

153. Th. Kröber: Ueber einige Derivate des *o*- und *p*-Tolubenzylamins.

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach dem von Gabriel¹⁾ entdeckten Verfahren zur Darstellung primärer Amine hat Strassmann²⁾ aus Xylylbromid und Phtalimidkalium das Xylylamin — wie er den Körper nennt — vom Sdp. 202^o erhalten. Durch Reduction des Phtalimids mittelst Natrium und Amylalkohol ist diese Base ferner von Bamberger und Mueller³⁾ dargestellt und als *o*-Tolubenzylamin bezeichnet worden; sie finden den Sdp. zu 201^o bei einem Barometerstand von 718 mm. Ausgehend vom *o*-Tolunitril habe ich nach Ladenburg's Reductionsmethode mittelst Natrium und absolutem Alkohol das *o*-Tolubenzylamin, sowie das *p*-Tolubenzylamin gewonnen und einige bisher noch nicht beschriebene Derivate dargestellt.

Als Ausgangsmaterial diente *o*-Toluidin, welches nach den vortrefflichen Angaben von E. L. Cahn⁴⁾ in das bei 203^o siedende *o*-Tolunitril übergeführt wurde; die Ausbeute fand ich am besten, wenn die Diazotoluolchloridlösung rasch in die heisse Kupfercyanürlösung eingetragen wurde. In Portionen zu 10 g wurde nun das Nitril der Reduction unterworfen, welche im Allgemeinen nur befriedigende Ausbeuten gewährt; sie sind am besten, wenn man langsam und bei mässiger Temperatur operirt; jedoch habe ich auch hierbei nie mehr als 35 pCt. Rohbase vom angewandten Nitril erhalten. Das wesentlichste Nebenproduct bildet Toluol; aus 100 g verarbeiteten Nitrils konnten ohne besondere Sorgfalt 20—25 g des reinen Kohlenwasserstoffes gewonnen werden; daneben findet sich ein unangenehm riechender, mit Wasserdämpfen schwer flüchtiger Kohlenwasserstoff, dessen Menge jedoch unbedeutend war. Die Isolirung und Reinigung der Base geschah in der Weise, dass nach der Zerlegung des Natriumäthylats mit etwa dem gleichen Volumen Wasser zunächst der Alkohol und das leicht flüchtige Toluol abdestillirt wurde; erhitzt man dann den Kolbeninhalt auf dem Sandbade und leitet Wasserdämpfe ein, so geht die Base vollständig als hellgelb gefärbtes Oel über. Das Destillat wurde nach Zusatz von Salzsäure zur Krystallisation eingengt und das so gereinigte Chlorhydrat mit Aetzkali zerlegt. Nach dem Trocknen der Base in ätherischer Lösung und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine ölige farblose Flüssigkeit von ausgeprägtem benzylaminartigem Geruch. Der Siedepunkt wurde nach zweimaliger

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2700, XX, 2224.

²⁾ Inaug.-Diss., Berlin 1888.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1890.

⁴⁾ Inaug.-Diss., Berlin 1887.

Destillation bei 195⁰ gefunden; der mit Hilfe eines zweiten Thermometers bestimmte corr. Sdp. liegt bei 199¹/₂⁰; dass die Base in vollkommener Reinheit vorlag, zeigten die Analysen:

Es lieferten 0.1168 g Substanz 0.3395 g Kohlensäure und 0.0990 g Wasser; ferner ergaben 0.2671 g Substanz 27.5 ccm Stickstoff bei 759 mm Barometerstand und einer Temperatur von 23¹/₂⁰.

