

263. Geoffrey Martin: Versuche über eine neue Klasse Wasserstoff entwickelnder Organosiliciumverbindungen.

(Eingegangen am 24. Mai 1912.)

Bisher sind nur sehr wenige Siliciumverbindungen bekannt, in welchen die Siliciumatome miteinander in Form einer Kette verbunden erscheinen. Unter den Verbindungen dieser Art stellen die Silico-oxalsäure¹⁾ und die Silico-mesoxalsäure²⁾ die am meisten beachtenswerten Vertreter dar.

Die Beschreibung einiger weiterer organischer Siliciumverbindungen von analoger Konstitution dürfte deshalb nicht ohne Interesse sein.

Im Verlaufe ihrer Untersuchungen über Benzyl- und Äthyl-derivate des Siliciumtetrachlorids haben Prof. Kipping und der Verfasser³⁾ nachstehender Notiz die Beobachtung gemacht, daß, wenn die Grignardschen Reagenzien unter bestimmten Bedingungen auf das Siliciumtetrachlorid zur Einwirkung gelangen, eine Reihe von komplexen, in Äther unlöslichen, organischen Siliciumverbindungen gewonnen wird, die bei der Behandlung mit Wasser ihrerseits in Verbindungen übergehen, in welchen eine Kette von direkt mit einander verbundenen Siliciumatomen anzunehmen ist. Diese Verbindungen sind weiße oder gelbe, amorphe Pulver, die sich weder in organischen Solvenzien, noch in wäßrigen Mineralsäuren lösen. Sie erscheinen bemerkenswert, weil sie 1. beim Erhitzen auf 400—500° Wasserstoff entwickeln, und 2. weil sie sich leicht in verdünnter Kali- oder Natronlauge lösen und hierbei zu etwa dem gleichen Betrage, wie beim Erhitzen auf 400—500° Wasserstoff abgeben, wobei gleichzeitig lösliche Alkalisalze entstehen, in welchen die Siliciumatome nun nicht mehr direkt, sondern durch Vermittlung von Sauerstoffatomen mit einander verbunden sind.

Einige dieser Wasserstoff entwickelnden Verbindungen verwandeln sich, wenn man sie aufbewahrt oder mit Säuren kocht, freiwillig in Substanzen, die beim Behandeln mit Kalilauge keinen Wasserstoff mehr abgeben; erhitzt man diese jedoch, so entwickeln sie ebenfalls Wasserstoff, und zwar ein gleiches Volumen dieses Gases, wie es beim Behandeln der ursprünglichen Verbindungen mit Kalilauge frei wird.

Will man für dieses Verhalten eine Erklärung finden und gleichzeitig einen Einblick in die Konstitution der Verbindungen gewinnen,

¹⁾ Friedel und Ladenburg, A. **203**, 250 [1880].

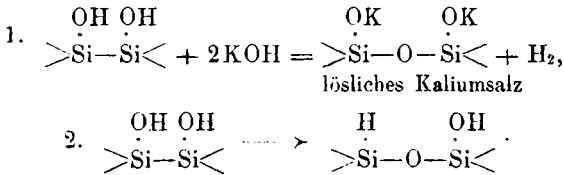
²⁾ Gattermann und Ellery, B. **32**, 1114 [1899].

³⁾ Martin und Kipping, Soc. **95**, 305 (1909).

so muß man im Auge behalten, daß hinsichtlich des chemischen Verhaltens von Siliciumatomen vor allem die beiden folgenden Tatsachen von Bedeutung sind:

1. die Instabilität direkter Si-Si-Bindungen,
2. die große chemische Anziehungskraft der Siliciumatome für den Sauerstoff und im geringeren Maße auch für den Wasserstoff.

