

azobenzols von dem Disazofarbstoff geschah hier mechanisch durch Auslesen der grossen, dunkelrothen Krystalle des ersteren.

Wir beabsichtigen noch verschiedene andre Vesuvine des Handels, wie auch eigener Darstellung bezüglich ihrer Zusammensetzung zu untersuchen, ferner sind wir bemüht, die Constitution des Disazofarbstoffs genauer festzustellen, was wohl am ehesten durch eine rationelle Synthese erreicht werden dürfte, und in letzter Linie werden wir versuchen, auch einen Einblick in den unlöslichen Bestandtheil der Vesuvinrohbase zu gewinnen.

388. Amé Pictet und P. Genequand: Ueber die Jodmethylate des Nicotins.

(Eingegangen am 13. August.)

Seit den Arbeiten von v. Planta und Kékulé¹⁾ und von Stahlschmidt²⁾, die 1853 und 1854 Jodäthyl und Jodmethyl auf Nicotin einwirken liessen, sind die quaternären Verbindungen dieser Base Gegenstand keiner Untersuchung gewesen. Beim Zusammenbringen des Nicotins mit einem Ueberschuss der betreffenden Alkyljodide hatten die genannten Forscher Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_2$ resp. $C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5J)_2$ erhalten, die sie nur sehr kurz beschreiben, von denen sie aber angeben, dass sie mit Kalilauge keine flüchtige Base abspalten, während sie von Silberoxyd unter Bildung eines stark alkalischen, in Wasser sehr leicht löslichen Körpers zersetzt werden.

Aus diesen Versuchen schien hervorzugehen, dass das Nicotin eine bitertiäre Base sei, doch war der Beweis dafür nicht absolut einwandfrei; denn, wären im Nicotin das eine Stickstoffatom tertiär und das andere secundär gebunden, so müsste durch Anlagerung von 2 Mol. Jodmethyl eine Verbindung entstehen, nämlich das Jodhydrat des Methylnicotinjodmethylats, $C_{10}H_{13}(N \cdot CH_3J)(NCH_3 \cdot HJ)$, welche ebenfalls nicht im Stande wäre, durch Alkalien eine flüchtige Base zu liefern, und erst durch Silberoxyd in ein Ammoniumhydroxyd übergeführt werden könnte.

In der That ist bekanntlich in jüngerer Zeit die Existenz einer Imidgruppe im Nicotinmolekül von Etard³⁾ behauptet worden, da derselbe durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Benzoylchlorid auf das Alkaloïd ein Acetyl- und ein Benzoyl-Derivat erhalten konnte.

1) Ann. Chem. Pharm. 87, 2.

2) ebenda 90, 222.

3) Compt. rend. 117, 170, 278.

Pinner¹⁾ dagegen hält die Auffassung des Nicotins als bitertiäre Base aufrecht und erklärt die Bildung der Etard'schen Verbindungen durch die Annahme, dass bei den betreffenden Reactionen das Nicotin, unter Oeffnung einer geschlossenen Kette und Wanderung eines Wasserstoffatoms, sich zuerst in eine isomere, secundär-tertiäre Base, das Metanicotin, umwandelt, welche dann acetylirt oder benzoylirt wird.

Obgleich die Pinner'sche Auffassung, die von einer Reihe weiterer Thatsachen unterstützt worden ist, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt, schien es uns doch nicht überflüssig, das Studium der Additionsproducte des Nicotins mit den Halogenalkylen wieder aufzunehmen, um auch auf diesem Wege zu einer Entscheidung der vorliegenden Frage zu gelangen.

Nicotindijodmethylat, $C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_2$.

Diese von Stahlschmidt bereits dargestellte, aber nur sehr kurz beschriebene Verbindung wurde durch Zusatz von überschüssigem Jodmethyl zu einer verdünnten methylalkoholischen Lösung von Nicotin gewonnen. Das Gemisch erwärmt sich stark und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung compacter, hellgelber Prismen, die man aus heissem Methylalkohol umkrystallisiren kann. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 216° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_2$.

Procente: J 56.85.

Gef. » » 56.98.

Der Körper ist in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. In Chloroform löst er sich leicht, in Alkohol weniger, in Aether nicht. Von Natriumcarbonat wird er auch beim Kochen nicht verändert.

Nicotinmonojodmethylat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3J$.