Ber. für C ₆ H ₄ . CH ₃ . CH ₂ NH ₂		Gefunden
C	79.34	79.28 pCt.
H	9.09	9.33 »
N	11.57	11.62 »

Nicht unerwähnt mag bleiben, dass Zink und Essigsäure selbst bei 4 stündigem Erhitzen und lebhafter Wasserstoffentwicklung auf das Nitril nicht einwirkten, dass Zinn und concentrirte Salzsäure kein Reductionsproduct, sondern *o*-Toluylsäure lieferten; fast dasselbe Ergebniss hatte die Anwendung 5 procentigen Natriumamalgams in verdünnter alkoholischer Lösung des Nitrils.

Von den Derivaten habe ich folgende dargestellt:

o-Benzoyltolubenzylamin.

2 g *o*-Tolubenzylamin wurden mit der berechneten Menge Benzoylchlorid allmählig versetzt, und die hierbei erhaltene krystallinische weisse Masse längere Zeit mit warmem Wasser digerirt, alsdann mit Aether aufgenommen und auf Zusatz verdünnter Natronlauge kräftig geschüttelt. Nach dem Abheben derselben dunstet man den Aether ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, worin er bei mässiger Verdünnung desselben ziemlich leicht löslich ist; man erhält so beim Erkalten lange büschelförmig geordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 88⁰. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Solventien. Analyse:

Ber. für C ₆ H ₄ . CH ₃ . CH ₂ NH . CO . C ₆ H ₅		Gefunden
C	75.31	75.18 pCt.
H	6.23	6.53 »

o-Ditolubenzylthioharnstoff.

2 g *o*-Tolubenzylamin wurden in absolut alkoholischer Lösung mit 1.59 g Schwefelkohlenstoff versetzt; bei gewöhnlicher Temperatur findet wenig Einwirkung statt; nach 10 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ist die Reaction unter Schwefelwasserstoffabspaltung beendet; man verdünnt den Kolbeninhalt mit der gleichen Menge Wassers und löst den dabei ausfallenden Harnstoff in der Wärme, welcher sich alsdann beim allmählichen Erkalten in farblosen, glasglänzenden dicken Blättchen und tafelförmigen Kryställchen abscheidet; Schmelzpunkt 186—187⁰.

Eine Stickstoffbestimmung mit 0.2965 g Substanz ausgeführt, ergab 27.3 ccm Stickstoff bei $t = 26.5^{\circ}$ und $B = 762.5$ mm.

Ber. für $CS(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2NH)_2$	Gefunden
N 9.86	10.29 pCt.

Diazobenzol-*o*-Tolubenzylamin.

Dieser Körper kann nach dem Vorgange von J. Holm¹⁾ leicht erhalten werden, wenn man zu 2 Molekülen *o*-Tolubenzylamin in verdünnter alkoholischer Lösung allmählig 1 Molekül Diazobenzolchlorid unter stetem Umschütteln einträgt, es entsteht hierbei sofort ein gelber bis rother Niederschlag, welcher abfiltrirt und solange mit Ligroin gewaschen wird, bis derselbe nur schwach gelbe Färbung zeigt. Aus Alkohol krystallisirt der Diazokörper in langen fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 85° . Die Verbindung ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol, leicht löslich in Aether und Chloroform.

Eine Elementaranalyse, mit 0.2007 g Substanz ausgeführt, ergab 0.5482 g Kohlensäure und 0.1199 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2NH \cdot N_2 \cdot C_6H_5$	Gefunden
C 74.69	74.50 pCt.
H 6.66	6.64 »

Eine isomere Verbindung hat Holm²⁾ aus *o*-Diazotoluolchlorid und Benzylamin erhalten.

o-Tolubenzylalkohol.

