

352. Ernst Weitz und Fritz Achterberg: Zur Kenntnis der stickoxyd-schwefligen Säure (II. Mittel.).

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Halle u. Gießen.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1933.)

Wenn in den stickoxyd-schwefligsauren Salzen, entsprechend der in unserer I. Mitteilung¹⁾ aufgestellten Arbeits-Hypothese, die beiden Stickoxyd-Moleküle nur durch Nebenvalezen gebunden sind, so erscheint es reizvoll, die Stickoxyd-Sulfite solcher Schwermetalle zu betrachten, deren Kation an sich schon imstande ist, Stickoxyd zu addieren. Man könnte sich vorstellen, daß dann eine Konkurrenz zwischen dem Sulfit-Rest und dem Metall-Ion um die Stickoxyd-Moleküle stattfindet und vielleicht sogar das Metall-(nitroso-sulfit) in ein (Nitroso-metall)-sulfit übergeht. Tatsächlich haben wir in einem Fall eine solche Umwandlung festgestellt; im allgemeinen geht jedoch der Einfluß des Metalls nicht so weit, offenbar ist die Sulfit-Stickoxyd-Bindung doch verhältnismäßig stark. Immerhin fanden wir, daß die Stickoxyd-Sulfite gerade derjenigen Metalle, die Nitroverbindungen zu bilden vermögen, eine auffällige Zersetzlichkeit zeigen.

Am eingehendsten wurden die Eisen(II)-Salze untersucht. Versetzt man eine Lösung von Stickoxyd-Kaliumsulfite mit Mohrschem Salz, so tritt vorübergehend Rotfärbung auf, und fast augenblicklich wird unter Aufhellung der Lösung ein krystallinisches, rötlich-gelbes Salz ausgeschieden, das äußerst unbeständig ist; mit Alkohol und Äther gewaschen, zerfällt es meist, sobald es etwas trocken geworden ist, unter schwacher Verpuffung. Die Analyse, die daher mit der noch feuchten Substanz durchgeführt werden mußte, ergab das Vorliegen eines Doppel- oder besser Komplexsalzes $K_4Fe(SO_3, 2NO)_3$. Auch unter der Mutterlauge ist das Salz unbeständig und geht unter Zerfall in Eisen(II)-sulfat, Kaliumsulfat und Stickoxydul bald größtenteils in Lösung, nur etwas Eisen(III)-hydroxyd und basisches Eisen(III)-salz zurücklassend.

In einer Lösung von Stickoxyd-Natriumsulfite erzeugen Eisen(II)-salze keine Fällung, sondern nur eine intensiv rote Färbung; das in diesen roten Lösungen anzunehmende, demnach leicht lösliche, Eisen-Natrium-Doppelsalz zersetzt sich noch schneller als das in der Mutterlauge suspendierte Kalium-Doppelsalz.

Die ammoniakalische (ammoniumsals-haltige) Lösung von Eisen(II)-salzen gibt mit Stickoxyd-Kaliumsulfite dieselben Erscheinungen wie die ammoniak-freie; das ausgefällte rötlich-gelbe Produkt ist jedoch in trockenem Zustande, und besonders unter der Mutterlauge, beständiger als das aus neutraler Lösung gefällte Komplexsalz $K_4Fe(SO_3, 2NO)_3$; es verpufft allerdings beim Erhitzen ebenfalls. Merkwürdigerweise enthält es so gut wie kein Ammoniak, obwohl nach früheren Untersuchungen von Weitz und H. Müller²⁾ das Eisen in den ammoniakalischen Lösungen als Eisen(II)-Ammoniak-Komplex vorliegt. Offenbar ist die Bindung der Stickoxyd-Sulfit-Reste an das Eisenatom so fest, daß keine Ammoniak-Moleküle eingelagert werden können. Im übrigen war die Zusammensetzung des aus ammoniak-haltiger Lösung gefällten Salzes etwas wechselnd; das Verhältnis von K:Fe lag zwi-

¹⁾ I. Mittel.: B. 66, 1718 [1933].

²⁾ B. 58, 363 [1925].

schen 3 und 4, und das Atom- (bzw. Mol.)Verhältnis $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{K}:\text{SO}_3$ oft in der Nähe der Werte 1:3,1:2,2, was für ein partiell basisches Salz spricht.

