

Engeström hatte gefunden, dass man lediglich mit Hülfe der verschiedenen Löthrohrflammen manganhaltige Perlen roth und farblos machen kann, diese Thatsache aber im Banne der Anschauung, dass die Farbe vom Phlogiston kommt, falsch gedeutet. Carl Wilhelm Scheele hat die wahre Ursache mit bewundernswerther Klarheit dargelegt und den experimentellen Beweis für seine Annahme erbracht.

Braunschweig, 12. Februar 1893.

**174. J. Wislicenus: Ueber Condensation von Chloral mit Ketonen; nach Untersuchungen von Th. Kircheisen und Ernst Sattler.**

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Erst durch die Mittheilung von W. Koenigs und Wagstaffe im letzten Berichtheft<sup>1)</sup> werde ich darauf aufmerksam, dass W. Koenigs schon im vorigen Jahre angefangen hat, die Ergebnisse einer Arbeitsreihe über die Condensation von Chloral und Butylchloral mit Paraldehyd und Ketonen zu veröffentlichen<sup>2)</sup>. Seit einiger Zeit sind auch in meinem Laboratorium einige dieser Untersuchungen ausgeführt worden und sollten im Zusammenhange veröffentlicht werden. Indem ich jetzt vorläufig auf die Weiterführung der Reaction verzichte, kann ich es im Interesse zweier meiner Schüler nicht unterlassen, den Inhalt ihrer vorläufig abgeschlossenen und in ihren Dissertationen (Leipzig 1892) veröffentlichten Arbeiten wenigstens kurz mitzuthemen. Sie betreffen die auch von Koenigs dargestellten Producte der Einwirkung von Chloral auf Aceton und Acetophenon und einige ihrer Derivate, die theilweise von Koenigs nicht studirt worden sind.

Die Condensation wurde in beiden Fällen ohne Zusatz besonderer, wasserentziehender Mittel durchgeführt. In Folge dessen musste etwas höher erhitzt werden, als Koenigs es that. Die Ausbeute an gesuchtem Producte wurde dadurch allerdings etwas beeinträchtigt und die Reinigung erschwert, indess gelang es, ausser den von Koenigs zunächst allein gewonnenen hydratischen Condensationskörpern auch die anhydrischen theilweise direct abzuschneiden.

**1. Chloral und Aceton, von Th. Kircheisen.**

Vermischt man beide Ingredienzien, so tritt beträchtliche Wärmeentwicklung ein. Die sich darin documentirende Reaction wurde im geschlossenen Glasrohr bei 100° — später bei 150° — möglichst

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 554.

<sup>2)</sup> Ebenda 25, 792.

vollendet, die ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt, das mit übergegangene Oel in Aether aufgenommen und — nach dem Trocknen über Chlorcalcium — der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Oel liess sich nur im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung rectificiren. Bei 80 mm Druck und 116—120° wurde eine hellgelbe Flüssigkeit erhalten,<sup>7</sup> welche bei 120 mm Druck von 136—140° farblos übergang und nach der Analyse das nach der Gleichung:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  entstandene anhydrische Chloralaceton oder Trichloräthylidenaceton sein musste.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}$ .

Procente: C 32.00, H 2.67, Cl 56.80.

Gef. » » 32.12, 32.16, » 2.95, 2.72, » 57.32, 56.40.

Die beim Abdestilliren zurückgebliebene Wasserlösung hatte beim Erkalten auf einem dunklen Harze seidenglänzende Nadelchen auskrystallisiren lassen. Nach dem Abdecantiren der wieder zum Sieden erhitzten Flüssigkeit wurden beim Erkalten diese Krystalle für sich erhalten und ihre Menge durch wiederholtes Auskochen des Harzes mit der von ihnen abfiltrirten Wassermenge beträchtlich vermehrt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser waren die Krystalle schneeweiss geworden und hatten den auch von Koenigs beobachteten constanten Schmelzpunkt von 75—76° angenommen. Die Nadelchen verwandeln sich bei längerem Stehen unter Wasser in derbe, octaëderartige Krystalle, ohne dass der Schmelzpunkt sich ändert. Sie sind das hydratische Chloralaceton,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 29.19, H 3.40, Cl 51.82.

Gef. » » 28.76, 29.02, » 3.63, 3.50, » 51.75, 51.65.

