

licher Estergeruch wahrnehmbar. Nach 8 Tagen wurde der Alkohol verdunstet und Säure und Ester durch Soda getrennt. Aus der Sodalösung ließen sich 3.3 g unveränderter Benzoesäure vom Schmp. 120° wiedergewinnen und der Ester gab nach der Verseifung sofort dieselbe reine Säure. Es waren also mindestens 30 % verestert.

Der gleiche Versuch, unter Zusatz einer Spur verdünnter Salzsäure angestellt, ergab schon am nächsten Tage den sehr charakteristischen Geruch des Methylesters. Nach 8-tägiger Belichtung waren nur noch 2.2 g Benzoesäure unverestert vorhanden und der ölige Ester war in reichlicher Menge gebildet. Die minimale Menge der Salzsäure hatte also eine starke, katalytische Beschleunigung der Esterbildung zur Folge gehabt, es waren 56 % Ester gebildet.

Zimtsäure erfährt ohne Zugabe einer Mineralsäure bei der Belichtung in alkoholischer Lösung keine nachweisbare Veresterung. Setzt man aber eine auch nur sehr geringe Menge verdünnter Salzsäure hinzu, so ist schon nach 24-stündiger Belichtung an der Uviolampe der eigentümliche Geruch des Zimtsäureesters wahrnehmbar. Die Verarbeitung von 4 g in Methylalkohol belichteter Zimtsäure erfolgte genau wie bei der Benzoesäure angegeben. Wir erhielten 2.5 g unveränderter Säure zurück, die von 105—108° schmolz und aus einem Gemisch von stabiler Säure und Allozimtsäure bestand. Mit kaltem Ligroin konnten daraus 0.7 g der letzteren isoliert werden. Die erhaltenen 1.5 g Zimtsäureester werden mit alkoholischer Kalilauge verseift und ergaben fast reine, stabile Säure, der höchstens Spuren von Allosäure beigemischt waren. Die Veresterung der Säure betrug also bei 8-tägiger Uviolbelichtung 37 %.

Rostock, April 1914.

## 261. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXX.

(Eingegangen am 25. Mai 1914.)

In unserer heutigen Mitteilung veröffentlichen wir einige Versuche, die gewisse Lücken in unseren früheren Arbeiten ausfüllen sollen; gleichzeitig ergreifen wir die Gelegenheit, um einige Bemerkungen bezüglich einer in den Gazzetta chimica von Hrn. E. Paternò unlängst veröffentlichten Abhandlung zu machen.

Benzophenon und Benzaldehyd. Über diese Reaktion haben wir schon zweimal berichtet<sup>1)</sup>; wir konnten feststellen, daß durch die

<sup>1)</sup> B. 36, 1578 [1903] und 44, 1560 [1911].

Einwirkung des Lichts auf diese beiden Körper eine bei 245° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{27}H_{22}O_3$  entsteht, die wir als ein Additionsprodukt von 2 Molekülen Benzaldehyd und einem Benzophenon auffaßten:



Hr. E. Paternò beschreibt nun, ohne auf unsere Veröffentlichungen Rücksicht zu nehmen, denselben Versuch<sup>1)</sup> und glaubt, ohne das erhaltene Produkt zu analysieren, auf Grund einer Molekulargewichtsbestimmung, daß es sich um das Trimere des Benzaldehyds von Mascarelli, das bei 250° schmilzt, handeln könne.

Wir haben daher unser altes Präparat wieder mehrmals aus Essigäther umkrystallisiert und können die oben angegebene Zusammensetzung<sup>2)</sup> nur bestätigen.

$C_{27}H_{22}O_3$ . Ber. C 82.23, H 5.58.

Gef. » 81.78, 81.95, » 5.73, 5.82.

$C_{21}H_{18}O_2$  (Trimeres des Benzaldehyds). C 79.24, H 5.66.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Pregl in Eisessig ergab:

$C_{27}H_{22}O_3$ . Ber. 394. Gef. 403, 422.

In Eisessig gelöst verbindet sich der Körper weder mit Semicarbazid noch mit Phenylhydrazin.

