

In Teil b wurde der Formaldehyd als *p*-Nitrophenylhydrazon gefällt; wir erhielten 0.2674 g Hydrazon oder 16.48% Formaldehyd.

In Teil c wurde die Ameisensäure mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und Phenolphthalein titriert; verbraucht wurden 25.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge gleich 57.86% Ameisensäure.

II. In einem anderen Versuch wurde die Schnelligkeit der Spaltung durch Titration der gebildeten Ameisensäure verfolgt. 0.1570 g Ozonid wurden in 70 ccm Wasser bei 18° gelöst, wozu etwa zwei Stunden erforderlich waren. An diesem Punkt ergab die Titration 8 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge = 8.79% Ameisensäure oder 7.95% zur Oxydation von Formaldehyd verbrauchten Sauerstoff. Nach 24-stündigem Stehen [wurde aufgeköcht und weiter titriert; es waren jetzt 19 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zur Neutralisation nötig = 55.67% Ameisensäure oder 19.36% Sauerstoff waren säurebildend; aber selbst nach 48 Stunden konnten noch neue Mengen Ameisensäure nachgewiesen werden.

III. In einem dritten Versuch wurde noch einmal nach 24-stündigem Stehen der aktive Sauerstoff nachgewiesen:

0.364 g Sbst.: 75 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung = 16.48% aktiver Sauerstoff.

Es scheint demnach, als wenn die Zersetzung nicht regelmäßig verläuft, sondern das eine Mal mehr, das andere Mal weniger aktiven Sauerstoff, Formaldehyd oder Ameisensäure liefert.

Die Untersuchung über die Ozonide der einfachen Olefine soll noch weiter geführt werden.

487. Carl Bülow: Über Mesoxalyl-bis-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäurediäthylester-N-1-amid]-hydrazone.

(Experimentell mitbearbeitet von Otto Schärer.)

[Bericht aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Malonsäureester und sofortige Verseifung des primären Kondensationsproduktes erhielt Rich. Meyer¹⁾ das Mesoxalsäure-phenylhydrazon. Das gleiche Präparat stellten E. Fischer und Elbers²⁾ aus Propandiol-disäure und Phenylhydrazin dar. Bülow und Ganghofer³⁾ haben

¹⁾ Rich. Meyer, diese Berichte **21**, 118 [1888]; **24**, 1241 [1891].

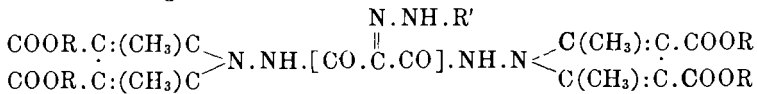
²⁾ Emil Fischer und Elbers, diese Berichte **17**, 578 [1884]; Ann. d. Chem. **227**, 355.

³⁾ C. Bülow und Ganghofer, diese Berichte **37**, 4169 [1904].

dann später eine ganze Reihe von Estern der Mesoxalsäurephenylhydrazone gewonnen und auf geeignete Weise in die entsprechenden Säureamide und -methyamide übergeführt. Als Ausgangsmaterial diente in allen diesen Fällen der Malonsäureester.

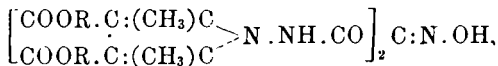
Zu systematisch ähnlichen, indessen viel komplizierter zusammen gesetzten Verbindungen gelangten Bülow und Weidlich¹⁾, indem sie Mesoxalsäureester-phenylhydrazone zuerst in Mesoxalsäure-bis-[hydrazid]-arylhydrazone überführten und diese dann mit Ketonen zu Mesoxalsäure-bis-[hydrazon]-arylhydrazonen, mit Diacetbernsteinsäureester zu den hochmolekularen (Atom-Gew. 700 und darüber) Mesoxalyl-bis-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säurediäthylester-N-1-amid]-arylhydrazonen zusammenlegten.

Zwei der letztgenannten Körper konnten Bülow und Schmachtenberg²⁾ gewinnen, indem sie Diazobenzolperbromid auf Malonyl-bis-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säurediäthylester-N-1-amid]³⁾ einwirken ließen. Neuerdings habe ich nun in Gemeinschaft mit Otto Schärer eine größere Anzahl von Substanzen der allgemeinen Formel



dargestellt auf dem neuen Wege durch Verkupplung des Bülow-Weidlichschen Malonylderivates⁴⁾ mit aromatischen Diazoniumsalzen in Gegenwart von Natriumacetat. Die intermediär entstehenden (?) Azoverbindungen lagern sich sofort in die entsprechenden Hydrazone der obigen Formel um.

Und endlich fand ich noch eine letzte und interessante Umsetzung, die zum gleichen Ziele führt. Behandelt man Malonyl-bis-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester-N-1-amid] in eisessigsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so bildet sich in guter Ausbeute seine Isonitrosoverbindung:



das Mesoxalyl-bis-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester-N-1-amid]-oxim. Erwärmt man dieses mit überschüssigem Phenylhydrazin, so spaltet sich Hydroxylamin⁵⁾ ab. An seine Stelle tritt der zweiwertige Phenylhydrazonrest.

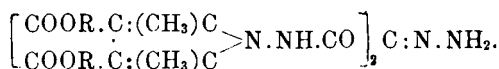
¹⁾ Bülow und Weidlich, diese Berichte **40**, 4330 [1907].

²⁾ Schmachtenberg, Dissertat. Tübingen 1908.

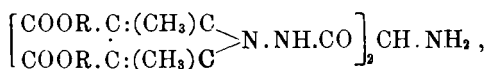
³⁾ Bülow und Weidlich, diese Berichte **39**, 3373 [1906].

