

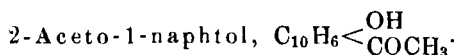
400. P. Friedlaender: Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf α -Naphtol und Eisessig beobachtete zuerst O. N. Witt¹⁾ die Bildung eines Acetonaphtols, $C_{10}H_6OH.COCH_3$, dessen Reactionen »die relative Stellung unentschieden liessen« (loc. cit.). Das experimentelle Material über die Verbindung ist meines Wissens seither nicht vermehrt worden. Trotzdem ist sie in verschiedenen Werken neuerdings als para-Acetonaphtol aufgeführt, so z. B. von H. Erdmann, Chemische Präparatenkunde, Bd. II, S. 170. Ich glaube, dass diese Annahme nicht richtig ist und in der Verbindung vielmehr ein Ortho-Naphtol-derivat vorliegt. Sie liefert mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe, welche die Säureempfindlichkeit der 1.4-Naphtolazofarbstoffe zeigen. Sie vereinigt sich allerdings nicht mit Nitrosodimethylanilin wie α -Naphtol, dagegen leicht mit Dichlorchinondiimid zu Farbstoffen. Endlich ist der Methyläther verschieden von dem Methoxyacetonaphton, welches bei der Einwirkung auf Acetylchlorid auf α -Naphtoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht und für welches die Stellung 1.4 sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte²⁾. Da die Verbindung endlich von 1.3-Acetonaphtol³⁾ verschieden ist, bleibt nur die Stellung 1.2 übrig. Bei dem Interesse, das gegenwärtig o-Oxyketonderivate wegen ihres muthmaasslichen Zusammenhanges mit einigen natürlichen Farbstoffen beanspruchen dürfen, schien es zweckmässig, den Körper durch einige Derivate näher zu charakterisiren.

Bei der Darstellung der nachstehend beschriebenen Verbindungen wurde ich durch die Herren Dr. Brief und H. Bucherer unterstützt.



Die Darstellung der Verbindung erfolgt nach den Angaben von O. N. Witt (loc. cit.), wobei jedoch die Isolirung durch Destillation vermieden wird. α -Naphtol wird mit einer Lösung von $1\frac{1}{2}$ Theilen Chlorzink in der gleichen Menge Eisessig kurze Zeit (bei Anwendung von 100 g ca. 20—30 Minuten) auf 145—150° erwärmt, bis sich die Mischung dunkel rothbraun färbt. Zu langes Erhitzen führt zu Zersetzung, indem die Farbe in schmutzig-braun umschlägt. Das Reactionsproduct wird durch Eingiessen in Wasser und Auswaschen mit

¹⁾ Diese Berichte 21, 322.

²⁾ L. Gattermann, R. Ehrhardt und H. Maisch, diese Berichte 23, 1209; vergl. auch diese Berichte 25, 3534.

³⁾ H. Erdmann, Ann. d. Chem. 254, 197; 275, 291.

verdünnter Salzsäure als krystallinisch erstarrende Masse gewonnen und entweder durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Lösen in sehr verdünnter Natronlauge und Fällen des Natronsalzes mit concentrirter Kochsalzlösung von wenig unangegriffenem Naphtol befreit und gereinigt. Die Eigenschaften der in nahezu theoretischer Menge entstehenden Verbindung sind die von O. N. Witt angegebenen. Schmelzpunkt 103°. Siedepunkt 325° unter geringer Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6OHCOCH_3$.

Procente: C 77.41, H 5.37.

Gef. » » 76.93, 77.23, » 5.38, 5.51.

Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Unlöslich in Natriumbisulfid.