Acetophenon und Äthylalkohol. In einer unserer ersten lichtchemischen Mitteilungen<sup>3)</sup> erwähnten wir gelegentlich dieser Reaktion neben dem gewöhnlichen, bei 122° schmelzenden Acetophenonpinakon noch einen andren Körper vom ungefähren Schmp. 80—90° erhalten zu haben, der möglicherweise das optische Isomere des ersteren sein könnte. Als wir dann später sahen, daß das Aceton mit Äthylalkohol ein Additionsprodukt uns lieferte, das Trimethyl-äthylenglykol<sup>4)</sup>, neben noch andren Körpern, haben wir eine Wiederholung unseres alten Versuchs für nützlich erachtet, um über die Zusammensetzung der in Rede stehenden Körper Gewißheit zu haben.

Drei Röhren, von denen jede 25 ccm Acetophenon und 125 ccm absoluten Alkohol enthielt, wurden während des Sommers 1912 belichtet. Das Reaktionsprodukt, das keinen Geruch mehr nach Acetophenon aufwies, wurde auf dem Wasserbade destilliert, um den Alkohol, der viel Acetaldehyd enthielt, zu entfernen. Der Rückstand von der Destillation blieb dann ungefähr einen Monat lang sich selbst überlassen. Langsam begann in demselben nach und nach die Abscheidung von Krystallen. Durch wiederholtes Ausziehen mit Petroläther gingen diese in Lösung, während eine verharzte Masse (14.8 g),

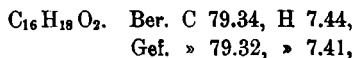
<sup>1)</sup> G. 44, I, 153.

<sup>2)</sup> Diese Analysen wurden nach Pregl ausgeführt.

<sup>3)</sup> B. 34, 1537 [1901].

<sup>4)</sup> B. 44, 1282 [1911].

aus der wir uns vergebens bemühten, weitere Krystalle abzuscheiden, zurückblieb. Aus dem in Petroläther löslichen Anteil gelang es uns, unter öfterem Wechsel der Lösungsmittel, Petroläther, Methylalkohol und Benzol, zunächst das gewöhnliche Acetophenon-pinakon vom Schmp. 122°, dann eine andre Verbindung, die im reinen Zustand bei 86—87° schmilzt, abzuscheiden. Diese hatte ebenfalls die Zusammensetzung des Pinakons,



und muß als dessen optisches Isomere aufgefaßt werden.

Trotz aller Bemühungen, noch weitere Verbindungen in dem Reaktionsprodukt aufzufinden, glauben wir versichern zu können, daß, genau wie das Benzophenon so auch das Acetophenon, keine Additionsverbindung mit Äthylalkohol liefert.

Benzophenon und Isopropylalkohol. Um die Einwirkung eines sekundären Alkohols auf das Benzophenon und Acetophenon zu untersuchen, haben wir diesen und den folgenden Versuch ausgeführt.

Zwei Röhren, die beschickt waren mit einer Lösung von 75 g Benzophenon in 60 g Isopropylalkohol, wurden vom Mai-Oktober 1913 belichtet. Die Röhren enthielten nach der Belichtung in reichlicher Menge Krystalle. Durch Filtration getrennt und aus Alkohol gereinigt, erwiesen sich diese vom Schmp. 186° ausschließlich als aus Benzopinakon bestehend. Das Filtrat enthielt, außer unverändertem Alkohol, die entsprechende Menge Aceton. Bei der Destillation blieb ein Rückstand, der ebenfalls aus dem eben erwähnten Pinakon bestand.

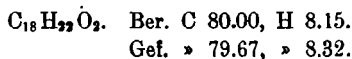
Acetophenon und Isopropylalkohol. 70 g Acetophenon, gelöst in der gleichen Menge Isopropylalkohol, wurden Juni-November 1913 belichtet. Die farblos gebliebene Lösung wurde zunächst auf dem Wasserbade destilliert, wobei in reichlicher Menge Aceton überging. Eine weitere Destillation mit Wasserdampf bezweckte, die letzten Spuren von Alkohol zu entfernen; Acetophenon war im Destillat nicht nachzuweisen. Der dicke, ölige Rückstand (69.5 g) wurde einer gleichen Behandlung, wie oben schon beschrieben, unterworfen und so gelang es uns, nach einer recht mühsamen Arbeit die beiden Acetophenon-pinakone vom Schmp. 122° und 86—87° zu trennen.

Auch bei dieser Reaktion bilden sich keine weiteren Produkte. Die beiden aromatischen Ketone zeigen also zu Äthylalkohol und Isopropylalkohol ein durchaus andres Verhalten als das Aceton.