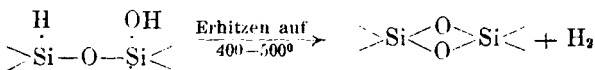
Infolgedessen werden Verbindungen, in welchen Siliciumatome direkt miteinander verbunden und gleichzeitig in Nachbarstellung zu einander stehende Hydroxylgruppen vorhanden sind, die Tendenz zeigen, sich auf zwei verschiedenen Wegen zu zersetzen:



Eine Veränderung im Sinne des ersten Schemas tritt ein, wenn die Verbindungen mit Ätzlauge behandelt werden, wobei sich gleichzeitig Wasserstoff entwickelt, und zwar entspricht hierbei jedes Molekül des entwickelten Wasserstoffs je einer direkten Bindung zwischen zwei Siliciumatomen. Mißt man das Volumen des entwickelten Wasserstoffs, so kann man hieraus ohne weiteres die Anzahl der im Molekül vorhandenen Si-Si-Bindungen ableiten.

Eine Veränderung im Sinne des zweiten Schemas tritt manchmal von selbst ein, wenn man die Verbindungen längere Zeit aufbewahrt, in manchen Fällen, wenn man die Verbindungen mit Säuren, speziell mit Eisessig, kocht. Eine solche Veränderung gibt auch die Erklärung dafür, weshalb die ursprünglichen Verbindungen nicht selten in Produkte übergehen, die mit Kalilauge keinen Wasserstoff mehr entwickeln und dementsprechend auch keine direkten Bindungen zwischen Siliciumatomen enthalten können, während sie andererseits sich noch die Eigenschaft erhalten haben, beim Erhitzen auf 400—500° das gleiche Volumen Wasserstoff abzugeben, welches die ursprüngliche Verbindung mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt.

Das Freiwerden von Wasserstoff ist in diesem Fall im Sinne des Schemas



zu verstehen.

Experimenteller Teil.

Wasserstoff entwickelnde magnesiumorganische Verbindungen:

A) Äthyl-Reihe.

In trockenem Äther gelöstes Siliciumtetrachlorid (1 Mol.-Gew.) gelangte bei Gegenwart von 2 Atomgew. Magnesiumpulver zur Einwirkung auf Äthylbromid (1 Mol.-Gew.). Das Gefäß wurde während der Dauer der Reaktion gekühlt; der nach beendeter Umsetzung hinterbliebene Rückstand wurde mit trockenem Äther ausgewaschen und die feste, magnesiumreiche Masse mit Wasser zersetzt. Das so gewonnene Produkt wurde dann mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und schließlich bei 100° getrocknet. Das gelbe Pulver enthielt 16.5 % C, 4.5 % H und 40.1 % Si; 1 g entwickelte mit KOH 220 ccm trocknen Wasserstoff (0°, 760 mm), während sich für eine Verbindung $(C_2H_5)_2Si_4O_7H_6$ mit 3 direkten Si-Si-Bindungen 16.5 % C, 5.5 % H, 39.2 % Si und 232 ccm H berechnen würden.

Als diese Substanz einige Wochen hindurch auf 160° erhitzt wurde, verlor sie allmählich die Eigenschaft, mit Kalilauge Wasserstoff zu entwickeln. Beim Erhitzen auf Rotglut (400—500°) gab sie das gleiche Volumen Wasserstoff ab, wie bei der Behandlung mit Kalilauge.

Bei andauerndem Kochen mit verdünnter Salzsäure oder mit Eisessig büßte sie die Fähigkeit, mit Kalilauge Wasserstoff zu entwickeln, ebenfalls ein; doch wurde beim Erhitzen des neuen Produkts auf 400—500° praktisch das gleiche Volumen Wasserstoff erzielt, wie bei der Einwirkung von Kalilauge auf die ursprüngliche, noch nicht mit Säuren behandelte Substanz.

Das Pulver war in organischen Solvenzien, ferner in Wasser und Mineralsäuren unlöslich, wurde aber von Kalilauge unter Entwicklung von Wasserstoff aufgenommen. Beim Ansäuern schied die alkalische Lösung einen weißen, festen Körper ab, der nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und dem Trocknen bei 100° folgende Analysenzahlen gab:

$(C_2H_5)_2Si_4O_8H_2$. Ber. C 15.9, H 4.0, Si 37.6.

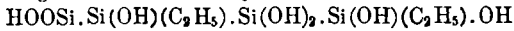
Gef. » 16.4, » 4.5, » 37.5.