Durch den Eintritt der Acetylgruppe in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe wird die Acidität des Naphtols erhöht, die Fähigkeit, Aether zu liefern, vermindert. Selbst bei 18stündigem Erhitzen des Acetonaphtols mit überschüssigem Bromäthyl und Natronlauge in alkoholischer Lösung in Druckflaschen auf 110° bleibt ein grosser Theil der Verbindung unangegriffen. Der gebildete Aether, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \\ \diagup \\ C_2H_5 \\ \diagdown \\ COCH_3 \end{matrix}$, kann davon durch wiederholtes Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge getrennt werden. Er bildet ein bei niedriger Temperatur dickflüssiges Oel, das bei ca. 320° unter geringer Zersetzung siedet (die isomere 1.4-Verbindung aus α -Naphtoläther und Acetylchlorid schmilzt bei 78—79°) und mit Phenylhydrazin ein leicht veränderliches Hydrazone vom Schmp. 117° liefert.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(O C_2H_5)C(N_2HC_6H_5)CH_3$

Procente: N 10.85.

Gef. » » 10.50.

Der Methyläther, auf demselben Wege dargestellt, konnte ebenfalls nicht fest erhalten werden.

Die Hydrazoneverbindung des Acetonaphtols ist leicht zersetzlich und bildet Blättchen, die sich beim Aufbewahren schnell braun färben. Schmp. ca. 165°. Das schon von O. N. Witt erwähnte Oxim, Schmp. 168—169°, besitzt die erwartete Zusammensetzung $C_{10}H_6(OH)C(NOH)CH_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 71.14, N 6.96.

Gef. » » 70.91, » 7.32.

Beim Erhitzen mit Anilin auf 200° (mit oder ohne Zinkchlorid) resultirt eine bei 118° schmelzende, in Wasser und Petroläther schwer, in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Verbindung, die durch Kochen mit verdünnten Säuren in die Componenten gespalten wird, vermuthlich $C_{10}H_6(OH)C(NC_6H_5)CH_3$ (gef. N 5.31 pCt., ber. 3.36 pCt.).

Auch hier zeigt sich der schützende Einfluss der benachbarten COCH_3 -Gruppe. α -Naphthol geht unter denselben Versuchsbedingungen zum grossen Theil in α -Naphthylamin über.

Die Combinationen des Acetonaphthols mit Diazoverbindungen verlaufen glatt und normal und führen zu säureunechten Azofarbstoffen.

2-Aceto-1-naphthol-4-sulfosäure, $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})^1(\text{COCH}_3)^2(\text{SO}_3\text{H})^4$.

Concentrirte Schwefelsäure führt Acetonaphthol schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade in obige Verbindung über, bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur entstehen höhere Sulfosäuren, die nicht näher untersucht wurden.

1 Th. Acetonaphthol wurden mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure bis zur völligen Wasserlöslichkeit erwärmt. Die entstandene Sulfosäure löst sich leicht in reinem Wasser, schwer in mässig concentrirter Schwefelsäure und kann durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur wässrigen Lösung in feinen weissen Nadeln abgeschieden werden, die an der Luft nicht zerfliessen und in Alkohol und Aether löslich sind. Auf Zusatz von Kochsalzlösung fällt ein in überschüssigem Chlornatrium schwer lösliches Natriumsalz. Beim Kochen mit Baryumcarbonat wurde ein ziemlich schwer lösliches, in feinen weissen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz erhalten, dem die Formel $[\text{C}_{10}\text{H}_5\text{OHCOCH}_3\text{SO}_3]_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$ zuzukommen scheint. Dasselbe verliert bei 120° $3\text{H}_2\text{O}$ und zersetzt sich bei höherer Temperatur (150°).

Analyse: Ber. Procente:	$3\text{H}_2\text{O}$	7.13,	Ba	18.10.
Gef. » » »		7.15, 7.27, 7.02,	»	18.02, 18.05, 18.11.

Die Stellung der Sulfogruppe in 4 ergibt sich aus der Unfähigkeit der Verbindung, mit Diazoverbindungen zu combiniren, wie aus der leichten Ueberführbarkeit in 2-Aceto-4-nitronaphthol beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure.