Äthyl-phenyl-ke-ton und Äthylalkohol. Es schien uns geboten, auch noch das Verhalten dieses Ketons am Lichte zu untersuchen, um zu sehen, ob es vielleicht imstande sei, sich in analoger

Weise wie das Methyl-äthyl-keton<sup>1)</sup> zu verhalten. Nach den eben beschriebenen Versuchen war es allerdings nicht sehr wahrscheinlich, daß sich das Diphenacyl oder Dibenzoyl-äthan bilden würde.

In 6 Röhren verteilt wurde eine Lösung von 150 g Äthyl-phenyl-keton in 750 ccm absolutem Äthylalkohol vom Mai-November 1912 belichtet. Die licht gelbliche Lösung wurde zunächst auf dem Wasserbade, um den Alkohol zu entfernen, der in den ersten Anteilen viel Acetaldehyd enthielt, destilliert. Der erhaltene sirupöse Rückstand von der Destillation, der noch den Geruch nach unverändertem Keton aufwies, blieb etwa einen Monat lang über Schwefelsäure ruhig stehen. Während dieser Zeit schied sich nach und nach Krystalle ab; letztere auf dem Saugfilter getrennt und zwischen Fließpapier abgepreßt (25 g) wurden aus Petroläther weiter gereinigt. Die Verbindung schmilzt bei 138—139° und stellt das eine der beiden isomeren Äthyl-phenyl-pinakone dar.



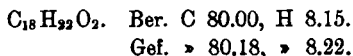
Es krystallisiert in Blättern oder Prismen, die löslich sind in Alkohol und Benzol und nur wenig löslich in Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur.

Das sirupöse Filtrat (110 g), aus dem sich die eben beschriebenen Krystalle abgeschieden hatten, wurde einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um das unverändert gebliebene Äthyl-phenyl-keton zu entfernen. Wir erhielten von letzterem 58 g wieder. Die Umwandlung ist, also wie man sieht, in diesem Fall nicht so vollständig wie beim Acetophenon. Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf stellt eine sehr zähe, gelbliche Masse dar. Mit Petroläther in der Wärme behandelt blieb eine bräunliche Harzmasse (7 g) als unlöslich zurück, aus der wir auch mit Hilfe anderer Lösungsmittel keine weitere krystallinische Verbindung abscheiden konnten. Die Petroläther-Auszüge (45 g) krystallisierten langsam, und durch Aufnehmen mit Methylalkohol ließen sich weitere Mengen des bei 138—139° schmelzenden Pinakons daraus abscheiden.

Das sirupös zurückgebliebene Filtrat wurde seinerseits von neuem mit Petroläther wieder aufgenommen, wobei wieder eine gewisse Menge von Harz als unlöslich zurückblieb. Durch freiwillige Verdunstung des Lösungsmittels erhielten wir nach und nach Krystalle, die sich weiter unter Anwendung einiger Kunstgriffe, indem wir Petroläther und gewöhnlichen Äther anwandten, reinigen ließen. Aus diesem letzteren Lösungsmittel scheidet sich die Verbindung durch freiwillige

<sup>1)</sup> B. 45, 1540 [1912].

Verdunstung in großen, wohlausgebildeten, bei 113° schmelzenden Krystallen ab. Sie hat die gleiche Zusammensetzung, wie das oben beschriebene bei 138—139° schmelzende Äthyl-phenyl-pinakon von dem sie das optische Isomere darstellt.



Äthyl-phenyl-keton verhält sich also dem Lichte gegenüber wie das Acetophenon.

#### Acetophenon und Benzylalkohol.

Schon bei anderer Gelegenheit<sup>1)</sup> haben wir bezüglich der von E. Paternò beschriebenen photochemischen Reaktionen hervorgehoben, daß diese nicht wesentlich verschieden von den unseren seien. In seiner schon erwähnten Veröffentlichung beschreibt er nun die gegenseitige Einwirkung der beiden oben erwähnten Körper, die im Grunde nur eine einfache Abänderung der Einwirkung von Benzophenon und Benzylalkohol darstellt. Diese letztere Reaktion, die typisch geworden ist für eine ganze Reihe analoger Umwandlungen, führt aber nicht zu einem einzigen Produkt, sondern, wie wir zeigten<sup>2)</sup>, bilden sich dabei gleichzeitig mit dem Triphenyl-äthylenglykol das Benzopinakon und die Hydro-benzoine. Hr. E. Paternò, der auch in diesem Falle keine Rücksicht auf unsere Arbeit nimmt, vernachlässigt die Gegenwart der das Additionsprodukt begleitenden Körper, analysiert das Rohprodukt und kann deshalb natürlich keine befriedigenden Zahlen erhalten.