Läßt man auf die roten Lösungen des Eisen-Natrium-Stickoxyd-Sulfits weiteres Stickoxyd einwirken, so tritt keinerlei Farbänderung auf, d. h. das Eisen-[Stickoxyd-Sulfit], bzw. das Komplexsalz mit Alkali-Stickoxydsulfit, addiert kein Stickoxyd mehr, ebensowenig wie es NH_3 aufnimmt.

Der Versuch, die rote Lösung des Eisen-Natrium-Stickoxyd-Sulfits auch durch Einleiten von Stickoxyd in eine Suspension von Eisen(II)-sulfit in Natriumsulfit-Lösung zu erhalten, führte nicht zum erwarteten Ziel; es trat zwar stürmische Aufnahme von Stickoxyd ein, jedoch unter gleichzeitiger Oxydation von Ferro- zu Ferri-Eisen und Reduktion des Stickoxyds zu Hydroxylamin. Diese Reaktion soll noch weiter verfolgt werden, zumal andere Eisen(II)-salze oder Eisen(II)-hydroxyd das Stickoxyd nicht in Hydroxylamin überführen. Ammoniakalische Lösungen von Eisen(II)-sulfit (und Ammoniumsulfit) geben mit Stickoxyd zunächst an der Oberfläche eine Rotfärbung, die der bei den Stickoxyd-Sulfiten beobachteten ähnlich ist, dann tritt aber unter Ausfällung von Eisen(III)-hydroxyd rasch Zersetzung ein; Hydroxylamin konnte in dem Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden.

Als wir schließlich Stickoxyd-Kaliumsulfit auf eine wäßrige Suspension von Eisen(II)-sulfid einwirken ließen, erhielten wir die braunschwarzen Krystalle des bekannten Roussinschen Salzes $\text{KFe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7, \text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz gibt bekanntlich mit Silbernitrat eine Fällung von Silberhyponitrit, könnte demnach mindestens einen Teil seiner NO-Gruppen als Hyponitrit-Rest ($\text{ON}:\text{NO}$)³⁾ enthalten³⁾; auch dann darf man aber seine Entstehung aus Stickoxyd-Kaliumsulfit und Eisen(II)-sulfid nicht als einen einfachen Übergang des Hyponitrit-Restes vom Sulfit-Rest zum Eisen-Ion auffassen, denn, wie in der I. Mitteilung betont, ist eine solche (hydrolytische) Abspaltung von untersalpetriger Säure — ohne Anwendung eines Reduktionsmittels — niemals beobachtet worden. Man muß also schon annehmen, daß die NO-Reste aus dem Stickoxyd-Sulfit wirklich als Stickoxyd herausgegangen sind; dafür spricht auch der Umstand, daß die Reaktionsflüssigkeit hinterher reichlich Sulfit enthielt. Davon abgesehen, muß aber in dem fertigen Roussinschen Salz mindestens eine von den 7 NO-Gruppen⁴⁾ als komplex gebundenes Stickoxyd-Molekül angesprochen werden; d. h. hier liegt wirklich der Fall vor, daß das Stickoxyd vom Sulfit-Rest weg an das Eisen gegangen ist.

Bei der Umsetzung von Stickoxyd-Kaliumsulfid mit Kobalt(II)-salzen in neutraler Lösung erhielten wir feinkrystalline, rötliche Niederschläge von Doppelsalzen wechselnder Zusammensetzung, anscheinend Gemische von $\text{K}_4\text{Co}(\text{SO}_3, 2\text{NO})_3$ und $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_3, 2\text{NO})_2$. Gehlen⁵⁾, der vor kurzem eine Reihe von Schwermetall-Alkali-Doppelsalzen der stickoxyd-schwefligen

³⁾ Nach Manchot, B. 59, 1059 [1926], sollen in den Roussinschen Salzen sämtliche NO-Reste als komplex gebundenes Stickoxyd, d. h. als Neutralteil, enthalten sein und von den vier Eisen-Atomen drei in der Oxydationsstufe 1, eines in der Oxydationsstufe 2 vorliegen.