⁴⁾ v. Rothenburg, diese Berichte **26**, 2060 [1893]. Feodor Just, diese Berichte **19**, 1205 [1886].

Ersetzt man in der Reaktion die Fischersche Base durch Diamid, so verläuft der Prozeß in ähnlichem Sinne; es entsteht das ungefärbte Hydrazon:

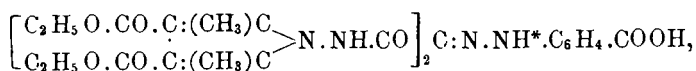


Wird das gelbe Phenylhydrazon des Mesoxalylderivates in eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub reduziert, so erhält man neben Anilin Amidomalonyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester-*N*-1-amid]:



dessen eingehende Untersuchung in Angriff genommen ist.

Recht auffallende Erscheinungen traten zutage, als die Aciditätsgröße der Mesoxalyli-*bis*-[2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbon-säureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazon-*(o,m,p)*-carbonsäuren:

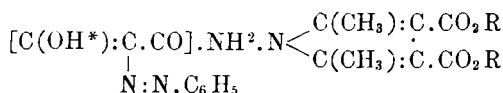
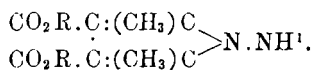


ermittelt wurde. Titriert man ihre absolut-alkoholischen Lösungen mit Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator, so ergibt sich, daß alle drei zur Neutralisation je zwei Atome Kalium verbrauchen. Die Verbindungen sind also unter den gegebenen Umständen ausgesprochen zweibasische Säuren. Die *o*-Carbonsäure lieferte bei der Titration fast theoretische (9.82 anstatt 9.78 %), die *m*-Säure aber etwas weniger genaue Werte (10.17 % anstatt 9.78 %). Am schlechtesten stimmte der Metallverbrauch bei der *p*-Verbindung, da in diesem Falle 0.59 % Kalium zuviel gebunden wurde. Man muß jedoch berücksichtigen, daß der Farbumschlag an sich schwierig zu beurteilen ist, weil die alkoholischen Lösungen der Präparate an sich schon gelb aussehen.

Diese Ergebnisse veranlaßten mich, auch die entsprechenden nicht carboxylierten Verbindungen auf ihre Acidität in absolut-alkoholischen Lösungen zu untersuchen. Sie verhalten sich wie einbasische Säuren! Gut stimmende Zahlen lieferte das *o*-Methylphenylhydrazon (ber. K 5.40, gef. K 5.62), während das nicht substituierte sich um 1 % zu hoch titrierte.

Aus diesen Ergebnissen muß man folgern, daß bei Gegenwart von Alkali das mit * bezeichnete Hydrazon-H-Atom der vorstehenden Formeln ein Träger saurer Eigenschaften ist. Man wird wohl

anzunehmen haben, daß es zum Carbonylsauerstoff wandert. Dabei geht die Hydrazon- in die Azogruppe über, dem Ausdrucke



entsprechend.

Die Tatsache, daß nicht carboxylierte Phenylhydrazone einbasisch titrierbar sind, schließt die Annahme aus, daß die Amid-H-Atome ¹ und ² die Acidität verursachen. Denn da beide völlig gleichwertig sind, so sollten die gefundenen Werte weit größer sein, als sie wirklich sind, und auch die Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbon säureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazon-monocarbon säuren hätten anderenfalls bei der maßanalytischen Bestimmung Zahlen ergeben müssen, die auf den Eintritt von annähernd 3 Kaliumatomen hindeuten.

Mit der Annahme der besonderen Reaktionsfähigkeit des primären Hydrazonwasserstoffs der neuen Körpergruppe steht auch in bestem Einklange das Ergebnis der Nitrosierung des Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbon säureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazons. Leitet man in seine kalte, eisessigsäure Lösung nitrose Gase im Überschuß ein, so fällt beim Zufügen von Wasser ein intensiv gelb gefärbter Körper aus, der nur eine einzige NO-Gruppe mehr enthält. Er unterscheidet sich vom Ausgangsmaterial durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol.

Experimenteller Teil.

Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester-*N*-1-amid]-oxim.

Man löst 5 g Malonyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester-*N*-1-amid] in 20 ccm Eisessig und läßt in die durch Eiswasser gekühlte Lösung 1.5 ccm einer 25-prozentigen Natriumnitrit-lauge tropfenweis unter gutem Rühren einlaufen. Dabei soll die Temperatur nicht über 8° steigen. Bei dieser Operation färbt sich die Flüssigkeit schwach gelblich. Läßt man dann das Reaktionsgemisch noch einen Tag lang im Eisschrank stehen und verdünnt es nun mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung, so scheidet sich die Isonitrosoverbindung des Malonyldihydrazid-Abkömmlings in gut ausgebildeten, weißen Krystallen ab. Sie werden abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Durch Verdünnung der Mutterlange gewinnt man

noch eine weitere Menge derselben Substanz. Rohausbeute nach dem Trocknen im Exsiccator 4.2 g.

Für die Analyse wurde das Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester-*N*-1-amid]-oxim aus einem Gemisch von siedendem Chloroform und Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 171°. Das Präparat löst sich ziemlich gut in kochendem Wasser und in Äther, schwierig in Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig.

0.1003 g Sbst.: 0.1962 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.0754 g Sbst.: 7.8 ccm N (24°, 727 mm).

C₂₇H₃₅O₁₁N₅ (Mol.-Gew. 605). Ber. C 53.55, H 5.77, N 11.57.
Gef. » 53.34, » 5.94, » 11.37.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Isonitrosoverbindung des Malonyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester-*N*-1-amids].