Aus dem hydratischen Chloralaceton wurde durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung und allmähliches Eintragen von kohlen-saurem Natrium das hydratische Chloralacetoxim,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , gewonnen. Dasselbe kann dem Verdunstungsrückstande durch Aether entzogen und durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol in schönen, strahligen Krystallen rein erhalten werden. Es schmilzt dann ziemlich scharf zwischen 104 und 106° (nach Koenigs unscharf zwischen 95 und 105°) und lieferte zur Formel  $\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_3\text{NO}_2$  gut stimmende Werthe: Analyse: Ber. Proc.: C 27.21, H 3.62, Cl 48.29, N 6.35.

Gef. » » 26.88, 26.71, » 3.70, 3.96, » 48.41, 48.28, » 6.65, 6.81.

Durch Brom wird das hydratische Chloralaceton lebhaft angegriffen. Mengt man die Schwefelkohlenstofflösungen von 1 Mol. des letzteren mit etwas mehr als 2 Mol. Brom, so entwickelt sich

lebhaft Bromwasserstoff. Nach beendigter Reaction wurde der Schwefelkohlenstoff im trockenen Luftstrome abgedunstet. Es hinterblieb eine etwas gefärbte Krystallmasse, die aus siedendem Schwefelkohlenstoff leicht in farblosen, seidenglänzenden Nadelchen von 117 bis 118° Schmelzpunkt erhalten wurden. Sie waren ein zweifach gebromtes, hydratisches Chloralacetone,  $C_5H_5Cl_3Br_2O_2$ , denn sie gaben 222.60 und 221.35 statt 221.86 pCt. eines Gemisches von Chlor- und Bromsilber. Als im Chlorstrome das Bromsilber vollständig in Chlorsilber verwandelt und aus der Gewichtsverminderung die Mengen der einzelnen Componenten, resp. von Chlor und Brom berechnet wurden, ergaben sich:

Analyse: Ber. Procente: Cl 29.29, Br 44.01.

Gef. » » 29.51, » 43.41.

Beim Erwärmen des Ketons mit Natronlauge oder Sodalösung verharzt der grösste Theil. Die alkalische Flüssigkeit enthält indessen organische Säuren, die der angesäuerten Lösung durch Aether entzogen werden können. Neben Ameisensäure und Essigsäure wurde eine krystallinische Säure in geringer Menge erhalten, die aber nicht vollständig gereinigt werden konnte, indessen bei der Analyse Zahlen ergab, welche der von Koenigs und Wagstaffe gewonnenen  $\beta$ -Acetylacrylsäure annähernd entsprechen.

## 2. Chloral und Acetophenon von Ernst Sattler.

### a) Hydratisches Condensationsproduct.

Wird ein Gemisch von 100 g Acetophenon und 80 g Chloraldehyd in einem Kolben mit zu langem Rohre ausgezogenem Halse längere Zeit in gelindem Sieden erhalten, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 133—135° gestiegen ist, so lässt dasselbe bei nachherigem Destilliren im Dampfstrome zwar noch eine kleine Menge der unverbundenen Ingredienzen übergehen, ist aber grösstentheils in ein nicht flüchtiges, dickflüssiges, beim Erkalten langsam krystallinisch erstarrendes Oel verwandelt. Die Masse lässt sich aus hochsiedendem Petroläther, in welchem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, umkrystallisiren und bildet dann ein blendendweisses, krystallinisches Pulver, welches scharf bei 76° (Koenigs 76—77°) schmilzt. Dasselbe ist in Alkohol, Aether und Eisessigsäure leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer, in Wasser unlöslich. Es ist das Chloralacetophenon,  $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9O_2$ .

Procente: C 44.86, H 3.37, Cl 39.81.

Gef. » » 44.65, 44.68, » 3.62, 3.65, » 39.84, 39.94.

Nach Raoul ergab sich in Eisessig das Moleculargewicht zu 283 statt 267.5.

Beim Erhitzen der Krystalle auf 180° tritt unter Verkohlung und Entwicklung von Chlorwasserstoff Zersetzung ein.

Das in gewöhnlicher Weise dargestellte Oxim schoss aus warmer Benzollösung in glänzenden Nadeln von 131—132° Schmp. (Koenigs 135—137°) an, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{10}H_{10}Cl_3NO_2$  entsprach:

Analyse: Ber. Procente: Cl 37.70, N 4.95.  
Gef. » » 38.03, 37.59, » 4.82.

Das leicht zu gewinnende, aus Alkohol in gelblichen hexagonalen Täfelchen krystallisirende Phenylhydrazon löste sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther und schmolz bei 141—142° (Koenigs 156—158°).