Die Substanz entwickelte mit Kalilauge keinen Wasserstoff, war aber darin leicht löslich; von organischen Solvenzien, wie auch von Wasser und Mineralsäuren wurde sie nicht aufgenommen. Beim Erhitzen auf 160° verlor sie allmählich an Gewicht, doch konnte selbst nach wochenlangem Erwärmen keine Konstanz erreicht werden. Durch fraktioniertes Auflösen in Kalilauge und Wiederausfällen mit Säuren konnte keine Zerlegung in verschiedene Bestandteile, sondern nur die Abtrennung kleiner Mengen von Verunreinigungen erreicht werden.

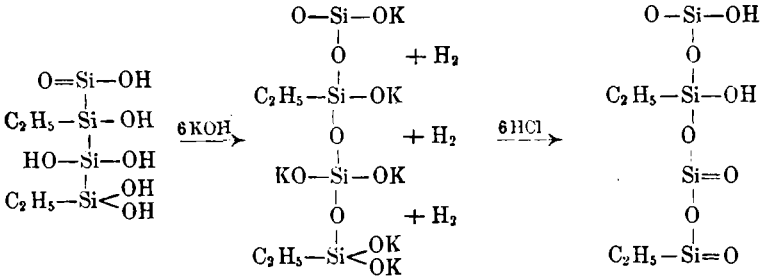
Nach einer in dieser Weise ungefähr 25-mal wiederholten Fraktionierung enthielt das schließlich übrig gebliebene Produkt noch 37.8% Si.

Von den geschilderten Umwandlungen kann man sich in folgender Weise eine Vorstellung machen:

Die ursprüngliche Substanz entspricht der Konstitution



(mit 3 direkten Si-Si-Bindungen); beim Behandeln mit Kalilauge werden diese Bindungen dann gesprengt und gleichzeitig 3 Mol. Wasserstoff abgegeben:

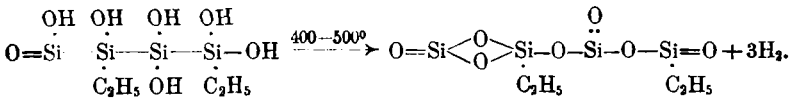


ursprüngliche Substanz
(C₂H₅)₂Si₄O₇H₆

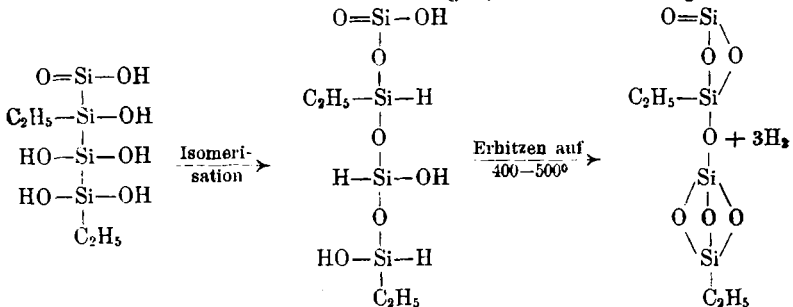
lösliches Kaliumsalz

von diesem sich ableitender fester Körper
(C₂H₅)₂Si₄O₈H₂.

Die Entwicklung des gleichen Volumens Wasserstoff durch Erhitzen der ursprünglichen Substanz auf 400–500° läßt sich dagegen durch folgendes Schema ausdrücken:



Die freiwillige Veränderung, welche die Substanz durch längeres Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch durch Kochen mit Eisessig oder Salzsäure erleidet, und bei welcher sie die Fähigkeit, mit Kalilauge Wasserstoff zu entwickeln, einbüßt, während sie andererseits beim Erhitzen für sich auf 400–500° noch Wasserstoff angibt, kann man wie folgt deuten:



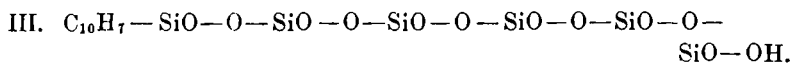
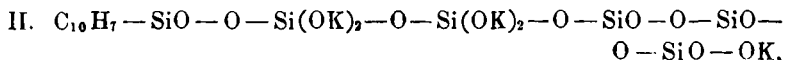
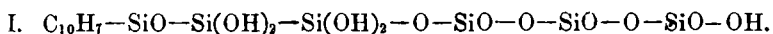
ursprünglicher fester Körper, entwickelt Wasserstoff bei Einwirkung von Kalilauge, wie auch beim Erhitzen auf 400–500°.

isomerer fester Körper, löst sich in Kalilauge ohne Entwicklung von Wasserstoff, gibt aber bei 400–500° 3 Mol. H₂ ab.

