

treffend. Alle diese Stoffe (Dinitrokörper, Pseudonitrole u. s. w.) enthalten nämlich zwei an einem einzigen Kohlenstoffatom gebundene stickstoffhaltige Gruppen:  $C(NO_2)_2$  oder:  $C(NO_2)(NO)$ , und liefern einfach deshalb nicht Diamine:  $C(NH_2)_2$ , sondern Ammoniak, weil bekanntlich derartige Diamine nicht existiren, sondern in Ammoniak und Aldime (oder Ketime)  $:C:NH$  und Letztere wieder in Ammoniak und Aldehyd (oder Ketone) zerfallen, und weil aus den Zwischen-  
 Reactionsproducten vom Hydroxylamintypus  $:C < \begin{matrix} NH.OH \\ NH_2 \end{matrix}$ , gleichfalls unter Ammoniak-Abspaltung, Oxime hervorgehen. Dieser Fall kann aber für das Trimethyläthylennitrosit garnicht in Betracht kommen, da dasselbe gerade nach der Schmidt'schen Formel an einem Kohlenstoffatom nur eine einzige stickstoffhaltige Gruppe aufweist. Solange also der oben geforderte Nachweis nicht geliefert ist, spricht auch die Aehnlichkeit des inzwischen von J. Schmidt beschriebenen Nitrosylchlorid-Additionsproductes mit dem Stickstofftrioxyd-Additionsproduct weder für die Auffassung des Entdeckers, noch gegen die meine, wie l. c. S. 3739 zu zeigen versucht wird; denn bis dahin können derartige Additionsproducte ohne präsumptive Voraussetzung irgend einer Structurformel mindestens mit gleichem Rechte auch als Molekular-Verbindungen angesehen werden.

673. Wilhelm Traube: Ueber die  $\beta, \beta'$ -Diaminoadipinsäure.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. November 1902.)

Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> habe ich ein stickstoffhaltiges Derivat des Malonesters beschrieben, welches entsteht, wenn man Dicyan auf alkoholische Lösungen des Natrium-Malonesters einwirken lässt. Die Verbindung scheidet sich hierbei in Gestalt ihres dunkelroth gefärbten, in Alkohol unlöslichen Natriumsalzes ab.

Wie die eingehende Untersuchung des Körpers gezeigt hat<sup>2)</sup>, liegt in ihm ein Doppellactam vor, dessen Entstehung offenbar in zwei Phasen erfolgt.

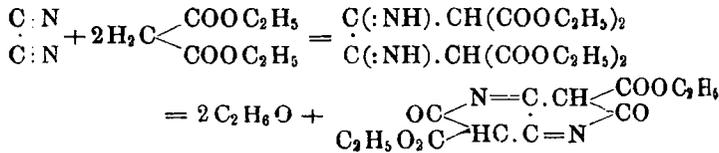
Es vereinigt sich das Dicyan in analoger Weise wie mit anderen Methylverbindungen<sup>3)</sup> zunächst direct mit zwei Molekülen des Malonesters unter Bildung des  $\beta, \beta'$ -Diiminoadipin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbon- säureesters, welcher sodann unter dem Einflusse des Alkalis zwei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 191 [1898].

<sup>2)</sup> C. Hoepner, Inaugural-Dissertation. Berlin 1900.

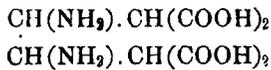
<sup>3)</sup> W. Traube, diese Berichte 31, 2938 [1898].

Moleküle Alkohol abspaltet unter zweifacher Ringschliessung und Bildung jenes Dilactams:

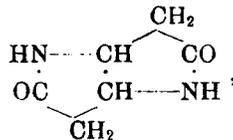


Durch wässriges Alkali wird dieses Letztere, indem gleichzeitig Verseifung der Estergruppen eintritt, zur  $\beta, \beta'$ -Diimino adipin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure:  $\text{C(:NH).CH(COOH)}_2$ , aufgespalten<sup>1)</sup>.  
 $\text{C(:NH).CH(COOH)}_2$

Behandelt man das Dilactam, resp. dessen Natriumverbindung mit Natriumamalgam, so tritt Reduction der stickstoffhaltigen Gruppen und durch das dabei entstehende Alkali ebenfalls Aufspaltung der beiden Lactamringe und Verseifung der Estergruppen ein und man erhält als Reactionsproduct eine Diaminotetracarbonsäure, die  $\beta, \beta'$ -Diamino adipin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure:



Die Verbindung ist eine starke Säure, die beim Kochen in Wasser langsam Kohlensäure entwickelt. Erhitzt man sie trocken auf etwa 180°, so erfolgt glatt die Abspaltung je zweier Moleküle Kohlendioxyd und Wasser, und es entsteht wieder ein Doppellactam, das Doppelanhydrid der  $\beta, \beta'$ -Diamino adipinsäure, welches in wässriger Lösung die Combination zweier Pyrrolidone,



darstellt.