Vermischt man, in verdünnter methylalkoholischer Lösung, äquimolekulare Mengen von Nicotin und Methyljodid, so erfolgt die Addition in der Kälte rasch, doch nicht so heftig wie im vorigen Falle. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich gelb, behält aber eine alkalische Reaction. Nach einigen Stunden wurde die Lösung zur Trockne eingedampft. Den Rückstand, eine hellgelbe, syrupöse Masse, vermochten wir auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich; Zusatz von Aether scheidet sie aus den beiden letztgenannten Lösungen ölförmig ab. Zur Analyse wurde sie im Luftbade bei 110° bis zum constanten Gewichte getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1053, 2861.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3J$.

Procente: J 41.68.

Gef. » » 41.45.

Diese Verbindung wird von kohlensauren Alkalien nicht zerlegt. Durch Behandlung mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalische Lösung des entsprechenden Methylhydroxydes. Letzteres konnte nicht isolirt werden, da seine Lösung sich beim Erwärmen und auch beim Stehen im Exsiccator zersetzt.

Auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Methylhydroxydes entstand das Chlormethylatchlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3Cl \cdot HCl$, welches beim Eindampfen als eine farblose, unkrystallisirbare, zerfließliche Masse hinterblieb. Dieses Salz giebt mit Platinchlorid einen orangeröthen Niederschlag, welcher aus kochendem Wasser in kleinen, wasserfreien, bei 266° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 33.24.

Gef. » » 33.38.

Das Monojodmethylat verbindet sich schon in der Kälte mit Jodmethyl; das Product ist identisch mit dem oben erwähnten Dijodmethylat.

Nicotinisomonojodmethylat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3J$.

Da das Nicotin eine zweisäurige Base ist, war zu erwarten, dass es mit einem Molekül Jodmethyl zwei isomere Verbindungen zu liefern im Stande wäre, je nachdem die Addition am einen oder am anderen Stickstoffatom erfolgen würde. Um zum Isomonojodmethylat zu gelangen, haben wir denselben Weg eingeschlagen, der Skraup und Kouek von Norwall¹⁾ zu den Isojodalkylaten des Cinchonins und des Chinins führte. Wir bereiteten zuerst das Monojodhydrat des Nicotins; in diesem Salze muss offenbar das Jodwasserstoffmolekül an demselben Stickstoffatom gebunden sein, welches auch bei der Bildung des Monojodmethylats in Reaction tritt und den stärker basischen Character besitzt. Durch Behandlung dieses Salzes mit Jodmethyl wurde darauf ein Additionsproduct, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot CH_3J$, erhalten, in welchem folglich angenommen werden muss, dass das Molekül Methyljodid das zweite Stickstoffatom sättigt. Dieser Körper lieferte uns endlich, durch Zerlegung mittels Natriumcarbonat, das gesuchte Isomonojodmethylat.

Monojodhydrat des Nicotins, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ$.

Um dieses Salz zu gewinnen, versuchten wir zuerst das Nicotin mit der berechneten Menge einer titrirten Jodwasserstoffsäurelösung

¹⁾ Diese Berichte 26, 1968.

zu versetzen und das Gemisch auf dem Wasserbade zur Trockne einzudampfen. Es hinterblieb ein fester, hellgelber Rückstand, welcher sich, durch Krystallisation aus Alkohol, in lange, fast farblose, an der Luft nicht zerfliessliche Nadeln vom Schmp. 195° verwandelte. Die Jodbestimmung lehrte aber, dass dieses Salz nicht das erwartete Monojodhydrat, sondern das Dijodhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HJ$, war:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HJ$.

Procente: J 60.67.

Gef. » » 60.33.

Es ist also anzunehmen, dass das zuerst gebildete Monojodhydrat sich beim Eindampfen unter Bildung von Dijodhydrat und freiem Nicotin dissociirt, und dass letzteres sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

Kein besseres Resultat wurde erhalten, als wir 1 Mol. gasförmigen Jodwasserstoff (aus den berechneten Mengen Jod und Phosphor bereitet) in die alkoholische oder ätherische Lösung von einem Molekül Nicotin einleiteten. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, welcher nach Filtration und Umkrystallisiren aus Alkohol, sich durch Schmelzpunkt und Zusammensetzung ebenfalls als das Dijodhydrat erwies:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HJ$.

Procente: J 60.67.

Gef. » » 60.73.

Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung konnte die Hälfte des angewandten Nicotins zurückerhalten werden.

Wir gelangten endlich zum Ziele, indem wir eine gewogene Quantität des Dijodhydrats in kochendem Alkohol lösten und die für ein Molekül berechnete Menge Nicotin zusetzten. Die Flüssigkeit zeigt dann neutrale Reaction und scheidet beim Erkalten keine Krystalle mehr aus; sie enthält das Monojodhydrat, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hat:



Durch Zusatz von Aether oder durch Eindampfen erhält man das Salz als eine hellgelbe, syrpförmige Masse, die ebenso wenig wie das entsprechende Jodmethylat zum Krystallisiren zu bringen ist. Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Jodbestimmung folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ$.

