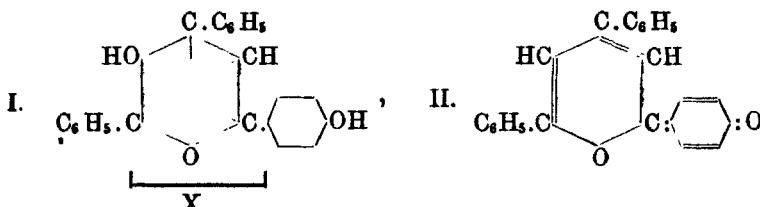


32. W. Dilthey und R. Taucher: Zur Kenntnis
der Chino-pyran-Derivate. (Über Pyryliumverbindungen, VI.)¹⁾

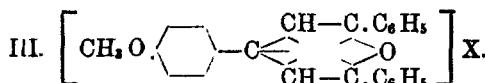
[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Januar 1920.)

In der 4. Mitteilung²⁾ wurde gezeigt, daß Pyryliumsalze, welche in *para*-Stellung eines 2-ständigen Phenylrestes ein freies Hydroxyl aufweisen, wie z. B. Verbindung I, bei Berührung mit schwachen



Alkalien nicht, wie zunächst erwartet, die zugehörige Pseudobase, sondern eine um ein Wasser-Molekül ärmere, farbige Anhydrobase (II.) ergeben, für deren Formulierung drei Formelbilder in Betracht gezogen wurden (VI, VII und X in der 4. Mitteilung). Speziell die Nebenvalenz-chemische Formel schien damals die Verhältnisse am besten zum Ausdruck zu bringen, da ein Versuch zur Darstellung des entsprechenden γ -Chino-pyran-Derivates in negativem Sinne verlaufen war. Wir haben nun diese Versuche wiederholt und zunächst durch Kombination von Anisal-acetophenon und Acetophenon Pyryliumsalze (III.) dargestellt, welche in *para*-Stellung des 4-ständigen Phenylrestes ein Methoxyl aufweisen. Diese Salze bleiben



durchaus im Rahmen der früher beschriebenen Pyryliumsalze; sie liefern mit schwach hydrolysierenden Mitteln glatt die zugehörige,

¹⁾ 5. Mitteilung, B. 52, 2040 [1919]. Zur 5. Mitteilung macht mich Hr. Kehrmann darauf aufmerksam, daß das, dem Anlagerungsprodukt von Benzal-acetophenon an Desoxy-benzoin entsprechende Diketon vom Schmp. 142° auch ein Äther vom Schmp. 112° sein könnte. Wir haben seinerzeit die Umwandlung sowohl in Methyl- als auch in Äthylalkohol ausgeführt mit demselben Resultat, so daß für uns, die wir gerade den Äther herstellen wollten, eine Ätherisierung ausgeschlossen war. In der 5. Mitteilung wurde dies jedoch nicht ausdrücklich betont. Um jeden Zweifel zu zerstreuen, habe ich die Umwandlung nun auch in Pyridin-Lösung durch Kochen mit Alkali, also bei Abwesenheit von Alkohol, durchgeführt.

W. Dilthey.

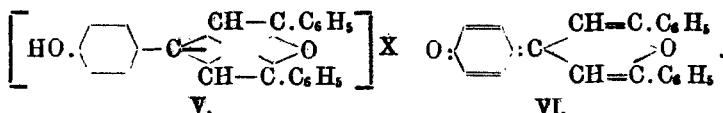
²⁾ B. 52, 1195 [1919].

fast farblose Pseudobase, die ebenfalls den früher beschriebenen Pseudobasen ganz analog ist, d. h. wahrscheinlich, wie aus der 5. Mitteilung hervorgeht, als Enol (IVa) eines ungesättigten 1,5-Diketons aufgefaßt werden muß, jedenfalls aber, auch wenn man die Formel eines 2-Pyanols (IVb) vorzieht, das Hydroxyl der Pseudo-



base nicht an dem, dem ringschließenden Sauerstoff gegenüberliegenden, sondern benachbarten C-Atom trägt. Dies wird durch die Bildung eines normalen Disemicarbazons der offenen Kette einwandfrei dargetan.