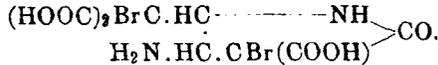
Die Verbindung ist schwach basisch; sie bildet ein in Wasser leicht lösliches Platindoppelsalz und giebt in stark salzsaurem Lösung mit Natriumnitrit eine gelbe Nitrosoverbindung, die sehr unbeständig ist und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Durch Alkalien wird das Dilactam in die  $\beta, \beta'$ -Diamino adipinsäure selbst umgewandelt.

Die Diamino adipindicarbonsäure lässt sich in wässriger Lösung leicht bromiren, und zwar werden die beiden neben den Carboxylgruppen befindlichen Wasserstoffatome durch Brom ersetzt. Zu gleicher Zeit

<sup>1)</sup> C. Hoepner, a. a. O.

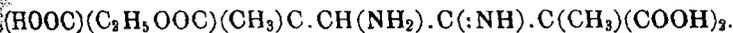
tritt aber Anhydrisirung der bromhaltigen Säure ein, und man erhält das Monolactam der  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta, \beta'$ -diaminoadipin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure:



Kocht man dieses mit Mineralsäuren, so erfolgt weitere Anhydrisirung unter Eliminirung eines zweiten Moleküls Wasser und ausserdem Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure. Es entsteht das Doppellactam der  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta, \beta'$ -diaminoadipinsäure. Versuche, von diesem Lactam aus, resp. von dem oben erwähnten bromhaltigen Monolactam durch Einwirkung von Alkalien, Silberoxyd u. s. w. zu einer Diaminodioxiadipinsäure zu kommen, sind bisher misslungen.

Wie ich schon früher mitgetheilt habe<sup>1)</sup>, lässt sich das bei der Einwirkung des Dicyans auf Natrium-Malonester entstehende gefärbte Natriumsalz durch Behandeln mit Jodmethyl in eine Dimethylverbindung, das Dilactam des  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\beta, \beta'$ -diiminoadipin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäureesters, überführen.

Auch diese Verbindung wurde jetzt der Einwirkung des Natriumamalgams unterworfen. Sie wird dadurch, im Gegensatz zum nicht methylirten Körper, nur theilweise reducirt, indem eine Amino-imino-Verbindung sich bildet. Gleichzeitig erfolgt auch hier durch das Alkali Oeffnung der beiden Lactamringe, aber nur die Verseifung einer Estergruppe, sodass der neu gebildeten Substanz wohl folgende Formel zukommt:



Die Stellung der Amino- bzw. Imino-Gruppe zum Carboxyäthyl in dieser als  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-amino-imino-adipin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäuremonoäthylester zu bezeichnenden Verbindung wurde nicht ermittelt. Erhitzt man den Körper, so wird er unter Abspaltung je eines Moleküls Wasser und Kohlendioxyd in ein Monolactam übergeführt.

#### $\beta, \beta'$ -Diamino-adipin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure.

Die Darstellung des Doppellactams des  $\beta, \beta'$ -Diimino-adipin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäureesters bzw. dessen Natriumsalzes erfolgt in der früher angegebenen Weise. Man leitet unter Abkühlung Cyangas in eine absolut-alkoholische Lösung des Natriummalonesters ein, bis auf zwei Moleküle angewandten Esters etwa ein Molekulargewicht Dicyan von der Flüssigkeit aufgenommen ist. Im Verlaufe von etwa 24 Stunden scheidet sich das von mir schon beschriebene rothe Natriumsalz ab, und zwar erhält man etwa 80 g aus 100 g Malonester.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 191 [1898].

Zur Reduction suspendirt man etwa 15 g des Salzes in 60—80 ccm Wasser und fügt dazu 150 g 2 $\frac{1}{2}$ -procentiges Natriumamalgam und ausserdem 500—600 g metallisches Quecksilber. Beim Umschütteln erfolgt rasch die Reduction, deren Ende man daran erkennt, dass das rothe Salz vollkommen verschwunden ist und die Lösung eine hellgelbe Farbe angenommen hat.

Das Hinzufügen des metallischen Quecksilbers zum Reductionsgemisch hat sich als sehr vortheilhaft erwiesen, da sonst die Reduction sehr viel langsamer erfolgt. Unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen nimmt sie nicht mehr als drei bis fünf Minuten in Anspruch.

