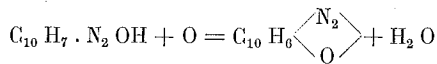


Ueber Naphtalen-2,1-Diazoxyd.

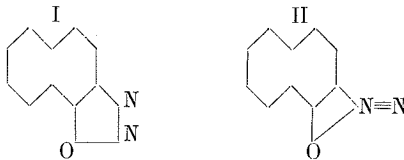
Von

Eugen Bamberger und Emil Kraus.

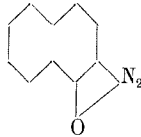
Die Oxydation einer alkalischen β Diazonaphtalinlösung führt — der Hauptsache nach — zur Bildung des in der Ueberschrift bezeichneten Körpers:



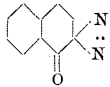
dessen chemisches Verhalten im Folgenden geschildert werden soll. Der Zweck unserer Untersuchung, zwischen den für das Naphtylen-diazoxyd von vornherein in Betracht zu ziehenden und durch sein Verhalten nahe gelegten Formeln



eine sichere Entscheidung zu treffen, ist nicht erreicht worden. Die Substanz ist daher bis auf Weiteres als



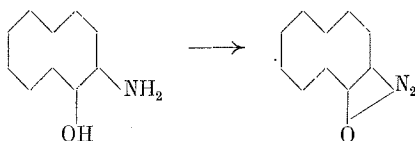
zu formulieren.¹⁾ Immerhin sei die Bemerkung gestattet, dass wir

¹⁾ Mit der anfänglich auch in Erwägung gezogenen Formel  einer

alicyclischen Diazoverbindung steht das Verhalten der Substanz (z. B. gegen Jodlösung) im Widerspruch.

ihren Chemismus im Grossen und Ganzen durch das erste obiger Symbole besser ausgedrückt finden als durch das zweite, welches sie als „inneres“ Naphtyldiazoniumsalz erscheinen lässt.

Das nämliche Diazooxyd konnte (in übrigens nur geringer Menge) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures 2-Amino-1-naphtol erhalten werden:



Darstellung und Eigenschaften des Naphtalendiazooxyds.¹⁾

Eine in der Wärme hergestellte Lösung von 10 gr (pulverisiertem) β Naphtylamin in 70 gr Wasser und 7 ccm konzentrierter (36prozentiger) Salzsäure wird unter fleissigem Rühren auf 0° abgekühlt (wobei sich das Naphtylaminchlorhydrat als Krystallbrei abscheidet), mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und kleinen Eisstückchen vermischt und mit einer Lösung von 5 gr Natriumnitrit in 20 gr Wasser diazotiert. Die eventuell zuvor filtrirte und mit 25 gr krystallwasserhaltigem, feinpulverisiertem Natriumacetat versetzte Lösung lässt man alsdann unter fleissigem Rühren in dünnem Strahl zu einer stark gekühlten und erst kurz zuvor bereiteten Lösung von 25 gr Natriumhydroxyd und 60 gr Ferridcyanalium in 1 Liter Wasser hinzuströmen, durch nachträgliches Hinzufügen von Eisstückchen allfälliger Erwärmung vorbeugend. Bei richtiger Arbeitsweise tritt kaum Gasentwicklung oder Schaumbildung ein. Nach 5—10 Minuten haben sich in der Regel geringe Mengen schmutzig brauner Flocken an der Oberfläche abgesondert, welche man gut thut, durch möglichst schnelle Filtration zu entfernen, damit sie nicht das kurz darauf in prächtigen gelben Nadeln auskrystallisierende Naphtalendiazooxyd verunreinigen. Die Abscheidung des letzteren ist nach 1 $\frac{1}{2}$ —2stündigem Stehen (bei 0°) zur Hauptsache beendet; es wird alsdann abgesaugt und gründlich mit kaltem Wasser gewaschen; nach weiteren 10 Stunden können noch

¹⁾ Nach Versuchen, welche ich gemeinsam mit Herrn Böcking ausgeführt habe. Vgl. dessen Inaug. Diss. Zürich, 1894, p. 39. Bamberger.

geringere Mengen einer zweiten, direkt fast chemisch reinen Fraktion des Oxydes in Form langer hellgelber Nadeln gesammelt werden. Den in der Mutterlauge verbleibenden Rest mit Aether auszuschütteln, verlohnt kaum.