Die Entmethylierung dieses Salzes verläuft nun schwieriger als die der α -Reihe; sie gelingt aber doch mit konz. Salzsäure im Rohr bei ca. 6-stündigem Erhitzen auf etwa 180° , und nun erhält man die Salze (V.) mit freiem Hydroxyl in der γ -Stellung, welche in



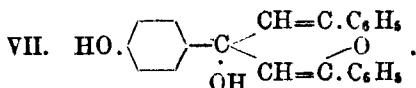
ihrem Äußern und Verhalten ganz und gar an die α -Isomeren erinnern. Sie sind z. B. wie diese alkohol- und wasserlöslich, ohne wesentliche hydrolytische Spaltung zu erleiden. Sie unterscheiden sich von denselben jedoch durch eine etwas mehr nach gelb verschobene Farbe (die α -Salze sind fast rot) und durch eine etwas größere Neigung zur Bildung saurer Salze.

Vollkommene Analogie zeigt sich nun auch in dem Verhalten gegenüber schwachen Alkalien, zu welchen in diesem Falle auch Natriumacetat zu rechnen ist; denn sie ergeben mit denselben ebenfalls zunächst keine Pseudobase, sondern eine farbige Anhydrobase, für welche nach Analyse und Verhalten nur die Formel VI eines γ -Chinopyrans in Frage kommt. Diese Anhydrobase ist nun ebenfalls ein vollkommenes Analogon seines α -Isomeren. Mit Säuren regeneriert sie sofort die orangegelben Salze, aus denen sie schon durch Leitungswasser in Freiheit gesetzt werden kann. Fixe Alkalien lösen die Base mit gelbroter Farbe. Für die Farbnuance der γ -Anhydrobase gilt dasselbe wie bei den Salzen; sie ist gegenüber der blauvioletten des α -Isomeren nach violettrot verschoben. Im Spektrum zeigen sich bei der γ -Verbindung zwei nebeneinander liegende Absorptionsstreifen im Gelb in schärferer Form als bei der

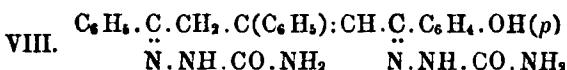
α -Verbindung, jedoch an fast derselben Stelle. Aus den angeführten Gründen kann für das α -Isomere keine andere Formel mehr in Betracht kommen als die eines α -Chinopyrans II.

Sehr viel schwieriger als bei der α -Verbindung findet die Aufnahme von Wasser statt; während dieses sich in wäßrigem Alkohol oder in ätherischer Lösung über Wasser zusehends entfärbt, verläuft dieser Prozeß bei der γ -Verbindung erheblich langsamer, so daß wir anfangs auf die Isolierung der Pseudobase verzichten zu müssen glaubten. Schließlich gelang die Carbinolisierung doch in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Pyridin. Da dieses Carbinol sein Wasser sehr viel leichter abgibt als das α -Isomere, muß beim Umkrystallisieren möglichst Wärme vermieden werden. Ganz frei von rötllichem Anflug haben wir diese Pseudobase nicht erhalten können. Mit Säuren gibt das Carbinol die Salze beim Erwärmen sofort, in der Kälte ebenfalls leicht beim Stehen.

Was die Formulierung dieser Pseudobase betrifft, so kommt wohl nur die 4-Pyanol-Formel VII in Betracht, eine Aufspaltung des

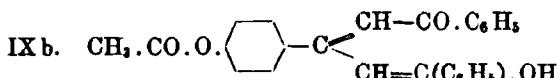
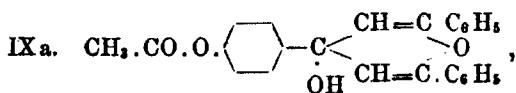


Ringsystems ist in diesem Falle wohl unwahrscheinlich. Hiermit in Übereinstimmung steht auch das Verhalten gegenüber Semicarbazid. Während dieses nämlich bei dem α -Isomeren glatt zu einem Disemicarbazon (VIII.) führt, liefert das γ -Chino-pyan-Derivat kein



Semicarbazon, obwohl es mit Semicarbazid unter Entfärbung reagiert.

Leichter faßbar ist die Pseudobase in Form ihres Monoacetyl-derivates (IXa oder auch IXb) und erinnert damit lebhaft



an die Aurin-Farbstoffe, deren Carbinole ebenfalls in Form ihrer Acetyl-derivate leichter faßbar sind.

Sonst finden wir in der Literatur lediglich ein Analogon unseres γ -Chinon-pyan, nämlich das von Gomberg und West¹⁾ dargestellte

¹⁾ C. 1913, I 272.