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}Cl_2N_2O_2$ .

Procente: Cl 29.79, N 7.83.  
Gef. » » 29.77, » 8.05.

Brom wirkte in Schwefelkohlenstofflösung unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung ein. Es wurde aus dem festen Verdunstungsrückstande durch Umkrystallisiren aus Petroläther nur ein einziges, in farblosen glasglänzenden Tafeln krystallisirendes Product erhalten, welches constant bei 97° schmolz und bei der Halogenermittlung zur Formel  $C_{10}H_8Cl_3BrO_2$  stimmende Zahlen ergab

Analyse: Ber. Procente: Cl 30.73, Br 23.09.  
Gef. » » 30.49, 30.45, » 23.81, 23.34.

Koenigs und Wagstaffe erhielten beim Bromiren in Chloroformlösung dagegen zwei isomere Monobromderivate der gleichen Formel, von denen das in Ligroin schwer lösliche bei 152—153°, das leicht lösliche bei 105° schmolz. Ob die obige bei 97° sich verflüssigende Verbindung ein Gemenge beider ist, erscheint mir unwahrscheinlich, da absolut keine Andeutung vom Vorhandensein verschieden leicht löslicher Körper beobachtet wurden.

#### b) Anhydrisches Condensationsproduct.

Das hydratische Chloral-Acetophenon wird durch concentrirte Schwefelsäure oder Chlorzink, am besten aber durch Phosphorsäureanhydrid in die anhydrische Verbindung, das Trichloräthyliden-Acetophenon.  $CCl_3 \cdot CH : CO \cdot C_6H_5$ , verwandelt. Entwässert man auf dem Wasserbade mit Phosphorsäureanhydrid, so erhält man nach kurzer Zeit ein steinhartes Gemenge, das man zweckmässig im 10fachen Gewichte warmen absoluten Alkohols löst und dann in kaltes Wasser gießt. Es scheiden sich weisse Flocken ab, welche aus heissem 90procentigem Alkohol in Blättern vom Schmelzpunkte 100° krystallisiren. Aus warmem Schwefelkohlenstoff erhält man dünne rhombische Tafeln, aus Petroläther glasglänzende Prismen vom selben Schmelzpunkte. Mit Wasserdampf ist die Verbindung etwas flüchtig.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7Cl_3O$ .

Procente: C<sub>2</sub> 48.09, H 2.81, Cl 42.68.

Gef. » » 47.68, 47.84, » 3.07, 3.05, » 42.62, 42.62.

Die Moleculargewichtsbestimmung in Eisessiglösung nach Raou! lieferte die Zahl 247 statt 249.5.

Bei sehr langem Stehen mit Wasser, welches etwas Salzsäure enthält, schneller beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 140° geht die anhydrische Verbindung wieder in das hydratische Condensationsproduct von 76° Schmp. über.

Das Oxim des Trichloräthyliden-Acetophenons entsteht leicht in gewöhnlicher Weise als anfangs braune Masse, der beim Auskochen mit Benzol die färbende Beimengung entzogen wird. Es hinterbleibt ein schneeweisses Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist und deshalb aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt werden musste. Es bildet dann weisse Nadelchen, die mit Aether gewaschen und getrocknet erst bei 300° unter theilweiser Sublimation und Zersetzung schmelzen. Eine Chlor- und eine Stickstoffbestimmung ergaben zur Formel  $CCl_3 \cdot CH : CH C(NO)H \cdot C_6H_5$  stimmende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: Cl 40.27, N 5.29.

Gef. » » 40.22, » 5.01.

Dibromür. Mit Brom verbindet sich das Trichloräthyliden-Acetophenon in Schwefelkohlenstofflösung ohne Bromwasserstoffentwicklung zu einer beim Abdunsten der Flüssigkeit zurückbleibenden festen Masse, welche sich aus warmem Petroläther umkrystallisiren lässt. Man erhält tafelförmige Krystalle, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und warmem Petroläther leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 65—66° constant. Die Analyse ergab Werthe, welche für das Trichloräthyliden-Acetophenondibromür,  $CCl_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ , gut stimmen. —

Analyse: Ber. Procente: Cl 26.01 Br 39.07.

Gef. » » 26.07, 25.94, » 38.67, 39.02.

