dürfte:



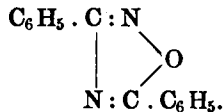
¹⁾ Diese Berichte XXI, 804.

Die Substanz mag als Azobenzonylhyperoxyd bezeichnet werden.
Analyse:

- I. 0.2185 g Substanz gaben 0.0998 g Wasser und 0.5613 g Kohlensäure.
II. 0.2140 g Substanz gaben 0.0956 g Wasser und 0.5496 g Kohlensäure.
III. 0.1867 g Substanz gaben 19.6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und 747 mm Druck.

Ber. für C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂		Gefunden		
		I.	II.	III.
H	5.00	5.08	4.96	— pCt.
C	70.00	70.06	70.04	— »
N	11.67	—	—	11.97 »

b. Aetherische Lösung. Verdunstet man den Aether, mit welchem nach der Oxydation ausgeschüttelt wurde, so wird neben etwas Benzaldehyd (siehe unten) ein zweites, ebenfalls mit dem Oxydationsproduct der Benzildioxime nicht identischer Körper gewonnen. Der Schmelzpunkt von 108°, die Krystallform und das gesammte Verhalten lassen keinen Zweifel darüber, dass in demselben Dibenzonylazoxim vorliegt:



Das ist dieselbe Substanz, welche nach früheren Mittheilungen von E. Günther¹⁾ durch Einwirkung umlagernder Agentien aus α -Benzildioxim hervorgeht. In der empirischen Zusammensetzung weicht das Dibenzonylazoxim von Azobenzonylhyperoxyd durch Mindergehalt der Bestandtheile eines Molekuls Wasser ab.

c. Alkalisches Filtrat. Körper von mehr nebensächlicher Bedeutung erhält man noch, wenn die nach Gewinnung der obigen Verbindungen hinterbleibende Lösung angesäuert und mit Aether extrahirt wird, nämlich Benzaldehyd und Benzoësäure. Man sieht ein, wie diese Verbindungen unter den gegebenen Verhältnissen leicht durch hydrolytische Spaltung und folgende theilweise Oxydation hervorgehen können. Der Benzaldehyd wurde zur Identificirung in die Natriumbisulfiterverbindung übergeführt, daraus mit Soda wieder abgeschieden und weiter in das Phenylhydrazid verwandelt (Schmp. 152—153).

2. β -Benzaldoxim.

Bei Anwendung von β -Benzaldoxim führt die Oxydation mit Ferricyankalium so genau zu denselben Ergebnissen, dass eine Beschreibung der Versuche lediglich eine Wiederholung des oben Gesagten sein würde. Die Producte sind also auch hier: Azobenzonylhyperoxyd, Dibenzonylazoxim, Benzaldehyd, Benzoësäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 44.

B. Oxydation mit sogenannter salpetriger Säure.

1. α -Benzaldoxim.

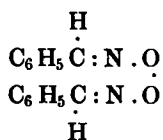
Leitet man in eine ätherische Lösung von α -Benzaldoxim salpetrige Säure, welche aus Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) und Arsenrioxyd entwickelt wird, so scheidet sich sofort ein krystallinischer Körper aus. Durch blosses Absaugen und Waschen mit Aether erhält man ihn rein. Derselbe ist wiederum nicht das erwartete Oxydationsproduct der Benzildiozyme, sondern erweist sich in jeder Hinsicht identisch mit dem durch Ferricyankalium entstehenden Azobenzonylhyperoxyd; die Substanz zeigt dieselbe Krystallform, die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, ist nicht minder unbeständig und schmilzt ebenfalls bei 105° unter schwachem Verpuffen.

Durch die glatte Bildung bei der Oxydation mit salpetriger Säure wird der Körper sehr leicht zugänglich. Während Ferricyankalium denselben zunächst unrein liefert und nur zu geringen Ausbeuten führt, erhält man mit salpetriger Säure ohne Weiteres gegen 50 pCt. des Ausgangsmateriales an reiner Substanz.

2. β -Benzaldoxim.

Auch gegenüber der salpetrigen Säure verhält sich das β -Oxim vollkommen wie die α -Verbindung. In gleicher Weise glatt entsteht: Azobenzonylhyperoxyd.