Da wir nun aus den zuerst angegebenen Gründen diesen Versuch ausgeführt haben, veröffentlichen wir hier die von uns erhaltenen Resultate.

100 g Acetophenon, gelöst in 100 g Benzylalkohol, wurden während der Monate Mai-November 1913 belichtet.

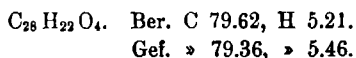
Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, um das unveränderte Acetophenon und den Benzylalkohol zu entfernen. Der Rückstand von der Destillation, eine gelbe, sirupöse Masse, mit Äther aufgenommen und dann wieder vom Lösungsmittel befreit, blieb längere Zeit über Schwefelsäure stehen, bis die Bildung von Krystallen begann. Da diese indessen nur langsam fortschritt, haben wir vorgezogen, die ganze Masse in der Wärme mit einem Gemisch von wenig Benzol und viel Petroläther zu behandeln, wobei schließlich eine harzartige Masse zurückblieb, die wir nicht weiter untersucht haben. Aus den Petroläther-Benzol-Auszügen schieden sich nach

<sup>1)</sup> B. 43, 1538 [1910].

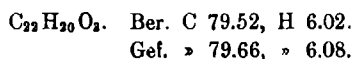
<sup>2)</sup> B. 36, 1576 [1903].

mehrwöchentlichem ruhigen Stehen an den Wänden der Kolben Krystalle in reichlicher Menge ab, die durch ihren Schmp. 122° sich aus Acetophenon-pinakon bestehend erwiesen. Als wir dann die abgegossene Lösung eindampften, erhielten wir einen licht gelblichen, sehr zähen, dicken Sirup, der selbst nach 3 Monaten ruhigen Stehens über Schwefelsäure keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

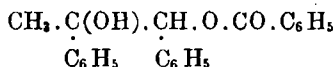
Um die darin enthaltenen Körper kennen zu lernen, haben wir uns nach einigen vergeblichen Versuchen entschlossen, sie in Form von Benzoylderivaten abzuscheiden. Zu diesem Zweck versetzten wir eine Lösung von 11.5 g des oben erwähnten Sirups in Pyridin (50 ccm) mit 12 g Benzoylchlorid. Die rotgefärbte Lösung gab, in Wasser gegossen, eine ölige Fällung, die von der Flüssigkeit getrennt mit Äther aufgenommen wurde. Beim Waschen dieser Lösung zunächst mit Schwefelsäure, dann mit kohlensaurem Natrium scheidet sich ein weißes, in Äther fast unlösliches Pulver ab. Dampft man die Ätherlösung ein, die dieses Pulver suspendiert enthält und krystallisiert den Rückstand aus viel Alkohol um, so erhält man eine krystallinische Abscheidung, die zu weiterer Reinigung nochmals aus Eisessig gereinigt wurde. Die kleinen, farblosen Nadeln schmelzen bei 247° und erwiesen sich als das von Forst und Zincke<sup>1)</sup> beschriebene Dibenzoyl-hydrobenzoin, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 247° angegeben wird.



Der in Alkohol lösliche Anteil der Benzoylderivate ließ nach Entfernung des Lösungsmittels, beim ruhigen Stehen über Schwefelsäure, unter öfterem Befeuchten mit einigen Tropfen Methylalkohol nach und nach Krystalle herausfallen, die von der dicken Mutterlauge durch scharfes Absaugen getrennt wurden. Diese Roh-Krystalle wurden zunächst mit Petroläther ausgekocht, worin sie ganz unlöslich sind, und dann weiter aus Benzol und zuletzt aus Alkohol umkrystalliert. So erhielten wir die Verbindung in Gestalt von weißen, bei 147—148° konstant schmelzenden Nadeln.



Sie ist offenbar als das Monobenzoylderivat des Diphenylmethyl-äthylenglykols anzusprechen:



<sup>1)</sup> A. 182, 278.