Die nach Beendigung der Reduction stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wird unter Kühlung mit 30-procentiger Schwefelsäure übersättigt und in flachen Schalen zur Krystallisation hingestellt. Im Verlaufe eines Tages scheidet sich die gebildete Diaminosäure in farblosen Krystallen ab, deren Menge ungefähr ein Drittel der des angewandten Natriumsalzes beträgt.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser beträchtlich leichter löslich; beim Kochen damit tritt allmählich Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung ein.

Beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung scheidet sich die Verbindung in compacten Krystallkrusten ab, während sie aus den Lösungen ihrer Salze nach Zusatz von Mineralsäuren in rhombischen Tafeln auskrystallisirt.

0.2524 g Sbst.: 0.3392 g CO<sub>2</sub>, 0.1064 g H<sub>2</sub>O. — 0.2105 g Sbst.: 19.0 ccm N (10°, 739 mm). — 0.1935 g Sbst.: 18.2 ccm N (22°, 765 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 36.36, H 4.54, N 10.60.

Gef. » 36.64, » 4.68, » 10.48, 10.73.

Durch Silbernitrat wird aus der Lösung der Säure in warmem Wasser das zwei Atome Silber enthaltende Silbersalz als farbloser, aus Nadeln bestehender Niederschlag gefällt.

0.3896 g Sbst.: 0.2981 g CO<sub>2</sub>, 0.0705 g H<sub>2</sub>O. — 0.2098 g Sbst.: 9.9 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1844 g Sbst.: 0.0842 g Ag.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. C 20.08, H 2.09, N 5.85, Ag 45.19.

Gef. » 20.61, » 2.01, » 5.47, » 45.54.

#### β,β'-Diaminoadipinsäure.

Erhitzt man die Diaminotetracarbonsäure trocken auf 180°, so verliert sie etwa die Hälfte ihres Gewichtes, indem sich je zwei Moleküle Wasser und Kohlendioxyd abspalten.

6.474 g Sbst.: 3.016 g Gewichtsverlust.

2CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. 46.8. Gef. 46.6.

Der Rückstand ist nur wenig gefärbt und in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; er wird aus verdünntem Alkohol umkrystal-

lösirt. Man erhält auf diese Weise lange, farblose Nadeln; beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung erscheint der Körper in dicken Prismen.

Die krystallisirte Verbindung enthält ein Molekül Krystallwasser, welches beim Erhitzen der Substanz auf 130° entweicht. In dem Körper liegt, wie in der Einleitung erwähnt wurde, das Doppellactam der  $\beta, \beta'$ -Diaminoadipinsäure vor.

0.2010 g Sbst.: 31.6 ccm N (16°, 751 mm). — 0.0950 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 759 mm). — 1.373 g Sbst.: 0.1582 g H<sub>2</sub>O.

$C_6H_8N_2O_2 + H_2O$ . Ber. N 17.72, H<sub>2</sub>O 11.34.  
Gef. » 18.09, 17.58, » 11.52.

Analyse der bei 130° getrockneten Verbindung:

0.1861 g Sbst.: 0.3500 g CO<sub>2</sub>, 0.0986 g H<sub>2</sub>O. — 0.1435 g Sbst.: 24.6 ccm N (17°, 754 mm).

$C_6H_8N_2O_2$ . Ber. C 51.42, H 5.71, N 20.00.  
Gef. » 51.29, » 5.88, » 19.73.

Giebt man zu der salzsauren Lösung des Dilactams Platinchlorid und lässt die Flüssigkeit eindunsten, so krystallisirt das Platindoppelsalz in langen, gelben Nadeln aus, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

Eine Nitrosoverbindung des Lactams erhält man durch Zusatz von zwei Mol.-Gew. Natriumnitrit zu der abgekühlten Lösung der Verbindung in starker Salzsäure. Es scheidet sich hierbei ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab, der selbst bei starker Abkühlung der Flüssigkeit langsam Gas entwickelt und zerfällt. Auch nach dem Absaugen und Trocknen ist die Verbindung nicht beständig, sodass von ihrer Analyse Abstand genommen wurde.

Zur Ueberführung in die Diaminosäure wird das Dilactam in wässriger Lösung mit der 2–3-fachen Menge Baryumhydrat ein bis zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht und darauf die Flüssigkeit durch Einleiten von Kohlensäure von der Hauptmenge des Baryts befreit. Zu dessen vollständiger Entfernung ist es nöthig, der Lösung noch Ammoniumcarbonat zuzusetzen; beim Eindampfen der barytfreien Flüssigkeit scheidet sich die Diaminosäure in schön ausgebildeten, würfelförmigen Krystallen aus, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich, von Mineralsäuren wird sie unter Salzbildung leicht aufgenommen.