Die Säure aus Chloralacetophenon. Wird das Chloralacetophenon mit einer Lösung von etwas mehr als 2 Mol. kohlen-saurem Natron in der fünffachen Wassermenge und unter steter Zu-leitung von Wasserdampf gekocht, so löst es sich unter Braunfärbung allmählich auf und es destilliren beträchtliche Mengen von Chloroform und Acetophenon über, die beide durch Destillation getrennt und durch ihre Siedepunkte und andere Eigenschaften identificirt wurden. Nach etwa 4 Stunden ist die Reaction beendet. Während derselben scheiden sich etwa 20 pCt. vom Gewichte des Ketons einer schwarz-braunen, pechartigen Masse ab, aus der keine bestimmten Verbindungen isolirt werden konnten. Die wässrige Salzlösung wurde ab-gegossen, mit Chlorwasserstoff stark angesäuert und abermals im Dampf-

strome destillirt, so lange das Uebergegangene noch entschieden sauer reagirte. Sämmtliche Destillate wurden hierauf mit Natronlauge neutralisirt, stark eingedampft und abermals mit Salzsäure angesäuert. Dabei fiel ein farbloser krystallinischer Niederschlag, der gesammelt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Das Aussehen und der Schmelzpunkt ( $121^{\circ}$ ) liessen die Säure als Benzoësäure erkennen, mit welcher auch alle anderen Eigenschaften übereinstimmten. Die Ausbeute war sehr gering.

In der von der Benzoësäure abfiltrirten Lösung ist noch eine zweite flüchtige organische Säure und zwar Ameisensäure enthalten. Es wurde wieder mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit Oxalsäure angesäuert und abermals im Dampfstrom destillirt. Die in der Vorlage gesammelte saure Lösung wurde von Neuem in das neutrale Natriumsalz verwandelt und dieses zur Trockne gebracht. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte es unter starkem Aufschäumen Kohlenoxydgas, welches mit blauer Flamme brannte. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes wurde durch Silbernitrat weiss gefällt; der Niederschlag zersetzte sich jedoch schnell unter Gasentwicklung und Schwärzung. Die aus einem Theile nach Zusatz von Schwefelsäure abdestillirte wässrige Säure wurde mit Quecksilberoxyd geschüttelt. Nach dem Filtriren schied in der Wärme schnell, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, die klare Flüssigkeit unter Kohlensäureentwicklung zunächst den weissen, krystallinischen Niederschlag von Mercurioformiat aus, der sich bald unter Abscheidung von Quecksilber weiter zersetzte.

In dem wässrigen Destillationsrückstande ist eine zweite organische Säure enthalten, welche sich bei genügender Concentration beim Erkalten als gelbliche Krystallmasse abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und zwischen  $70-80^{\circ}$  siedendem Ligroïn wurde sie farblos und rein in rosettenartig gruppirten Nadeln erhalten. Aus siedendem Wasser, von dem sie etwa ihr 800faches Gewicht bedarf, schoss sie in seideglänzenden Nadelchen von  $131-132^{\circ}$  Schmelzpunkt an. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ist sie leicht, in Petroläther und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Die Ausbeute betrug bei wiederholter Darstellung stets gegen 8 pCt. vom Gewichte des angewandten Chloralacetophenons.

Die Vermuthung, es liege in dieser Verbindung eine der erwarteten und von Koenigs thatsächlich gefundenen Säuren  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  vor, bestätigte sich nicht, denn die Ergebnisse der Analyse führten zu der auffallenden Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ :

Analyse: Ber. Procente: C	72.97,	H	5.40.
Gef. » »	72.77, 72.91,	»	5.86, 5.67.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoul in Eisessig lieferte den Werth 285 statt 296.

Die Untersuchung mehrerer Salze und des Aethylesters zeigte, dass die neue Säure einbasisch ist.

Das Natriumsalz krystallisirt in Nadeln und wird von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorcalcium einen fein krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Wasser in Nadeln anschießt.

Dieses Calciumsalz ist nach der Formel  $C_{36}H_{30}CaO_8 + 6H_2O$  zusammengesetzt.

Krystallwasser gefunden 14.51 und 14.54 statt 14.63 pCt.

Im wasserfreien Salze wurde

Ber. Procente:	C 68.57,	H 4.76,	Ca 6.35.
Gef. » »	68.41, 68.32,	» 4.93, 4.88,	» 6.36, 6.30.

Das Baryumsalz ist dem vorigen sehr ähnlich, nur noch etwas schwerer löslich, und enthält gleichfalls  $6H_2O$ .

Ber. für  $C_{36}H_{30}BaO_8 + 6H_2O$ .

Procente: Krystallwasser 12.93.