B. Naphthyl-Reihe.

Die Darstellung war im wesentlichen die gleiche, wie bei den Äthylderivaten. α -Naphthylmagnesiumbromid (1 Mol.-Gew.) gelangte bei Gegenwart von trockenem Äther zur Einwirkung auf (7 Mol.-Gew.) SiCl_4 und (1 Atomgew.) Magnesiumpulver; die entstandene Masse wurde nach dem Extrahieren mit Äther durch eiskaltes Wasser zersetzt und mit ebensolchem Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Es hinterblieb hierbei ein weißes Pulver, welches nach dem Trocknen bei 100° 24.6% C, 2.9% H und 35.3% Si enthielt; 1 g desselben entwickelte mit Kalilauge 97.6 ccm Wasserstoff (trocken, bei 0° und 760 mm Druck); ungefähr die gleiche Menge (100.5 ccm) Wasserstoff wurde beim Erhitzen auf $400\text{--}500^\circ$ abgegeben.

Diese Resultate lassen sich am besten verstehen, wenn man der analysierten Verbindung die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{12}\text{H}_3$ zuspricht, die 24.3% C, 2.4% H und 34.5% Si erfordert; bei Annahme von 2 Si-Si-Bindungen würden 90 ccm H_2 , beim Vorhandensein von drei solchen Bindungen dagegen 136 ccm H_2 aus 1 g der Verbindung zu erwarten sein. Die ursprüngliche Substanz ließe sich dann durch die Formel I, das sich bei der Einwirkung der Kalilauge bildende lösliche Salz durch die Formel II und das beim Erhitzen resultierende Produkt durch die Formel III ausdrücken.



Auch beim Zusammentreffen mit heißem Wasser und Basen, wie Ammoniak, Anilin, Piperidin u. dergl., entwickelt die Substanz Wasserstoff, geht hierbei aber nicht in Lösung. Bei der Einwirkung des Ammoniaks bildete sich ein weißer fester Körper, der, nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther getrocknet, 19.3% C, 2.4% H und 33.9% Si enthielt (die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{Si}_7\text{O}_{17}\text{H}_7$ würde 20.1% C, 2.3% H und 32.9% Si erwarten lassen).

Ändert man die Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe, so wird auch die Zusammensetzung des sich bildenden Produkts eine andere. So lieferte z. B. ein Ansatz: 1 Mol.-Gew. SiCl_4 + 1 Mol.-Gew. Mg + 1 Mol.-Gew. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ ein Produkt mit 35.2% Si, während $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{12}\text{H}_3$ 34.5% Si erfordert; 2 Mol.-Gew. SiCl_4 + 2 Atomgew. Mg + 1 Mol.-Gew. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ gaben eine Verbindung mit 39.4% Si; 4 Mol.-Gew. SiCl_4 + 4 Atomgew. Mg + 1 Mol.-Gew. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ führten zu einer Verbindung mit 45.9% Si und 6 Mol.-Gew. SiCl_4 + 6 Atomgew. Mg + 1 Mol.-Gew. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ zu einer Verbindung mit 46.1% Si. 1 g von letzterer Substanz entwickelte mit Kalilauge nicht weniger

als 249.8 ccm Wasserstoff (trocken, 0°, 760 mm), entsprechend 1.38 H-Atomen auf 1 Atom Si, wenn man die Formel $C_{10}H_7.Si_{12}O_{16}H$ mit 47.0% Si zugrunde legt. Nimmt man an, daß jede direkte Si-Si-Bindung der Entwicklung von 1 Molekül Wasserstoff entspricht, so würde die Formel $C_{10}H_7 - SiO - SiO - SiO - O - SiO - SiO - SiO - O - SiO - SiO - SiO - O - SiO - SiO - SiO - OH$ den einfachsten Ausdruck für die in Rede stehende Substanz bilden. Diese Formel, die 47.0% Si erfordert und 246.8 ccm Wasserstoff pro Gramm Substanz erwarten läßt, würde sich auch den oben angeführten experimentellen Zahlen genügend anpassen.