Charakteristik des Azobenzonylhyperoxyds,



Die Unlöslichkeit des Azobenzonylhyperoxyds in Alkalien deutet darauf hin, dass den Benzaldoximen bei der Oxydation das Hydroxyl- bzw. Imidwasserstoffatom entzogen wird.

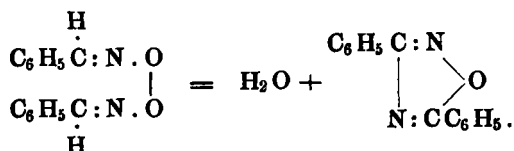
Infolge der Zersetzlichkeit des Körpers, sowie seiner ungenügenden Löslichkeit in Eisessig, Phenol, Benzol, Aethylenbromid u. a. bei den Erstarrungstemperaturen kann das Moleculargewicht nicht direct ermittelt werden. Indessen lassen die Labilität der Substanz sowie ihr Verhalten bei der Reduction und Oxydation kaum einen Zweifel darüber, dass, wie angenommen, zwei Benzaldoximreste durch Sauerstoffbindung vereinigt sind.

1. Labilität und Umlagerung.

Die Labilität des Azobenzonylhyperoxyds zeigt sich bereits bei Versuchen, dasselbe durch Umkrystallisiren zu reinigen. In Wasser,

Alkohol, Aether ist der Körper, wie aus der Darstellung erhellt, so gut wie unlöslich. Bringt man denselben durch Erwärmen mit Benzol oder Chloroform zur Lösung und lässt sodann freiwillig eindunsten, so hinterbleibt zumeist ein hellgelbes, nach Benzaldehyd riechendes Oel, welches bei längerem Stehen grösstentheils zu Krystallen von Dibenzenylazoxim erstarrt.

Wie das beifolgende Schema zeigt, findet bei dieser Verwandlung, so leicht sie auch erfolgt, eine durchgreifende Aenderung der Bindungsverhältnisse statt:



Für das Dibenzenylazoxim ist experimentell festgestellt ¹⁾, dass sein Molekül aus zwei Molekülen Benzaldoxim hervorgeht.

Bereits bei der Oxydation der Benzaldoxime sind wir dem Dibenzenylazoxim neben Azobenzenylhydroxyd begegnet; nach den vorliegenden Versuchen erscheint das nicht mehr auffallend.

2. Reduction.

Eine wesentliche Stütze für die aufgestellte Formel des Azobenzenylhydroxyds liegt in der Möglichkeit, daraus Benzaldoxim mit Leichtigkeit zurückzubilden.

Kocht man den Körper mit alkoholischem Schwefelammonium, so geht er unter Reduction bald in Lösung. Der mit Wasser verdünnten Lösung kann das Benzaldoxim mit Aether entzogen werden. Aus den späteren Bemerkungen wird ersichtlich, dass unter diesen Umständen nur α -Benzaldoxim gewonnen werden kann.

Natürlich blieb das Resultat dasselbe, gleichviel ob das Oxydationsproduct aus α - oder β -Benzaldoxim dargestellt war.

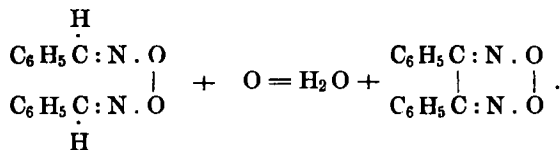
Zur sicheren Identificirung des α -Benzaldoxims wurde es in das salzsaure Salz und die β -Verbindung übergeführt.

3. Oxydation.

Zur Aufklärung der Eingangs erwähnten Beobachtung von R. Scholl musste angenommen werden, dass die salpetrige Säure das Azobenzenyl-

¹⁾ Annalen der Chemie 252, 52.

hyperoxyd im Sinne folgender Gleichung noch weiter zu oxydiren vermöge: ¹⁾



Das ist nun in der That der Fall. Suspendirt man Azobenzeylhyperoxyd in Aether und leitet langsam salpetrige Säure ein, so geht dasselbe in Lösung. Wird darauf die Flüssigkeit alsbald mit Kalilauge geschüttelt, so hinterbleibt nach freiwilligem Abdunsten des Aethers ein Oel, welches zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder aus Eisessig gewinnt man breite, rechteckig umgrenzte Nadelchen, welche vollkommen ungefärbt sind, bei 114—115° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen Phenylcyanat entwickeln. Aus der alkalischen Waschlösung scheidet sich beim Ansäuern reichlich Benzoësäure ab.