Aus dem *o*-Tolubenzylamin wurde der entsprechende Alkohol nach der bekannten Reaction mit Kaliumnitrit gewonnen. Setzt man zu einer mässig concentrirten Lösung des salzsauren Salzes der Base in Wasser etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumnitrit, so findet schon in der Kälte lebhaftere Stickstoffentwicklung statt, nach zwei- bis dreistündigem Stehenlassen erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade, giebt einige Tropfen concentrirte Salzsäure hinzu, bis sich der Alkohol als schwach gelb gefärbtes Oel abgeschieden hat, welches zweckmässig im Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt wird und durch Behandeln mit Wasserdampf aus einem mässig grossen Rundkolben übergeblasen wird; destillirt man den Alkohol aus dem anfangs benutzten Reactionskolben, so findet nicht selten erhebliches Verschmieren statt; entzieht man nun dem Destillat den Alkohol mit Aether und verdunstet letzteren, so erhält man prachtvolle, lange, glänzende Nadeln neben grossen Krystallgruppen. Der Schmelzpunkt der wohlausgebildeten Krystalle wurde zu 31° gefunden.

¹⁾ J. Holm, diese Berichte XXI, 1018.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1018.

(Colson¹) giebt ihn zu 34° an, Raymann²) dagegen zu 54°.) Die Ausbeute ist recht gut, indem aus 10 g Tolubenzylamin im Mittel 8 g des entsprechenden Alkohols gewonnen wurden.

Elementaranalyse:

0.1892 g Substanz lieferten 0.5461 g Kohlensäure und 0.1454 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2OH$	Gefunden
C	78.68	78.72 pCt.
H	8.19	8.54 »

Der *o*-Tolubenzylalkohol ist leicht löslich in Aether, Chloroform und absolutem Alkohol, löslich in heissem Wasser.

o-Toluylaldehyd.

10 g *o*-Tolubenzylalkohol wurden in mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetztem Wasser suspendirt, welches in einen geräumigen, mit Trichterrohr versehenen Kolben gegeben wurde; allmählich und zunächst unter Kühlung wurde innerhalb 3 Stunden die äquivalente, in Wasser gelöste Menge Kaliumbichromat zugesetzt; die Reaction ist anfangs träge, verläuft aber nach einiger Zeit ziemlich rasch und ist in 3—4 Stunden ohne jegliches Erwärmen beendet. Der Aldehyd wurde in der üblichen Weise durch Destillation mit Wasserdämpfen und Ueberführung in die Natriumbisulfatverbindung gereinigt. Der Siedepunkt lag bei 198—200°.

o-Methylzimmtsäure.

Nach der Perkin'schen Synthese wurde diese Säure in folgender Weise erhalten: 5 Theile Aldehyd wurden mit 6 Theilen frisch geschmolzenem Natriumacetat und 12 Theilen Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr ca. 5 Stunden lang auf 145—150° erhitzt; nach dem Erkalten giesst man den Röhreninhalt in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, extrahirt mit Aether und trennt im Scheidetrichter; auf Zusatz verdünnter Natronlauge fällt das Natriumsalz als weisses Pulver, welches auf einem Filter gesammelt wurde; aus der wässrigen Lösung des *o*-methylzimmtsäuren Natriums scheidet Salzsäure die *o*-Methylzimmtsäure in Form voluminöser, in heissem Wasser löslicher Flocken ab, welche aus Benzol in glänzenden, verwachsenen Nadeln erhalten werden. Schmelzpunkt 169°.

Analyse:

0.1670 g Substanz lieferten 0.5420 g Kohlensäure und 0.0960 g Wasser.

	Berechnet für $C_8H_8 \cdot CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$	Gefunden
C	74.07	73.81 pCt.
H	6.17	6.38 »

¹) Diese Berichte XVIII, Ref. 66.

²) Bull. de la soc. chim. 27, 498.

Die isomere *m*-Methylzimmtsäure ist von Bornemann¹⁾ aus *m*-Toluylaldehyd nach Perkin's Verfahren als eine in Nadeln krystallisierende bei 110—111° schmelzende, von Mueller²⁾ als eine aus heissem Wasser in Flocken ausfallende, bei 107.5° schmelzende Verbindung erhalten worden.

Derivate des *p*-Tolubenzylamins.