⁴⁾ Die Molekülgröße entsprechend der Formel $\text{KFe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7$ ist von Marchlewski u. Sachs, Ztschr. anorgan. Chem. 2, 181 [1892], festgestellt worden.

⁵⁾ B. 65, 1130 [1932]. — Unsere Versuche sind schon vor mehreren Jahren ausgeführt worden; vgl. Note 1) der I. Mittel.

Säure beschrieben hat, findet das einheitliche Salz $K_4Co(SO_3, 2NO) + 2H_2O$. Das Salz ist an trockner Luft vollauf beständig.

Ganz anders verläuft die Umsetzung mit ammoniakalischer Kobalt(II)-Lösung: zunächst erscheint eine kräftige Rotfärbung, sehr bald jedoch tritt Zersetzung ein unter Gasentwicklung und Abscheidung amorpher, hellblauer Niederschläge von undefinierter Zusammensetzung. Die Unbeständigkeit des Kobalt-Ammin-Salzes im Gegensatz zum ammoniakfreien Kobaltsalz entspricht — im Sinne unserer eingangs dargelegten Auffassung — der bekannten Tatsache, daß nur die ammoniakalischen⁶⁾ Kobalt(II)-Lösungen imstande sind, Stickoxyd-Komplexe zu bilden.

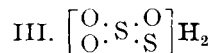
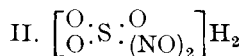
Mit Zink- und mit Mangan(II)-salz-Lösungen haben wir die — inzwischen ebenfalls von Gehlen (l. c.) schon beschriebenen — beständigen Komplexsalze von der Zusammensetzung $K_4Zn(SO_3, 2NO)_3$ und $K_4Mn(SO_3, 2NO)_3$ erhalten, von denen das Mangansalz durch seine hellgelbe Farbe ausgezeichnet ist.

Im Gegensatz zu den Schwermetall-Kalium-Doppelsalzen sind die entsprechenden natriumhaltigen Doppelsalze offenbar leicht löslich. Denn bei Zusatz der betr. Schwermetallsalze zu einer Lösung von Stickoxyd-Natriumsulfit fällt nichts aus, jedoch treten die charakteristischen Färbungen, falls konzentrierte Lösungen des Natriumsalzes angewandt werden, viel intensiver auf. Außer der gelben Mangan- und der durch ihre Farbstärke ausgezeichneten violettrotten⁷⁾ Kobalt-Lösung ist noch hervorzuheben die intensiv grüne Nickel- und die intensiv gelbe Uranyl-salz-Lösung.

Kupfer(II)-salze geben mit konz. Lösungen von Stickoxyd-Natriumsulfit intensiv rotviolette Färbungen, die jedoch besonders in der Wärme recht bald unter Zersetzung (Gasentwicklung) wieder verschwinden; mit der verdünnten Lösung des Kaliumsalzes tritt sofort Zerfall in Sulfat und N_2O ein.

Aus der Reihe der 3-wertigen Metalle gibt das Lanthan anscheinend mehrere farblose Kaliumdoppelsalze, die viel leichter löslich sind als die Doppelsalze der 2-wertigen Metalle und keine besonders ausgeprägte Zersetzlichkeit zeigen.

In all den hier beschriebenen, wie in den früher⁸⁾ bekannten Fällen konnten also bei der Umsetzung der Stickoxyd-Alkalisulfite mit Schwer- und anderen Metallsalzen nur Doppelsalze isoliert werden. In dieser Neigung zur Bildung von Doppel- bzw. Komplexsalzen erinnert die stickoxydschweflige Säure sehr an die Thio-schwefelsäure. Auf die Ähnlichkeit der beiden Säuren nach ihrer Bildungsweise und Konstitution haben schon Divers und Haga⁹⁾ hingewiesen; viel besser als in der von diesen Autoren aufgestellten Formel I kommt die Analogie der Konstitution in den beiden Formeln II und III zum Ausdruck.



⁶⁾ Die Thiosulfat-Stickoxyd-Salze des Kobalts sind eine Klasse für sich.

⁷⁾ s. a. Gehlen, l. c.