2-Aceto-4-nitronaphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})^1(\text{COCH}_3)^2(\text{NO}_2)^4$.

Die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Acetonaphthol ist eine sehr energische und muss durch Verdünnungsmittel und Vermeidung höherer Temperatur gemässigt werden.

Eine Lösung der Verbindung in Eisessig wurde bei $30-40^\circ$ allmählich mit der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in Eisessig versetzt. Beim Erkalten krystallisiren gelbe Nadeln der Nitroverbindung, die sich schwer in Alkohol, leicht in Benzol und heissem Eisessig lösen und bei 157° schmelzen. Dieselbe Verbindung erhält man durch Erwärmen einer verdünnten Lösung von Acetonaphtholsulfosäure mit der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5OHCOCH_3NO_2$.

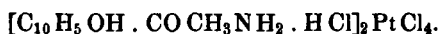
Procente: N 6.06.

Gef. » » 6.12.

Sie liefert ein leicht lösliches Natriumsalz, das in gelben gekrümmten Nadeln krystallisirt, ein etwas schwerer lösliches Kaliumsalz (sternförmig gruppirt Nadeln) und mit Phenylhydrazin in Eisessig erwärmt, ein schön rothgefärbtes Hydrazon vom Schmp. 221° .

2-Aceto-4-amidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)(COCH_3)(NH_2)$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt durch Reduction von Nitroacetonaphtol, bequemer von Benzolsulfosäure-azo-acetonaphtol mit Zinnchlorür. Ihr salzsaures Salz ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich und kann dadurch leicht von Zinn resp. Sulfanilsäure getrennt werden. Es bildet weisse Nadeln, die durch viel Wasser unter Gelbfärbung partiell dissociirt werden. Das schwer lösliche Platinchloriddoppelsalz besitzt die Zusammensetzung



Analyse: Ber. Procente: Pt 24.00.

Gef. » » 24.07, 24.02.

Das schwefelsaure Salz bildet feine, schwer lösliche, gelbliche Nadelchen.

Die freie Base fällt aus salzsaurer Lösung auf Zusatz von kohlen-saurem Natron als rothbrauner, in Wasser schwer, in Natronlauge und den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslicher Niederschlag und krystallisirt aus Benzol in glänzenden Nadelchen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5 \cdot OH \cdot COCH_3 \cdot NH_2$.

Procente: N 6.96.

Gef. » » 6.89.

Gelindes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid liefert eine Acetylverbindung. Farblose, in Essigsäure ziemlich schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 107° .

Acetonaphtochinonchlorimid.

Wie 1.4-Amidonaphtol liefert auch Amidoacetonaphtol in verdünnter salzsaurer Lösung mit Chlorkalklösung versetzt, einen gelben Niederschlag eines Chlorchinonimids, das nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen auf Thon aus wenig Benzol unter Zusatz von Petroleumäther in leicht zersetzlichen, sternförmig gruppirt, gelbbraunen Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Schwierig löslich in Aether und Ligroin. Schmp. 137° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5O \cdot NCl \cdot COCH_3$.

Procente: Cl 15.19.

Gef. » » 14.85.

Aceto- α -naphthochinon.

Die Verbindung, welche wegen der Anwesenheit von 3 Keto-
gruppen ein gewisses Interesse beansprucht, ist leider so leicht zer-
setzlich und schwer in reinem Zustand zu erhalten, dass wir uns auf
die Feststellung ihrer Eigenschaften beschränkt haben. Versetzt man
eine sehr verdünnte salzsaure Lösung von Amidoacetonaphthol in der
Kälte mit Eisenchlorid, bis ein weiterer Zusatz keine Dunkelfärbung
mehr hervorruft, so trübt sich die Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit, wird
hell bräunlichgelb und scheidet haarfeine, voluminöse, hellgelbe Nadeln
des in Wasser schwer löslichen Chinons ab. Dasselbe verharzt
äusserst leicht unter Braunfärbung bei dem Versuch, es aus den ge-
bräuchlichen Solventien, in denen es leicht löslich ist, umzukristalli-
sieren. Nur aus leicht siedendem Petroleumäther konnten beim Ver-
dunsten gut ausgebildete honiggelbe Tafeln des reinen Chinons er-
halten werden, die bei 78° unter Zersetzung schmolzen und bei der
Verbrennung die der Formel $C_{12}H_8O_3$ entsprechenden Zahlen lieferten.