Reines *p*-Toluidin wurde in derselben Weise zu *p*-Tolunitril verarbeitet, wie für *o*-Tolunitril angegeben ist. Die Ausbeute an reinem *p*-Tolunitril beträgt bis zu 80 pCt. vom angewandten *p*-Toluidin. Das Nitril krystallisirt aus Alkohol in langen, blendend weissen Nadeln, welche bei 29.5° schmelzen. Paternò und Spica³⁾, welche dieses Nitril durch Oxydation des Cymols und darauf folgende Destillation mit Kaliumsulfocyanat erhalten haben, beschreiben es als ein farbloses Oel, im Geruch dem Benzonitril ähnlich, welches in einer Kältemischung erstarren soll und dann erst bei 28.5° schmilzt. Reines *p*-Tolunitril erstarrt schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in wenigen Minuten zu grossen, stalaktitischen Blättern. Der Siedepunkt wurde zu 215° gefunden.

p-Tolubenzylamin.

Die Ladenburg'sche Reductionsmethode gewährt hier recht gute Ausbeute, wenn man bei kräftigem Sieden des Alkohols und rasch die in reichlichem Ueberschuss genommene Menge Natrium einträgt; zu beachten ist, dass stets ein grosser Ueberschuss an absolutem Alkohol vorhanden ist. Im Uebrigen wurde die Base genau so gewonnen, wie das *o*-Tolubenzylamin. Der Siedepunkt wurde zu 195—196° gefunden. Bamberger⁴⁾ giebt ebenfalls denselben zu 196° an.

Salze.

Das Quecksilbersalz fällt auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur salzsauren Lösung der Base als ein voluminöser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag; es krystallisirt in dicken, glänzenden, farblosen Säulen, welche bei 203° schmelzen.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser in moosartigen Krystallcomplexen, welche unter Zersetzung bei 194—199° schmelzen.

Analyse:

0.1577 g Substanz ergaben 0.2775 g Kohlensäure und 0.0624 g Wasser, entsprechend der Formel $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2NH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

¹⁾ Bornemann, diese Berichte XVII, 1474; XX, 1382.

²⁾ Mueller, diese Berichte XX, 1214.

³⁾ Paternò und Spica, diese Berichte VIII, 441 und Gazzetta chim. ital. 1875, S. 25.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 1710.

	Berechnet	Gefunden
C	48.00	48.00 pCt.
H	4.00	4.39 »

Ferner giebt die Base wohlcharakterisirte Salze mit Goldchlorid und Jodkalium-Jodeadmium.

p-Benzoyltolubenzylamin.

Bringt man berechnete Mengen Benzoylchlorid und Base in ätherischer Lösung zusammen, so fällt das Tolubenzylaminchlorhydrat¹⁾ als weisser Niederschlag aus, während die Benzoylverbindung gelöst bleibt und durch Filtration von ersterem getrennt wird. Beim Abdunsten des Aethers hinterbleibt eine in Wasser unlösliche krystallinische Masse, die behufs Reinigung mit ammoniakalischem Wasser behandelt wurde. Aus Alkohol krystallisirt das Benzoyltolubenzylamin in centimeterlangen, farblosen Nadeln, welche bei 125° schmelzen und leicht löslich in Aether, unlöslich in kaltem und heissem Wasser sind.

Analyse:

0.2581 g Substanz lieferten 0.7124 g Kohlensäure und 0.0162 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2NH \cdot CO \cdot C_6H_5$		
C	75.31	75.23 pCt.
H	6.23	6.28 »

p-Tolubenzylharnstoff.

Dieser Körper wurde nach Maassgabe des von Paterno und Spica¹⁾ dargestellten Benzylcarbamids erhalten durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf die äquivalente Menge *p*-Tolubenzylaminchlorhydrat; nachdem das Reactionsproduct zur Trockne eingedampft ist, entfernt man das gebildete Chlorkalium mit warmem Wasser und krystallisirt den darin unlöslichen Rückstand aus verdünntem Alkohol um, woraus er sich beim Erkalten in kleinen, glänzenden Blättchen abscheidet. Schmelzpunkt 166°.

