

## 237. H. Staudinger: Über Ketene.

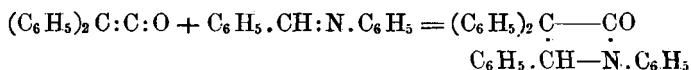
8. Mitteilung <sup>1)</sup>:

## Darstellung chinoider Kohlenwasserstoffe aus Diphenylketen.

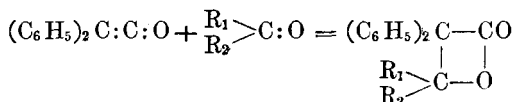
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule  
Karlsruhe.]

(Eingeg. am 9. April 1908; vorgetr. in der Sitzung vom 13. April vom Verf.)

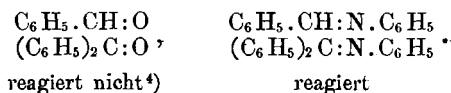
Die bis jetzt untersuchten Ketoketene <sup>2)</sup> lagern sich an gewisse Körper mit einer C:N-Gruppe an und bilden  $\beta$ -Lactame <sup>3)</sup>. Z. B.:



Analog dieser Reaktion sollten sich durch Anlagerung an die C:O-Gruppe  $\beta$ -Lactone bilden:



Die C:O-Gruppe reagiert hier, wie es auch sonst allgemein der Fall ist, viel schwerer als die C:N-Gruppe. Es tritt so bei den gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen — wie bei dem Benzaldehyd und Benzophenon — in verdünnten Lösungen in der Kälte keine Anlagerung an Ketoketene ein, während die betreffenden Schiffschen Basen leicht in Reaktion treten:



Nur bei gewissen Carbonylverbindungen, nämlich solchen, wo das Carbonyl Doppelbindungen benachbart ist, wie z. B. bei Chinon, Dibenzalacetone, ist die C:O-Gruppe so reaktionsfähig geworden, daß eine Anlagerung von Ketoketenen schon in der Kälte erfolgt. In vorliegender Arbeit beschreibe ich die Einwirkung von Diphenylketen auf Chinone.

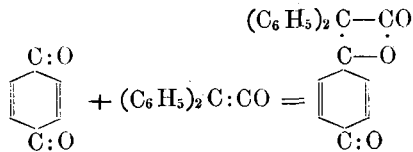
<sup>1)</sup> Vorige Mitteilung: diese Berichte 41, 906 [1908].

<sup>2)</sup> Die Aldoketene zeigen diese Reaktionen nicht. S. vorige Mitteilung.

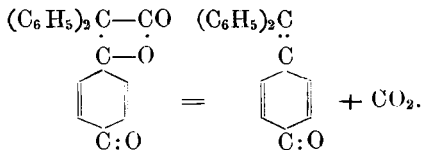
<sup>3)</sup> Staudinger, Ann. d. Chem. 356, 61.

<sup>4)</sup> Unter anderen Bedingungen, nämlich bei höherer Temperatur, tritt auch hier Reaktion ein.

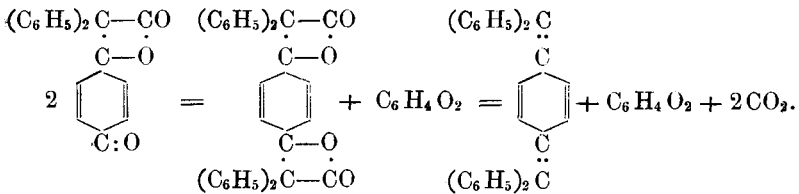
1 Mol. Diphenylketen lagert sich an 1 Mol. Chinon unter Bildung eines beständigen  $\beta$ -Lactons des 4-Diphenyl-carboxy-methyl-Chinols an:



