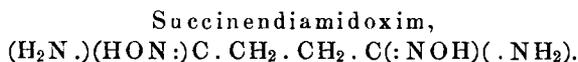


528. Ferd. Sembritzki: Ueber das Succinendiamidoxim und seine Derivate.¹⁾

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Succinendiamidoxims diente das Aethylendicyanid.



Behufs Darstellung dieser Verbindung fügt man zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Aethylendicyanid eine concentrirte wässerige Auflösung von 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol. Natriumcarbonat. Das Gemisch wird in einem gut verschlossenen Gefäss drei bis vier Tage sich selbst überlassen.

Nach Ablauf dieser Zeit hat sich am Boden des Gefässes eine Krystallmasse gebildet, welche zum grösseren Theile aus Succinendiamidoxim, zum kleineren aus Kochsalz besteht. Man filtrirt nun und lässt das Filtrat an einem mässig warmen Orte oder unter der Luftpumpe zum Theil verdunsten. Das in der Lösung noch vorhandene Diamidoxim krystallisirt dabei aus. Das Gemenge von Kochsalz und Diamidoxim kann man leicht durch kaltes Wasser, welches das Diamidoxim nicht löst, trennen. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Succinendiamidoxim als wasserhelle Krystalle, die bei 188° schmelzen, indem Schwärzung und Ammoniakentwicklung eintritt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₄	48	32.88	33.03	—
H ₁₀	10	6.85	7.16	—
N ₄	56	38.35	—	38.05
O ₂	32	21.92	—	—
	146	100.00.		

Das Succinendiamidoxim löst sich in heissem Wasser; es ist schwer löslich in heissem Alkohol und unlöslich in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol und Ligroin. Es besitzt sowohl saure als auch basische Eigenschaften und bildet daher mit Säuren und Basen Salze. Es stellte sich jedoch bei der Analyse der Salze heraus, dass bei der Einwirkung sowohl von Säuren als auch von Basen auf das Succinendiamidoxim gewöhnlich Gemenge von einfachen und doppelten Salzen

¹⁾ Auszug aus der im Winter-Semester 1887,88 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

entstehen, deren Bildung leicht verständlich ist, wenn man sich daran erinnert, dass im Molekül eines Diamidoxims die Gruppe $.C(:NOH)$ ($.NH_2$) zweimal vorkommt. Das salzsaure Salz ist weiss, löst sich in absolutem Alkohol und ist mit absolutem Aether fällbar. Das Kupfersalz ist hellgrün. Das Silbersalz, das bei der Fällung rein weiss ist, färbt sich am Lichte sofort dunkler und wird beim Erwärmen vollständig reducirt, indem sich an den Wandungen der Probirröhre ein Silberspiegel absetzt. Mit Eisenchlorid erhält man eine rothbraune Färbung, und mit Fehling'scher Lösung den charakteristischen schmutzig grünen Kupferniederschlag der Amidoxime.

Hr. Dr. A. Fock ist so liebenswürdig gewesen, das Succinendiamidoxim auf seine krystallographischen Eigenschaften hin zu untersuchen; er macht über die Ergebnisse der von ihm angestellten Versuche die folgenden Angaben:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.2744 : 1 : 0.9269.$$

$$\beta = 79^\circ 50'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100), m = (120), c = (001), r = (\bar{1}01) \text{ und } q = (011).$$

Kleine farblose Krystalle, meist kurz prismatisch, häufig auch tafelförmig nach dem Orthopinakoïd oder nach einer Prismenfläche.

Von den Endflächen herrschte das Hemidoma r stets vor, während die Basis ohne Ausnahme nur untergeordnet auftrat.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 120 : \bar{1}20 = 43^\circ 28'$		—
$a : c = 100 : 001 = 79^\circ 50'$		—
$a : r = \bar{1}00 : \bar{1}01 = 60^\circ 46'$		—
$q : c = 011 : 001 = 42^\circ 30'$		$42^\circ 23'$
$q : a = 011 : 100 = 82^\circ 21'$		$82^\circ 30'$
$c : m = 001 : 120 = 86^\circ 30'$		$86^\circ 15'$
$r : m = \bar{1}01 : \bar{1}20 = 79^\circ 46'$		$79^\circ 35'$
$q : r = 011 : \bar{1}01 =$	—	$73^\circ 22'$
$q : m = 011 : 120 = 47^\circ 17'$		$47^\circ 29'$
$q : m = 011 : \bar{1}20 = 54^\circ 53'$		$54^\circ 36'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoïd a .

Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Dibenzoylsuccinendiamidoxim,
 $(\text{H}_2\text{N}.) (\text{C}_6\text{H}_5\text{COON}:) \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} (: \text{NOCOC}_6\text{H}_5) (\cdot \text{NH}_2)$.

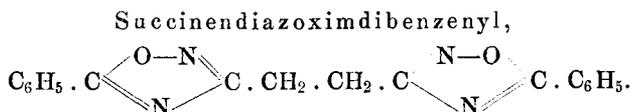
Zur Darstellung des Benzoylderivates des Succinendiamidoxims löst man letzteres in der berechneten Menge Natronlauge und setzt äquivalente Gewichtstheile Benzoylchlorid hinzu.

Es bildet sich sofort ein grobkörniger, weisser Niederschlag. Man schüttelt eine Zeit lang tüchtig, bis sich der Benzoylkörper schnell in Gestalt kleiner Kügelchen am Boden des Gefässes absetzt und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Man filtrirt, trocknet den Niederschlag und krystallisirt, um ihn ganz rein zu erhalten, aus siedendem Amylalkohol um. Beim Erkalten des Alkohols fällt das Benzoylderivat sofort in Gestalt kleiner, weisser Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 192° liegt, aus.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₈	216	61.02	61.04	—
H ₁₈	18	5.09	5.11	—
N ₄	56	15.81	—	16.01
O ₄	64	18.08	—	—
	354	100.00		

Das Dibenzoylsuccinendiamidoxim löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Aceton, dagegen wird es von siedendem Amylalkohol leicht in Lösung gebracht. Mit Säuren und Alkalien verbindet es sich nicht.



Die gebräuchlichen Darstellungsweisen der Azoxime aus den benzoylirten Amidoximen durch Behandlung der letzteren mit Wasserdampf oder concentrirter Schwefelsäure oder durch Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt führten zu keinem Resultate. Wasserdampf von 100° lässt die Substanz unverändert und beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure erhielt ich nur Benzoësäure. Auch konnte ich den Benzoylkörper nicht über seinen Schmelzpunkt erhitzen, da sofort Zersetzung eintrat. Ich stellte nun einen anderen Versuch an, um zum Ziele zu gelangen. Ich schloss das Dibenzoylsuccinendiamidoxim mit Wasser in ein Rohr ein und erwärmte etwa 5 Stunden lang auf $150-160^\circ$. Nach dieser Zeit fand ich den ursprünglichen Körper verändert. Schon das Aussehen der Substanz liess eine Umwandlung vermuthen, denn an den Glaswandungen hatten sich nadelförmige Krystalle abgesetzt.

Diese Krystalle wurden auf ein Filter gebracht, nach dem Trocknen in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Der so erhaltene Körper, der zwischen 158 und 159° schmilzt, erwies sich durch die Analyse als das gesuchte Diazoxim.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₈	216	67.92	67.93	—
H ₁₄	14	4.40	4.56	—
N ₄	56	17.61	—	17.46
O ₂	32	10.07	—	—
	318	100.00		

Das Succinendiazoximdibenzyl ist löslich in Benzol und heissem Alkohol, schwer löslich in Aether. Es löst sich nicht in Wasser, kaltem Alkohol, Ligroin und Chloroform.

Diacetylsuccinendiamidoxim,
 $(\text{H}_2\text{N}.) (\text{CH}_3. \text{CO. ON} :) \text{C. CH}_2. \text{CH}_2. \text{C} (: \text{NOCOCH}_3) (. \text{NH}_2).$

Bringt man zu dem feingepulverten Succinendiamidoxim Essigsäureanhydrid, so erwärmt sich das Gemenge und wird, wenn nicht zu viel Essigsäureanhydrid angewendet wurde, fest.

Man setzt Wasser hinzu und neutralisirt die bei der Reaction gebildete Essigsäure mit kohlensaurem Natrium. Die abgeschiedene Substanz wird abfiltrirt und aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Das Acetylderivat bildet weisse Krystalle in Form von Schuppen, die zwischen 167 und 168° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	41.74	41.91	—
H ₁₄	14	6.09	6.40	—
N ₄	56	24.35	—	24.56
O ₄	64	27.82	—	—
	230	100.00		

Das Diacetylsuccinendiamidoxim löst sich in heissem Wasser und heissem Alkohol und ist unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Von Alkalien wird es nicht aufgenommen, dagegen verbindet es sich mit Säuren.

Auch bei diesem Körper bin ich durch die Güte des Hrn. Dr. A. Fock in der Lage, die krystallographischen Eigenschaften veröffentlichen zu können.