Analyse:

0.1822 g Substanz gaben 0.4389 g Kohlensäure und 0.1206 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2NH \cdot CONH_2$		
C	65.89	65.69 pCt.
H	7.32	7.35 »

p-Ditolubenzylthioharnstoff.

Die Darstellungsweise dieses Harnstoffes ist dieselbe, welche in der Orthoreihe angegeben ist; er stellt aus Alkohol krystallisirt dicke, glänzende, farblose Blättchen dar, welche bei 124—125° schmelzen;

¹⁾ Diese Berichte IX, 81.

monatelang dem Licht ausgesetzt, tritt bald eine geringe Zersetzung ein, indem der Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt; durch Umkrystallisiren ist das derartig verunreinigte Product leicht wieder rein zu erhalten.

Analyse:

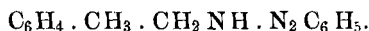
0.2985 g Substanz lieferten 27 cem Stickstoff bei 763 mm Barometerstand und 24.5°.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2NH)_2CS$		
N	9.86	10.22 pCt.

Diazobenzol-*p*-tolubenzylamin.

Auch *p*-Tolubenzylamin reagirt mit Diazobenzolchlorid mit derselben Leichtigkeit wie *o*-Tolubenzylamin; es resultirt ein anfangs farbloser, am Lichte sich ein wenig gelb färbender, in Blättchen krystallisirender Körper, welcher bei 60—61° schmilzt. Die Verbindung ist löslich in Ligroin, Alkohol und Aether.

Die Analyse stimmte auf die Formel:



0.1664 g Substanz lieferten 0.4546 g Kohlensäure und 0.1023 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	74.69	74.51 pCt.
H	6.66	6.83 »

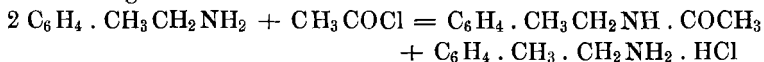
Dem Körper isomer ist die von Holm ¹⁾ aus *p*-Diazotoluolchlorid und Benzylamin gewonnene Verbindung von der Formel



welche bei 77° schmilzt.

p-Tolubenzylacetamid.

Zweckmässiger als nach dem Verfahren von Strakosch ²⁾ lässt sich dieser Körper einfach auf folgende Weise darstellen. Genau äquivalente Mengen an Base und Acetylchlorid, wie sich dieselben aus der Gleichung:



ergeben, lässt man in ätherischer Lösung und unter guter Kühlung auf einander einwirken, wobei die Acetylverbindung in Lösung bleibt und leicht von dem ausgeschiedenen Chlorhydrat der Base getrennt werden kann. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Tolubenzylacetamid vom Schmelzpunkt 106.5° liefert; es stellt so farblose, baumartig verzweigte Krystallcomplexe dar.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1018.

²⁾ Diese Berichte V, 697.

Analyse:

0.1450 g Substanz lieferten 0.3901 g Kohlensäure und 0.1095 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	73.62	73.37 pCt.
H	7.99	8.38 »

p-Methylzimmtsäure.

Die Details zur Gewinnung des Alkohols und des Aldehyds aus *p*-Tolubenzylamin mögen übergangen werden, da hierbei genau so verfahren wurde wie vorher bei *o*-Tolubenzylalkohol angegeben ist; nur soll hervorgehoben werden, dass die Oxydation des *p*-Toluylaldehyds weit leichter vor sich geht, als bei dem *o*-Toluylaldehyd. Auch die Darstellung der *p*-Methylzimmtsäure konnte leicht nach den bereits gemachten Angaben bewerkstelligt werden; eine recht gute Ausbeute wurde erzielt, wenn das Gemisch circa 8 Stunden auf 100° erhitzt wurde.