Procente: J 43.70.

Gef. » » 43.68.

Jodhydrat des Isomonojodmethylats, $C_{11}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot CH_3J$.

Die alkoholische Lösung des Monojodhydrats wurde mit einem Ueberschuss von Methyljodid versetzt und zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten erstarrte das Product zu einem Kry-

stallbrei. Derselbe wurde abgesaugt und der feste Antheil aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so kleine, farblose oder schwach gelbliche Blättchen erhalten, die in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol wenig, in Aether, Ligroin und Chloroform nicht löslich waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 209°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot CH_3J$.

Procente: J 58.70.

Gef. » » 58.96.

Isomonojodmethylat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3J$.

Das zuletzt besprochene Jodhydrat wurde in wenig Wasser gelöst, eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat zugefügt, und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde dann pulverisirt und mehrmals mit kaltem Chloroform ausgezogen. Nach Abdestilliren des Lösungsmittels blieb das Isojodmethylat als eine fast weisse Substanz zurück, die aus Aether-Alkohol umkrystallisirt wurde. Wir bekamen breite, farblose Blätter vom Schmp. 164°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3J$.

Procente: J 41.68.

Gef. » » 41.99.

Das Isojodmethylat löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform; in Aether ist es unlöslich.

Es nimmt leicht noch ein Molekül Methyljodid auf unter Bildung des Dijodmethylats.

Mit Silberoxyd behandelt liefert es eine stark alkalische und leicht zersetzliche Lösung des entsprechenden Isomethylhydroxyds.

Das Isomonochlormethylat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3Cl$, durch Schüttern des Isojodmethylats mit Chlorsilber gewonnen, stellt eine strahlig krystallisirte, sehr hygroskopische Masse dar, die sich in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löst:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3Cl$.

Procente: Cl 16.67.

Gef. » » 16.63.

Das Platindoppelsalz wurde als ein krystallinisches, rothgelbes Pulver erhalten, das sich bei 235—240° ohne zu schmelzen zersetzt; es enthält kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4$.

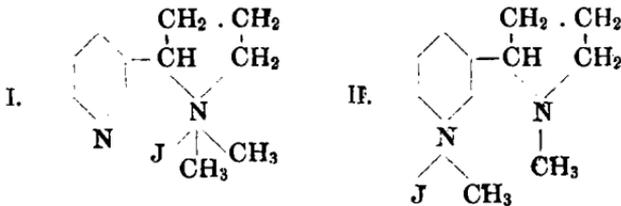
Procente: Pt 33.24, C 22.57, H 3.08.

Gef. » » 33.33, » 22.73, » 3.14.

Durch die Darstellung zweier verschiedener Additionsproducte des Nicotins mit einem Molekül Jodmethyl, welche beide die Eigen-

schaften von Jodiden quaternärer Ammoniumbasen besitzen, ist der Beweis erbracht, dass beide Stickstoffatome des Nicotins tertiär gebunden sind. Es blieb noch übrig, zu bestimmen, an welchem Stickstoffatom die Gruppe CH_3J in jedem der isomeren Monojodmethylate gebunden ist.

Nimmt man für das Nicotin die Pinner'sche Constitutionsformel an, die durch die Untersuchungen der letzten Jahre sehr wahrscheinlich geworden ist, so kommt man für die Monojodmethylate zu den folgenden Formeln:



Die Frage, welche dieser Formeln dem direct erhaltenen Jodmethylat und welche dem Isojodmethylat zukommt, schien durch die Oxydation der entsprechenden Methylhydroxyde gelöst werden zu können. Zu gleicher Zeit war die Möglichkeit vorhanden, dass dadurch auch ein weiterer Einblick in die Constitution des Nicotins gewonnen wurde. Denn obgleich die Existenz eines Methylpyrrolidinringes in dem Molekül dieses Alkaloïds aus den Beobachtungen von Pinner, Pictet und Crépieux und Anderen fast mit Sicherheit hervorgeht, so ist doch durch Abbau des Nicotins ein Pyrrolidinderivat noch nie erhalten worden. Ein solches konnte nun bei der Oxydation des einen oder des anderen der beiden isomeren Nicotinmonomethylhydroxyde entstehen. Bekanntlich wird nämlich unter dem Einfluss stark oxydirender Mittel auf das Nicotin stets der Pyrrolidincomplex angegriffen und zu einer Carboxylgruppe verbrannt, während der beständigere Pyridinring intact bleibt, und man bekommt ausschliesslich Nicotinsäure. Gelänge es aber, den Pyridinring gegen Aufspaltung und Oxydation weniger widerstandsfähig zu machen, so durfte man vielleicht hoffen, unter Zerstörung dieses Theiles des Moleküls, zu einer Methylpyrrolidincarbonsäure (Hygrinsäure von Liebermann?) zu gelangen. Nun ist bereits in manchen Fällen eine solche Auflockerung des stickstoffhaltigen Ringes bei den quaternären Verbindungen der Basen der Pyridin- und Chinolin-Reihe beobachtet worden. Es schien daher nicht ausgeschlossen, dass die Oxydation des Jodmethylats der Formel II, oder des entsprechenden Hydroxyds, im angedeuteten Sinne verlaufen würde.