⁸⁾ Statt des Silber- und des Bariumsalzes wurden die entsprechenden kaliumhaltigen Doppelsalze erhalten; vergl. Hantzsch, B. 27, 3271 [1894].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 47, 203 [1885].

In einigen Fällen gelang aber doch die Darstellung einfacher Stickoxyd-Sulfite, nämlich beim Thallium¹⁰⁾ und beim Barium, hier nur durch Umsetzung mit Stickoxyd-Natriumsulfit; das Thalliumsalz ist gelb.

Auch mit Luteo-kobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, entstand ein einfaches Stickoxyd-Sulfit von der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{SO}_3, 2\text{NO}) + \text{H}_2\text{O}$. Offenbar sind die 6 NH_3 -Moleküle an das 3-wertige Kobalt¹¹⁾ so fest gebunden, daß für die Stickoxyd-Sulfit-Reste kein Platz mehr vorhanden ist. Mit Luteo-chrom-salzen entstehen ähnliche einfache Salze, sie konnten jedoch noch nicht analysenrein erhalten werden.

Beschreibung der Versuche.

I. Umsetzungen mit Eisen(II)-salzen.

Eisen-Kalium-Stickoxyd-Sulfit, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{SO}_3, 2\text{NO})_3$: Die Lösung von Stickoxyd-Kaliumsulfit (4 Mol.) wird mit einer frisch dargestellten Lösung von Mohrschem Salz (1 Mol.) versetzt, die frei von Eisen(III)-salz und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt ist¹²⁾. Das in nicht zu verdünnten Lösungen fast quantitativ ausgefallte Doppelsalz wird sofort abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und auf Tonscherben gebracht. Da das Präparat, sobald es nahezu trocken ist, fast immer verpufft, wurde es für die Analyse nur kurze Zeit an der Luft belassen und dann — ungewogen — in verd. Salzsäure eingetragen. Eisen, Kalium und Schwefelsäure wurden in aliquoten Anteilen bestimmt und folgende Mol.-Verhältnisse gefunden: $\text{Fe}:\text{K}:\text{SO}_3 = 1.0:3.95:3.08$ bzw. $1.0:3.82:2.99$, entsprechend der Zusammensetzung $\text{K}_4\text{Fe}(\text{SO}_3, 2\text{NO})_3$.

Einwirkung von Stickoxyd auf Eisen(II)-sulfit; Bildung von Hydroxylamin: Die Lösungen von 28 g Eisenvitriol und 31 g oder der doppelten oder dreifachen Menge Natriumsulfit (Mol.-Verhältnis 1:1 oder 1:2 oder 1:3), je in 150 ccm Wasser, werden vermischt und in einem Kolben, nach Vertreiben der Luft durch Wasserstoff, mit Stickoxyd behandelt. Die Absorption des Gases setzt unter schwacher Erwärmung lebhaft ein und ist nach $\frac{1}{2}$ Stde. beendet. Wird die von dem jetzt tief braunroten Niederschlag abgetrennte Lösung dann zur Ausfällung von etwas Eisen(III)-salz mit Ammoniak versetzt, so läßt sich im Filtrat das entstandene Hydroxylamin durch die starke Reduktionswirkung (auf Quecksilber- oder Kupfersalze in der Kälte) nachweisen. Zur Umwandlung der Sulfite und Sulfate in Chloride wird die Lösung mit Bariumchlorid umgesetzt und eingedampft. Das salzsaure Hydroxylamin kann dann aus dem Rückstand mit Alkohol ausgezogen und nach Überführung in Benzhydroxamsäure (mittels Benzoylchlorids) durch die rote Eisen(III)-Färbung identifiziert werden. Der oben erwähnte, braunrote Niederschlag gibt mit verd. Säuren eine tiefrote Lösung, die sich bald entfärbt; er enthält danach Ferri-Eisen und schweflige Säure.

Bildung von Roussinschem Salz, $\text{KFe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7 + \text{H}_2\text{O}$: Läßt man auf eine wäßrige Suspension von Eisen(II)-sulfid Stickoxyd-Kaliumsulfit in großem Überschuß einwirken, am besten bei 40—50°, so erhält man braune

¹⁰⁾ vergl. a. Gehlen, l. c.