C. Phenyl-Reihe.

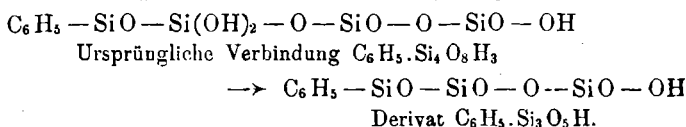
Die Verbindungen dieser Reihe wurden ebenfalls analog denen der Äthylreihe dargestellt, nur wurde hier besonders darauf geachtet, daß die zum Auswaschen benutzten Flüssigkeiten eine möglichst tiefe Temperatur hatten. Beispielsweise wurden bei einem Versuch 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$ und 2 Atomgew. Mg in Gegenwart von trockenem Äther mit 1 Mol.-Gew. Brombenzol, das allmählich hinzugegeben wurde, zur Umsetzung gebracht. Das Produkt wurde zunächst mit Äther extrahiert, dann mit Eis und Eiswasser zersetzt und hiernach sehr sorgfältig mit eiskaltem Wasser, verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther ausgewaschen. Das sich so ergebende weiße Pulver wurde bei 100° getrocknet und enthielt dann 22.8% C, 2.8% H und 35.8% Si; 1 g entwickelte mit Kalilauge 70 ccm Wasserstoff (trocken, bei 0°, 760 mm). Die Formel $C_6H_5.Si_4O_8H_3$ erfordert 22.4% C, 2.5% H und 35.3% Si; bei Annahme von nur einer direkten Si-Si-Bindung sollte 1 g der Substanz mit Kalilauge 69.6 ccm H entwickeln.

Als der Körper 1—2 Tage mit verdünnter Salzsäure gekocht und dann mit siedendem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen wurde, spaltete er 1 Atom Si ab, das in Lösung übergang, und verwandelte sich in ein ähnliches weißes Pulver, in welchem nach dem Trocknen bei 100° 30.97% C, 3.0% H und 33.08% Si gefunden wurden; 1 g dieses Pulvers entwickelte mit Kalilauge 90.3 ccm Wasserstoff (trocken, bei 0°, 760 mm). Das neue Produkt enthielt demnach ebenfalls eine Si-Si-Bindung. Eine Verbindung $C_6H_5.Si_3O_5H$, mit 29.6% C, 2.5% H und 35.0% Si, sollte beim Vorhandensein von einer solchen Bindung mit Kalilauge pro Gramm 92.1 ccm H_2 (0°, 760 mm) abgeben.

Noch weiter ausgedehntes Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzte das Pulver allmählich; so enthielt das Produkt, wenn man statt eines Tages 5 Tage mit der Säure gekocht hatte, 28.9% C, 3.1% H, 34.7% Si und ergab auf 1 g 80.3 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm). Wurde sogar 14 Tage hindurch mit verdünnter Salzsäure erhitzt, so besaß die Verbindung die Zusammensetzung 27.7% C, 2.8% H, 34.8% Si und gab pro Gramm 74 ccm H_2 von 0° bei 760 mm Druck.

Es sei darauf hingewiesen, daß alle diese Derivate reicher an Kohlenstoff sind als das ursprüngliche Produkt und mit Kalilauge auch mehr Wasserstoff entwickeln.

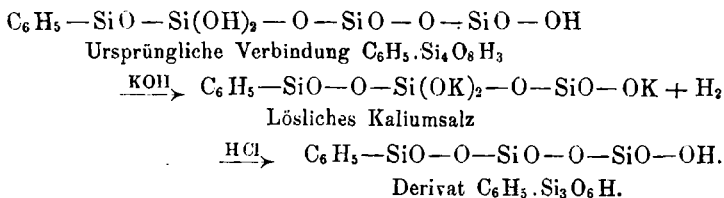
Die oben erwähnte Abspaltung eines Siliciumatoms durch die kochende Säure, ohne daß hierbei die direkte Bindung zwischen 2 Si-Atomen aufgehoben wird, läßt sich wie folgt erläutern:



Das saure Filtrat, in welchem das abgespaltene Si-Atom in Form einer löslichen Verbindung vorhanden sein mußte, lieferte beim Eindampfen einen gallertartigen Körper, der nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und dem Trocknen bei 130° ein weißes Pulver bildete, das 8.9 % C, 1.7 % H und 41.7 % Si enthält (die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Si}_{12}\text{O}_{24}\text{H}_9$ würde 8.9 % C, 1.7 % H und 42 % Si erfordern).