Durch Anreiben mit starker Salzsäure erhält man das in Wasser sehr leicht lösliche Chlorhydrat als krystallinische Masse. Aus seiner wässrigen Lösung wird auf Zusatz von Platinchlorid zunächst nichts ausgefällt; erst nach einiger Zeit scheiden sich dicke, hellgelbe Prismen eines Platindoppelsalzes aus.

0.2485 g Sbst.: 0.3090 g CO<sub>2</sub>, 0.1721 g H<sub>2</sub>O. — 0.1971 g Sbst.: 22.5 ccm N (16°, 752 mm). — 0.3539 g Sbst.: 0.0627 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. C 33.96, H 7.55, N 13.21, H<sub>2</sub>O 16.98.

Gef. » 33.91, » 7.69, » 13.16, » 17.42.

Eine Stickstoffbestimmung der bei 130° getrockneten Diamino säure ergab:

0.1232 g Sbst.: 16.8 ccm N (16.5°, 748 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. N 15.90. Gef. N 15.69.

#### Bromirung der Diaminoadipindicarbonsäure.

Zur Bromirung der Diaminoadipindicarbonsäure löst man sie zunächst in möglichst wenig warmem Wasser und giebt langsam unter Umschütteln Brom zu der Flüssigkeit, indem man sie allmählich abkühlt. Das Halogen wird bald aufgenommen, und zwar genau zwei Molekulargewichte auf ein Molekulargewicht der Säure.

Die Hauptmenge der Dibromverbindung scheidet sich beim Erkalten ab; den Rest gewinnt man durch Eindampfen der bromwasserstoffhaltigen Mutterlauge im Vacuum.

Die Verbindung kann entweder durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Säure gereinigt werden oder aber durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem sie in der Hitze ziemlich leicht löslich ist. Man erhält so den Körper in Gestalt feiner Nadeln.

Wie aus der Analyse hervorgeht, ist er nicht die  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta, \beta'$ -diamino-adipin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure selbst, sondern deren die Elemente eines Moleküls Wasser weniger enthaltendes Monolactam.

0.2136 g Sbst.: 0.1894 g CO<sub>2</sub>, 0.0482 g H<sub>2</sub>O. — 0.2001 g Sbst.: 0.1764 g CO<sub>2</sub>, 0.0494 g H<sub>2</sub>O. — 0.1833 g Sbst.: 0.1687 g AgBr. — 0.2242 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 770 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 23.76, H 1.98, N 6.92, Br 39.60.

Gef. » 24.04, 24.18, » 2.73, 2.50, » 6.59, » 39.28.

Kocht man dieses mit verdünnter Salzsäure, so geht es allmählich unter Kohlensäureentwicklung in Lösung; bald scheidet sich indessen an seiner Stelle ein neuer, in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Körper ab, welcher aus jenem durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlendioxyd und eines Moleküls Wasser entstanden ist. Er löst sich, zum Unterschiede von dem ersten, nicht mehr in Ammoniak, sondern nur in Alkalien, ist aber aus dieser Lösung durch Säuren wieder fällbar.

Die Verbindung ist das Dilactam der  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta, \beta'$ -diamino-adipinsäure.

0.2564 g Sbst.: 0.228 g CO<sub>2</sub>, 0.0509 g H<sub>2</sub>O. — 0.1758 g Sbst.: 0.2237 g AgBr. — 0.1852 g Sbst.: 14.7 ccm N (19°, 750 mm). — 0.2603 g Sbst.: 20.4 ccm N (15°, 760 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 24.16, H 2.01, N 9.39, Br 53.70.

Gef. » 24.24, » 2.26, » 9.00, 9.17, » 54.10.

Der Körper ist in Wasser auch in der Hitze schwer löslich und wird ebenso von Alkohol nur wenig aufgenommen. Aus der heissen, wässrigen Lösung wie aus der alkalischen Lösung nach dem Zusatz von Säuren scheidet er sich in farblosen, feinen Nadeln aus.

Reduction des Dilactams des  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\beta, \beta'$ -diimino-  
adipin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäureesters.