3 g des Oxims werden mit 2 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade 5 Stunden, bezw. so lange erwärmt, bis die klare, braunrote Flüssigkeit keine Gasblasenbildung mehr zeigt. Schneller läßt sich die Reaktion vollenden, wenn man die doppelte Menge Base anwendet und kurze Zeit auf 170—175° erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 5 ccm Eisessig und versetzt nun die klare Lösung mit nur soviel Wasser, bis sich beim Reiben Krystalle auszuschcheiden beginnen. Dazu genügen meistens 2.5 ccm. Nach längerem Stehenlassen schlämmt man den dicken Krystallbrei durch eine heiße Mischung von 4 ccm Wasser plus 2 ccm Eisessig auf, filtriert und krystallisiert den Rückstand, das Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazon, aus kochendem Alkohol um.

Es stimmt in allen seinen Eigenschaften völlig überein mit dem weiter hinten beschriebenen Einwirkungsprodukt von Phenyldiazoniumchlorid auf Malonyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester-*N*-1-amid].

Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester-*N*-1-amid]-hydrazon.

3 g der Isonitrosoverbindung des Malonylhydrazid-Abkömmlings werden zunächst 2½ Stunden mit 4 g Hydrazinhydrat (60-proz.) auf dem Wasserbade erwärmt und dann, zur Vollendung der Reaktion, auf freier Flamme so hoch erhitzt, bis lebhafte Blasenbildung auftritt. Die Temperatur darf nicht weiter steigen. Wenn dann nach kurzer Zeit die Ausscheidung von Kryställchen beginnt, so läßt man das Ganze erkalten. Nach einigen Stunden mischt man den Krystallbrei

mit 16 ccm Alkohol und 4 ccm Wasser, kocht auf, bis alles in Lösung gegangen ist, und versetzt das abgekühlte Filtrat mit 7 ccm Wasser. Dann scheidet sich die neue Verbindung in weißen Krystallnadeln ab, die, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem, verdünntem Alkohol, bei 204—205° schmelzen. Gesamtausbeute 1.3 g.

Das Hydrazon löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol und kaum in Ligroin und siedendem Wasser.

0.1312 g Sbst.: 0.2563 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.0894 g Sbst.: 11 ccm N (15°, 728 mm). — 0.1374 g Sbst.: 16.4 ccm N (22°, 734 mm).

C₂₇H₃₆O₁₀N₆. Ber. C 53.64, H 5.96, N 13.90.

Gef. » 53.28, » 6.11, » 13.97, 13.34.

Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazon.

Man löst 5.8 g Malonyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester] in 100 ccm Alkohol, 5.5 g Natriumacetat in der gleichen Menge Spirit, verdünnt mit 10 ccm Wasser und mischt die beiden Lösungen. Dann diazotiert man 0.95 g Anilin unter Zusatz von 2.5 g Salzsäure von 37% und 50 g Eis mittels 3.7 ccm einer 20-prozentigen Natriumnitritlösung.

Bevor man die Lösung des Diazoniumsalzes zu derjenigen des Komponenten langsam hinzufügt, versetzt man letztere mit abermals 100 ccm Weingeist und kühlt das Ganze durch Eiswasser auf 7° ab. Sofort nach dem Zusammengeben beider Flüssigkeiten färbt sich die Mischung gelb, trübt sich nach kurzer Zeit, und alsbald beginnt auch die Ausscheidung des Phenylhydrazons in krystallinischer Form. Nach vierstündigem Stehenlassen läßt sich durch sodaalkalische R-Salzlösung kein Pheryldiazoniumsalz mehr nachweisen.

Das abgesaugte Kupplungsprodukt wird mit 25 ccm Alkohol + 7 ccm Wasser nach und nach gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Der Körper ist analyserein. Aus der Mutterlauge kann man noch weitere Mengen des Mesoxalylderivats gewinnen. Ausbeute 6 g.

1 g Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazon löst sich in 57 ccm siedenden Alkohols. Beim Erkalten scheiden sich 0.86 g der Kombination in gelben, derben Nadeln wieder ab. Das Präparat schmilzt unzersetzt bei 269°. Es ist leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, schwieriger in Alkohol und Benzol, nicht in Ligroin und Wasser.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit rein grüngelber Farbe auf. Fügt man zu einem Teil dieser Lösung Natriumnitrit, so wird sie gelber, während sie, mit einem Tropfen Bichromat versetzt, sofort in ein intensives Blaugrün übergeht. Die Farbe verschwindet beim Verdünnen mit Wasser, dann scheidet sich eine gelbe, flockige Substanz aus (Bülow'sche Reaktion auf Phenylhydrazon).

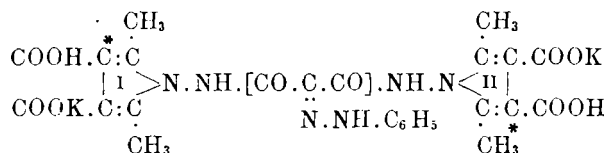
In einprozentiger Kalilauge löst sich das Präparat nur beim Erwärmen; es wird aus der kaum gefärbten Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd in Flocken wieder abgeschieden.

0.1448 g Sbst.: 0.3094 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1451 g Sbst.: 16 ccm N (17°, 733 mm).

C₃₃H₄₀O₁₀N₆ (Mol.-Gew. 680). Ber. C 58.23, H 5.88, N 12.35.
Gef. » 58.27, » 6.28, » 12.51.

Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure-*N*-1-amid]-phenylhydrazon.