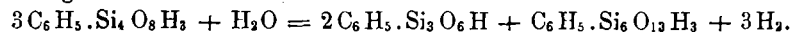
Die oben beschriebene Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Si}_4\text{O}_8\text{H}_3$ wurde dann in verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Hierbei schied sich ein weißer Niederschlag ab, der mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und dann getrocknet, 27.1 % C, 2.7 % H und 32.3 % Si enthielt, während die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Si}_3\text{O}_6\text{H}$ 27.7 % C, 2.7 % H und 32.9 % Si erfordert.

Hiernach würde die folgende Umwandlung eingetreten sein:



Die sauren Mutterlaugen, aus denen die letzterwähnte Substanz gewonnen worden war, schieden beim Stehen noch eine ähnliche weiße Substanz ab, die, nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther getrocknet, 16.9 % C, 2.1 % H und 36.5 % Si enthielt, während die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{12}\text{H}_3$ ($= \text{C}_6\text{H}_5 - \text{Si}(\text{OH})_2 - \text{O} - \text{SiO} - \text{O} - \text{SiO} - \text{O} - \text{SiO} - \text{O} - \text{SiO} - \text{OH}$) 15.7 % C, 1.7 % H und 37.1 % Si erwarten lassen würde.

Die Bildung dieser beiden Substanzen entspräche dann der Gleichung:

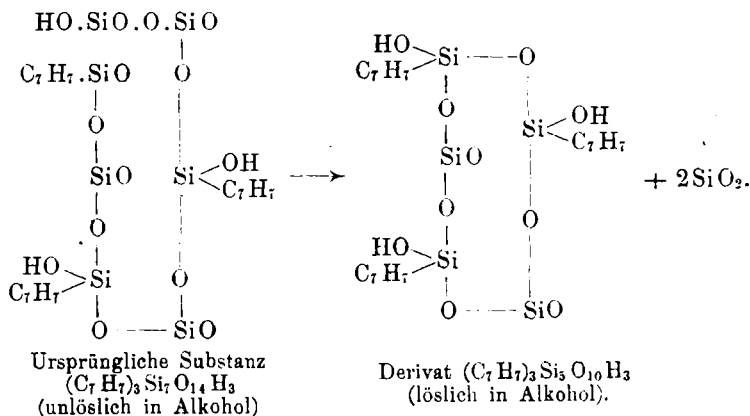


Die gleichen beiden Umwandlungsprodukte entstehen augenscheinlich auch aus der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Si}_3\text{O}_6\text{H}$, die, wie oben angegeben, sich ihrer-

mit Wasser, Alkohol und Äther und dem Trocknen bei 100° im Kohlensäurestrom enthielt sie 33.6 % C, 4.3 % H und 29.9 % Si, während die Formel $(C_7H_7)_3Si_8O_{16}H_3$ 33.2 % C, 3.2 % H und 29.9 % Si verlangt.

Der ätherische Auszug aus dem ursprünglichen Produkt wurde eingedampft und dann zur Vertreibung aller flüchtigen Benzylsiliciumchloride unter vermindertem Druck erhitzt. Die im Kolben zurückgebliebene Masse wurde mit Wasser behandelt und hiernach einige Stunden mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde mit Alkohol und Äther ausgewaschen und dann in eiskalter, 5-proz. Kalilauge aufgenommen; hierbei entstand eine trübe Lösung, die nur wenig Gas entwickelte. Die Flüssigkeit wurde filtriert und mit Salzsäure übersättigt; hierbei schied sich sogleich ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und wie oben weiter behandelt wurde. Die Mutterlaugen geben beim Stehen einen zweiten Niederschlag, der für sich untersucht wurde (s. u.).