Aus 10 gr Naphtylamin werden reichlich 8 gr Naphtalendiazoxyd erhalten. Zur Reinigung löst man dasselbe unter Zusatz von Tierkohle in kochendem (hochsiedendem) Ligroin, filtriert baldigst von etwas braunem, fest am Boden und an der Wandung sitzendem, halböligen Harz und kühlt schnell ab; das Oxyd krystallisiert alsdann in prachtvoll glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 76° , der sich bei weiterem Umkrystallisieren aus (kaltem) Benzol-Ligroin nicht ändert. Man kann auch zum Umlösen kochendes Wasser benützen, welches die Substanz in reichlicher Menge beim Erkalten in hell goldgelben, seideglänzenden, haarfeinen Nadeln absetzt, doch ist es ratsam, jedesmal nur kleine Substanzmengen (reagenzglasweise) zu verwenden, da andernfalls erhebliche Zersetzung eintritt.

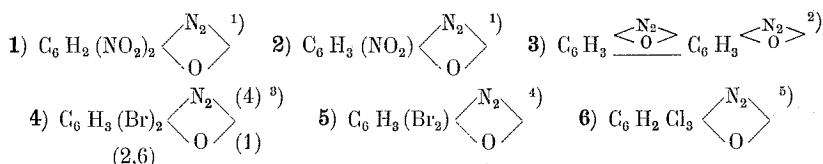
2,1 Naphtalendiazoxyd löst sich spielend in Benzol, Aether, Alkohol, leicht in kochendem, viel schwerer in kaltem Ligroin, sehr schwer in kaltem und mässig leicht in siedendem Wasser. Rauchende Salzsäure nimmt es schon in der Kälte auf mit bräunlich-olivgrüner Farbe und scheidet es auf Wasserzusatz unverändert in Form goldgelber Nadeln wieder ab. Es ist von ausserordentlicher Lichtempfindlichkeit,¹⁾ worauf beim Operieren mit diesem Körper stets Rücksicht zu nehmen ist. Analyse:

Ber: für $C_{10}H_6N_2O$	Gef.	
	I	II
C = 70,54 %	70,73	70,64
H = 3,53 "	3,98	3,96
N = 16,48 "	16,69	16,80

Mit alkoholisch-wässrigen, alkalihaltigen Lösungen von α oder β Naphtol erzeugt 2,1 Naphtylendiazoxyd zwar Färbungen, indess auffällig langsam — besonders langsam und schwach, wenn die verwendeten Lösungen des Oxyds verdünnt sind; alkalisches R-Salz

¹⁾ Die goldgelbe Farbe der Krystalle ist nach etwa 10 Minuten dauernder Einwirkung diffusen Tageslichts in Kupferrot übergegangen und der Schmelzpunkt erheblich erniedrigt. Uebrigens sind auch die Lösungen des Diazoxyds lichtempfindlich.

zeigte sich selbst nach 1 bis 2stündiger Einwirkung nicht wesentlich verändert; alkalische Resorcinlösung dagegen wird (zum Unterschied von den Naphtolen) fast momentan intensiv violettrot gefärbt. Wir haben unser Oxyd mit den folgenden, meist schon länger bekannten Diazophenolen:



in Bezug auf das Verhalten gegen alkalische Phenollösungen direkt verglichen und dabei den Eindruck erhalten, dass alle diese Diazooxyde den Charakter „echter“ Diazoverbindungen in sehr viel ausgesprochenerer Weise zeigen wie das unserige. Das gilt auch für das Verhalten gegen kochenden Alkohol bei Gegenwart von Pottasche — Versuchsbedingungen, unter welchen z. B. die unter 1—6 angeführten Substanzen auffallend leichter ihren Stickstoff entbinden wie das Naphtalendiazooxyd. Ein sehr bemerkenswerter Unterschied zeigt sich ferner im Verhalten gegen eisessigsäures, mit etwas Salzsäure versetztes α -Naphtylamin, durch welches alle die genannten Diazophenole fast augenblicklich kräftig gefärbt werden, während das unserige noch nach Stunden unverändert bleibt.

2,1 Naphtalendiazooxyd und Salzsäuregas.