Krystallform: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.2998 : 1 : 0.9105.$$

$$\beta = 82^\circ 58'.$$

Beobachtete Formen:

$$r = (\bar{1}01), s = (101), a = (100), q = (011) \text{ und } m = (110).$$

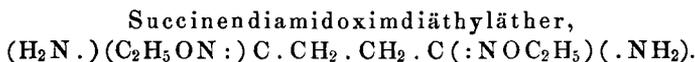
Farblose dünne Blättchen von 1—2 mm Grösse und recht unvollkommener Ausbildung der Flächen. Meist tafelförmig nach $r(\bar{1}01)$, seltener nach $s(101)$. Die Krystallwinkel zeigten ein erhebliches Schwanken, besonders die Winkel der Querflächen, welche um 2—3° abweichende Werthe ergaben. Von den Endflächen war meist das Doma (011) ausgebildet, während das Prisma nur an einigen wenigen Individuen auftrat. Krystalle häufig Zwillinge nach dem Hemidoma $r(\bar{1}01)$.

	Beobachtet	Berechnet
$q : q = 011 : 01\bar{1} = 95^\circ 48'$		—
$q : r = 011 : \bar{1}01 = 53^\circ 48'$		—
$q : s = 011 : 101 = 51^\circ 20'$		—
$q : a = 011 : 100 = 84^\circ 55'$		84° 47'
$r : s = \bar{1}01 : 101 = 69^\circ 39'$		69° 53'
$r : a = \bar{1}01 : \bar{1}00 = 60^\circ 10'$		59° 47'
$s : a = 101 : 100 = 50^\circ 10'$		50° 20'
$m : m = 110 : \bar{1}10 = \text{—}$		75° 36'
$r : m = \bar{1}01 : \bar{1}10 = 72^\circ \text{—}'$		72° 2'
$s : m = 101 : 110 = 66^\circ 43'$		66° 58'

Spaltbarkeit vollkommen nach $r(\bar{1}01)$.

Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht ausführbar.

Das Diacetylsuccinendiamidoxim in das correspondirende Diazoxim umzuwandeln, ist mir nicht gelungen, da sich obiger Körper beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Essigsäure zersetzt und ebenso durch concentrirte Schwefelsäure zerstört wird. Auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gelangte ich nicht zum Ziele.



Wenn man die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Succinendiamidoxim, Natriumalkoholat und Jodäthyl einige Stunden am Rückflusskühler digerirt und die Flüssigkeit alsdann unter öfterem

Wasserzusatz auf dem Wasserbade einengt, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit der Diäthyläther des Succinendiamidoxims als feste Krystallmasse aus.

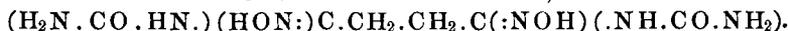
Man saugt die Krystalle ab, trocknet sie im Exsiccator, löst in Benzol und fällt mit Ligroin. Der Succinendiamidoximdiäthyläther bildet weisse Nadeln, die bei 119° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	47.53	47.42	—
H ₁₈	18	8.91	8.96	—
N ₄	56	27.72	—	27.43
O ₂	32	15.84	—	—
	202	100.00		

Der Succinendiamidoximdiäthyläther ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Benzol und heissem Amylalkohol, dagegen unlöslich in Ligroin, und dadurch aus der Benzollösung fällbar. Er löst sich ferner in Säuren und nicht in Alkalien.

Succinendiuramidoxim,



Dieses Additionsproduct des Diamidoxims und der Elemente der Cyansäure erhält man mit Leichtigkeit, wenn man äquivalente Mengen salzsauren Diamidoxims und Kaliumcyanats in concentrirter wässriger Lösung auf einander wirken lässt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fällt alsbald das Succinendiuramidoxim als weisser Niederschlag aus. Man reinigt den Körper durch Krystallisation aus heissem Wasser, aus welchem er sich beim Erkalten vollständig abscheidet.

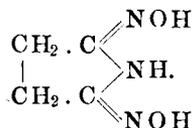
Das Succinendiuramidoxim bildet schön ausgeprägte Nadeln, welche Krystallwasser einschliessen, das bei $100-105^{\circ}$ entweicht. Höher darf man die Temperatur nicht steigern, da sich der Körper sonst unter leichter Bräunung zersetzt. Es ist mir nicht gelungen, eine genaue Wasserbestimmung auszuführen, da den Krystallen nach dem Trocknen an der Luft stets etwas Feuchtigkeit noch anhaftet, während sie im Exsiccator schon einen Theil ihres Krystallwassers verlieren. Ich erhielt stets Werthe, die etwas geringer oder höher waren, als die theoretischen, auf 2 Moleküle Wasser berechneten, je nachdem ich den Körper über Schwefelsäure oder an der Luft getrocknet hatte. Indess waren die Unterschiede gerade nicht sehr erheblich, da ich bei einem Versuche anstatt 13.43 pCt. (Theorie) 13.72 pCt., bei einem andern 13.15 pCt. erhielt, so dass die Annahme wohl berechtigt erscheint: das Succinendiuramidoxim krystallisire mit 2 Molekülen Wasser.