$\beta$ -Lactone zersetzen sich, wie Einhorn<sup>1)</sup> schon früher festgestellt hat, beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure<sup>2)</sup>. So zerfällt auch dieses  $\beta$ -Lacton, wenn man es vorsichtig im Vakuum auf 100° erhitzt unter Abgabe von Kohlensäure, und es bildet sich dabei das von v. Baeyer<sup>3)</sup> und Bistrzycki<sup>4)</sup> dargestellte Diphenyl-chinomethan:



Erhitzt man dagegen das  $\beta$ -Lacton auf seinen Schmelzpunkt oder in höher siedenden Lösungsmitteln (Xylol), so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure und Chinon das Tetraphenyl-chinodimethan, der von Thiele und Balhorn<sup>5)</sup> schon dargestellte chinoide Kohlenwasserstoff (das Tetraphenyl-*p*-xylylen). Die Reaktion ist wohl so zu erklären, daß hier das  $\beta$ -Lacton in Diphenylketen und Chinon zerfällt, und sich dies Ketten an das zweite Carbonyl von noch unverändertem Lacton anlagert. Das entstehende unbeständige Dilacton zerfällt sofort unter Kohlensäureabspaltung und Bildung des chinoiden Kohlenwasserstoffs:



1) Einhorn, diese Berichte **16**, 2211 [1883]; vergl. auch Erlenmeyer, diese Berichte **13**, 305 [1880].

2) Über ein  $\beta$ -Lacton, das sich anders verhält, vergl. Baeyer und Villiger, diese Berichte **30**, 1954 [1897]; Fichter und Hirsch, diese Berichte **33**, 3270 [1900]; Komppa, diese Berichte **35**, 534 [1902].

3) v. Baeyer und Villiger, diese Berichte **36**, 2792 [1903].

4) Bistrzycki, diese Berichte **36**, 2333 [1903].

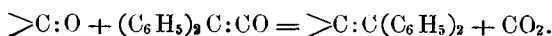
5) Thiele und Balhorn, diese Berichte **37**, 1463 [1904].

Auffallend ist nur, daß eine Abspaltung von Diphenylketen nie nachgewiesen werden konnte.

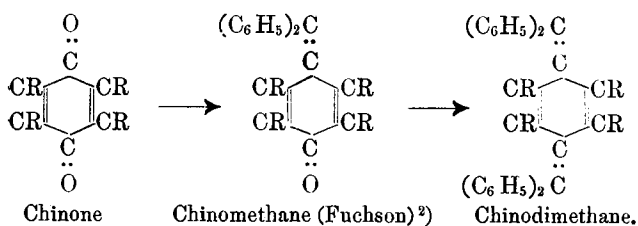
Läßt man 2 Mol. Diphenylketen auf 1 Mol. Chinon einwirken, so reagieren die beiden C:O-Gruppen des Chinons; es läßt sich aber das Dilacton auch beim Arbeiten in der Kälte nicht erhalten, sondern nur das Zersetzungsprodukt desselben, das Tetraphenylchinodimethan. Das Dilacton ist also bedeutend unbeständiger als das Monolacton. Die Bildung des chinoiden Kohlenwasserstoffes erfolgt fast momentan, wenn man die Komponenten in höher siedenden Lösungsmitteln (Toluol, Xylol) erhitzt.

Von anderen Chinonen ließen sich  $\beta$ -Lactone bisher nicht darstellen. Dagegen kann man bei einigen von ihnen die entsprechenden chinoiden Kohlenwasserstoffe erhalten, wenn man 2 Mol. Keten mit 1 Mol. des Chinons erhitzt. So das Tetraphenyl- $\alpha$ -naphthochinodimethan aus dem  $\alpha$ -Naphthochinon, und das Tetraphenylxylochinodimethan aus dem Xylochinon. Bei dem Anthrachinon tritt nur sehr schwer Reaktion ein, das Tetrachlorchinon endlich reagiert gar nicht. Wie weit die Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppe der Chinone von der Substitution der Wasserstoffatome abhängt, soll weiter untersucht werden<sup>1)</sup>.