Außer diesen beiden Körpern war es uns nicht möglich, andere krystallinische Produkte aus der schließlich gebliebenen, bräunlichen, dicken Mutterlauge abzuscheiden.

Um uns bezüglich der Identität des eben erwähnten Benzoylderivats zu versichern, haben wir nach den Angaben von Tiffeneau und Dorlencourt<sup>1)</sup> das Diphenyl-methyl-äthylenglykol dargestellt und es weiter in Pyridinlösung beuzoyliert. Die wie oben gereinigte Verbindung hatte trotz vielfachen Umkrystallisierens aus Alkohol immer den konstanten Schmp. 139—140°.

$C_{22}H_{20}O_3$ . Ber. C 79.52, H 6.02.  
Gef. » 79.30, » 6.32.

Die beiden Produkte haben dasselbe Aussehen, und wir können vorläufig nicht mit Sicherheit aussagen, welches der Grund ist für die immerhin bemerkenswerte Verschiedenheit im Schmelzpunkt. Da das erwähnte Glykol in zwei stereoisomeren Formen existieren kann, könnte es sein, daß in den beiden Substanzen verschiedener Herkunft das eine der beiden Isomeren über das andre vorwiegt. Wir gedenken der Sache noch weiter auf den Grund zu gehen.

Hrn. Paternò in der weiteren Beschreibung<sup>2)</sup> der Versuche, die er mit seinem aus Acetophenon und Benzylalkohol erhaltenen Produkt noch ausgeführt hat, zu folgen, müssen wir verzichten, da sie uns unverständlich erscheinen.

Schließlich wollen wir noch eines andren Versuchs gedenken, der in der besagten Abhandlung des Hr. Paternò enthalten ist, welcher ebenfalls zu einer von uns studierten Reaktion in Beziehung steht.

In Gemeinschaft mit Hr. G. Perret<sup>3)</sup> untersuchte er nämlich die Kondensation von Äthylalkohol und Acetaldehyd am Licht, wobei sich ein zwischen 175—188° siedendes Produkt bildet, von welchem drei Fraktionen analysiert wurden. Die hierbei erhaltenen Zahlen lassen es ihm nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß es sich um das Dimethyl-äthylenglykol, das bei 184° siedet, handelt.

In unserer 19. Mitteilung<sup>4)</sup> beschrieben wir seinerzeit die Kondensation von Äthylalkohol mit Aceton; hierbei bildet sich, neben dem Additionsprodukt, dem Trimethyl-äthylenglykol, Isopropylalkohol und das in Rede stehende Dimethyl-äthylenglykol. Wir nahmen damals an, daß dieses letztere seinen Ursprung der Einwirkung des Äthylalkohols auf den Acetaldehyd verdanke, der sich neben dem Isopropylalkohol gebildet hat. Dahingehende Versuche haben wir augenblicklich im Gange; andererseits ist es jedoch klar, daß wir nicht immer sogleich alle Versuche ausführen können, welche in unseren Arbeiten angedeutet sind, noch solche, die sie anregen können.

<sup>1)</sup> A. ch. [8] 16, 252.

<sup>2)</sup> G. 44, 1, 157.

<sup>3)</sup> G. 44, 1, 152.

<sup>4)</sup> B. 44, 1282 [1911].

Hätte Hr. Paternò unsere schon erwähnte Arbeit berücksichtigt, so wäre es ihm ein leichtes gewesen, die Konstitution seines Glykols sicher zu erkennen, da es bei der Oxydation mit Bromwasser im Sonnenlicht Diacetyl liefert, das in Form seines Dioxims leicht zu charakterisieren ist.

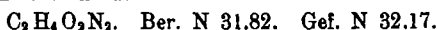
#### A n h a n g.

In unserer IX. Mitteilung<sup>1)</sup> beschrieben wir die Produkte, welche bei der Einwirkung von verdünnter Blausäure auf Aceton in Gegenwart des Lichts entstehen. Da mitunter die höheren Homologen sich verschieden verhalten können, haben wir eine Untersuchung des Verhaltens des Methyl-äthyl-ketons bei dieser Reaktion für angezeigt erachtet. Wir mußten uns jedoch überzeugen, daß die im Reaktionsprodukt aufgefundenen Körper völlig denjenigen mit Aceton erhaltenen entsprechen. Bei der Beschreibung können wir uns daher sehr kurz fassen.