Xanthylen-chinomethan. Analoge des α -Isomeren sind in der Xanthylum-Reihe nicht möglich. Beide Isomeren sind jedoch in der Benzo pyrylum-Reihe zu erwarten und sollten ihrer interessanten Beziehungen zu den Anthocyanidinen wegen dargestellt werden.

Versuche.

Anisal-diacetophenon, (*p*)CH₃O.C₆H₄.CH(CH₃.CO.C₆H₅)₂.

Diese Verbindung, von welcher wir zur Darstellung der Pyrylumsalze ausgingen, wurde bereitet durch halbstündiges Kochen von 6 g Acetophenon und 3 g Anisaldehyd mit 2 ccm 40-proz. Natronlauge in 20 ccm Alkohol. Schwer löslich in Äther, leicht in Benzol. Farblose, kurze, derbe Krystalle aus Äther vom Schmp. 105°. Löst sich in hochkonzentrierter Schwefelsäure zunächst fast farblos, die Lösung wird jedoch bald dunkler und hat nach etwa einer Stunde eine schmutzigviolette Farbe; nach einigen Tagen erscheint sie wieder nach gelb aufgeheilt mit kräftig grüner Fluorescenz, ein Verhalten, welches dem des Benzal-diacetophenons ganz analog ist.

0.1358 g Sbst.: 0.3994 g CO₂, 0.0788 g H₂O.

C₂₄H₃₂O₃. Ber. C 80.45, H 6.15.

Gef. = 80.24, = 6.49.

Eine zweite Modifikation des Anisal-diacetophenons wurde unter analogen Bedingungen aus Äther in langen, glänzenden, farblosen Speeren erhalten, die bei 93° schmelzen:

5.904 mg Sbst.: 17.422 mg CO₂, 8.34 mg H₂O.

Gef. C 80.5, H 6.88.

Auch diese Substanz löst sich in hochkonzentrierter Schwefelsäure zunächst fast farblos, später gelb mit grüner Fluorescenz, jedoch ohne die violette Zwischenstufe. Durch Umkristallisieren aus Benzol geht sie in die bei 105° schmelzende Verbindung über. Eine Mischprobe beider Körper schmilzt bei 105°.

Das Auftreten von zwei Modifikationen ist in der Klasse der 1.5-Diketone nichts Ungewöhnliches.

Anisal-diacetophenon-Disemicarbazone.

Aus 0.5 g Diketon wurden in Pyridinlösung mit Semicarbazid-Chlorhydrat 0.7 g Disemicarbazone erhalten. Da dasselbe in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist, wurde es zur Analyse mit Benzol ausgekocht. Farblose Krystalle vom Schmp. 246—247° (unkorr.) (Bad auf 220° vorgewärmt).

0.1495 g Sbst.: 22.9 ccm N (15°, 746 mm).

C₂₄H₃₂O₃N₆. Ber. N 17.8. Gef. N 17.82.

2.6-Diphenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-pyryliumchlorid-
Eisensalz. (Nach Formel III.)

Aus Anisal-acetophenon und Acetophenon: 2 g Anisal-acetophenon, 1 g Acetophenon werden in 10 ccm Acetanhydrid gelöst und nach und nach mit festem Eisenchlorid-hydrat im Überschuß versetzt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion erhält man 1.6 g braunes Eisensalz. Aus Acetonlösung mit Äther gefällt, gelbe Nadelchen. Schmp. 226° (unkorr.). Das Salz löst sich in Alkohol und Wasser ziemlich gut, jedoch ohne Fluorescenz.

0.1797 g Sbst.: 0.0268 g Fe₂O₃, 13.3 ccm 1/16-n. AgNO₃.

C₃₄H₁₈O₃Cl₄Fe. Ber. Cl 26.42, Fe 10.42.

Gef. > 26.25, • 10.43.

Dasselbe Eisensalz wurde auch aus Anisal-diacetophenon nach analogem Verfahren erhalten.

α,ε-Diphenyl-*γ*[*p*-methoxy-phenyl]-*α*-oxy-*ε*-oxo-
α,γ-pentadien (Formel IV).