5 g des Lactams werden fein gepulvert mit 80—100 ccm Wasser übergossen, dazu 50 g etwa 2 $\frac{1}{2}$ -procentiges Natriumamalgam gefügt, das Ganze zur beständigen Kühlung in Eiswasser gestellt und sich selbst überlassen. Nach etwa 24 Stunden ist das gelbe Dilactam verschwunden und eine klare, hellgelb gefärbte Flüssigkeit entstanden, während das Amalgam zerflossen ist. Man schüttelt darauf die Lösung noch mit etwas frischem Amalgam, bis sie fast farblos geworden ist, und übersättigt sie mit Schwefelsäure. Es scheidet sich dann die durch den Reductionsprocess entstandene Substanz in feinen, fast farblosen Nadeln aus, die für die Analyse aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wurden.

0.1627 g Sbst.: 0.2699 g CO<sub>2</sub>, 0.0843 g H<sub>2</sub>O. — 0.1838 g Sbst.: 14.4 ccm N. (20°, 761 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 45.28, H 5.66, N 8.80.  
Gef. » 45.25, » 5.75, » 8.91.

Der Körper ist die in der Einleitung erwähnte Amino-Imino-Estersäure. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, von Alkohol wird sie auch in der Wärme nur wenig aufgenommen. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich leicht.

Die Säure schmilzt bei 139—140° unter heftiger Gasentwicklung. Erhält man sie längere Zeit auf einer einige Grade über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur, so resultirt eine kaum gefärbte, beim Erkalten allmählich krystallinisch erstarrende Schmelze, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden kann.

Man gewinnt bei 199° ohne Zersetzung schmelzende, farblose Prismen, die sich in Alkohol und Wasser in der Kälte schwer, leicht dagegen in der Wärme lösen.

Die Substanz besitzt noch die Eigenschaften einer Säure, indem sie sich sehr leicht schon in kaltem Ammoniak auflöst. Durch Zusatz von Baryumchlorid wird aus einer solchen Lösung ein in Wasser schwer lösliches Baryumsalz gefällt.

Nach der Analyse ist die Verbindung ein Monolactam, entstanden aus der Muttersubstanz durch Abspaltung eines Moleküls Wasser und Kohlendioxyd.

0.1913 g Sbst.: 0.3614 g CO<sub>2</sub>, 0.1066 g H<sub>2</sub>O. — 0.1987 g Sbst.: 19.8 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 51.56, H 6.25, N 10.93.

Gef. » 51.64, » 6.18, » 11.25.

Hrn. Dr. R. Schwarz, der mich bei der Ausführung der eben geschilderten Versuche in ausgezeichnete Weise unterstützt hat, sage ich hierfür meinen besten Dank.

#### 674. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[V. Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. November 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> hat Hr. Riiber die Beobachtung veröffentlicht, dass sich die Zimmtsäure durch Belichtung in die  $\alpha$ -Truxillsäure Liebermann's verwandelt. Diese Beobachtung ist nicht ganz neu und war uns lange wohlbekannt. Im Jahre 1895 haben J. Bertram und R. Kürsten<sup>2)</sup> den Uebergang der Zimmtsäure am Lichte in ein bei 274° schmelzendes Polymeres beschrieben, von dem sie aussagen; dass es vermuthlich mit der Liebermann'schen Truxillsäure identisch sei. Im Verlaufe unserer Untersuchungen haben wir Gelegenheit gehabt, die Beobachtung von Bertram und Kürsten zu bestätigen, und haben verschiedene andere Versuche angestellt, welche beweisen, dass ungesättigte Verbindungen grosse Neigung zeigen; durch Lichtwirkung in Polymere überzugehen<sup>3)</sup>. Wir beabsichtigten, über diese Versuche im Zusammenhange gelegentlich zu berichten, die Mittheilung Riiber's zwingt uns aber, dieselben schon jetzt, so weit sie beendet sind, zu veröffentlichen.

#### Zimmtsäure in Alkohol.

Während, wie besonders auch aus dem Versuche Riiber's hervorgeht, trockne Zimmtsäure sich im Sonnenlichte leicht und fast vollständig in  $\alpha$ -Truxillsäure verwandelt, findet dies in alkoholischer Lösung durchaus nicht statt. Wir haben eine Lösung von 10 g Zimmtsäure in 45 ccm absolutem Alkohol vom 2. Juni 1900 bis zum 29. October 1902 dem Lichte ausgesetzt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt ein halbweicher Rückstand, der mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2908 [1902].

<sup>2)</sup> Ebendasselbst 28, IV, 387 [1895].

<sup>3)</sup> Siehe ferner besonders C. Liebermann's Untersuchungen in diesen Berichten 10, 2177 [1877]; 18, 3193 [1885]; 28, 1443 [1895].