Das Wesentliche der Untersuchung ist, daß man eine reaktionsfähige C:O-Gruppe in eine C:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe umwandeln kann:



Die aus den Chinonen so darstellbaren Verbindungen leiten sich dann von folgenden Typen ab:



Phenylisocyanat, Phenylsenfö, Verbindungen von ähnlichem Bau wie das Diphenylketen, reagieren nach vorläufigen Versuchen nicht mit Chinon.

<sup>1)</sup> Vergl. darüber: Kehrmann, Journ. für prakt. Chem. [2] **40**, 257.

<sup>2)</sup> Betreffs der Nomenklatur vergl. Bistrzycki, diese Berichte **36**, 2336 [1903]; von Baeyer und Villiger, diese Berichte **37**, 2350 [1904].

### Experimenteller Teil.

Darstellung des  $\beta$ -Lactons aus Diphenylketen und Chinon<sup>1)</sup>.

Gibt man zu einer ätherischen Lösung von genau 1 Mol. Chinon eine Petrolätherlösung von 1 Mol. Diphenylketen, so krystallisieren nach einigen Stunden farblose Spieße des  $\beta$ -Lactons aus; bald aber scheidet sich auch Tetraphenylchinodimethan in orangeroten Warzen oder Tafeln ab. Um das  $\beta$ -Lacton rein zu erhalten, muß man deshalb einen Überschuß von Chinon anwenden und verfährt am besten nach folgender Vorschrift:

In 15 g Chinon (1 Mol. = 10.8 g), das in 200 ccm absolutem Äther teilweise gelöst ist, wird eine Lösung von 1 Mol. Diphenylketen in 200 ccm Petroläther<sup>2)</sup> zugegeben. Das Chinon löst sich dabei allmählich auf, und nach einigen Stunden scheiden sich die farblosen Krystalle des  $\beta$ -Lactons aus. Nach zweitägigem Stehen unter Kohlen säureatmosphäre wird abfiltriert, und die schwach gelblich gefärbte Krystallmasse durch mehrmaliges Auskochen mit Schwefelkohlenstoff von Spuren des Tetraphenylchinodimethans befreit. Ausbeute 17.2 g = 57 %. Aus der Mutterlauge konnte kein  $\beta$ -Lacton mehr gewonnen werden; außer Chinon enthält sie nur schmierige Produkte.

Das  $\beta$ -Lacton ist auch in heißem Äther, Alkohol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff schwer löslich. In heißem Aceton, Essigester, Benzol löst es sich leicht auf und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. In Chloroform ist es auch in der Kälte leicht löslich. Bei längerem Kochen färben sich seine Lösungen durch Zersetzung gelb, und es wird daher am besten aus Aceton rasch umkrystallisiert. Es bildet farblose Krystalle, die sich bei 140° dunkel färben und bei 143° unter Zersetzung schmelzen.

0.1532 g Sbst.: 0.4469 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.44, H 4.67.

Gef. » 79.56, » 4.76.

#### Zersetzung des $\beta$ -Lactons.

Das  $\beta$ -Lacton zersetzt sich bei 143° unter Abspaltung von Kohlen säure und Chinon, welches letzteres wegsублиmiert, und schmilzt dabei zu einer rotbraunen Masse, die aber sofort wieder erstarrt. Zur Be-

<sup>1)</sup> Der Körper ist schon früher kurz erwähnt, bevor seine Konstitution bekannt war; diese Berichte **40**, 1147 [1907].

Das diese Berichte **40**, 1152 [1907] erwähnte Chinon-Anlagerungsprodukt des Dimethylketens ist ebenfalls ein  $\beta$ -Lacton.

<sup>2)</sup> Über die Darstellung einer solchen Lösung vergleiche Ann. d. Chem. **356**, 73.

stimmung der Kohlensäuremenge wurde der Versuch im Wasserstoffstrom vorgenommen und die Kohlensäure im Kaliapparat aufgefangen. Zur Absorption von mitgerissenem Chinon diente ein dazwischen geschaltetes Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure.