Zur Gewinnung dieser Pseudobase wurde die Acetonlösung obigen Eisensalzes in sehr viel Wasser eingetragen, event. durch Glaswolle filtriert und nach Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumacetat sich selbst überlassen. Nach 24 Stdn. zeigt sich die Verbindung quantitativ als sehr voluminöse, feine Nadelchen abgeschieden, während der größte Teil des Eisens in Lösung bleibt¹⁾. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther schmilzt das Eau bei 122° (unkorr.) und zeigt nur noch einen schwachen, gelben Ton. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, jedoch zunächst ohne Fluorescenz, die erst nach einigen Tagen — blaugrün — erscheint. Mit einer Schwefelsäure, welche 30% Anhydrid enthält, entsteht die Fluorescenz sofort. Die Nuance der Fluorescenz ist derjenigen des Triphenyl-pyryliums fast gleich, nur etwas grünlicher.

0.1306 g Sbst.: 0.3858 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — 0.1303 g Sbst.: 0.3855 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

C₃₄H₁₈O₃. Ber. C 80.86, H 5.66.

Gef. > 80.59, 80.71, > 6.06, 6.05.

¹⁾ Suspendiert man jedoch das Eisensalz in wenig Wasser, so findet auch mit Natriumacetat keine vollständige Zersetzung statt. Es scheiden sich zwar über Nacht gelbe, schimmelpilz-artige Krystallwarzen ab, die jedoch, obwohl eisenfrei, noch chlorhaltig und wasserlöslich sind und daher wahrscheinlich ein salzaures Salz vorstellen.

Disemicarbazone der obigen Pseudobase,
 $C_{10}H_8 \cdot C \cdot CH_3 \cdot C(C_6H_4 \cdot OCH_3) \cdot CH \cdot C \cdot C_6H_5$
 $N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \qquad \qquad N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

Diese Verbindung wurde ganz analog dem Disemicarbazone des Anisal-diacetophenons gewonnen. Der Schmelzpunkt der farblosen Krystalle liegt bei 218° (unkorr.), (Bad auf 200° vorgewärmt).

0.123 g Sbst.: 19.2 ccm N (16° , 747 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_4$. Ber. N 17.86. Gef. N 18.12.

Pikrat der Pseudobase. Aus Aceton oder Eisessig rotbraune Nadeln vom Schmp. 244° . Auch bei großem Überschuß von Pikrinsäure wurde kein saures Pikrat erhalten.

0.181 g Sbst.: 9.1 ccm N (28° , 736 mm). — 0.1188 g Sbst.: 7.9 ccm N (22° , 742 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_4$. Ber. N 7.4. Gef. N 7.76, 7.51.

Saures Chlorid der Pseudobase. Wird durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung des Enols als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich beim Stehen langsam dunkler färbt und, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu haben, gegen 140° Zersetzungsscheinungen aufweist.

0.1708 g Sbst.: 7.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

$C_{11}H_{12}O_2Cl_2$. Ber. Cl 17.0. Gef. Cl 15.78.

**2.6-Diphenyl-4-[*p*-oxy-phenyl]-pyryliumchlorid
 (nach Formel V).**

Die Entmethylierung der Pseudobase geschah, wie bei dem α -Isomeren beschrieben¹⁾, mit konz. Salzsäure im Rohr bei $160-170^\circ$, war aber erst nach 6 Stdn. vollständig. Das gebildete Chlorid erschien deutlich in zwei Formen — reingelbe Nadeln, neben rotbraunen, derberen Krystallen. Beide wurden in viel 50-proz. Alkohol unter Erwärmen und Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, rasch filtriert und mit so viel konz. Salzsäure versetzt, daß zunächst kein Niederschlag entstand. Als dann schieden sich nach längerer Zeit prächtige, stahlblau glänzende Nadeln ab, die braunroten Strich aufweisen und bei 320° (unkorr.) schmelzen, während schon von 235° ab langsame Veränderung zu beobachten ist. Der Analyse nach liegt das neutrale Chlorid vor.

0.1731 g Sbst.: 4.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

$C_{12}H_{12}O_2Cl$. Ber. Cl 9.84. Gef. Cl 9.83.

Saures Chlorid. Verwendet man beim Umkristallisieren des Rohchlorids möglichst wenig Lösungsmittel, jedoch viel starke Salzsäure, so entsteht ein gelber, feiner Niederschlag, der in der Mutterlauge zwar seine

¹⁾ B. 52, 1201 [1919].