Bei der Darstellung des Körpers treten leicht Schwierigkeiten auf, indem die Reaction einen anderen Verlauf nimmt — insbesondere, wenn die Temperatur sich erhöht oder die salpetrige Säure in zu grossem Ueberschuss vorhanden ist. Nach neueren Erfahrungen wird zweckmässig zunächst in Aether bis zur schwachen Gelbfärbung salpetrige Säure eingeleitet und sodann das Azobenzeylhyperoxyd eingetragen; sobald dieses in Lösung gegangen ist, verfährt man wie oben weiter. Immerhin bleibt die Ausbeute gering.

Analyse:

I. 0.2049 g Substanz, nach ersterem Verfahren dargestellt, gaben 0.0810 g Wasser und 0.5326 g Kohlensäure.

II. 0.2005 g Substanz, nach dem letzteren Verfahren dargestellt, gaben 21.5 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 754 mm Druck.

Ber. für C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂		Gefunden	
		I.	II.
H	4.20	4.39	— pCt.
C	70.59	70.89	— „
N	11.76	—	12.05 „

Die Bestimmung des Moleculargewichts nach Raoult's Gefriermethode in Eisessiglösung ergab auf obige Formel stimmende Werthe, worin wiederum eine Bestätigung des Moleculargewichts des Azobenzeylsuperoxyds ausgesprochen ist.

¹⁾ Während des Druckes erhalte ich von Hrn. Scholl gefällige Mittheilungen, welche das Entstehen von Azobenzylhyperoxyd bei der Behandlung von α -Benzaldoxim mit Ferricyankalium bestätigen.

Eisessig. (Gefrierpunkt = 16.39°.)

Procentgehalt auf 100	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
0.819	0.137	233	238
1.780	0.300	231	—

Selbstverständlich wird dieses zweite Oxydationsproduct auch dann erhalten, wenn man in die ätherische Lösung von α - oder β -Benzaldoxim salpetrige Säure bis zur Wiederauflösung der zunächst entstehenden Fällung einleitet. Indessen empfiehlt es sich, das erste Oxydationsproduct zunächst rein darzustellen.

Vergleichsweise Oxydation von α - sowie β -Benzildioxim

1. mit Ferricyankalium (α -Dioxim).

Zur Versicherung, dass das letzterwähnte Oxydationsproduct der Benzaldoxime mit demjenigen identisch sei, welches Victor Meyer und K. Auwers aus den drei Benzildioximen erhalten haben, wiederholte ich die Darstellung aus α -Benzildioxim mit Ferricyankalium. Die reinen Verbindungen stimmten im Schmelzpunkt, der Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen auf's Vollkommenste überein.

2. Mit sogen. salpetriger Säure (α - und β -Dioxim).

Zu genau dem gleichen Oxydationsproducte führt eine Behandlung von α - oder auch β -Benzildioxim mit salpetriger Säure. Zweckmässig wird auch hier¹⁾ die Substanz in die ätherische Lösung der salpetrigen Säure eingetragen. α -Dioxim löst sich in dem Maasse auf, als es sich oxydirt, während β -Dioxim schon selbst löslich in Aether ist. Aus der ätherischen Flüssigkeit gewinnt man nach dem Schütteln mit Kalilauge rothgelbe Krystalle, welche aus Alkohol leicht rein (Schmp. 114—115°) erhalten werden können.

Die alkalische Waschflüssigkeit liefert beim Ansäuern einen über 200° schmelzenden Körper, welcher nicht näher untersucht worden ist.

Aus den Benzildioximen entsteht das Oxydationsproduct viel glatter und in weit grösserer Ausbeute als aus den Benzaldoximen oder dem Azobenzonylhydroxyd; im ersteren Falle ist nur die Entfernung von Hydroxylwasserstoff, im letzteren diejenige von Aldehydwasserstoff erforderlich. Weiterhin bildet sich aus den Benzildioximen das Oxydationsproduct reiner und reichlicher durch salpetrige Säure als durch Ferricyankalium.