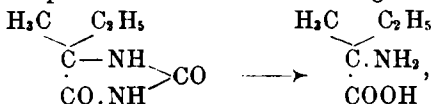
Wir wollen indessen hier gleich bemerken, daß diese Reaktion, wengleich mit bedeutend geringerer Ausbeute, sich auch im Dunkeln vollzieht: es handelt sich also hier nicht um eine spezifische Lichtreaktion. Mit Aceton hingegen erhielten wir damals im Dunkeln durchaus verschiedene Resultate wie im Lichte. Da aber Versuche, die wir in den letzten Jahren ausgeführt haben, uns bewiesen haben, daß mitunter auf die Veränderlichkeit der Blausäure geringe Spuren fremder Körper von großem Einfluß sind, können wir zurzeit nicht ausschließen, daß es sich auch beim Aceton nicht um eine echte Lichtwirkung handeln könnte.

Methyl-äthyl-keton und Blausäure: 70 g des Ketons, gelöst in einem Liter Blausäure von 2.58 % Gehalt, wurden in einem Kolben während 2 Jahre belichtet. Die Aufarbeitung vollzog sich in genau derselben Weise wie beim Aceton.

Als erstes Produkt erhielten wir auch hier oxalsaures Ammonium und dann Oxamid.



Wie wir damals beschrieben, bildet sich als Hauptprodukt ein Harnstoff, der bei dem Aceton Acetonyl-harnstoff und im vorliegenden sein entsprechendes höheres Homologe ist:



dem die Methyl-äthyl-amino-essigsäure entspricht.

<sup>1)</sup> B. 38, 1671 [1905].



Die Analyse ergab:

$C_6H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 50.70, H 7.04, N 19.72.  
Gef. » 50.59, » 7.10, » 19.89.

Der Harnstoff ist löslich in Wasser, sowie in den andren gewöhnlichen Lösungsmitteln, er krystallisiert in farblosen großen Prismen, die bei 146° schmelzen.

Neben diesem Harnstoff fanden wir das Amid der  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -oxy-buttersäure in wohlausgebildeten Krystallen, die bei 160° schmelzen.

$C_5H_{11}O_2N$ . Ber. C 51.28, H 9.40, N 11.96.  
Gef. » 51.05, » 9.49, » 12.10.

Durch Verseifung mit Baryt erhielten wir daraus die entsprechende Oxyssäure, die gemäß den Angaben von W. Miller<sup>1)</sup> bei 69° schmilzt.

Im Unterschied zu dem, was wir seinerzeit beim Aceton fanden, gelang es uns im vorliegenden Fall nicht, auch die Methyl-äthyl-amino-essigsäure zu fassen, die von Slimmer<sup>2)</sup> durch Verseifung des Methyl-äthyl-keton-cyanhydrins mit Salzsäure erhalten wurde. Um die Zusammensetzung des Harnstoffs zu bestätigen, haben wir ihn im Rohr mit konzentrierter Salzsäure zersetzt und in geeigneter Weise daraus dann die Aminosäure erhalten. Aus Alkohol-Äther fällt sie in Gestalt von langen, feinen, weißen Nadeln heraus, die ohne zu schmelzen sublimieren.

Die Analyse (nach Pregl) ergab:

$C_5H_{11}O_2N$ . Ber. C 51.28, H 9.40, N 11.97.  
Gef. » 51.26, » 9.47, » 11.81.

Das weitere Studium des Verhaltens der Blausäure, auch unter Ausschluß des Lichts, verdient, wie man sieht, ein gewisses Interesse, das auch die Pflanzen-Physiologie betreffen könnte: wir haben augenblicklich viele Versuche in dieser Hinsicht im Gange.

Zum Schluß ist es uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Fritz Pregl in Graz für die große Liebenswürdigkeit zu danken, mit der er Hrn. Dr. Emilio v. Sernagiotto in seinem Laboratorium aufgenommen hat, wo letzterer einige in dieser Arbeit erwähnte Mikroanalysen ausgeführt hat. Hr. Dr. E. v. Sernagiotto hat uns auch anderweitig bei Ausführung der vorliegenden Untersuchung aufs eifrigste unterstützt.

Bologna, 23. Mai 1914.

<sup>1)</sup> A. 200, 282.

<sup>2)</sup> B. 35, 406 [1902].