Kocht man 2g des Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazons mit 80g 10-prozentiger Natronlauge ein und eine halbe Stunde am Rückflußkühler, so ist die Verseifung vollendet; denn man kann die freie Tetracarbonsäure aus der Lösung ihres Natriumsalzes durch die schwächere Essigsäure nicht ausfällen. Die weit stärkere zweibasische Oxalsäure bewirkt dagegen schon die Zerlegung. In der Acidität liegt also das Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure]-phenylhydrazon:



zwischen beiden.

Daraus folgt, daß diese Verbindung weder durch Titration, noch auf physikalisch-chemischem Wege als vierbasische Säure erkannt werden kann. Ist je eine der beiden Carboxylgruppen der Pyrrolkerne I und II durch Alkalimetall abgesättigt, so verlieren die an den zwei C* hängenden Carboxyle einen Teil ihrer Aktivität, weil die Wasserstoffe der ihnen benachbarten Kohlenstoffatome 2 und 4 bzw. 2' und 4' jeweils durch .CH₃ und den Salzrest .COOK ersetzt worden sind. Im übrigen gelten dieselben Sätze, welche ich, genauer formuliert, für die »azidiphenyloide«¹⁾ *N-N'*-1.1'-[Triazol]-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure], l. c. S. 2488 aufgestellt habe.

¹⁾ C. Bülow, diese Berichte **42**, 2490 [1909].

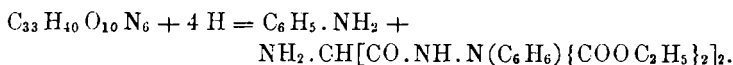
Die Tetracarbonsäure $C_{25}H_{24}O_{10}N_6$ scheidet man aus ihrer alkalischen Lösung am besten in der Siedehitze durch Schwefelsäure ab, da sie anderenfalls so feinflockig ausfällt, daß ihre Filtration nur mit Schwierigkeiten zu bewerkstelligen ist. Die gereinigte, aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 209°. Ausbeute 0.6 g rein. Sie löst sich außerdem in Aceton, Chloroform, Eisessig und Methylalkohol, sehr schwer in aromatischen, flüssigen Kohlenwasserstoffen, nicht in leicht siedendem Ligroin. Ihre konzentriert-schwefelsaure Lösung gibt mit Kaliumbichromat die Bülow'sche Reaktion.

0.1316 g Sbst.: 0.2537 g CO_2 , 0.0506 g H_2O . — 0.1038 g Sbst.: 13 ccm N (15°, 736 mm).

$C_{25}H_{24}O_{10}N_6$ (Mol.-Gew. 568). Ber. C 52.81, H 4.22, N 14.78.
Gef. » 52.68 » 4.30, » 14.71.

Reduktion des Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazons.

5 g des Hydrazons werden in 25 ccm siedenden Eisessigs plus 5 ccm Wasser gelöst und der rückfließend kochenden Säure 5 g Zinkstaub zugesetzt. Nach Verlauf einer halben Stunde ist die zuerst gelbe Lösung völlig farblos geworden. Die abgekühlte und filtrierte Flüssigkeit verdünnt man mit 60 ccm Wasser, wodurch das Ganze milchig getrübt wird. Nach längerer Zeit setzt sich an die Gefäßwände ein fest haftendes Öl, das leicht von dem essigsäuren Teil durch Dekantieren zu trennen ist. Es wird zunächst mehrere Male mit Wasser gewaschen und dann in Äther aufgenommen. Die durch feinst verteiltes Zinkhydroxyd getrübe ätherische Lösung wird durch calciniertes Natriumsulfat entwässert, dann filtriert und eingedampft. Das rückständige, klare, braun gefärbte Öl erhärtet zwar im Exsiccator, ohne indessen krystallinisch zu erstarren. Wie die weitere Untersuchung dieses Produkts ergab, ist es noch nicht völlig reines Amidomalonyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester-*N*-1-amid], entstanden nach der Gleichung:



Daraus folgt: die Basizität der Verbindung ist so gering, daß ein essigsäures Salz in verdünnter Lösung nicht existiert. Demgemäß mußte sich der Rest des Amidomalonyls aus dem »essigsäuren Teil« extrahieren lassen. Das geschah. Der ätherische Extrakt wurde durch Schütteln mit calcinierter Soda entwässert und vor allem entsäuert und der dann verbleibende »ölige Verdampfungsrückstand« mit dem obigen Präparat vereinigt. Nimmt man nun das Rohpro-

dukt in siedendem Benzol auf, so krystallisiert das Amid in feinen, weißen Nadeln aus. Behandelt man sie noch einmal ebenso, dann schmelzen sie scharf bei 219°. Ausbeute 0.8 g.

In der verdünnten Säure befindet sich neben Zinkacetat Anilin. Man übersättigt das Ganze mit so viel konzentrierter Natronlauge, daß Zinkat entsteht, und extrahiert das Anilin mittels Äther. Es wurde nicht nur durch seine Reaktionen charakterisiert, sondern auch noch in das bei 115° schmelzende Acetanilid übergeführt. Die Spaltung des Mesoxalylphenylhydrazon-Abkömmlings verläuft also der obigen Gleichung gemäß.

0.1431 g Sbst.: 0.2870 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.0962 g Sbst.: 10 ccm N (19°, 741 mm).

C₂₇H₃₇O₁₀N₅ (Mol.-Gew. 591). Ber. C 54.82, H 6.26, N 11.84.
Gef. » 54.71, » 6.36, » 11.85.

Einwirkung von »Salpetriger Säure« auf Mesoxalyl-*bis*-
[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester-*N*-1-amid]-
phenylhydrazon.