1.2330 g Sbst.: 0.1680 g CO<sub>2</sub>.

Für Abspaltung von 1 Mol. CO<sub>2</sub>. Ber. 14.6. Gef. 13.6.

Der rotbraune Rückstand besteht aus einem Gemisch von Substanzen, aus dem das Tetrphenylchinodimethan in geringer Menge isoliert werden konnte. Diphenylchinomethan ließ sich nicht mit Sicherheit nachweisen.

Das Diphenylchinomethan erhält man aus dem  $\beta$ -Lacton, wenn man dieses im Vakuum anfangs auf 100°, dann auf 110° erhitzt. Es verliert dabei unter Gelbfärbung langsam Kohlensäure, nur wenig Chinon sublimiert weg, und nachdem ca. die berechnete Menge Kohlensäure entwichen ist (nach ca. 24-stündigem Erhitzen im Vakuum), besteht der Rückstand aus Diphenylchinomethan, dem nur wenig Tetrphenylchinodimethan beigemischt ist. Das Chinomethan kann man leicht durch Lösen in Aceton von dem chinoiden Kohlenwasserstoffe trennen, es ist durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton rein zu erhalten. Schmp. 167—168°<sup>1)</sup>.

Das Tetrphenylchinodimethan stellt man am besten aus dem  $\beta$ -Lacton durch Erhitzen in höher siedenden Lösungsmitteln dar. In Benzol oder Toluol erfolgt die Zersetzung nur langsam, sehr rasch dagegen in Xylollösung.

1.5222 g Substanz verloren bei 10 Minuten langem Kochen mit 20 ccm Xylol im Wasserstoffstrom 0.2070 g CO<sub>2</sub>.

Für 1 Mol. CO<sub>2</sub>. Ber. 14.6. Gef. 13.6.

Beim Erkalten krystallisieren 0.6 g Tetrphenylchinodimethan aus. In der Mutterlauge befand sich neben nicht krystallisierten Substanzen (Diphenylchinomethan?) nur wenig von dem chinoiden Kohlenwasserstoff.

Das Tetrphenylchinodimethan kann sich aus dem  $\beta$ -Lacton nur so bilden, daß sich aus diesem Diphenylketen abspaltet und an noch unverändertes Lacton anlagert, worauf das Dilacton, das ja unbeständig ist, sich zersetzt. Es wurde versucht, dieses abgespaltene Diphenylketen nachzuweisen, und zwar derart, daß ein Überschuß von Benzilidenanilin<sup>2)</sup> der Xylollösung zugesetzt wurde. Das freie Diphenylketen sollte sich an dieses sehr leicht unter Bildung des beständigen  $\beta$ -Lactams<sup>3)</sup> anlagern, und es sollte so weniger Kohlensäure entstehen.

<sup>1)</sup> Diphenylchinomethan, Schmp. 167—168°, nach Bistrzycki, diese Berichte **36**, 2333 [1903].

<sup>2)</sup> Anilin, Alkohol usw. kann man hierzu nicht verwenden, da diese ja auch mit dem  $\beta$ -Lacton reagieren könnten.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **356**, 95.

1.1735 g  $\beta$ -Lacton werden in 20 ccm Xylollösung nach Zusatz von 2 g Benzilidenanilin 15 Min. im Wasserstoffstrom gekocht:  $\text{CO}_2 = 0.1730$  g.

Für 1 Mol.  $\text{CO}_2$ . Ber. 14.6. Gef. 14.7.

Auf diese Weise gelingt es also nicht, die Abspaltung von Diphenylketen nachzuweisen. Ebenso erfolgt die Kohlensäureabspaltung auch in reinem Benzilidenanilin als Lösungsmittel fast quantitativ.

