

Über Hydrojodverbindungen einiger China-alkaloide

von

Ed. Lippmann und F. Fleissner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 7. April 1892.)

Über diese Verbindungen des Chinins und Cinchonins sind von uns vor einiger Zeit drei Abhandlungen¹ erschienen, welche wesentliche Übereinstimmung mit den von anderen Autoren beschriebenen Hydrochlor und Hydrobromderivaten² zeigten. Gleichzeitig mit unseren Publicationen hat Skraup mehrere mit Dr. Pum und Dr. A. Schubert gemeinschaftlich ausgeführte Mittheilungen³ über dasselbe Thema veröffentlicht. Dieselben weichen jedoch wesentlich von den unsrigen ab.

Als die bemerkenswertheste neue Thatsache ist jedenfalls die Anlagerung von zwei Molekülen Jodwasserstoff an den Kohlenstoff oben erwähnter Chinabasen von diesen Autoren gefunden worden.

Wir haben nie an der Existenz von Dihydrojodderivaten gezweifelt, die wir auch auf anderem Wege erhalten haben; durch ihre Bildungsweise und ihre sonstigen Reactionen waren wir aber genöthigt, diesen Verbindungen eine verschiedene Constitution beizulegen. Skraup und Schubert haben durch alkoholisches Ammon aus den ursprünglichen Trihydrojodbasen Jodwasserstoff abgespalten, und zwar haben dieselben die zur Abspaltung von ein Molekül Säure nöthige Menge Ammon

¹ Monatshefte 1891, Juli- und Decemberheft. Berichte 1891, Septemberheft.

² Skraup, Zorn, Koenigs.

³ Monatshefte 1891, Juli-, November-, Decemberheft.

verwendet. Auf diese Weise erhielten sie die Dihydrojodverbindungen des Cinchonins und Chinidins; nur von Chinin konnten dieselben kein analoges Derivat darstellen, da dieses in Alcohol sehr löslich ist.

Wir haben seinerzeit diese Versuche beim Cinchonin wiederholt und können die von Skraup und Schubert gemachten Angaben nur zum Theile bestätigen, da wir fanden, dass überschüssiges alkoholisches Ammon das Dihydrojodderivat in Hydrojodcinchonin rasch verwandelt.

Die Einwirkung von Alkalien auf die Trihydrojodderivate der Alkaloide haben wir zum Gegenstand unserer Arbeit gemacht und fanden, dass zwei Moleküle Jodwasserstoff durch Ammon leicht abgespalten werden können, das dritte Molekül erst durch Einwirkung stärker wirkender Reagentien wie alkoholisches Kali eliminirt wird. Wir sehen uns veranlasst, die so erhaltenen Hydrojodverbindungen als Basen, die Dihydrojodide als neutrale und die Trihydrojodide als saure Salze zu betrachten.

Von den bereits erwähnten Monohydrojodiden haben wir einige bereits beschrieben und sind berechtigt dieselben als krystallisirte, gut charakterisirte Substanzen zu betrachten. Fast alle geben, wie voraussichtlich, neutrale und saure Salze. Skraup und seine Mitarbeiter konnten dieselben merkwürdigerweise nicht erhalten und betrachten sie auf Grundlage kleiner Analysen Differenzen als unrein, als Gemenge, oder als gar nicht existirend. Was nun die Dihydrojodverbindungen anbelangt, so wurden diese genauer untersucht und nach einer neuen Methode¹ dargestellt. Vor allem fiel uns hier zunächst die leichte Abgabe von Jodwasserstoff an wässriges Ammoniak auf. Was aber uns noch mehr befremdete, war die Thatsache, dass die Monohydrojodide sehr verdünnte Jodwasserstoffsäure aufnehmen um Di- und Trihydrojodverbindungen zu regeneriren, eine Thatsache, die entschieden gegen