Oxydation des Nicotinisomethylhydroxyds.

Versetzt man die aus dem Isojodmethylat mittels Silberoxyd gewonnene, wässrige Lösung des Hydroxyds mit Kaliumpermanganat,

so erfolgt die Oxydation augenblicklich in der Kälte. Es wurde solange Permanganatlösung zugefügt, bis die Flüssigkeit roth blieb, dann etwas Alkohol zugesetzt und filtrirt. In dem stark alkalisch reagirenden, fast farblosen Filtrat war es uns aber trotz der mannigfaltigsten Versuche unmöglich, irgend eine organische Säure aufzufinden. Wir suchten daher nach basischen Producten. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung stark eingeengt. Nach genügender Concentration erfolgt dann beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung kleiner, durchsichtiger Prismen. Dieselben, durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmelzen unter Zersetzung bei 248°. Sie lösen sich leicht in Wasser, dem sie eine saure Reaction ertheilen. In kaltem Alkohol sind sie wenig löslich, in Aether und Chloroform unlöslich. Der Körper enthält Chlor; er wird aber nicht durch Alkalien oder kohlen-saure Alkalien, sondern erst durch Silberoxyd zersetzt, stellt also ein quaternäres Chlorid dar.

Um die freie Base zu isoliren, wurde das Salz in Wasser gelöst, mit Silberoxyd geschüttelt und die entstandene Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, eine feste, krystallinische, nicht hygroskopische Masse, wurde in der Weise gereinigt, dass wir ihn in Methylalkohol oder in Chloroform lösten und zu der Lösung vorsichtig trocknen Aether setzten. Der Körper scheidet sich dann allmählich in hübschen, ganz farblosen Nadeln aus.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz führte zur Formel $C_7H_7NO_2 + H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_7H_7NO_2 + H_2O$.

Procente: H_2O 11.61, C 54.19, H 5.81, N 9.03.

Gef. » » 11.74, » 54.07, » 6.06, » 8.94.

Das weitere Studium dieses Oxydationsproductes ergab seine Identität mit dem Trigonellin, dem Alkaloid, welches Jahns¹⁾ 1885 in dem Bockshornsamen entdeckte und welches er später als identisch mit dem von Hantzsch²⁾ auf synthetischem Wege dargestellten Methylbetain der Nicotinsäure



erkannte.

Die Eigenschaften unseres Productes stimmten vollständig überein, sowohl mit den von Jahns für die natürliche Base angegebenen, als auch

¹⁾ Diese Berichte 18, 2518; 20, 2839.

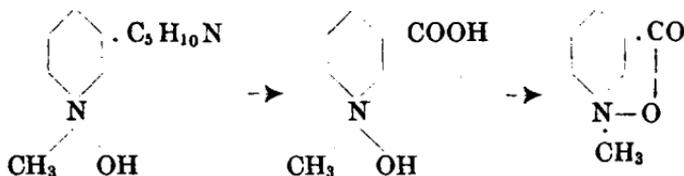
²⁾ Diese Berichte 19, 31.

mit denjenigen einer Probe Trigonellin, die wir zum Vergleich aus der Nicotinsäure bereiteten. Die freie Base ist in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol, Methylalkohol und Chloroform wenig, in Aether und Ligroin nicht löslich. Ihre Lösungen reagiren neutral. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt; beim langsamen Erhitzen fängt sie an, bei 180° sich zu schwärzen, und verkohlt ohne zu schmelzen.