1.5432 g  $\beta$ -Lacton werden mit 6 g Benzilidenanilin erhitzt; bei  $110^\circ$  tritt unter heftiger Kohlensäureentwicklung und Rotfärbung der Flüssigkeit die Lösung ein. Schließlich wird noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $150^\circ$  erhitzt.  $\text{CO}_2 = 0.2054$  g.

Für 1 Mol.  $\text{CO}_2$ . Ber. 14.6. Gef. 13.3.

Bei der Aufarbeitung konnten allerdings hier nur Spuren von chinoidem Kohlenwasserstoff nachgewiesen werden.

Ebenso erfolgt seine Zersetzung in anderen Lösungsmitteln, in denen das  $\beta$ -Lacton unlöslich ist, auch unter Bildung von Tetraphenylchinodimethan und nicht von Diphenylchinomethan, dessen Bildung hierbei erwartet wurde. So bei kurzem Erhitzen von  $\beta$ -Lacton mit Äther oder Petroläther im Bombenrohr auf  $150^\circ$ .

#### Darstellung von Tetraphenyl-chinodimethan.

Gibt man zu einer Lösung von 1 Mol. Chinon (0.5 g) in 50 ccm Benzol 30 ccm einer  $\frac{1}{2}$ -n. Petrolätherlösung von Diphenylketen (Überschuß: 2 Mol. = 20 ccm), so scheiden sich nach einem Tage orangefarbene Blättchen des chinoiden Kohlenwasserstoffs aus (0.7 g). Ein Dilacton war auch unter anderen Bedingungen nicht zu beobachten. Wohl aber erhält man, wenn man in Äther- oder Petrolätherlösung ohne Zusatz von Benzol arbeitet, neben dem chinoiden Kohlenwasserstoff das  $\beta$ -Lacton, da es in diesen Lösungsmitteln schwer löslich ist und sich deshalb ausscheidet.

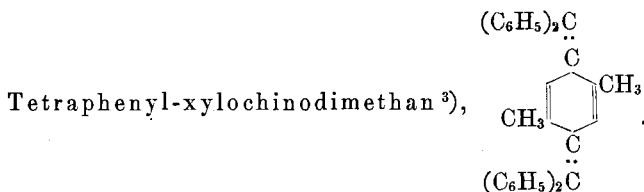
Am einfachsten stellt man das Tetraphenylchinodimethan durch Kochen einer Xylollösung von 2 Mol. Keten mit 1 Mol. Chinon dar. Des bequemeren Arbeitens wegen verwandte ich nicht freies Keten, sondern Diphenylketen-Chinolin. Dieser feste, recht beständige Körper ist leicht abwägbare; er zerfällt beim Auflösen in Benzol wie auch in Xylol in seine Bestandteile, freies Diphenylketen und Chinolin<sup>1)</sup>.

5.17 g Diphenylketen-Chinolin ( $\frac{1}{100}$  Mol. =  $\frac{2}{100}$  Mol. Diphenylketen) werden mit 1 g Chinon (=  $\frac{1}{100}$  Mol.) und 30 ccm Xylol unter Durchleiten von Wasserstoff oder Kohlensäure gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Tetraphenylchinodimethan in gut ausgebildeten Blättchen aus (4 g). Ein unreiner Rest ist durch Eindampfen zu gewinnen. Der Kohlenwasserstoff hat sofort den richtigen Schmelzpunkt<sup>2)</sup> (Schmp.  $240\text{---}243^\circ$  unter Zersetzung);

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 356, 64.

<sup>2)</sup> Nach Madelung, Dissert. Straßburg 1905.

zur weiteren Charakterisierung wurde er durch Anlagerung von Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung in das Tetraphenyl-*p*-xylylenchlorid,  $(C_6H_5)_2CCl.C_6H_4.CCl(C_6H_5)_2$ , Schmp. 246°<sup>1)</sup> übergeführt, und dieses in das Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol,  $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.C(OH)(C_6H_5)_2$ , Schmp. 167–168°<sup>2)</sup>, verwandelt<sup>3)</sup>.