¹¹⁾ vergl. das umgekehrte Verhalten des Ammoniaks bei der Umsetzung von ammoniakalischer Eisen(II)-salz-Lösung mit Stickoxyd-Sulfiten.

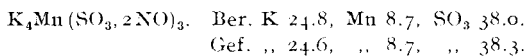
¹²⁾ Spuren freier Säure machen das Eisen-Doppelsalz viel zersetzlicher.

Lösungen, aus denen sich nach einiger Zeit lange, schwarze Nadeln ausscheiden. Wenn die Hauptmenge des Stickoxyd-Sulfits, das z. T. in N_2O und Sulfat zerfällt, verschwunden ist, bringt man das schwarze Salz durch Erwärmen auf $80-90^\circ$ in Lösung, filtriert von Schwefeleisen ab und läßt wieder auskristallisieren. Das Vorliegen des Roussischen Salzes ist durch die Analyse: Gef. Fe 37.3, S 16.9, ber. Fe 38.4, S 16.4, und durch die qualitativen Reaktionen: Löslichkeit in Alkohol und Äther, Bildung des in Wasser schwer, in Äther leicht löslichen Thalliumsalzes usw. erwiesen.

II. Stickoxyd-Sulfit-Doppelsalze der anderen Metalle.

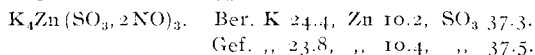
Kobalt-Kalium-Stickoxyd-Sulfit: Bei der Umsetzung von Kobaltsulfat mit überschüssigem Stickoxyd-Kaliumsulfid erhielten wir Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung; z. B. wurde für das Verhältnis von K:Co:SO₃ einmal 3.75:1:2.9, ein andermal 3.1:1:2.6 gefunden. Offenbar existieren Doppelsalze mit verschiedenem Gehalt an Stickoxyd-Kaliumsulfid.

Dasselbe gilt für das Mangan. Immerhin konnten wir hier bei Anwendung von Stickoxyd-Kaliumsulfid und Mangansulfat im Mol.-Verhältnis 3:1 und Arbeiten unter Eis-Kühlung das wohldefinierte, gelbe Mangan-Kalium-Stickoxyd-Sulfit $K_4Mn(SO_3, 2NO)_3$ erhalten, das nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wasser-frei war.



In überschüssigem Mangansalz löst sich das Doppelsalz mit gelber Farbe auf. Diese Lösung, die vielleicht das einfache Stickoxyd-Mangansulfid enthält, ist sehr zersetzlich. Eine Lösung von ähnlichen Eigenschaften erhält man beim Einleiten von Stickoxyd in die wäßrige Suspension von Mangan(II)-sulfit; ob sie wirklich ein Stickoxyd-Sulfit enthält, ist allerdings nicht bewiesen.

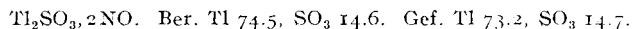
Zink-Kalium-Stickoxyd-Sulfit, $K_4Zn(SO_3, 2NO)_3$: Bei der Darstellung dieses Salzes ist (im Gegensatz zum Eisen, Kobalt und Mangan) ein Überschuß an Schwermetallsalz nicht schädlich¹³⁾, sondern erwünscht. Das im Vakuum getrocknete Doppelsalz war wasser-frei.



Das trockne Zinksalz gibt bei der thermischen Zersetzung hauptsächlich Stickoxyd ab: Gewichts-Verlust 26.0%, ber. für Abgabe von 2NO 28.1%.

III. Einfache Schwermetall-Stickoxyd-Sulfite.

Das Stickoxyd-Thalliumsulfid, $Tl_2SO_3, 2NO$, fällt aus einer Lösung von Stickoxyd-Natriumsulfid auf Zusatz von Thallium(I)-nitrat als kristallinischer, recht schwer löslicher, gelber Niederschlag aus und ist wasser-frei. Das Thallium wurde durch Titration mit Permanganat in saurer Lösung bestimmt.



¹³⁾ Das Gleiche gilt für das von uns nicht isolierte Cadmiumsalz. Vielleicht sind die Stickoxyd-Sulfite derjenigen Metalle besonders beständig, die nur in einer Wertigkeit auftreten.