Gef. » »	»	12.69, 12.98.
----------	---	---------------

Das entwässerte Salz gab Ba 18.69 und 18.78 statt 18.85 pCt. der Theorie.

Auch das aus der Natriumsalzlösung mit Silbernitrat gefällte Silbersalz kann aus heissem Wasser krystallisirt werden und bildet dann Nadel-Rosetten. Seine Formel ist  $C_{18}H_{15}AgO_4$ .

Analyse: Ber. Procente:	C 53.60,	H 3.72,	Ag 26.80.
Gef. » »	53.47, 53.44,	» 3.78, 4.10,	» 26.85.

Das Blei-, Zink-, Kupfer- und Eisenoxydsalz sind amorphe Niederschläge.

Die Ester lassen sich leicht aus dem trocknen Silbersalze mit Alkyljodüren bereiten. Der Aethylester ist eine krystallinische Masse, die aus siedendem Petroläther beim Erkalten in prachtvollen, langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $64^{\circ}$ , die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{20}H_{20}O_4$ :  $C_{18}H_{15}(C_2H_5)O_4$ .

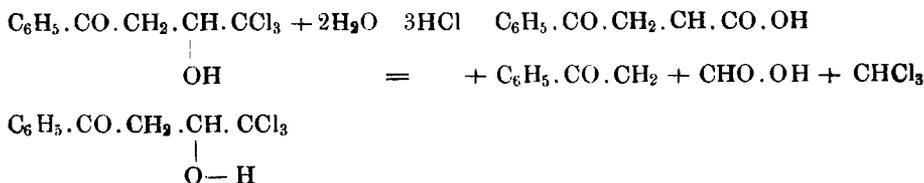
Analyse: Ber. Procente:	C 74.07,	H 6.17.
» Gef. » »	» 73.94, 73.85,	» 6.50, 6.19.

Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig; beim Erhitzen verkohlt er und liefert beim Verseifen und Ansäuern der Salzlösung wieder die bei  $131 - 132^{\circ}$  schmelzende Säure.

Trotz mehrmaliger Wiederholung der Umsetzung des Chloralacetophenons mit Natriumcarbonat ist niemals die von Koenigs und Wagstaffe mit Hilfe von Aetzkali ebenfalls in einer Ausbeute von

8 pCt. gewonnene Phenyl- $\gamma$ -keto- $\alpha$ -oxybuttersäure<sup>1)</sup> oder die aus ihr durch kalte Schwefelsäure entstehende  $\beta$ -Benzoylacrylsäure<sup>2)</sup> erhalten worden.

Bei der Einwirkung des Carbonates scheint sich vielmehr ein Molekül des Chloralacetophenons aufzuspalten und der nascirende Rest  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  für die OH-Gruppe in ein zweites Molekül einzutreten, deren  $\text{CCl}_3$ -Gruppe in Carboxyl übergeht:



Die Säure ist augenscheinlich die Diphenacylessigsäure von Kues und Paal<sup>3)</sup>, für welche der Schmelzpunkt 132—133° angegeben wird. Sie soll mit letzterer verglichen und genauer studirt werden.

### 175. Aug. Viefhaus: Ueber Propylidenessigsäure und Aethylidenprothionsäure.

(Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1892, mitgetheilt von J. Wislicenius.)

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zur Untersuchung ihrer etwaigen geometrisch Isomeren hatte ich Propylidenessigsäure darzustellen. Es wurde dazu das Verfahren von Komnenos<sup>4)</sup> eingeschlagen, d. h. es wurden gleiche Gewichtstheile Malonsäure und Propylaldehyd mit dem halben Gewichte Eisessig auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Komnenos hatte dabei Propylidenessigsäure erhalten, welche von 194—198° siedete. Zincke und Küster erkannten in dem so dargestellten Präparate die Anwesenheit einer kleinen Menge eines neutralen Oeles, von welchem sie die Säure durch Aufnehmen in Sodalösung, Ausschütteln mit Aether und Wiederabscheiden mit Salzsäure trennten. Die so gereinigte Säure siedete grösstentheils zwischen 195 und 196°.

Nach den im hiesigen Laboratorium an anderen ungesättigten Säuren gemachten Erfahrungen erschien es nicht unmöglich, dass diese Säure von vornherein ein Gemisch geometrisch Isomerer sein konnte. Ich versuchte deshalb, ob nicht ein gut krystallisirendes Salz — als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 557.

<sup>2)</sup> ebenda S. 558.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 3147.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 218, 166.