Ihr Chlorhydrat (Schmp. 248°) wird in wässriger Lösung weder von Platinchlorid noch von Sublimat, wohl aber von Goldchlorid gefällt. Nach Jahns, sowie Schulze und Frankfurt¹⁾ ist das Gold-doppelsalz für Trigonellin charakteristisch, und soll es in zwei verschiedenen Modificationen auftreten, je nachdem es aus Wasser oder aus Salzsäure umkrystallisirt wird. Im ersten Falle erhält man Nadeln, die bei 186° (J), 185° (S. und F.) schmelzen, im zweiten Blättchen vom Schmp. 198° (J), 197° (S. und F.). Wir wiederholten den Versuch mit dem Chloraurat unserer Base. Ein Theil des Niederschlags wurde in kochendem Wasser gelöst; beim Erkalten schieden sich feine, hellgelbe Nadeln aus, die den Schmp. 183° zeigten; dieser Schmelzpunkt wurde durch eine zweite Krystallisation aus Wasser nicht erhöht. Ein anderer Theil des Niederschlags wurde aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt; er verwandelte sich dabei in glänzende, vierseitige Blättchen, welche bei 197° schmolzen.

Die Entstehung des Trigonellins bei der Oxydation des Nicotin-isomonomethylhydroxydes zeigt, dass dasselbe in seiner Constitution der Formel II entspricht. Daraus folgt, dass bei der directen Bildung der basischen Salze und der Monohalogenalkylate des Nicotins die Addition am Pyrrolidinstickstoff stattfindet, welcher den stärker basischen Charakter aufweist.

Aus der Bildung des Trigonellins geht ferner hervor, dass die Beständigkeit des Pyridinringes durch Anlagerung der Gruppen CH₃ und OH an den Stickstoff keineswegs vermindert wird. Bei der Oxydation des Isomethylhydroxyds, wie bei der Oxydation des Nicotins selbst, wird allein der Pyrrolidinring angegriffen und in eine Carboxylgruppe umgewandelt. Es entsteht das Methylhydroxyd der Nicotinsäure, welches durch Abspaltung eines Moleküls Wasser in das entsprechende Betain, das Trigonellin, übergeht:



¹⁾ Diese Berichte 27, 769.

Nachdem unsere Vermuthung, durch Oxydation des Isomethylhydroxyds zu einer Carbonsäure des Methylpyrrolidins zu gelangen; sich durch den Versuch als nicht bestätigt herausgestellt hatte, wandten wir uns der Oxydation des direct erhaltenen Jodmethylats (Formel I), resp. seines Hydroxyds, zu. Wir begegneten aber dabei besonderen, unerwarteten Schwierigkeiten, sodass unsere Versuche in dieser Richtung noch zu keinem befriedigenden Abschluss gekommen sind. Wir hoffen, bald Näheres darüber berichten zu können.

Genf, Universitätslaboratorium.

389. F. Kehrmann und M. Goldenberg: Ueber Azochinone.

(Eingegangen am 14. August.)

Der Eine von uns hat vor mehreren Jahren¹⁾ mitgetheilt, dass er eine Versuchsreihe zum Zwecke der Darstellung von Farbstoffen begonnen habe, welche neben der Chinon-Gruppe als zweites Chromophor die Azo-Gruppe enthalten. Von den verschiedenen in's Auge gefassten Methoden hatte besonders die Anwendung derjenigen positive Resultate geliefert, welche auf der Einwirkung von Diazolösungen auf Oxychinone beruht.

Eine zweite Versuchsreihe zur Darstellung von Azochinonen durch Combination von Hydrochinonen mit Diazokörpern und nachfolgende Oxydation scheiterte zunächst an der Unmöglichkeit, die Hydrochinone der *p*-Reihe direct mit Diazokörpern zu kuppeln²⁾. Es wurde jedoch schon damals auf die Möglichkeit einer Modification dieser Methode hingewiesen, darauf beruhend, dass man an Stelle der freien Hydrochinone deren Monosäureäther, welche den Charakter einwerthiger Phenole besitzen, zur Anwendung brächte.

Dieser Weg ist nun in der Zwischenzeit von Otto N. Witt und Ed. S. Johnson³⁾ mit schönem Erfolg zur Darstellung einer Reihe von Azohydrochinonen eingeschlagen worden, jedoch erübrigt es noch, die Oxydation dieser Azohydrochinone zu studiren. In der Reihe der β -Chinone ist dieses bereits durch Zincke und Wiegand⁴⁾ geschehen, welche Benzolazo- β -hydronaphtochinon zu dem entsprechenden Chinon oxydirt haben.

Noch ein drittes Verfahren könnte möglicherweise zum Ziele führen, nämlich die Diazotirung von Aminochinonen und deren Combination mit Aminen und Phenolen.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1890, No. 7 und 10.

²⁾ Diese Thatsache ist durch Witt und Johnson l. c. bestätigt worden.

³⁾ Diese Berichte 26, 1908.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 286, 58.