¹ Decemberheft der Monatshefte 1891. Von der dort mitgetheilten Ansicht, das Hydrojodcinchoninjodhydrat sei als Doppelverbindung von Mono- und Trijodid anzusehen, sind wir abgekommen und glauben, wie wir es schon ebendasselbst pag. 665 bemerkt haben, das Trijodid gebe ein Molekül Jodwasserstoff an ein Molekül Hydrojodcinchonin ab.

die Bindung zweier Moleküle Jodwasserstoff an Kohlenstoff spricht. Die erstern zeigen nun alle Reactionen jodwasserstoff-sauerer Salze, indem sie an Platinchlorid, Eisenchlorid, Jodsäure, Chlorwasser, salpetrige Säure sehr leicht Jod abgeben, was bei den Monohydrojodiden durchaus nicht der Fall ist!

Bekanntlich verbindet sich Chinin mit zwei Molekülen Jodwasserstoff zu einem saueren Salze; würden sich nach Skraup 2 Moleküle Jodwasserstoff an Kohlenstoff binden, so müsste man sich vorstellen, da eine Verbindung mit vier Jodwasserstoff nicht existirt, dass der Jodwasserstoff seinen Platz wechselt, und vom Stickstoff an den Kohlenstoff wandert, eine Vorstellung, der unter diesen Umständen jede weitere Berechtigung fehlt.

Ferner sind die Dihydrojodverbindungen aus heissem Wasser krystallisirbar und zeigen alle Merkmale salzartiger Verbindungen und können, wenn sie in einem Gemenge mit Monohydrojodiden vorhanden sind, durch die oben erwähnte Jodreaction leicht erkannt werden. Dieselben verbinden sich nur mit einem Molekül einer einbasischen Säure, wesshalb Skraup, Pum und Schubert keine „sauerer“ Salze dieser Verbindungen darstellen konnten.

Hydrojodcinchoninjodhydrat

bildet sich auch, wie voraussichtlich, wenn man zu dem unter Wasser suspendirten Monojodhydrat verdünnte Jodwasserstoff-säure zufügt, so dass die Lösung bei hinreichender Verdünnung und Erwärmung neutral oder schwach sauer reagirt; die heiss filtrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten schon das reine Product, das eventuell aus Wasser und Weingeist nochmals umkrystallisirt werden kann, um schliesslich den Schmelzpunkt 187—90° C. zu zeigen.

0.5838 brauchten nach Vollhard 21 cm^3 Silberlösung.¹

¹ Die Methode, deren wir uns bei der Ausführung der folgenden Halogenbestimmungen bedienten, war folgende. Die scharf gewogene Substanz wurde in einem Kölbchen mit einem Überschusse von $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung versetzt und unter heftigen Schütteln gekocht, nachdem man vorher hinreichend verdünnte Salpetersäure zugesetzt hatte. Hierauf wurde, nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt, mit Wasser verdünnt und nach Vollhard mit Schwefelcyanammonium zurücktitrirt. Die so erhaltenen Resultate wurden mit jenen der Kalkmethode verglichen und identisch gefunden. Soll Jod neben

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ$
J.	45·85	46·15

Mit Platinchlorid erfolgt selbst bei Spuren dieser Verbindung Jodausscheidung. Ein Überschuss von Jodwasserstoffsäure überführt die Verbindung in das Trihydrojodcinchonin wie wir dies bereits früher angegeben haben.

Saueres Hydrojodcinchoninchlorhydrat

wird in weissen Nadeln erhalten, wenn man überschüssige Salzsäure zu der in Wasser suspendirten Base zufügt und nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure auskrystallisiren lässt. Die Analyse ergab Zahlen, welche sagen, dass die Base sich mit 2 HCl verbunden hat.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}HJN_2O_2HCl$
Cl.	14·16	14·54
J.	25·17	25·65

Nitrat. Dasselbe bildet grosse, farblose Nadeln, die aus Wasser umkrystallisirt wurden.