Analyse: Ber. Procents: C 72.20, H 4.00.

Gef. » » 72.20, 71.94, » 4.25, 4.44.

Das Chinon löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte
mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Violet und Roth
umschlägt. Die sich abscheidenden rothen Flocken sind nicht unver-
ändertes Chinon. Mit Natriumbisulfit erhält man eine in feinen weissen
Nadeln krystallisierende Verbindung.

Ueber 1.3-Naphtalinderivate.

(gemeinsam mit Herrn Katz bearbeitet.)

Für Ortsbestimmungen in der Naphtalinreihe leisten gegenwärtig
die isomeren Naphtylendiamine, in welche sich eine grosse Zahl von
Substitutionsproducten in bequemer Weise überführen lassen, dieselben
Dienste, wie die bisher dazu benutzten Dichlornaphtaline. Nachdem
nun vor Kurzem die noch fehlenden 2.5-, 2.8- und 2.3-Diamido-
naphtaline dargestellt und beschrieben waren, schienen für die
theoretisch möglichen Verbindungen dieser Zusammensetzung aus-
reichende Angaben vorzuliegen. Einer Ergänzung bedarfen nur die
Daten über das 1.3-Naphtylendiamin, das nur durch eine Farben-
reaction und Darstellung einer Acetylverbindung charakterisirt
war¹⁾, über das aber eine ausführliche Beschreibung nicht vorlag.
Die Nothwendigkeit einer solchen ergab sich sofort bei einer Wieder-
holung der beschriebenen Versuche. Die vorliegenden Angaben
sind nicht nur ungenügend, sondern auch incorrect und es gelang uns
auch die wahrscheinliche Ursache dafür aufzufinden.

Durch Kochen der Diazoverbindung des 1.2.4-Dinitro- α -naphtyl-
amins mit Alkohol erhielten C. Liebermann und Hammerschlag²⁾

¹⁾ C. Urban, diese Berichte 20, 973.

²⁾ Ann. d. Chem. 184, 272.

1.3-Dinitronaphtalin, jedoch nur in sehr kleiner Ausbeute, da leicht Verharzung eintritt. Der Grund hierfür ist folgender: Löst man Dinitronaphtylamin in ca. 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure und leitet in den nach Zusatz von wenig Wasser entstehenden dicken Brei in der Kälte salpetrige Säure ein, so entsteht eine klare dunkelbraune Lösung der Diazoverbindung, welche sofort in 5—6 Vol. Sprit gegossen und aufgekocht eine leidliche Ausbeute an Dinitronaphtalin mit den von Liebermann und Hammerschlag angegebenen Eigenschaften liefert. Lässt man dagegen die Diazolösung nach Zusatz von Alkohol oder Eiswasser auch nur kurze Zeit stehen, so bildet sich ein Körper, der in Wasser unlöslich, durch Umkrystallisiren aus Aceton in gelben, an der Luft sich allmählich bräunenden Nadeln erhalten werden kann, die sich bei 136° unter Verpuffen zersetzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab 19.5 pCt. N; denselben Stickstoffgehalt besitzt die Verbindung $C_{10}H_5NO_2N_2O$ und es ist uns wahrscheinlich, dass sich dieselbe aus der normalen Diazoverbindung durch Ersatz einer Nitrogruppe (2) durch Hydroxyl unter Abspaltung von salpetriger Säure und Anhydridbildung gebildet hat und somit als 1.-Diazo-4.2.-Nitronaphtol zu betrachten ist, nachdem vor Kurzem F. Gaess und A. Ammelburg¹⁾ die analoge spontane Zersetzung des Nitrodiazonaphtalins zu Naphtalindiazooxyd ausführlich beschrieben haben.