In die von außen durch Eis stark gekühlte Lösung von 3 g des Hydrazons in 100 ccm Eisessig leitet man eine halbe Stunde lang einen schwachen Strom der aus Arsenrioxyd und Salpetersäure entwickelten nitrosen Gase. Dabei geht die zuerst gelbe Farbe der Flüssigkeit durch hellgrün in dunkelgrün über. Verdünnt man das Ganze mit dem doppelten Volumen Wasser, so fällt ein gelber Körper nieder, der gewaschen und getrocknet 2.4 g wiegt. Das aus Alkohol umkrystallisierte Nitroso-mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester]-phenylhydrazon schmilzt bei 246°, ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, in Methyl- und Äthylalkohol, in Chloroform und Benzol und sehr schwer oder kaum in Wasser und Ligroin.

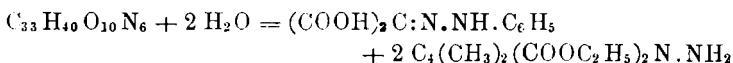
0.1384 g Sbst.: 0.2841 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1359 g Sbst.: 16.8 ccm N (20°, 739 mm).

C₃₃H₃₉O₁₁N₇ (Mol.-Gew. 709). Ber. C 55.85, H 5.50, N 13.82.
Gef. » 55.98, » 5.76, » 14.04.

Aufspaltung des Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-
3.4-dicarbonensäureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazons.

Als wir 2 g des Hydrazons mit 2 Molekülen Hydrazinhydrat und 30 ccm Alkohol 100 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzen, hatte keine Einwirkung stattgefunden. Auch ein beträchtlicher Überschuß: 6 Mol. Hydrazinhydrat, rief unter den gleichen experimentellen Bedingungen keine Änderung hervor. Als wir aber

2 g Substanz mit 2 ccm Hydrazinhydrat und 25 ccm Alkohol im Bombenrohr 8 Stunden auf etwa 160° erhitzt, war Spaltung eingetreten. Wurde der Röhreninhalt erwärmt, bis klare, rotbraune Lösung entstanden war und dann Wasser bis zur eben beginnenden Trübung hinzugefügt, so schied sich nach und nach eine gelb gefärbte Verbindung aus. Krystallisiert man sie zweimal aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle um, so bekommt man ein rein weißes, bei 99—100° schmelzendes Produkt, dessen Molekulargewicht nach der Beckmannschen Gefrierpunktserniedrigungsmethode bestimmt, die Zahl 288 ergab. Daraus, aus allen sonstigen Eigenschaften und auch aus einer Elementaranalyse ergab sich, daß der isolierte Spaltkörper der von Bülow, diese Berichte 35, 4311 [1902] beschriebene *N*-1-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester ist. Die Zerlegung hat also im Sinne der Gleichung



stattgefunden, wobei ein Teil des intermediär entstandenen Mesoxal-säurephenylhydrazons unter den obwaltenden Bedingungen weiter zerlegt sein wird, wenn man bedenkt, daß sein Schmelz- und Zersetzungspunkt bei 163° liegt.

Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester-*N*-1-amid]-*p*-tolylhydrazon wird dargestellt aus äquimolekularen Mengen von Malonyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester-*N*-1-amid] und *p*-Tolyldiazoniumsalz. Die Kupplung vollzieht sich in verdünnt alkoholischer Lösung und unter Zusatz der nötigen Menge Natriumacetat. Bei der Kombination muß stets so viel Alkohol zugegen sein, daß der »Komponent«¹⁾ durch die wäßrige Diazoniumlösung nicht ausgefällt wird.

Das aus Alkohol umkrystallisierte, ganz rein gelbe *p*-Tolylhydrazon schmilzt ohne Zersetzung bei 242—243°. Es bildet kleine, derbe Nadelchen und ist in den meisten gebräuchlichen organischen Solvenzien löslich, unlöslich aber in Ligroin und in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit kanariengelber Farbe auf. Als *p*-substituiertes Phenylhydrazon gibt es in schwefelsaurer Lösung die Bülow'sche Reaktion nicht, denn sie wird durch Kaliumbichromat nur schmutzig bräunlich.

0.1326 g Sbst.: 0.2862 g CO₂, 0.0719 g H₂O. – 0.1218 g Sbst.: 12.8 ccm N (14°, 730 mm).

C₃₄H₄₂O₁₀N₆ (Mol.-Gew. 694). Ber. C 58.79, H 5.79, N 12.10.

Gef. » 58.82, » 6.07, » 12.01.

¹⁾ C. Bülow, Chem. Technologie der Azofarbstoffe, Bd. II, S. 13, Leipzig 1908.

Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säure-ester-*N*-1-amid]-*o*-tolylhydrazon wird der *p*-Verbindung entsprechend dargestellt. Die Kombination vollzieht sich in verdünnt-alkoholisch essigsaurer Lösung schnell, denn man kann schon nach 1 Stunde kein freies Diazoniumsalz mit Hilfe von sodaalkalischem R-Salz nachweisen. Der mit 50-prozentigem Sprit gewaschene Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 5.7 g. Schmelzpunkt der analysenreinen Verbindung 248°.

Das Hydrazon löst sich leicht in Aceton, Chloroform und Eisessig, weniger gut in Alkohol und aromatischen Kohlenwasserstoffen und nicht in Ligroin und Wasser. Bülow'sche Reaktion. Färbung mit Kaliumbichromat grünblau.

0.1118 g Sbst.: 0.2405 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.0911 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 726 mm).

C₃₄H₄₂O₁₀N₆ (Mol.-Gew. 694). Ber. C 58.79, H 5.79, B 12.10.
Gef. » 58.67, » 6.24, » 12.10.

Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säure-ester-*N*-1-amid]-*m*-xylylhydrazon entsteht durch geeignete Verkuppung äquimolekularer Mengen des Malonylderivats (5.8 g) mit der nach bekannten Methoden gewonnenen wäßrigen Diazoniumchloridlösung des *m*-Xylidins (1.2 g). Schon wenige Minuten nach der Mischung der beiden Lösungen beginnt die Ausscheidung des Hydrazons; sie ist nach zweistündigem Stehen vollendet. Ausbeute 5.8 g. 1 g löst sich in 13 ccm siedenden Alkohols. Beim Erkalten scheiden sich wieder ab 0.4 g. Schmp. 216°. Im übrigen ähnelt es in seinem Verhalten stark dem *p*-Tolylhydrazon.

0.1178 g Sbst.: 0.2550 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1131 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 727 mm).

C₃₅H₄₄O₁₀N₆ (Mol.-Gew. 708). Ber. C 59.32, H 6.21, N 11.86.
Gef. » 59.04, » 6.52, » 11.87.

Mesoxalyl-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester-*N*-1-amid]-*p*-acetyl-amidophenylhydrazon.

Man löst einerseits 5.8 g des Malonylabkömmlings in 200 ccm 96-prozentigen und 5 g Natriumacetat in 110 ccm 85-prozentigen Alkohols, mischt beides und stellt die Temperatur auf 7° ein. Dann werden 1.4 g Acet-*p*-phenylendiamin in 15 ccm siedenden Wassers aufgenommen und durch kräftiges Schütteln in schmelzendem Eis wieder feinst krystallinisch abgeschieden. Fügt man nun langsam, unter Vermeidung wesentlicher Temperaturerhöhung, 2.5 g 36-prozentige Salzsäure hinzu, so entsteht schnell ein Brei des Acet-*p*-phenylendiamin-chlorhydrats. Ohne ihn in Lösung zu bringen,

läßt man unter gutem Rühren bei 0—5° 3.55 ccm einer 20-prozentigen Natriumnitritlösung tropfenweise zulaufen. Die filtrierte Diazoniumlösung gibt man dann schnell zur obigen Lösung des »Komponenten«. Nach 6-stündigem Stehenlassen ist die Farbe der Mischung tief gelb geworden. Dann fügt man 100 ccm Wasser hinzu, wobei keine dauernde Trübung auftreten darf, und nach weiteren 10 Stunden nochmals 180 ccm Wasser. Dadurch scheiden sich insgesamt 4.6 g des Kupplungsprodukts aus. Es schmilzt roh bei 186—191°. Das aus Alkohol umkrystallisierte, analysenreine Hydrazon zeigt ein eigentümliches Verhalten. Es beginnt schon bei 186° zu erweichen. Geht man langsam höher, wird es wieder fest und schmilzt dann völlig bei 225°. In seinen Lösungsverhältnissen ähnelt es den vorstehend beschriebenen Hydrazonen.

0.1031 g Sbst.: 0.2147 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.1207 g Sbst.: 14.4 ccm N (19°, 730 mm).

C₃₅H₄₃O₁₁N₇ (Mol.-Gew. 737). Ber. C 56.98, H 5.83, N 13.29.
Gef. » 56.80, » 6.02, » 13.39.

Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazon-*o*-carbonsäure.

Aus der siedend heißen Lösung von 1.4 g Anthranilsäure in 15 ccm Wasser scheidet man sie durch Außenkühlung und heftiges Rühren wieder in feinst krystallinischer Form ab. Der Niederschlag geht nun glatt in Lösung, wenn man 2.5 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugibt. Die auf + 5° gebrachte Flüssigkeit wird versetzt mit 35 g Eis und mittels 3.8 ccm einer 20-prozentigen Natriumnitritlösung diazotiert. Ein deutlicher Überschuß von salpetriger Säure muß noch nach 10 Minuten durch Jodstärkepapiere nachzuweisen sein.

Diese Diazoniumsalzlösung läßt man einlaufen in die Auflösung von 5.8 g Malonyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester-*N*-1-amid] und 5.5 g Natriumacetat in 200 ccm Alkohol + 10 ccm Wasser, die auf 10° abgekühlt worden war. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb. Da sich nach 24-stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur die neue Kombination noch nicht ausgeschieden hatte, wurden 100 ccm Wasser hinzugefügt. Nach einem Tage waren 4.2 g des Mesoxalylphenylhydrazon-*o*-carbonsäurederivats niedergeschlagen. Das aus Alkohol umkrystallisierte Präparat schmilzt bei 265—266°, ist fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Aceton und Eisessig. Von heißer Bicarbonatlösung wird es nur langsam, weit besser von Sodalaug aufgenommen. Diese Lösungen sind nur schwach gefärbt, während diejenige in konzentrierter Schwefelsäure stark und rein gelb ist. Sie wird auf Zusatz von Kaliumbichromat intensiv blau: Bülow'sche Reaktion.

0.1002 g Sbst.: 0.2074 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.1790 g Sbst.: 18 ccm N (18°, 734 mm).

C₃₄H₄₀O₁₂N₆ (Mol.-Gew. 724). Ber. C 56.35, H 5.52, N 11.60.
Gef. » 56.45, » 5.81, » 11.40.

Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säure-ester-*N*-1-amid]-phenylhydrazon-*m*-carbonsäure wird im großen und ganzen nach dem Verfahren zur Darstellung der entsprechenden — — phenylhydrazon-*o*-carbonsäure gewonnen. Es weicht nur dadurch vom Vorhergehenden ab, daß das salzsaure Salz der *m*-Amidobenzoesäure nicht in Lösung geht. Die Diazotierung vollzieht sich trotzdem glatt. Auf 1.4 g der Amidosäure wurden 3.45 ccm einer 20-prozentigen Natriumnitritlösung verbraucht.