0·3266 g erforderten zur Zersetzung 5·9 cm^3 Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}HJN_2O_2NO_3H$
J.	22·94	23·17

Hydrojodchinidin.

Wir wollten ursprünglich auch das Chinidin in den Kreis unserer Untersuchung einschalten. Nachdem Skraup das Tri- wie Dihydrojodchinidin beschrieben und in Betreff der Constitution des letzteren derselben Ansicht ist, wie bei den anderen Chinaalkaloiden, so sehen wir uns veranlasst, unsere Erfahrungen hierüber mitzuthellen. Chinidin wurde als chemisch rein von

Chlor bestimmt werden, so wurden beide Halogene mit $\frac{1}{10}$ Silberlösung gefällt, der Niederschlag von Chlor- und Jodsilber gewogen und im Filtrat des Halogensilbers das überschüssige Silber mit $\frac{1}{10}$ Schwefelcyanammonium zurückgemessen. Wird die verbrauchte Silbermenge als Jod oder Chlorsilber berechnet und vom Gesamtgewichte des Chlor und Jodsilbers abgezogen, so erhält man eine Differenz, mit deren Hilfe man nach gewöhnlicher Weise Chlor wie Jod berechnen kann.

E. Merck in Darmstadt bezogen. Dasselbe wurde in das Sulfat übergeführt und mit Jodkalium nach Skraup auf seine Reinheit geprüft. Die aus dem Sulfat gefällte Base wurde nach der Vorschrift von Skraup und Schubert¹ in die zehnfache Menge Jodwasserstoff von der Dichte 1·9 in der Kälte eingetragen und im Dunkeln zwei Tage stehen gelassen. Wir erhielten eine reichliche Ausscheidung von grossen Tafeln, die zur Reinigung aus 50% Alkohol umkrystallisirt wurden und die dann den Schmelzpunkt 230° C. und all die Eigenschaften zeigten, die dem in Kalilauge unlöslichen Trihydrojodchinidin zukommen.

0·5635 g brauchten zur Zersetzung 23·7 cm^3 Silberlösung.

<u>—Gefunden</u>	<u>Bericht für $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HJ$</u>
J. 53·41	53·79

Das so erhaltene Trihydrojodchinidin wurde mit verdünntem wässrigem Ammon längere Zeit in der Kälte oder kurze Zeit in sehr gelinder Wärme (50° C.) digerirt. Darauf wurde abgesaugt, und aus Weingeist umkrystallisirt. Man erhält gut charakterisirte weisse, durchsichtige Prismen, die bei 205—206° C. schmelzen, in Äther wie Wasser schwer löslich sind, doch aus ersterem Mittel in kleinen Nadeln erhalten werden können. Indessen zeigte es sich bald, dass selbst das mit Ammon gefällte Product, wenn es nur hinreichend durch Waschen vom Jodammonium getrennt und im Vacuum getrocknet war, identisch mit dem umkrystallisirten gefunden wurde. Das so erhaltene Product gibt mit Chlorwasser und Ammon Grünfärbung ohne Jodausscheidung.

- I. 0·5115 g des nur gewaschenen getrockneten Hydrojodchinidins brauchten zur Zersetzung 11·6 cm^3 Silberlösung.
- II. 0·443 g aus Äther umkrystallisirt erforderten 9·8 cm^3 Silberlösung.
- III. 0·4208 g des aus Alkohol gereinigten Productes benöthigten 9·2 cm^3 Silberlösung.
- IV. 0·1987 g gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·3904 g Kohlensäure und 0·1042 g Wasser.

¹ Monatshefte 1891. Decemberheft.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$	Gefunden			
		II	II	III	IV
J.	28·09	28·19	28 09	28·00	—
C.	53·58	—	—	—	53·10
H.	5·53	—	—	—	5·82

Chloroplatinat. Man erhält dasselbe als gelben Niederschlag, wenn man eine salzsauere Lösung des Hydrojodchinidins mit Platinchlorid fällt und diesen aus viel salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Sofort scheiden sich orangegefärbte Blättchen aus, wenn man in eine verdünnte heisse Platinchloridlösung die salzsauere Lösung der Base einträgt. Das im Vacuum getrocknete Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, welches beim Trocknen auf 130° C. nicht entweicht.