Leitet man einen Salzsäurestrom durch die eisgekühlte, scharf getrocknete Aetherlösung des Oxyds, so fällt ein eigelber, glänzend krystallinischer Niederschlag eines Chlorhydrats, welches — 2 Stunden im Vacuum über Phosphorpenoxyd getrocknet — die der Formel $\text{C}_{10} \text{ H}_6 (\text{N}_2 \text{ O}) \text{ HCl}$ entsprechende Zusammensetzung zeigt:

0,1648 gr gaben 0,1139 gr Ag Cl

$$\begin{array}{l}
 \text{Ber. für } \text{C}_{10} \text{ H}_7 \text{ N}_2 \text{ O Cl} \\
 \text{Cl} = 17,19 \%
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{l}
 \text{Gef.:} \\
 17,1
 \end{array}$$

1) Griess, Ann. Ch. Ph. **113**, 205.

2) Kunze B. B. **21** 3333, Schütz *ibid* p. 3531.

3) Böhmer J. p.: Ch. 24 449, Merte Diss. Marburg 1895, p. 14 und 25.

4) Von uns aus gewöhnlichem Tribromanilin dargestellt. Näheres später.

5) Von Herrn Prof. E. v. Meyer gütigst übersandt.

Das Salz verliert so schnell Salzsäure, dass eine die nämliche Zeit über Kali im Exsiccator getrocknete Substanzprobe nur mehr einen Chlorgehalt von 15 % zeigte. Dieser Zerfall in Naphtalendiazoxyd und Salzsäure wird auch durch kaltes Wasser bewirkt. Gegenüber alkalischen Phenollösungen verhält sich das Chlorhydrat wie das freie Oxyd.

Reduktion des 2,1 Naphtalendiazoxyds.¹⁾

3,5 gr des mehlfein zerriebenen Diazoxyds wurden unter Wasserkühlung in eine Lösung von 25 gr Zinnsalz in 40 cem rauchender Salzsäure unter gutem Rühren allmählich eingetragen; durch Drücken mit dem Spatel ist dafür zu sorgen, dass sich keine Substanzpartikeln der Reduktion entziehen. Unter Einbusse seiner gelben Farbe verwandelt sich das Oxyd sehr rasch in salzsaures 2-Amino-1-naphtol, welches nach etwa einstündigem Stehen in so reichlicher Menge ausgeschieden ist, dass der Gefässinhalt einen steifen Brei bildet. Das abgesaugte und gründlich mit Aether gewaschene Salz wird durch Lösen in Wasser, Filtrieren und Zusatz konzentrierter Salzsäure gereinigt und auf diese Weise in Form glänzend weisser Blättchen erhalten, deren Analyse Herrn Böcking folgende Zahlen ergab:

Ber.: für $C_{10}H_6(OH)NH_2, HCl$	Gef.:
$N = 7,18 \%$	7,04

Das Salz zeigte die von Liebermann²⁾ für 2 Amino-1-naphtol angegebenen Eigenschaften in deutlichster Weise. Neben demselben findet sich α Naphtol vor und zwar in dem zur Reinigung des Chlorhydrats verwendeten Aether (s. oben). Es wurde durch einmalige Dampfdestillation und Krystallisation aus Wasser in reinem Zustand erhalten. (Auf diesem Wege ist also β Naphtylamin in α Naphtol übergeführt).

Führt man die Reduktion in der Hitze aus, so verschiebt sich das Mengenverhältnis der beiden Produkte zu Gunsten des Naphtols.

¹⁾ Nach Versuchen, welche gemeinsam mit O. Böcking ausgeführt wurden; vgl. dessen Inaug. Diss. p. 80.

²⁾ Ann. Ch. Ph. **211**, 55.

Ueberführung von 2,1 Aminonaphtol in 2,1 Naphtalendiazooxyd.

4 gr 2-Amino-1-naphtolchlorhydrat, durch Reduktion des Naphtylendiazooxyds erhalten, wurden in salzsäurehaltigem Wasser bei 0° mit 1,5 gr Natriumnitrit versetzt; die sich alsbald unter starker Schaumbildung abscheidenden hellbraunen Flocken wurden nach halbstündigem Stehen abgesaugt, scharf ausgewaschen und im Dunkeln auf Thon getrocknet, wobei sie eine fast schwarze Farbe annehmen. Das Filtrat schied bei längerem (dreiviertelstündigem Stehen) eine weitere Menge ab, die mit obiger vereinigt wurde.