Der erste Niederschlag wurde ausgewaschen, mit Alkohol-Äther extrahiert und bei 130° getrocknet; er enthielt dann 36.1 % C, 3.5 % H und 28.7 % Si, während die Formel $(C_7H_7)_3Si_7O_{14}H_3$ 36.1 % C, 3.4 % H und 28.4 % Si erfordern würde. Der Alkohol-Äther-Auszug aus diesem Körper gab einen Firnis, der unscharf bei etwa 82° schmolz und nach dem Trocknen bei 90° 43.7 % C, 4.4 % H und 24.2 % Si enthielt; die Formel $(C_7H_7)_3Si_5O_{10}H_3$ erfordert 43.3 % C, 4.2 % H und 24.6 % Si, so daß die folgende Umwandlung eingetreten sein dürfte:



Der zweite Niederschlag, der sich aus den angesäuerten alkalischen Mutterlaugen beim Stehen abgeschieden hatte, wurde ebenfalls mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen; nach dem Trocknen bei 130° enthielt er 29.8 % C, 3.1 % H und 30.9 % Si. Er stellte wahrscheinlich eine noch un-

reine Verbindung $C_7H_7 \cdot Si_3O_6H$ ($= C_7H_7 - SiO - O - SiO - O - SiO - OH$) dar, die 30,7% C, 2,9% H und 31,2% Si erwarten läßt.

Diese Versuche sind in Prof. Kippings Laboratorium im Nottingham University College ausgeführt und auch auf von Prof. Kipping gegebene Anregungen hin in Angriff genommen worden; an der experimentellen Durchführung, wie auch an den theoretischen Entwicklungen hat Hr. Prof. Kipping jedoch keinen Anteil gehabt. Die Versuche sind bisher leider noch nicht zu vollständigem Abschluß gekommen, einerseits, weil sich der Verfasser vor drei Jahren gezwungen sah, die Arbeit vor ihrer Beendigung aufzugeben, und andererseits, weil die von ihm erhaltenen, in Wasser und organischen Solvenzien unlöslichen Stoffe nicht absolut rein darzustellen waren. Die Untersuchung wird jedoch noch fortgesetzt.

Hendon bei London.

264. F. W. Hinrichsen und Richard Kempf: Zur Frage der Hydrirung des Benzols.

[Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde.]

(Eingegangen am 28. Juni 1912.)

Vor kurzem haben Willstätter und Hatt¹⁾ in dieser Zeitschrift mitgeteilt, daß es ihnen im Gegensatz zu den früher von verschiedenen Seiten²⁾ erhaltenen Ergebnissen gelungen sei, aromatische Verbindungen in reinem Zustand nach dem zuerst von Fokin³⁾ benutzten Verfahren mittels Wasserstoff in Gegenwart von Platin zu reduzieren. Die Arbeit von Willstätter und Hatt veranlaßt uns, schon jetzt einige Versuchsergebnisse zu veröffentlichen, welche die von den genannten Forschern gemachten Beobachtungen durchaus bestätigen.

Seit längerer Zeit sind wir mit Versuchen beschäftigt, Kautschuk bei niedriger Temperatur mittels Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr zu hydrieren. Da bisher übereinstimmend angegeben wurde²⁾, daß Benzol unter diesen Bedingungen nicht angegriffen werde, so wandten wir zunächst den Kautschuk in benzolischer Lösung an. Hierbei konnten wir erhebliche Wasserstoffabsorption feststellen. Ein quantitativer Versuch ergab, daß eine Lösung von 1,98 g Kautschuk in 250 ccm Benzol (thiophenfrei) nach längerem

¹⁾ R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1471 [1912].

²⁾ S. Fokin, Z. Ang. 22, 1496 [1909]. — H. Wieland, B. 45, 484 [1912]. — Vergl. auch R. Willstätter und E. Waser, B. 44, 3428 [1911].

³⁾ S. Fokin, Jk. 39, 607 [1907]; C. 1907, II, 1324. — Siehe auch: Derselbe, Jk. 38, 419 [1906]; C. 1906, II, 758.