I. 0·396 g im Vacuum getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0·0866 g metallisches Platin.

II. 0·872 g wurden mit Kalk geglüht, dann angesäuert filtrirt. In einem Theile des Filtrates wurde das Jod mit salpetriger Säure in Freiheit gesetzt, mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und mit $\frac{1}{10}$ unterschwefeligsaurem Natrium titirt. In einer anderen Hälfte des Filtrates wurden die Halogene nach Volhard volumetrisch bestimmt.

0·436 g erforderten 33·8 cm^3 Silberlösung.

0·436 g erforderten 4·8 cm^3 $\frac{1}{10}$ unterschwefliges Natrium.

0·2877 g gaben 0·2837 g Kohlensäure und 0·0854 g Wasser.

	Gefunden	Berechn. für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJPtCl_6H_2 + H_2O$
Pt.	21·87	22·10
J.	13·98	14·44
Cl.	23·74	24·22
C.	26·89	27·30
H.	3·43	3·29

Die saueren Salze des Chinidins sind in Wasser leicht, die neutralen ziemlich schwer löslich. Die ersteren konnten aus ihren Lösungen meistens durch Zusatz freier Säure gefällt erhalten werden.

Sauerer Sulfat. Dasselbe wurde in feinen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die Krystallwasser enthalten, welches beim Trocknen nur unter Zersetzung der Verbindung entweicht.

I. 0.5495 g lufttrockener Krystalle lieferten mit Chlorbaryum versetzt 0.2059 Baryumsulfat.

II. 0.4315 g verbrauchten 6.8 cm^3 Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ SO_4H_2 + 3H_2O$
SO_4H_2	15.76	15.31
J	20.01	19.84

Neutrales Nitrat. Feine, federnartige, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

0.2945 g bedürfen zur Zersetzung 5.8 cm^3 Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJNHO_3$
J	25.01	24.66

Sauerer Nitrat. Deutlich farblose, lichtbrechende Prismen, die sich aus der heissen wässrigen Lösung langsam ausscheiden, wenn man vorsichtig verdünnte Salpetersäure in Überschuss zu dem in Wasser gelösten neutralen Nitrat zusetzt. Das Salz ist in Wasser schwer löslich.

0.6927 g im Vacuum getrocknet benötigten 12.2 cm^3 Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ 2NHO_3$
J	22.36	21.97

Sauerer Chlorhydrat. Sehr feine seidenglänzende Nadeln, die sich federartig gruppieren, in Wasser leicht, dagegen in salzsäurehaltigem schwer löslich sind.

0.5342 g lufttrockene Verbindung erfordern 26.5 cm^3 Silberlösung. Das Gesamtgewicht des Chlor und Jodsilber betrug 0.47 g.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ 2HCl + 5H_2O$
J	20.7	20.65
Cl	11.82	11.54

Hydrojodchinidinjodhydrat.

Diese Verbindung wurde zuerst von Skraup und Schubert beschrieben, und entsteht, wenn das Trihydrojodderivat durch alkoholischen Ammon in berechneter Menge zersetzt wird. Wir stellten dieselbe Verbindung analog dem Dihydrojodcinchonin aus dem entsprechenden Monohydrojodchinidin und dem Trihydrojodderivat dieser Base dar, indem wir beide Verbindungen in molekularen Mengen in Alkohol lösten und kurze Zeit kochten. Der sich ausscheidende Niederschlag stellt Nadelchen vor, die bei 217° C. schmolzen und den gleichen Jodgehalt zeigten, wie Skraup und Schubert angeben. Auch die übrigen Eigenschaften liessen an der Identität beider Substanzen nicht zweifeln.