Farbe beibehält, nach dem Absaugen und Waschen mit Äther an der Luft zusehends eine mehr orange Farbe annimmt. Der Durchschnitt von 3 Chlorbestimmungen dieser Verbindung stimmt gut auf $C_{23}H_{17}O_2Cl + \frac{1}{2} HCl$. Die Schmelzerscheinungen unterscheiden sich nicht von denen des neutralen Chlorids.

Beide Chloride lösen sich leicht in Alkohol und Wasser und werden auch durch viel Wasser nicht unter Abscheidung der Pseudo-base hydrolysiert. Die Lösung färbt sich zwar tiefer, scheidet aber auch nach tagelangem Stehen nichts ab. Ganz schwache Alkalien, auch Natriumacetat, bewirken jedoch sofort violettrote Farbe und nachfolgendes Ausfallen der Anhydrobase. Die Lösungen des Chlorids zeigen keine Fluorescenz.

Verwendet man zur Entmethylierung konz. Bromwasserstoffsäure, so erhält man nach dem Umlösen des Bromids aus Alkohol und konz. Bromwasserstoffsäure braunrote Krystalle, welche über 320° schmelzen und der Analyse nach ein neutrales Bromid vorstellen.

0.1231 g Sbst.: 3.25 ccm $\frac{1}{10}\text{-n. } AgNO_3$.

$C_{22}H_{17}O_2Br$. Ber. Br 19.73. Gef. Br 21.1.

Die Neigung zur Aufnahme von Bromwasserstoff ist bei diesem Bromid augenscheinlich nicht groß, obwohl auch hellere Formen beobachtet wurden.

Ob in diesen Reihen farblose Halogenide erhalten werden können, entsprechend den von Gomberg beschriebenen farblosen Xanthylumsalzen, muß noch näher untersucht werden.

2.6-Diphenyl-4-chinopyran (Formel VI).

2 g Chlorid werden unter leichtem Erwärmen in 150 ccm Alkohol gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Natriumacetat in ganz geringem Überschuß versetzt. Die Farbe schlägt sofort nach violettrot um, und die Anhydrobase fällt als feine, dunkelrote, schleifenförmige Krystalle aus, die in trocknem Zustande haltbar sind, einen lebhaften Messingglanz besitzen und rasch erhitzt bei $262-264^\circ$ (unkorr.) schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform usw. Säuren, auch verdünnte Essigäure lösen leicht unter Bildung der Salze. Alkoholisches Alkali löst mit gelbroter Farbe. Konz. Schwefelsäure löst gelb mit schwach blaßgrüner Fluorescenz, die nach einigen Tagen unter Hellerwerden der Lösung stärker — blaugrün — hervortritt.

Mit Semicarbazid reagiert die Anhydrobase fast augenblicklich unter Entfärbung, jedoch ohne Semicarbazon-Bildung. Denn das farblose Reaktionsprodukt färbt sich beim Kochen mit Äther, Alkohol usw. wieder rötlich und gibt mit Säuren wieder die Salze der Anhydro-

base zurück. Die Einwirkung des Semicarbazids besteht daher anscheinend lediglich in einer raschen Carbinolisierung.

7.384 mg Sbst.: 23.052 mg CO₂, 3.466 mg H₂O. — 0.1105 g Sbst.: 0.3438 g CO₂, 0.0533 g H₂O.

C₂₅H₁₆O₂. Ber. C 85.18, H 4.95.

Gef. • 85.17, 84.88, • 5.25, 5.37.

Die Carbinolbase (Formel VII).

Die Anlagerung von Wasser an die Anhydrobase verläuft erheblich langsamer, als bei dem α -Isomeren und geschieht am besten, indem man die alkoholische Lösung der Anhydrobase ganz allmählich mit Wasser versetzt. Es scheiden sich alsdann bei längerem Stehen Krystalle ab, deren Kern oft noch dunkelrot ist, während die äußeren Teile blasser erscheinen. Diese Krystalle werden in viel Äther gelöst, wobei Erwärmung möglichst vermieden wird, da hierdurch die Lösung sich wieder dunkler rot färbt.

Die ätherische Lösung wird nun im Vakuum eingeengt, worauf sich die derben, schwach rötlich gefärbten Krystalle des Pyranols krustenförmig abscheiden. Da die Verbindung in den meisten Lösungsmitteln unter stärkerer Rotfärbung löslich ist, haben wir darauf verzichten müssen, sie ganz farblos zu erhalten, die Analyse zeigt jedoch, daß die Bemengung der Anhydrobase nur ganz minimal war.