¹⁾ Vergleiche die Oxydation des Azobenzonylhydroxyds.

Nach der bisher angenommenen Constitution erscheint es auffallend, dass der Körper im Vergleich mit Azobenzylhydroperoxyd nur schwer reducierbar ist. Durch Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium wird er nicht verändert, ebensowenig durch Jodwasserstoffsäure (1.96 spec. Gew.) bei 100°. Bekanntlich führt ihn die letztere nach Victor Meyer und K. Auwers¹⁾ bei höherer Temperatur folgeweise in das normale Anhydrid der Benzildioxime und Dibenzyl über.

Verhalten von α - und β -Benzylhydroxylamin gegen Oxydationsmittel.

Bezüglich der Benzylhydroxylamine will ich mich auf wenige Notizen beschränken, um meinen Collegen, Hrn. Dr. R. Behrend, welcher bereits die Dibenzylhydroxylamine mit schönem Erfolge studirt, in der Erweiterung seiner Untersuchungen nicht zu stören.

Bereits früher habe ich mitgetheilt, das α -Benzylhydroxylamin gegenüber Fehling'scher Lösung weit beständiger ist als die β -Verbindung; auch die oben erwähnten Oxydationsmittel wirken auf letztere Substanz äusserst leicht ein.

Dies erscheint im Einklange mit der Annahme einer alkylirten Hydroxylgruppe im ersten, der freien Hydroxylgruppe im zweiten Falle



Die grosse Beständigkeit des salzsauren β -Benzylhydroxylamins kommt der freien Base nicht zu. Diese erleidet bereits beim blossen Aufbewahren an der Luft Zersetzung zu einem Oel.

Um das freie β -Benzylhydroxylamin auf eine Hydroxylgruppe zu prüfen, habe ich versucht, das Moleculargewicht desselben in Benzollösung zu bestimmen²⁾, aber gleich dem β -Benzaldoxim war auch diese Substanz zu schwierig löslich. (Ein gutes Lösungsmittel ist Chloroform.)

In Eisessiglösung erhält man die normalen Werthe.

Eisessig (Gefrierpunkt 16.60°).

Procentgehalt auf 100	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
0.52	0.160	127	123
1.69	0.520	127	—
2.66	0.810	128	—

Für eine Verwerthung des Brechungsvermögens zur Ermittlung von Bindungsverhältnissen fehlt es bezüglich dieser Körper noch an gesicherten Grundlagen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 806.

²⁾ Vergl. meine bezügl. Versuche. Zeitschr. für physikal. Chem. II, 715.

Bemerkungen¹⁾.

Aus den vorstehenden Versuchen wird ersichtlich, dass bei den Benzaldoximen strukturverschiedene Oximidogruppen zu dem gleichen Oxydationsproducte führen können. Dass bei den Benzildioximen die Verhältnisse anders liegen, ist dadurch natürlich nicht ausgeschlossen. Zunächst erscheint es wünschenswerth, solche Abkömmlinge der Benzaldoxime zu oxydiren, in welchen das Hydroxyl- bzw. Imidwasserstoffatom durch widerstandsfähige Alkohol- oder Säureradicale ersetzt ist. Dadurch könnte man zu einfachen Derivaten der Benzildioxime oder diesen selbst gelangen.

Auf Grund meiner Versuche über die Benzaldoxime lag es mir um so näher, an Umlagerungen bei der Bildung gewisser Oxime zu denken, als z. B. bei dem Benzil die Einführung einer Oximidogruppe durch freies Hydroxylamin gelang, der zweiten nur bei Gegenwart freier Salzsäure möglich schien²⁾. Neuerdings ist es Victor Meyer und K. Auwers gelungen, die sämtlichen isomeren Oxime des Benzils unter wesentlich denselben Bedingungen, in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, herzustellen. Dass dies für die Annahmen von V. Meyer und K. Auwers günstig ist, muss wohl zugegeben werden. Indessen erinnere ich daran, wie die Benzaldoxime bei der Alkylierung unter anscheinend denselben Bedingungen strukturverschiedene Körper geliefert haben³⁾. Auch fassen V. Meyer und K. Auwers selbst die unter gleichen Bedingungen entstehenden isomeren Methyläther⁴⁾ des α - und des β -Benzildioxims als strukturverschieden auf.