Jedoch hatte die so gewonnene Säure ein schlechtes Aussehen, so dass ich eine weitere Reinigung durch das gut krystallisierende Kalksalz derselben vornahm; die daraus durch Salzsäure ausgefällte *p*-Methylzimmtsäure ist nach einmaliger Krystallisation aus Benzol vollkommen rein und schmilzt glatt bei 197°; sie stellt glänzende Nadeln dar, welche in den üblichen organischen Solventien löslich sind; auch heisses Wasser nimmt beträchtliche Mengen der Säure auf. Analyse:

0.1194 g Substanz lieferten 0.3240 g Kohlensäure und 0.0709 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$		
C	74.07	74.00 pCt.
H	6.17	6.59 »

Hydro-*p*-Methylzimmtsäure.

Nascenter Wasserstoff führt die *p*-Methylzimmtsäure unter Addition von 2 Atomen Wasserstoff in die Hydroverbindung über; in einem kleinen Kölbchen wurde 1 g der Säure mit Wasser übergossen und so viel Alkohol zugegeben, dass eine klare Lösung entsteht. Auf Zusatz eines grossen Ueberschusses 5procentigen Natriumamalgams findet lebhaftere Wasserstoffentwicklung statt; nach etwa 10stündiger Einwirkung ist die Reduction zu Ende; nach dem Decantiren vom Quecksilber wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt und filtrirt. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Hydrosäure sofort in weissen Flocken aus, welche sich in heissem Wasser lösen und beim Erkalten in glänzenden, dünnen Blättchen krystallisiren. Schmelzpunkt 120°. Analyse:

0.1516 g Substanz ergaben 0.4056 g Kohlensäure und 0.1011 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4CH_3 \cdot CH_2CH_2COOH$		
C	73.17	72.96 pCt.
H	7.32	7.40 »

p-Methylzimmtsäuredibromid.

Die Methylzimmtsäure verbindet sich mit Brom unter ähnlichen Bedingungen wie die Zimmtsäure selbst; man erhält das Dibromid leicht, wenn man zu einer Lösung der *p*-Methylzimmtsäure in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzufügt.

Nach einiger Zeit verdunstet man den Schwefelkohlenstoff durch Aufblasen von Luft, welches so lange fortgesetzt wird, bis der Rückstand fast vollkommen weiss erscheint; dieser löst sich in der Wärme leicht in Ligroin und scheidet sich in wenig charakteristischen Krystallen beim Erkalten ab, welche unter dem Mikroskop als feine zusammengeballte Nadeln erscheinen. Schmelzpunkt 183° . Analyse:

0.2144 g₃ Substanz lieferten 0.2932 g Kohlensäure und 0.0603 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBrCOOH$		
C	37.26	37.29 pCt.
H	3.12	3.12 »

Bei Einwirkung höchst concentrirter Salpetersäure nach den von Kuhlberg und Beilstein ¹⁾ gegebenen Vorschriften, welche hinsichtlich der Nitrirung der Zimmtsäure von Baeyer ²⁾ bestätigt worden sind, findet die Nitrirung der *p*-Methylzimmtsäure sehr leicht statt; auch dürfte ohne Zweifel sein, dass beide isomeren Nitroverbindungen entstehen, zumeist die in *m*-Stellung nitrirte; jedoch habe ich wegen Mangel an Material auf eine Trennung derselben verzichtet und nur versucht, durch Reduction ein relatives Maass für die Mengenverhältnisse der beiden möglichen Isomeren zu gewinnen; mit weiteren Versuchen gedenke ich in nächster Zeit zu beginnen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Geh. Regierungsrathes Hrn. Prof. Ladenburg, z. Z. in Breslau, im Neuen chem. Institut zu Kiel ausgeführt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **163**, 125.

²⁾ Diese Berichte **XIII**, 2257.