Elementaranalyse der wasserfreien Verbindung:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₆	72	31.03	31.25	—
H ₁₂	12	5.17	5.26	—
N ₆	84	36.21	—	36.05
O ₄	64	27.59	—	—
	232	100.00		

Das Diuramidoxim schmilzt im reinen und wasserfreien Zustande bei 163.5° unter Zersetzung und Bräunung. Es ist löslich in heissem Wasser, dagegen nicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Mit Säuren geht es leicht Verbindungen ein, während es sich nur schwierig in kalten Alkalien lösen lässt.

Succinenimidodioxim,



Bei der Einwirkung von 2 Molekülen Hydroxylamin auf 1 Molekül Aethylendicyanid wird nicht ausschliesslich Succinendiamidoxim, sondern daneben immer eine davon verschiedene zweite Verbindung gebildet, welche sich aus der Mutterlauge des Diamidoxims bei langsamem Verdunsten der Flüssigkeit in wasserhellen Prismen abscheidet. Die Ausbeute an der neuen Verbindung ist gering, wenn man, wie für die Darstellung des Diamidoxims angegeben, die Einwirkung des Hydroxylamins auf Aethylendicyanid bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen lässt; die neue Verbindung wird aber ausschliesslich erhalten, wenn man das Reaktionsgemisch mehrere Tage bei 60—70° digerirt. Sie scheidet sich gemengt mit Kochsalz ab, wenn man die Lösung eindampft. Letzteres ist davon durch Digeriren mit kaltem Wasser leicht zu trennen. Die neue Verbindung entsteht aus dem Succinendiamidoxim, indem sich aus dem Molekül desselben 1 Molekül Ammoniak abspaltet; sie ist nach den damit angestellten Versuchen unzweifelhaft nach der obigen Formel zusammengesetzt, wesshalb ich sie als Succinenimidodioxim bezeichnet habe.

Die Eigenschaften des Succinenimidodioxims sind denen des Succinendiamidoxims ähnlich. Der zuerst genannte Körper verbindet sich ebenfalls mit Alkalien und Säuren leicht und giebt ein gut charakterisiertes Kupfer- und Silbersalz. Das letztere ist allerdings von dem Silbersalze des Succinendiamidoxims verschieden; denn während dieses schon in der Kälte reducirt wird, kann man die Silberverbindung des

Imidodioxims kochen, ohne dass Zersetzung eintritt. Das Succinenimidodioxim krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, welche leicht, d. h. schon im Exsiccator und beim Liegen an der Luft abgegeben werden. Ein Versuch ergab 22.15 pCt. Wasser, während die Theorie 21.82 pCt. Wasser erfordert. Durch Trocknen bei 100° wird das Krystallwasser schnell und vollständig ausgetrieben.

Elementaranalyse der krystallwasserfreien Verbindung:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₄	48	37.20	37.51	—
H ₇	7	5.43	5.78	—
N ₃	42	32.56	—	32.38
O ₂	32	24.81	—	—
	129	100.00		

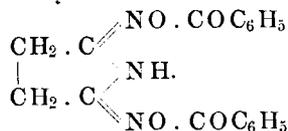
Die Lösungsverhältnisse des Succinenimidodioxims gleichen denen des Succinendiamidoxims. Die erstere Verbindung ist wie die letztere löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus kaltem aus; sie ist unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Löst man das Succinenimidodioxim in Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst blau; die blaue Farbe geht nach kurzer Zeit in eine grüne über. Besonders charakteristisch tritt diese Färbung in alkoholischer Lösung hervor.

Eisenchlorid bringt in Lösungen des Succinenimidodioxims eine dunkelviolette Färbung hervor. Das Kupfersalz des Körpers ist schmutzig grün. Das Silbersalz, das in concentrirten Lösungen sofort als weisse Masse zu Boden sinkt in verdünnteren in Gestalt kleiner perlmutterglänzender Blättchen erscheint, wird beim Erhitzen unter plötzlicher Verpuffung zersetzt, indem metallisches Silber hinterbleibt.

Das Silbersalz bildet sich allem Anschein nach, indem die zwei Wasserstoffatome der beiden Oximidgruppen durch Silber ersetzt werden.