Dass es bisweilen durchaus nicht energisch wirkender Agentien bedarf, um strukturverschiedene Isomere zu bilden, ist mir bei dem Studium der Benzaldoxime in bisweilen höchst unliebsamer Weise klar geworden. Man braucht festes, reines β -Benzaldoxim mit Alkohol benetzt nur einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, um es in das flüssige Isomere überzuführen. Beim KrySTALLISIREN aus alkoholhaltigem Aether kann das Gleiche stattfinden. Der Verflüssigung bei Berührung mit verdünnten Säuren und beim Erhitzen ist schon früher gedacht worden. Auch die Bildung des festen Oxims aus dem flüssigen geht überraschend leicht von statten,

¹⁾ Vergleiche: Karl Auwers und Victor Meyer, Bemerkungen zu der Abhandlung E. Beckmann's u. s. w. Den Herren Geheimrath Victor Meyer und Dr. K. Auwers bin ich für die anregende Besprechung meiner Arbeit, sowie eine Anzahl gefälliger privater Mittheilungen sehr zu Dank verpflichtet.

²⁾ Victor Meyer und H. Goldschmidt, diese Berichte XVI, 1616.

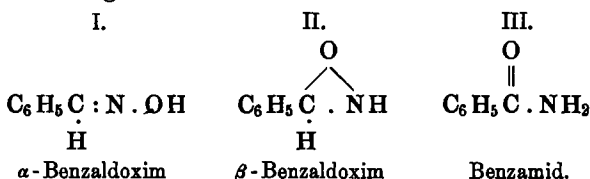
³⁾ Diese Berichte XXII, 1535.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 3510.

indem sie weder an grössere Concentration der ätherischen Lösung, noch an höhere Temperatur, noch an einen Ueberschuss von Salzsäure gebunden ist. Schwefelsäure kann mit etwas Wasser versetzt angewandt werden¹⁾; in einer neueren Mittheilung²⁾ ist Pyroschwefelsäure fälschlich statt (gefrorener) Eisschwefelsäure gesetzt. — Auch erinnere ich an die so leicht erfolgende Umlagerung von Azobenzylhyperoxyd in Dibenzylazoxim.

Die Frage, ob gleich dem Benzaldoxim alle Aldoxime und vielleicht auch die Ketoxime in entsprechenden strukturverschiedenen Formen existiren können, wird sich erst mit der Zeit entscheiden lassen.

Sind die mitgetheilten Formeln für α - und β -Benzaldoxim richtig, so stellt sich der Uebergang des ersteren über das zweite in Benzamid wie folgt dar:



Von vorn herein sollte man denken: auch für die Ketoxime, bei welchen eine Umlagerung von der Form I in III ziemlich allgemein beobachtet ist, müsste die Form II existiren. Bisher hat man aber die Verwandlung in eine solche bei keinem Ketoxim bemerkt. Ueber die Umstände, von welchen diese Umlagerungen veranlasst und beeinflusst werden, sind wir allerdings zur Zeit noch so wenig unterrichtet, dass es angezeigt scheint, weitere Versuche abzuwarten. Vorläufig mag mitgetheilt sein, dass Anisaldoxim in jeder Beziehung ein analoges Verhalten zeigt wie Benzaldoxim, während z. B. Salicyldoxim durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung nicht umgelagert wird — sich also wie ein Ketoxim verhält. Gleichwohl ist es möglich, aus Salicylaldehyd und β -Benzylhydroxylamin den β -Aether synthetisch zu gewinnen. Für die verschiedenen Körper werden die günstigsten Bedingungen zur Umlagerung noch erst festzustellen sein.

Bei den obigen Versuchen hat mich Herr Dr. Ernst Günther auf das Werthvollste unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

Leipzig, chemisches Universitätslaboratorium von W. Ostwald.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1509; 2766.

²⁾ Diese Berichte XXXII, 429, Zeile 6 von oben.