Die Bildung dieses Körpers neben Dinitronaphtalin hat offenbar die Resultate der Arbeit von C. Urban beeinflusst, denn die Reduction des reinen Dinitronaphtalins führt zu ganz anderen Ergebnissen.

Ehe wir diese Erklärung fanden, war es uns darum zu thun, unsere Daten für Naphtylendiamin durch eine völlig abweichende Darstellungsmethode zu controliren.

Wir wählten als Ausgangsmaterial die technisch zugängliche sogenannte ϵ -Säure, 1.3.8.-Naphtylamindisulfosäure, aus welcher sich durch Einwirkung von Natriumamalgam²⁾ oder durch Kochen mit 75 pCt. Schwefelsäure³⁾ die α -Sulfogruppe (8) leicht eliminiren lässt. Die entstehende

1.3-Naphtylaminsulfosäure

bildet glänzende, in Wasser schwer lösliche Nadelchen. Ihr in Wasser leicht lösliches Natronsalz wird durch Kochsalz abgeschieden. Das etwas schwerer lösliche Baryumsalz scheidet sich beim Abkühlen der heiss gesättigten Lösung in flachen glänzenden Nadeln ab, die die Zusammensetzung $(C_{10}H_5NH_2SO_3)_2Ba + H_2O$ besitzen.

Analyse: Ber. Procänte: Ba 22.7, H₂O 3.3.

Gef. » » 22.5, » 3.0.

¹⁾ Diese Berichte, 27, 2211.

²⁾ P. Friedländer und Ph. Lucht, diese Berichte 26, 3028.

³⁾ D. R.-P. 64979, Kalle & Co.

Salpetrige Säure liefert eine schwer lösliche Diazoverbindung, die beim Kochen mit 10 pCt. Schwefelsäure in 1,3-Naphtolsulfosäure übergeht. Die nähere Untersuchung dieser Säure, die sich übrigens auch aus Amidonaphtolsulfosäure G. gewinnen lässt, hat sich Armstrong vorbehalten. Wir bemerken deshalb hier nur, dass ihre Reinigung am bequemsten durch ihr in Chlorzinklösung schwer lösliches Zinksalz erfolgt.

1,3-Amidonaphtol.

Der Austausch der Sulfogruppe durch Hydroxyl beim Schmelzen mit Aetzkalkien erfolgt ziemlich schwierig. Man wendet zweckmässig 4—5 Theile Aetzkali an und schmilzt unter Umrühren bei 250—260° bis die anfangs dickflüssige Masse unter Braunfärbung dünnflüssig wird und das gebildete Amidonaphtol (als Kalisalz) sich ölig an der Oberfläche abscheidet. Zu langes Erhitzen unter Luftzutritt bedingt Verluste durch Oxydation. Die Schmelze wird im Wasser gelöst, unter Kühlung schwach mit Salzsäure angesäuert und die hellgelbe von schwarzem Harz befreite Lösung kalt mit doppelt kohlensaurem Natron versetzt. Amidonaphtol scheidet sich hierbei in hellgelben krystallinischen Flocken aus, die für die weitere Verarbeitung meist rein genug sind. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder heissem Xylol.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_6N_2OH$.

Procente: N 8.8.

Gef. » » 8.6.