Das Salz läßt sich auch aus Thalliumnitrat und Stickoxyd-Kaliumsulfid gewinnen, enthält dann aber leicht etwas Kalium, das mitgerissen wird. Es ist nicht sehr beständig, sondern färbt sich im Exsiccator innerhalb einiger Wochen braun. Bei der Hitze-Zersetzung in trockenem Zustand wird, wie durch den Permanganat-Verbrauch des abgespaltenen Gases bestimmt wurde, etwa $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs als Stickoxyd abgespalten.

Stickoxyd-Bariumsulfid, $\text{BaSO}_3, 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$: Hantzsch (l. c.) hat durch Umsetzung von Stickoxyd-Kaliumsulfid mit der berechneten Menge Bariumchlorid das Doppelsalz $\text{K}_2\text{Ba}(\text{SO}_3, 2\text{NO})_2$ als flockigen Niederschlag erhalten, der durch überschüssiges Bariumsalz wieder gelöst wird, ohne daß auffallende Zersetzungs-Erscheinungen eintreten. Das einfache Stickoxyd-Bariumsulfid läßt sich durch doppelte Umsetzung möglichst konzentrierter Lösungen von Stickoxyd-Natriumsulfid mit überschüssigem Bariumchlorid gewinnen; bei Eis-Kühlung, langsam auch bei Zimmer-Temperatur, fällt es als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus.

0.1745 g Sbst. (luft-trocken), mit überschüss. H_2SO_4 gefällt: 0.1308 g BaSO_4 . — 0.2613 g Sbst., mit überschüss. BaCl_2 gefällt: 0.1965 g BaSO_4 .

$\text{BaSO}_3, 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 43.8, SO_3 25.5. Gef. Ba 44.1, SO_3 25.8.

Die beiden Wasser-Moleküle sind recht fest gebunden und lassen sich im Vakuum-Exsiccator nur unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes (zu Sulfat und N_2O) entfernen.

[Hexammin-kobalt]-chlorid-[Stickoxyd-Sulfid], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{SO}_3, 2\text{NO}) + \text{H}_2\text{O}$: Diese Verbindung fällt bei der Umsetzung von Luteo-kobaltchlorid mit Stickoxyd-Kaliumsulfid als ziemlich schwer lösliches, in langen, gelben Nadeln krystallisierendes Salz aus.

0.2286 g Sbst. (luft-trocken): 0.0991 g CoSO_4 . — 0.2636 g Sbst.: 0.0759 g NH_3 . — 0.1943 g Sbst.: 0.1288 g BaSO_4 . — 0.1338 g Sbst.: 0.0557 g AgCl .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{SO}_3, 2\text{NO}) + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 16.6, NH_3 28.8, SO_3 22.6, Cl 10.0.
Gef. „ 16.5, „ 28.8, „ 22.7, „ 10.3.

Der Ersatz des dritten Cl-Atoms durch einen (halben) Stickoxyd-Sulfid-Rest gelang trotz Anwendung eines großen Überschusses an Stickoxyd-Kaliumsulfid bisher nicht.

353. Richard Kuhn und Alfred Winterstein: Ketten-Verkürzung und Cyclisierung beim thermischen Abbau natürlicher Polyen-Farbstoffe.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg. Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 19. Oktober 1933.)

Unter den thermischen Abbauprodukten des stabilen (*trans*)-Crocin-dimethylesters haben wir neben Toluol und *m*-Xylol eine schön krystallisierende, im Hochvakuum unzersetzt flüchtige, gelbe Verbindung vom Schmp. 135^0 aufgefunden¹⁾. Die Ausbeute ist bemerkenswert konstant und beträgt 10–12 % des Ausgangs-Materials. Elementaranalysen neu dargestellter Präparate, die nicht nur durch Krystallisation, sondern auch chromatographisch²⁾ gereinigt waren, machen die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ wahrscheinlich, die um CH_2 ärmer ist, als die vorläufig mitgeteilte¹⁾.

¹⁾ B. 65, 1873 [1932], u. zw. S. 1876.

²⁾ Methodik: A. Winterstein, Handb. d. Pflanzen-Analyse von G. Klein, IV, 1403 [Springer, Berlin 1933].