0.3676 g verlangten zur Zersetzung 12.6 cm^3 Silberlösung.

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{2HJ}$
J. 43.56	43.77

Hydrojodchinin.

Nachdem Skraup und Schubert neuerdings die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin studirt haben, und die Ergebnisse dieser Studien, welche vielfach mit unseren Erfahrungen nicht übereinstimmen, hier mitgetheilt haben, so sehen wir uns hiedurch bemüssigt, auf die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung zurückzukommen, und einige in oben erwähnter Abhandlung gemachten Einwürfe zurückzuweisen.

Zunächst glauben Skraup und Schubert wir hätten die Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{3HJ}$ nicht in reinem Zustande erhalten, weil wir einen „wenig glatten“ Schmelzpunkt $228-230^{\circ}$ C. angeben, während die beiden Autoren 230° C. beobachteten! Ferner stellen sie durch Einwirkung von alkoholischem Ammon auf das Trihydrojodchinin das unreine Hydrojodchinin dar, dessen Analysen sie mittheilen, aus welchen sie die Folgerung ziehen, dass hier ein Gemenge von überwiegend viel $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$ und wenig $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}_2$ vorliege. Aus diesen vollkommen richtigen Prämissen wird der nach unserer Ansicht nicht unbedingt berechtigte Schluss gezogen, dass das ursprünglich gelbe Additionsproduct ein Gemenge zweier isomerer Salze

vorstelle $C_{20}H_{24}HJN_2O_2 \cdot 2HJ$ und $C_{20}H_{24}(HJ)_2N_2O_2 \cdot HJ$. Diese Anschauung hätte nur dann Berechtigung, wenn die Existenz eines Dihydrojodchinins bewiesen wäre, wo die beiden JH an Kohlenstoffe gebunden gedacht werden müssten.

Wahrscheinlich liegt hier, wie wir aus analogen Fällen schlossen, ein Fall unvollständiger Zersetzung der ursprünglichen gelben Verbindung durch Ammon vor. Nachdem wir constatirt hatten, dass die Hydrojodbasis sich nicht leicht aus einem Lösungsmittel umkrystallisiren lässt, dass sich ebenso wenig ihre leicht zersetzlichen Salze zur Reinigung eignen, wie bereits Skraup und Schubert gezeigt haben, so entschlossen wir uns, die Untersuchung des ursprünglichen durch Fällung erhaltenen Productes nochmals aufzunehmen.

Zersetzt man das Trihydrojodchinin mit wässerigem Ammon. schüttelt mit wenig Äther aus, und überlässt denselben sich einige Stunden, so bemerkt man die Ausscheidung grosser, durchsichtiger Krystalle, die sich am Boden des Gefässes abscheiden, die rasch getrocknet, näher untersucht wurden. Als eine zwischen Papier getrocknete Probe mit Wasser gekocht wurde, konnte ihr Gehalt an Äther leicht durch seine Entzündlichkeit und Geruch erkannt werden. Es hatte sich unter diesen Umständen eine schöne krystallinische Verbindung von Hydrojodchinin mit Äther gebildet, wo der Äther als Krystalläther das Krystallwasser vertritt. Diese Krystalle enthalten 1 Molekül Äther und verlieren hievon im Vacuum die Hälfte, an der Luft verwittern dieselben bald und werden matt.

Professor Schrauf war so freundlich, durch Herrn Max Tscherne die Messung der ursprünglichen Krystalle mit 1 Molekül Äther im mineralogischen Museum der hiesigen Universität vornehmen zu lassen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

»Rhomboëderähnliche, trikline Formen a (100), b (010), c (001).

$$a : b = (100) : (010) = 68^\circ$$

$$a : c = (100) : (001) = 76^\circ$$

$$b : c = (010) : (001) = 89^\circ$$

Flächen trüb, zerbröckeln uneben.«

0.4847 g der ursprünglichen Krystalle benötigten zur Zersetzung 9.3 cm^3 Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ + (C_2H_5)_2O$
J.	24.37	24.14

Dieselben Krystalle wurden 12 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und neuerdings untersucht.