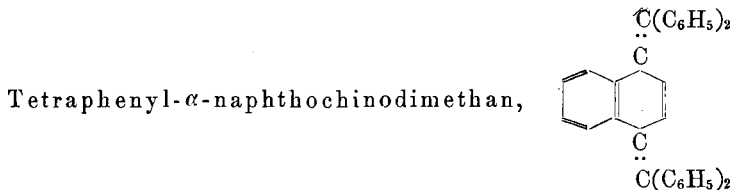


*p*-Xylochinon reagiert in ätherischer Lösung in der Kälte nicht mit Diphenylketen, auch nicht bei längerem Stehen. Ebenso erfolgt in Benzol keine Reaktion, dagegen leicht in Xylollösung: 5.17 g Diphenylketen-Chinolin ( $1/100$  Mol.) werden unter Durchleiten von Wasserstoff mit 1.35 g *p*-Xylochinon ( $1/100$  Mol.) in 30 ccm Xylol 40 Minuten lang erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Nach Abkühlen scheiden sich die Krystalle des chinoiden Kohlenwasserstoffs aus, die aus Xylol umkrystallisiert werden. Er bildet violett schimmernde, rote Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

0.1102 g Sbst.: 0.3772 g CO<sub>2</sub>, 0.0658 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 93.57, H 6.43.

Gef. » 93.35, » 6.63.



In der Kälte reagiert  $\alpha$ -Naphthochinon mit Diphenylketen unter Bildung eines farblosen Körpers, der nach vorläufigen Untersuchungen jedoch kein  $\beta$ -Lacton darstellt. Die Darstellung des chinoiden Kohlenwasserstoffs gelingt leicht in Toluol- oder Xylollösung.

5.17 g Keten-Chinolin (= 2 Mol. Keten) werden in 500 ccm Toluol mit 1.5 g  $\alpha$ -Naphthochinon (= 1 Mol.) im Wasserstoffstrom 2 Stdn. erhitzt; beim Abkühlen scheidet sich der Kohlenwasserstoff als gelbliches Pulver ab, einen

<sup>1)</sup> Schmelzpunkt des Chlorids 247°, des Glykols 169° (nach Ullmann und Schlaepfer, diese Berichte **37**, 2001 [1904].

<sup>2)</sup> Vergl. Madelung, Dissertation Straßburg 1905.

<sup>3)</sup> Nach Versuchen von Hrn. Bereza.

Rest gewinnt man durch Abdunsten der Lösung und Auskochen des schmierigen Rückstandes mit Aceton, wobei der Kohlenwasserstoff zurückbleibt. Ausbeute 2.6 g.

Der Kohlenwasserstoff ist in Chloroform und heißem Benzol leicht löslich, in Aceton und Essigester dagegen schwer, in Eisessig und Alkohol unlöslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol stellt er ein leuchtend gelbes Pulver vom Schmp. 262—263° dar. Beim Erhitzen auf 200° wird er orange, beim Abkühlen wieder gelb.

0.1222 g Sbst.: 0.4219 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 94.28, H 5.72.

Gef. » 94.16, » 5.77.

### Versuch zur Darstellung des Tetraphenyl-anthrachino- dimethans.

Wie zu erwarten, reagiert Anthrachinon mit Diphenylketen nur sehr schwer, da ja die Wirkung der beiden dem Carbonyl benachbarten Doppelbindungen sehr geschwächt ist. Auch in Xylollösung tritt bei längerem Kochen keine Reaktion ein. Erst wenn man Anthrachinon (2 g = 1 Mol.) mit Keten-Chinolin (6 g statt 5.17 g) im Wasserstoffstrom zusammenschmilzt, ist bei 180° schwache, bei 190—200° stärkere Kohlensäureentwicklung bemerkbar<sup>1)</sup>. Nach ca. 3 Stunden hört die Kohlensäureentwicklung auf; die schwarze schmierige Masse wird mit Äther behandelt, wobei 1½ g Krystalle, ein Gemisch von Anthrachinon und einem Kohlenwasserstoff, ungelöst bleiben.