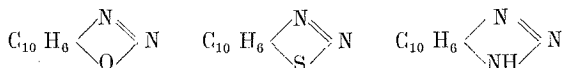
Als diese dunkeln, unerquicklichen Massen unter Tierkohlezusatz mit siedendem Ligroin (S. P. 100—120°) extrahiert wurden, resultierte eine orangegelbe Lösung, welche bei freiwilliger Verdunstung gelbe Krystalle abschied, die sich schon durch ihren Habitus als Naphtylendiazooxyd charakterisierten. Einmal aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, bildeten sie goldgelbe, seideglänzende Nadeln, welche sämtliche Eigenschaften des genannten Diazooxyds in so zweifelloser Weise zeigten, dass Analysen überflüssig waren.

Die von obigen Ausscheidungen abfiltrirte, wässrige Mutterlauge enthielt weitere (geringe) Mengen derselben Substanz, welche — mittels Aether gesammelt — ebenfalls leicht als Diazooxyd zu identifizieren waren.

Die aus Aminonaphtol erhältliche Quantität an letzterem ist äusserst spärlich.

2,1 Naphtalendiazooxyd und Phosphorpentasulfid.

Die Erwägung, dass unser Oxyd möglicherweise den Diazosulfiden (und Azimiden) strukturanalog¹⁾ sei:



¹⁾ Herr Hantzsch hält es (B. B. 29, 1526) für wahrscheinlich, dass „die meisten und namentlich die halogenisierten und nitrierten Diazophenole“ der Formel $Alph \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown O \end{array} N$ gemäss konstituiert sind. Unter seinen Argumenten findet sich als Thatsache angeführt, dass jene Diazophenole farbig sind und sich in

veranlasste uns, dasselbe der Einwirkung des Schwefelphosphors zu unterwerfen.

1 gr des ersteren wurde mit 1,3 gr des letzteren (dasselbe war für den Versuch frisch dargestellt worden) und 1 gr Sand innig gemischt und auf dem Wasserbad erwärmt. Bei etwa 70° tritt die von lebhafter Gasentwicklung begleitete Reaktion ein, zu deren Vollendung noch einige Zeit erwärmt wird. Der Kolbeninhalt wird mit Wasser übergossen, etwa 1 Stunde zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs auf dem erhitzten Wasserbad belassen und dann der Dampfdestillation unterworfen. Im Kühlrohr und im Destillat sammeln sich glänzend weisse, verfilzte Nadeln, welche durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser, Ligroin oder konc. Salzsäure unschwer zu reinigen sind. Der bei 91—91,5° liegende Schmelzpunkt, sowie die übrigen Eigenschaften dieses Körpers beweisen seine Identität mit dem auf anderem Wege

dieser Beziehung den ebenfalls „farbigen, ringförmigen, echten Diazoverbindungen (Diazoessigäther, Thiodiazophenol u. s. w.)“ anschliessen. Diese als Beweismittel verwertete Eigenschaft besitzen aber die Thiodiazophenole nicht: Jakobson hebt in seiner grossen Arbeit über die letzteren ausdrücklich ihre Farblosigkeit hervor (Lieb. Ann. **277**, 212 und 214). Bekanntlich sind auch die Azimide

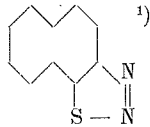
Alph $\left\langle \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{N}$ farblos. Ob alle Verbindungen vom Ammonium- und Diazonium-

typus farblos sind (wie Herr Hantzsch behauptet) erscheint mir fraglich; ich verweise z. B. auf Lieb. Ann. **243**, 283; **287**, 130, 165. B. B. **28 R**, 635, ferner B. B. **28**, 2057, **30**, 54. Einige der hier zitierten Salze sind auch (laut Angabe) in Lösung gefärbt; es dürften daher wohl auch farbige Diazoniumionen existieren. Bei dieser Gelegenheit möchte ich ferner (bezüglich der weiteren Hantzsch'schen Argumente) darauf aufmerksam machen, dass es Salze gibt, welche sich in organischen Solventien viel leichter lösen als in Wasser, z. B. Hg $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{array} \right\rangle$, schwerer in kaltem Wasser als in Aether löslich (nebenbei bemerkt — fand ich auch, dass es äusserst leicht mit Dampf flüchtig ist). — Ich halte es für wahrscheinlich, dass die „meisten, namentlich die halogenisierten und nitrierten Diazophenole“

trotz ihrer gelben Farbe „innere“ Diazoniumsalze von der Formel Alph $\left\langle \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{N} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{N}$ darstellen, zumal sich unter ihnen solche befinden, deren (N₂) und (O) Radikale paraständig sind. Bei dieser Auffassungsweise ist der grosse Unterschied im Verhalten der Diazosulfide und Azimide einerseits und der bisher bekannten Diazoxyde (Diazophenole) andererseits wohl verständlich. Etwa zwischen beiden Körperklassen stehen ihrem Verhalten nach die Naphtalendiazoxyde (vgl. B. B. **27**, 679).