6.640 mg Sbst. 19.724 mg CO₂, 3.268 mg H₂O.

C₂₅H₁₆O₂. Ber. C 80.74, H 5.3.

Gef. • 81.04, • 5.51.

Daß diese Pseudobase auch beim Erhitzen ihr Wasser viel leichter verliert als die α -Verbindung zeigt folgende Wasserbestimmung:

11.795 mg Sbst. verloren nach einstündigem Erhitzen: 0.628 mg und waren dann gewichtskonstant.

C₂₅H₁₆O₂. Ber. H₂O 5.3. Gef. H₂O 5.28.

Die chemischen Reaktionen der Carbinolbase entsprechen denjenigen der Anhydrobase; dies gilt auch für den Schmelzpunkt.

Acetylderivat (Formel IX). — Das oben beschriebene entmethylierte Chlorid wird solange mit Acetanhydrid gekocht, bis die braunrote Lösung sich nach gelb aufhellt und lebhaft grüne Fluoreszenz annimmt. Nach Zerlegen mit Wasser erhält man neben etwas Harz blaßgelbe Nadeln, die aus verdünntem Alkohol fast weiß mit Seidenglanz krystallisieren und bei 122—123° schmelzen. Die Mischprobe mit der Methoxyverbindung schmilzt schon bei 112°.

3.216 mg Sbst.: 9.24 mg CO₂, 1.56 mg H₂O.

C₂₅H₂₀O₄. Ber. C 78.1, H 5.25.

Gef. • 78.38, • 5.48.

Schließlich seien noch zwei farblose Körper erwähnt, welche, bei längerer Pyridin-Behandlung des entmethylierten Chlorids erhalten, auf 23 Kohlenstoff-Atome 4 bzw. 6 Sauerstoffatome aufweisen und nicht mehr in Beziehung zur roten Anhydروبase gebracht werden können. Sie verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich einer Aufspaltung des Ringes. Die eine dieser Verbindungen hat die Formel $C_{23}H_{20}O_4$; sie krystallisiert aus Äther in Nadeln, schmilzt bei 166° und gibt mit konz. Schwefelsäure dunkelgrüne Färbung mit nur ganz schwacher Fluorescenz. Die andere hat die Formel $C_{23}H_{20}O_6$, krystallisiert aus Pyridin farblos, rötet sich jedoch beim Liegen, gibt bei $239-240^\circ$ eine rote Schmelze und wird mit konz. Schwefelsäure kornblumenblau. Diese Verbindungen bedürfen noch näherer Untersuchung.

W. Dilthey. Nachschrift zur 4. Mitteilung.

Disemicarbazone des α -[*p*-Oxy-phenyl]- γ, ε -diphenyl- α -oxy- ε -oxo- α, γ -pentadiens (Formel VIII).

0.2 g Enol¹⁾ wurde in Pyridin-Lösung mit 0.2 g Semicarbazid-Chlorhydratlösung versetzt. Nach einigen Tagen wurde mit Wasser gefällt und aus Pyridin-Alkohol gereinigt. Durchsichtige, farblose Prismen. Schmp. $191-192^\circ$.

5.178 mg Sbst.: 0.851 ccm N (14° , 731 mm).

$C_{25}H_{24}O_8N_6$. Ber. N 18.4. Gef. N 18.43.

Ebenda¹⁾ wurde ein »saures« Pikrat des 4 [*p*-Methoxy-phenyl]-2,6-diphenyl-piryliums mit $\frac{1}{2}$ Mol. Pikrinsäure (Schmp. $237-238^\circ$) beschrieben. Das Salz hat jedoch, wie zwei von Hrn. Bloß ausgeführte Analysen zeigen, neutrale Zusammensetzung.

0.1336 g Sbst.: 8.8 ccm N (14.5° , 741 mm). — 0.1098 g Sbst.: 7.2 ccm N (15° , 745 mm).

$C_{26}H_{24}O_9N_2$. Ber. N 7.4. Gef. N 7.63, 7.62.

Die unrichtigen Stickstoff-Bestimmungen wurden durch ammoniakhaltiges Natriumbicarbonat verursacht, welches zur Kohlensäure-Entwicklung diente. Obwohl ein Ammoniak-Gehalt auch mit Neßlers Reagens nicht nachweisbar war, verursachte derselbe doch einen volumetrischen Fehler.

¹⁾ B. 52, 1201 [1919].