Feine Nadeln, löslich in Alkohol und heissem Xylol, in Säuren und Aetzkalkien, kaum in Ammoniak, Wasser, Benzol, Chloroform; beginnt sich bei 185° unter Schwarzfärbung zu zersetzen. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft ziemlich schnell braun. Das salzsaure und schwefelsaure Salz bilden kleine, leicht lösliche Nadelchen, die durch überschüssige Säure abgeschieden werden. Ihre wässrigen Lösungen werden durch Eisenchlorid in der Kälte schwach braunviolett, beim Erwärmen braun gefärbt. Charakteristisch für die Verbindung, im Gegensatz zu den heteronuclealen Amidonaphtolen, ist die Leichtigkeit, mit welcher daraus die Amidogruppe als Ammoniak abgespalten wird. Es genügt hierzu schon längeres Kochen der schwach angesäuerten Lösung, doch gelingt es nur schwer wegen gleichzeitiger Harzbildung, das zweifellos hierbei entstehende 1,3-Dioxynaphtalin zu isoliren.

Völlig abweichend in der Nuance sind ferner die Azoderivate des 1,3-Amidonaphtols von denen der bekannten Amidonaphtole. Diazoverbindungen vereinigen sich damit leicht und glatt sowohl in schwach saurer wie in alkalischer Lösung und geben hierbei (ebenfalls abweichend) identische Azofarbstoffe, die durch ihren stark gelben Ton ausgezeichnet sind. Die Combination mit Diazobenzolsulfosäure

ist in Säuren schwer löslich, giebt ein leicht lösliches, in seiden-glänzenden Nadelchen krystallisirendes Natron- und Ammoniaksalz und färbt Wolle ziemlich säureecht orange-gelb an.

Die Diazoverbindung des 1.3-Amidonaphtols ist äusserst unbeständig. Die auf Zusatz von Nitrit anfänglich hellgelbe Lösung färbt sich schnell dunkelbraunviolett und scheidet nach ganz kurzer Zeit dunkle metallisch glänzende Häute ab.

Die Monoacetylverbindung, $C_{10}H_6NH \cdot COCH_3 \cdot OH$, krystallisirt aus Essigsäure in farblosen Nadeln vom Schmp. 179° .

Analyse: Ber. Procente: C 71.6, H 5.4

Gef. » » 71.34, » 5.31.

1.3-Naphtylendiamin.

Wir erhielten dasselbe durch 3stündiges Erhitzen des Amidonaphtols mit concentrirtem wässrigen Ammoniak auf 150° , Extrahiren des Rohrinhalts mit Aether, Durchschütteln mit etwas Natronlauge und Umkrystallisiren des Verdampfungsrückstandes aus Wasser oder Alkohol in weissen Blättchen, die sich an der Luft etwas violett färben und bei 96° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(NH_2)_2$.

Procente: N 17.7.

Gef. » » 17.4.

Sulfat und salzsaures Salz werden aus ihrer Lösung durch überschüssige Säure in (in Wasser leicht löslichen) Nadelchen ausgefällt. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelbraun. Diazoverbindungen liefern Azofarbstoffe, die auch hier durch eine stark gelbstichige Nuance ausgezeichnet sind und denen des *m*-Phenylendiamins fast gleichkommen. Das Chrysoïdin der Naphtalinreihe aus Diazobenzol und 1.3-Naphtylendiamin färbt tannirte Baumwolle gelbbraun an und giebt mit Salzsäure ein in metallisch dunkelblau schillernden Nadelchen krystallisirendes Salz.

Diacetylnaphtylendiamin ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus Essigsäure in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 263° . (C. Urban giebt $154-156^{\circ}$ an.)

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 69.4, H 5.8.

Gef. » » 70.0, » 6.2.

Eine mit obigem Naphtylendiamin in jeder Beziehung identische Verbindung resultirte nun auch bei der Reduction des Dinitronaphtalins von C. Liebermann und Hammerschlag mit Zinn und Salzsäure. Die Beobachtungen von C. Urban sind demnach zu corrigiren, nachdem die Uebereinstimmung in den Eigenschaften der auf zwei ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung die Richtigkeit unserer Angaben ausser Zweifel gestellt hat.