Bamberger.

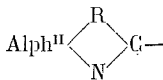
Wege von P. Jacobson dargestellten Naphtylendiazosulfid von der Formel



Auch unsere Substanz zeigte beim Erhitzen die von dem Entdecker angegebene Eigentümlichkeit einer bei höherer Temperatur eintretenden Gasentwicklung. Analyse:

$$0,1016 \text{ gr gaben } 0,1280 \text{ gr Ba SO}_4 \quad \frac{\text{Ber. für C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{N}_2 \\ \text{S} \end{smallmatrix} \right\rangle}{\text{S} = 17,20} \quad \frac{\text{Gef.}}{17,30}$$

Die damit nachgewiesenen genetischen Beziehungen zwischen Naphtalendiazooxyd und -sulfid sind natürlicherweise nicht als Beweis für die konstitutionelle Zusammengehörigkeit beider Körper zu betrachten. Letztere unterscheiden sich von einander — was nicht verschwiegen werden darf — in verschiedenen Beziehungen. Das Diazosulfid ist (ebenso wie die Azimide) vor dem Naphtalendiazooxyd durch sehr viel grössere Beständigkeit (Ringfestigkeit) ausgezeichnet, die sich vornehmlich im Verhalten gegen kochendes Wasser, Alkalien und Säuren äussert²⁾. Derartige Unterschiede stehen indes nicht im Widerspruch mit der Annahme einer Strukturanalogie; sind sie in ähnlichem Sinne doch beispielsweise auch bei Imidazolen und Thiazolen einerseits, Oxazolen andererseits vorhanden — also bei Körperklassen, welchen der nämliche Formeltypus



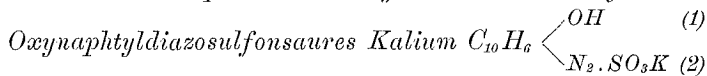
zugewiesen wird.

Was uns die Annahme einer Strukturanalogie zwischen Naphtalendiazooxyd und den (farblosen) Diazosulfiden resp. Azimiden bedenklich erscheinen lässt, ist die gelbe Farbe des ersteren.

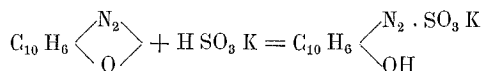
¹⁾ Ann. Ch. Ph. **277**, 260; dort wird der Schmelzpunkt zu 89° angegeben.

²⁾ Hier ist auch die Thatsache anzuführen, dass Naphtalendiazosulfid weder alkalische Naphtol- noch Resoreinlösungen färbt.

2,1 Naphtalendiazooxyd und Kaliumsulfid



Das Verhalten des Diazooxyds gegen Sulfidlösungen, durch die Gleichung



wiederzugeben, steht mit Formel II (s. den Anfang dieser Abhandlung) in bester Uebereinstimmung, ohne indes die Formel I auszuschliessen.

1 gr Diazooxyd wird mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 3 gr käuflichem Kalium sulfurosum erhitzt, bis es klar gelöst ist; beim Abkühlen scheidet sich in reichlicher Menge das in der Ueberschrift bezeichnete Salz in Form eines glänzend kristallinischen, orangegelben Niederschlags ab, welcher durch KrySTALLISATION aus kochendem Wasser leicht zu reinigen ist. Analyse:

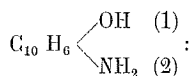
0,1054 gr gaben 0,0870 gr Ba SO ₄	
<u>Ber. für C₁₀H₇N₂SO₄K</u>	<u>Gef.</u>
S = 11.03	11.33

Derselbe Körper entsteht bei Anwendung der technischen Kaliumbisulfidlösung, welche übrigens ein Operieren mit nicht zu grossen Mengen ratsam erscheinen lässt; wir fanden es zweckmässig, für jeden Versuch nur etwa 0,2 gr Diazooxyd zu benutzen. Die zunächst entstehende, tiefrote Lösung setzt das Diazosulfonat sehr bald — noch während des Erhitzens — in glänzenden Nadelchen ab, welche die Flüssigkeit nach dem Erkalten breiartig erfüllen. Analyse:

0,1378 gr. gaben 0,1108 gr Ba SO ₄	
<u>Ber. für C₁₀H₇N₂SO₄K</u>	<u>Gef.</u>
S = 11.03	11.04

Das 1-Naphtol-2-Diazosulfonsaure Kalium löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser und leicht in Alkalien. Eisenchlorid bewirkt in der verdünnt-wässrigen Lösung eine dunkelrote Färbung, in konzentrierterer Lösung Ausscheidung rotbrauner Flocken.