Die Kupplung verläuft träger als bei der *o*-Verbindung, außerdem aber ist das Endprodukt löslicher. Man muß die 310 ccm der alkoholischen Lösung nach und nach im Laufe von 7 Tagen mit 185 ccm Wasser verdünnen, um 4.1 g der Phenylhydrazon-*m*-carbonsäure abzuscheiden. Sie wurde für die Analyse aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Feine, gelbe Nadelchen. Schmp. 234—235°.

Die Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säure-ester-*N*-1-amid]-phenylhydrazon-*m*-carbonsäure ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, gut in Alkoholen und in Benzol, nicht in Äther, Ligroin und Wasser. Der saure Charakter erscheint ausgeprägter als bei jener, da sie sich bereits in schwach erwärmter, dünner Bicarbonatlauge leicht auflöst. Die Solution ist schwach gelblich gefärbt. Essigzusatz scheidet die Säure quantitativ ab. Auch die Färbung in konzentrierter Schwefelsäure ist relativ schwach; sie wird durch Bichromat nicht verändert. In diesen Reaktionen liegen also wesentliche Unterscheidungsmerkmale.

0.0928 g Sbst.: 0.1923 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1135 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 734 mm).

C₃₄H₃₀O₁₂N₆ (Mol.-Gew. 724). Ber. C 56.35, H 5.52, N 11.60.
Gef. » 56.51, » 5.32, » 11.42.

Die Darstellung der Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazon-*p*-carbonsäure entspricht völlig der der *o*-Verbindung. Löslichkeitsverhältnisse und sonstige Eigenschaften sind indessen der Metasäure verwandter. Für die Analyse krystallisiert man das Präparat am besten aus Alkohol um. Schmp. 286°.

0.0900 g Sbst.: 0.1866 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.0971 g Sbst.: 10 ccm N (18°, 724 mm).

C₃₄H₄₀O₁₂N₆ (Mol.-Gew. 724). Ber. C 56.35, H 5.52, N 11.60.
Gef. » 56.55, » 5.61, » 11.51.

Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester-*N*-1-amid]- α -naphthylhydrazon.

Die fehlerlose Diazotierung des α - und β -Naphthylamins hat seine ganz besonderen Schwierigkeiten. Sie verläuft aber glatt und fast ohne Bildung von Amidoazonaphthalin, wenn man nach der von mir publizierten Methode (Bülow, Chem. Technologie der Azofarbstoffe, Band II, Kapitel: Herstellung der Diazoverbindungen, Leipzig 1898) verfährt.

Kuppelt man α -Naphthyl diazoniumchlorid mit der äquivalenten Menge des Malonylabkömmlings, indem man dem Verfahren die Darstellungsmethode des Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazons zugrunde legt, so verläuft in diesem Falle die Vereinigung so energisch, daß sich schon wenige Minuten nach der Mischung das Naphthylhydrazon auszuschleiden beginnt. Vier Stunden später kann man das Kombinationsprodukt abfiltrieren. Ausbeute 2.2 g aus 0.8 g α -Naphthylamin. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das bräunlichgelbe Präparat bei 272°. Es löst sich nicht in Ligroin, dagegen in Äther und Benzol und leicht in Alkoholen, Aceton, Chloroform und Eisessig. Feine Nadeln. Konzentriert-schwefelsaure Lösung zunächst braun, dann gelber werdend. Keine Bülow'sche Reaktion.

0.1244 g Sbst.: 0.2788 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.0914 g Sbst.: 9.4 ccm N (16°, 728 mm).

C₃₇H₄₂O₁₀N₆ (Mol.-Gew. 730). Ber. C 60.82, H 5.75, N 11.52.
Gef. » 61.12, » 5.81, » 11.64.

Das Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester-*N*-1-amid]- β -naphthylhydrazon schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 223°. Feinste gelbe Nadeln. Löslichkeitsverhältnisse wie beim α -Hydrazon. Konzentriert-schwefelsaure Lösung hell gelbbraun. Sie färbt sich durch Kaliumbichromat dunkler, ohne ausgesprochen lebhaftere Farbe.

0.1318 g Sbst.: 0.2938 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.0948 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 726 mm).

C₃₇H₄₂O₁₀N₆ (Mol.-Gew. 730). Ber. C 60.82, H 5.75, N 11.52.
Gef. » 60.79, » 5.73, » 11.58.

Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazon-*p*-sulfosäure aus Diazosulfanilsäure plus dem Malonylhydrazid-pyrrolderivat ist in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich. Man muß deshalb das Reaktionsgemisch so stark eindampfen, bis sich die Hydrazonsulfosäure ausscheidet. Sie wurde aus Benzol, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt worden waren, umkrystallisiert. Schmp. 222—223°. Die konzentrierte, schwefelsaure Lösung ist fast ungefärbt.

0.1149 g Sbst.: 0.2191 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1037 g Sbst.: 10.3 ccm N (16°, 724 mm).

C₂₃H₁₀O₁₃N₆S (Mol.-Gew. 760). Ber. C 52.10, H 5.26, N 11.05.
Gef. » 52.01, » 5.37, » 11.17.

Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester-*N*-1-amid]- α -naphthylhydrazon-*p*-sulfosäure aus Diazonaphthionsäure und Pyrrolderivat. Um die Kupplung in der alkoholisch-essigsäuren Lösung zu vollenden, muß man die Reaktionsflüssigkeit, in der die schwer lösliche Diazonaphthionsäure herumschwimmt, unter ständigem Rühren langsam auf 53° erwärmen. Bei dieser Temperatur erhält man, ohne daß sich das Diazoniumsalz zersetzt, eine klare, rotbraune Lösung. Sie bleibt bei Zimmertemperatur einen Tag lang stehen. Dann dampft man das Ganze auf $\frac{1}{3}$ des Volumens ein. Die ausgeschiedene α -Naphthylhydrazonsulfosäure wird nach dem Trocknen aus Benzol, versetzt mit etwas Alkohol, umkristallisiert. Braune Nadelchen, die von konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe aufgenommen werden. Sie lösen sich nicht in Ligroin, wohl aber in heißem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, noch leichter in Eisessig und Alkohol. Die sodaalkalische Lösung der Sulfosäure ist nur sehr schwach bräunlich gefärbt.

0.1183 g Sbst.: 0.2383 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.0837 g Sbst.: 7.8 ccm N (17°, 723 mm).

C₃₇H₄₂O₁₃N₆S (Mol.-Gew. 810). Ber. C 54.81, H 5.18, N 10.37.
Gef. » 54.92, » 5.28, » 10.43.

Titrationen

1. der Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazon-*o*-carbonsäure. Angew. Sbst. 0.1591 g. Mol.-Gew. 724. Entspricht 0.17584 g Kaliumsalz. Mol.-Gew. 800.2. Verbraucht: 8.1 ccm einer Kalilauge, die in 1 ccm 0.002119 g Kalium enthält.

C₃₄H₃₈O₁₂N₆K₂. Ber. K 9.78. Gef. K 9.82. Differenz: + 0.04.

2. der entsprechenden *m*-Säure. Angew. Sbst. 0.1885 g. Mol.-Gew. 724. Entspricht 0.20834 g Kaliumsalz. Mol.-Gew. 800.2. Verbraucht: 10.0 ccm Kalilauge obiger Konzentration.

C₃₄H₃₈O₁₂N₆K₂. Ber. K 9.78. Gef. K 10.17. Differenz: + 0.35.

3. der entsprechenden *p*-Säure. Angew. Sbst. 0.1719 g. Mol.-Gew. 724. Entspricht 0.1900 g Kaliumsalz. Mol.-Gew. 800.2. Verbraucht: 9.3 ccm Kalilauge obiger Konzentration.

C₃₄H₃₈O₁₂N₆K₂. Ber. K 9.78. Gef. K 10.37. Differenz: + 0.59.

4. des Mesoxalyl-*bis*-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester-*N*-1-amid]-phenylhydrazons. Angew. Sbst. 0.1967 g. Mol.-Gew. 680. Entspricht 0.2077 g Kaliumsalz. Mol.-Gew. 718.1. Verbraucht: 6.2 ccm.

C₃₃H₃₉O₁₀N₆K. Ber. K 5.45. Gef. K 6.32. Differenz: + 0.87.

5. des entsprechenden — — —-*o*-methylphenylhydrazons. Angew. Sbst. 0.2128 g. Mol.-Gew. 694. Entsprechend 0.22157 g Kaliumsalz. Mol.-Gew. 722.1. Verbrauch: 5.9 ccm Kalilauge obiger Konzentration.

$C_{34}H_{41}O_{10}N_6K$. Ber. K 5.40. Gef. K 5.62. Differenz: + 0.22.

488. Lothar Wöhler und F. Martin: Das Platintrioxyd, eine neue Oxydationsstufe des Platins.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. August 1909.)

Im Gegensatz zu den platinähnlichen Metallen Osmium, Ruthenium und Iridium sind merkwürdigerweise von dem Gebrauchsmaterial des Chemikers, dem Platin, höhere Oxydationsstufen als die des Dioxyds, PtO_2 , nicht bekannt.

Der Weg zu dem höheren Oxyd der übrigen Platinmetalle war bisher meist der eines oxydierenden Schmelzens von alkalischem Dioxyd. Bei den hohen Zersetzungstemperaturen der niederen Oxyde dieser Metalle, z. B. des Iridiumdioxydes, das erst oberhalb 800° zu dissoziieren beginnt, und bei 1100° erst die Sauerstofftension von einer Atmosphäre erreicht ¹⁾, war eine solche Darstellungsweise möglich. Alkalihaltiges Trioxyd des Iridiums war daher sogar durch direkte Oxydation von alkalihaltigem Dioxyd mit Luftsauerstoff von L. Wöhler und Witzmann ²⁾ erhalten worden.

Beim viel leichter zersetzlichen Platindioxyd, PtO_2 , war dagegen auch bei Gegenwart von Alkali nie eine freiwillige Weiteroxydation zu einem höheren Oxyd beobachtet worden. Schmelzversuche zwecks Oxydation von Dioxyd oder Metall, die Berzelius, Dudley und Jörgensen ³⁾ ausführten, ergaben immer nur ein Oxydationsprodukt, das nicht einmal den Sauerstoffgehalt des Dioxyds aufwies. Die niedrige Zersetzungstemperatur des beständigsten Platinoxids, des Dioxyds, das bei 500° schon einen höheren Sauerstoffdruck als eine Atmosphäre besitzt ⁴⁾, beunimmt jede Aussicht, durch kräftige Oxydation im oxydierenden Schmelzfluß zu einem höheren Platinoxid zu kommen. Oxydationsversuche einer stark alkalischen Platindioxydlösung mit leicht zersetzlichen Oxydationsmitteln, wie unterchlorigsaurem Natrium

¹⁾ L. Wöhler und Witzmann, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 99 [1908].

²⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **57**, 347 [1908].

³⁾ Vergl. L. Wöhler, Ztschr. f. anorgan. Chem. **40**, 450 [1904].

⁴⁾ L. Wöhler und Frey, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 135 [1909].