Ber. für C ₄ H ₅ N ₃ O ₂ Ag ₂	Gefunden
Ag 62.97	62.72 pCt.

Dibenzoylsuccinenimidodioxim.



Dieser Körper wird auf analoge Weise wie das Dibenzoylsuccinendiamidoxim durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung von Succinenimidodioxim dargestellt. Das Succinenimidodioxim löst sich, wie schon bemerkt, in Natronlauge mit blauer Farbe. Dieselbe verschwindet schnell auf Zusatz von Benzoylchlorid. Der ent-

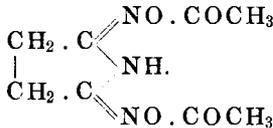
standene, feinzerriebene Niederschlag wird mit verdünntem Ammoniak etwa 12 Stunden stehen gelassen, um die beim Benzoyliren als Nebenproduct entstandene Benzoësäure zu entfernen. Man saugt hierauf ab, trocknet, löst in Benzol und fällt mit Ligroin. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man weisse Krystalle, welche zwischen 187° und 189° niederschmelzen, schon kurz vorher aber unter Schwärzung zusammensintern.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₈	216	64.10	63.98	—
H ₁₅	15	4.45	4.47	—
N ₃	42	12.46	—	12.25
O ₄	64	18.99	—	—
	337	100.00		

Das Dibenzoylsuccinenimidodioxim löst sich in Benzol und heissem Alkohol und ist unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Ligroin und Chloroform. Es verbindet sich nicht mit Säuren, löst sich dagegen unter Zersetzung beim Erhitzen in Alkalien.

Diacetylsuccinenimidodioxim.



Mischt man fein gepulvertes und bei 100° C. getrocknetes Succinenimidodioxim mit Essigsäureanhydrid, so findet unter Erwärmung eine Reaction statt.

Hat man nicht zuviel Essigsäureanhydrid angewandt, so erstarrt die Masse beim Erkalten. Man verjagt das überschüssige Essigsäureanhydrid und die bei der Reaction gebildete Essigsäure durch Trocknen bei 100°, löst die Substanz in möglichst wenig Chloroform, fällt mit Ligroin und erhält so ein schön weisses Krystallpulver, dass bei 170—171° schmilzt. Es ist nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein, und gelangt man bei genauem Arbeiten zu fast quantitativen Ausbeuten:

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	45.07	45.04	—
H ₁₁	11	5.16	5.21	—
N ₃	42	19.72	—	19.70
O ₄	64	30.05	—	—
	213	100.00		

Diacetylsuccinenimidodioxim löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, ist schwerlöslich in Benzol und unlöslich in Ligroin.

Endlich habe ich die Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaures Imidodioxim untersucht. Ich habe indessen trotz mannichfach abgeänderten Versuchsbedingungen eine Vereinigung nicht erzielen können; ein neuer Beweis dafür, dass bei der Vereinigung von Cyansäure mit Amidoximen und Diamidoximen die Amido- und nicht die Oximido-Gruppen in Reaction treten.

529. J. Biedermann: Ueber Glutarendiamidoxim und Abkömmlinge desselben.

Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial für die im Nachstehenden beschriebenen Versuche diente das Trimethylendicyanid, bei dessen Darstellung man zweckmässig die folgenden Bedingungen innehält:

Man digerirt Trimethylenbromid, in der fünffachen Menge 96procentigem Alkohol gelöst, mit etwas mehr als der äquivalenten Menge fein gepulverten Cyankaliums etwa 8 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, filtrirt nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Bromkalium und destillirt den Alkohol bis auf $\frac{1}{6}$ seines Volums ab. Da Trimethylendicyanid von einer Mischung gleicher Theile Alkohol und Aether sehr leicht aufgenommen wird, so setzt man das gleiche Volum Aether hinzu, schüttelt häufig durch und scheidet schliesslich die alkoholisch-ätherische Lösung von der wässerigen. Nach dem Verjagen des Aetheralkohols erhält man eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, welche das gebildete Trimethylendicyanid darstellt. Da sich dasselbe bei gewöhnlichem Druck nur unter theilweiser Zersetzung destilliren lässt, so empfiehlt es sich, die Destillation namentlich grösserer Mengen im luftverdünnten Raume vorzunehmen. Man erhält so ein farbloses, reines Destillat.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Trimethylencyanid.

Digerirt man äquivalente Mengen Hydroxylaminchlorhydrat, Natriumcarbonat und Trimethylendicyanid in alkoholisch-wässriger Lösung in Verschlussflaschen etwa 10 Stunden lang bei einer $60-70^{\circ}$ C.