Durch Reduktion des Sulfonats entsteht 2-Amino-1-Naphtol

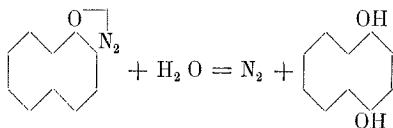


Lässt man das Salz, in Eisessig suspendiert, in der Kälte mehrere Stunden in Berührung mit Stanniol stehen, so tritt vollständige Entfärbung ein. Der (erst mit Natron, zum Schluss) mit Soda alkalisierten Lösung lässt sich durch Aether ein Körper entziehen, welcher sämtliche von Liebermann¹⁾ angegebene Eigenschaften des β -Amino- α -Naphtols zeigt. Herr Dr. Kraus oxydierte ihn ferner mit Bichromat und Schwefelsäure und erhielt α, α -Dinaphtyl- β -Dichinon²⁾, welches er durch Ueberführung in das in metallglänzenden, dunkelroten Blättchen vom Schmelzpunkt 248 bis 250° krystallisierende Tetranilid³⁾ charakterisieren konnte.

Das

Verhalten des 2,1 Naphtalendiazoxyds gegen Schwefelsäure

ist eigentümlich, denn man erhält nicht das zu erwartende 1, 2, sondern 1, 4 Naphtohydrochinon:



Um dasselbe in reinem Zustand isolieren zu können, muss sowohl die Menge des zu verwendenden Diazoxyds als auch die Menge und Konzentration der Säure richtig bemessen werden. Folgende Vorschrift ist empfehlenswert:

Portionen von je etwa 0,1 gr Naphtalendiazoxyd werden im Reagenzrohr mit 15-20 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H₂SO₄ : 2 Vol. H₂O) zunächst schwach erwärmt und dann, nachdem die lebhaftere Stickstoffentwicklung fast aufgehört hat, stärker gekocht, was die Ausscheidung violetter Flocken zur Folge hat. Die durch Glaswolle abfiltrierte, heisse Lösung setzt beim Erkalten verfilzte, weisse Nadelchen ab, welche — aus siedendem Benzol und Ligroin um-

¹⁾ Ann. Ch. Ph. **211**, 55.

²⁾ B. B. **19**, 2483.

³⁾ B. B. **17**, 3022.

krystallisiert — den konstanten Schmelzpunkt 173° und alle sonstigen Eigenschaften des Paradioxynaphtalins zeigen. Analyse:

0,1078 gr gaben 0,2964 gr CO_2 und 0,0484 gr H_2O	
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2$	Gef.
C = 75 %	74,98 %
H = 5 »	4,99 »

Kochende Eisenchloridlösung verwandelt die Substanz in α -Naphthochinon, das nach einmaliger Dampfdestillation in reinem Zustand vorlag.

Da die Bildung des 1,4 Dioxynaphtalins aus 2,1 Naphtalendiazooxyd recht unerwartet ist¹⁾ haben wir die Identität des weiteren dadurch festgestellt, dass wir es durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in 1,4 Diacetylnaphtohydrochinon überführten — glitzernde, weisse Nadelchen, welche alle für diesen Körper von Korn²⁾ angegebenen Eigenschaften aufwiesen.

Die bereits erwähnten, durch Filtration entfernten Flocken verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung heisser Schwefelsäure auf 1,4 Naphtohydrochinon und dürften das von Korn beschriebene Dinaphtyldihydrochinon darstellen. Als wir jenes Nebenprodukt über Zinkstaub destillierten, konnten wir hauptsächlich eine aus erkaltendem Alkohol in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen krystallisierende Substanz erhalten, die den dem β β -Dinaphtyl³⁾ eigenen Schmelzpunkt von 187° zeigte.

Zürich, analyt.-chem. Laborat. des eidg. Polytechnikums,
18. Juni 1897.

¹⁾ Vgl. übrigens die Beobachtung von Bamberger und Kitschelt B. B. **23**, 880.

²⁾ B. B. **17**, 3025.

³⁾ Ibid. p. 3026.