I. 0.5598 g brauchen zur Zersetzung 11.4 cm^3 Silberlösung.

II. 0.2985 g benötigen 6.1 cm^3 Silberlösung.

III. 0.188 g gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0.3964 g Kohlensäure und 0.107 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{25}N_2O_2HJ + \frac{1}{2}(C_2H_5)_2O$
	I.	II.	III.	
J.	25.86	25.98	—	25.97
C ...	—	—	53.39	53.98
H ...	—	—	6.32	6.13

Endlich wurde die ätherfreie Verbindung durch Trocknen im Wasserstoffstrome bei 60° C. dargestellt. Die Krystalle zerfallen in ein weisses, mattes, voluminöses, specifisch leichtes Pulver.

0.1714 g desselben lieferten 0.3346 g Kohlensäure und 0.0916 g Wasser.

0.521 g erforderten zur Zersetzung 11.5 cm^3 Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$
C ...	53.24	53.14
H ..	5.90	5.54
J ...	28.03	28.03

Dieselbe Verbindung kann einfacher erhalten werden, wenn man die ursprüngliche, aus Trihydrojodchinin durch Fällung erhaltene Substanz im Vacuum oder im Wasserstoffstrome bei 50° C. trocknet. Auch durch Lösen des rohen Hydrojodids in Äther, Trocknen derselben mit Ätzkali, und theilweises Abdestilliren desselben erhält man Krystalle, welche als identisch mit dem Hydrojodchinin angesehen werden müssen.

I. 0.438 g gefällt im Vacuum getrockneter Substanz brauchten 9.66 cm^3 Silberlösung.

II. 0·2302 g aus Äther dargestellt, erforderten 5 cm^3 Silberlösung.

III. 0·1495 g ebenfalls wie bei II erhalten, gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·2913 g Kohlensäure und 0·0752 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$
	I.	II.	III.	
J.	27·83	27·58	—	28·03
C	—	—	53·14	53·14
H	—	—	5·58	5·54

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Hydrojodchinins liegt bei 150—155°, nachdem lange vorher die Substanz sich geschwärzt hat. Gegen 100° C. tritt bereits Erweichung ein, was uns irrthümlich zuerst veranlasst hat, den Schmelzpunkt bei 95° C. anzunehmen.¹

Chinin, Chinidin, Cinchonin verbinden sich mit Jodwasserstoff, um die entsprechenden Hydrojodverbindungen zu bilden, die ganz analog den Hydrochlor- und Hydrobromverbindungen constituirt sind. Die Anlagerung des zweiten Moleküls Jodwasserstoff in den Hydrojodjodhydraten erfolgt nicht am Kohlenstoff, sondern am Stickstoff, und zwar, wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung annahmen, im hydrirten Atomcomplex des Chinins $C_{10}H_{15}NO$. Die Hydrojodapobasen werden sich wie voraussichtlich gegen verdünnte Alkalien ähnlich verhalten.

In Betreff der jodfreien Basen sei noch erwähnt, dass wir bisher keinen Grund hatten, an der einheitlichen Natur des von uns erhaltenen Isochinins zu zweifeln! Allerdings konnte die Base nur aus Äther, Alkohol umkrystallisirt werden, und waren wir Materialmangels wegen verhindert, ihre Salze durch Umkrystallisiren zu reinigen oder zu trennen.

Das Hydrojodcinchonin gibt bei der Entjodung hauptsächlich Cinchonin und eine in Äther leichter lösliche Base. Ebenso verhält sich das Hydrojodchinidin. Wir hoffen nächstens eingehend auf die hier angedeuteten Versuche zurückzukommen.

¹ Mit Chlorwasser und Ammon erhält man smaragdgrüne Färbung ohne Jodausscheidung.