Letzterer (1 g) ist in Schwefelkohlenstoff zum Unterschied von Anthrachinon leicht löslich und kann so von diesem getrennt werden. Um ihn völlig rein zu erhalten, habe ich ihn mit Eisessig ausgekocht, worin er sich viel schwerer als Anthrachinon löst. Zur Analyse wird er aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Aceton umkrystallisiert. Er bildet farblose Nadeln vom Schmp. 302—303°; auch beim Erhitzen bleibt er farblos, ebenso löst er sich in Chloroform und Benzol ohne Färbung.

0.1355 g Sbst.: 0.4682 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 94.45, H 5.55.

Gef. » 94.24, » 5.53.

Molekulargewicht nach der Beckmannschen Siedepunktbestimmungsmethode.

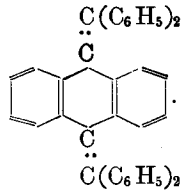
0.3700 g Sbst. in 13.0 g Chloroform T<sub>2</sub>—T<sub>1</sub> = 0.200°. — 0.5180 g Sbst. in 13.0 g Chloroform T<sub>3</sub>—T<sub>1</sub> = 0.295°.

C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>. Ber. 508. Gef. 512, 486.

<sup>1)</sup> Diphenylketen-Chinolin entwickelt bei dieser Temperatur nur sehr minimal Kohlensäure; es polymerisiert sich aber langsam dabei, und deshalb muß ein Überschuß angewandt werden.



Nach der Analyse hat der Körper die Zusammensetzung eines Tetraphenyl-anthrachino-dimethans,



Dieser Körper müßte aber als chinoider Kohlenwasserstoff gefärbt sein. Lippmanns<sup>1)</sup> Dibenzalanthracen (Diphenylanthrachino-dimethan) ist ein gelb gefärbter Körper. Allerdings beschreibt Lippmann einen zweiten farblosen Körper von der gleichen Zusammensetzung, der aber das doppelte Molekulargewicht hat. Da der vorliegende Körper aber monomolekular ist, so ist seine Konstitution noch aufzuklären.

### 238. O. Miller und J. Smirnoff: Über den Wirkungswert des Indigotins gegen Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 13. April 1908.)

Über den quantitativen Verlauf der Reaktion zwischen Indigotin und Kaliumpermanganat herrschen bekanntlich Meinungsverschiedenheiten. Während nach Mohr<sup>2)</sup> und Cochenhausen<sup>3)</sup> 316.2 Teile Permanganat genau 750 Teile Indigotin oxydieren, oxydiert dieselbe Menge Permanganat nach Skalweit<sup>4)</sup> in Übereinstimmung mit der Theorie genau 655 Teile Indigotin. Darnach berechnet sich der Permanganatverbrauch für 100 Indigotin:

Nach Mohr . . . . .	42.16
» Skalweit . . . . .	48.27
Theorie . . . . .	48.27.

Wir haben den Verlauf dieser Reaktion von neuem untersucht unter Anwendung von reinem Indigotin, welches wir sowohl aus natürlichem wie aus künstlichem Indigo dargestellt haben.

Ausgehend von einer durch Reduktion gereinigten Java-Sorte von 90 % Indigotingehalt (nach Mohr), hat sich als Reinigungsmethode folgendes Verfahren am besten bewährt:

<sup>1)</sup> Lippmann und Fritsch, Monatsh. für Chem. **25**, 793 [1904].

<sup>2)</sup> Fr. Mohr, Titrimethode, 4. Aufl.

<sup>3)</sup> Musspratt, B. **8**, S. 159.

<sup>4)</sup> Repert. anal. Chemie **4**, 247.