

**59. M. H. Palomaa, Einar J. Salmi, J. I. Jansson und T. Salo: Studien über äther-artige Verbindungen, XIV. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die saure Hydrolyse der Ester tertiärer Alkohole.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 8. Januar 1935.)

Die Hydrolyse der Acetale ist u. a. dadurch gekennzeichnet, daß 1) die Temperatur-Koeffizienten verhältnismäßig hoch liegen<sup>2)</sup> und 2) die Reaktion durch die Alkyl-Substitution an den zu den Sauerstoffatomen angrenzenden Kohlenstoffatomen in hohem Grade begünstigt wird<sup>2b)</sup> 2e). Die saure Hydrolyse der Ester zeigt dagegen 3) um 1—2 Einheiten niedrigere Temperatur-Koeffizienten und 4) die Alkyl-Substitution drückt im allgemeinen die Reaktivität herab<sup>2e)</sup>. Eine besonders auffallende Ausnahme von diesen Regelmäßigkeiten wurde bei dem Ester eines tertiären Alkohols beobachtet<sup>2e)</sup>. Im Vergleich zum Ester des entsprechenden sekundären Alkohols war die Reaktions-Geschwindigkeit durch die Alkyl-Substitution, wie bei den Acetalen, stark gestiegen<sup>3)</sup>, und der Temperatur-Koeffizient hatte das Niveau bei der Acetal-Hydrolyse erreicht. Die Ester-Hydrolyse hatte offenbar der Acetal-Hydrolyse Platz gemacht.

Die obigen Befunde bedeuten gewissermaßen eine analytische Zerlegung der viel diskutierten sauren Ester-Hydrolyse. Auf Grund der gefundenen Zahlen zeigen z. B. die Ameisensäure-ester Züge einer gemischten Ester- und Acetal-Hydrolyse, denn der Methylester wird erheblich langsamer hydrolysiert, als der Äthylester, und der Isopropylester nur wenig langsamer, als der letztgenannte<sup>2e)</sup>. In dieser Hinsicht, sowie in der parallelen Erscheinung, in der Neigung zu aldehyd-artigen Reaktionen, weicht die Ameisensäure von den übrigen Fettsäuren deutlich ab. Eine Verschiedenheit in den Temperatur-Koeffizienten ist aber nicht zu bemerken<sup>2)</sup>.

Die saure Hydrolyse der Ester tertiärer Alkohole wurde verhältnismäßig selten<sup>3) 4)</sup> untersucht, und ihre Temperatur-Koeffizienten sind, soweit wir finden konnten, nur einmal bestimmt worden. Um das Tatsachenmaterial zu vermehren und insbesondere zu erfahren, ob die Ester der tertiären Alkohole im allgemeinen durch hohe Temperatur-Koeffizienten der sauren Hydrolyse charakterisiert sind, haben wir die Hydrolyse einer Anzahl dieser Ester bei 15°, 25° und 35° in wäßriger, mit Salzsäure angesäuerter Lösung messend verfolgt. Die Resultate sind in der nachstehenden Zusammenstellung bei den Verbindungen I—VI zu finden. Die übrigen Verbindungen sind vergleichshalber mit aufgenommen. Von diesen sind VII—XVI Ester sekundärer Alkohole; XVII ist ein Vinyl-, XVIII ein Cyclohexyl-, XIX ein Phenyl- und XX ein *n*-Amylester. Die Geschwindigkeits-Konstanten *k* beziehen sich auf 1-*n*. Salzsäure als Katalysator und 1 Min.

1) XIII. Mitteil.: Palomaa u. Jaakkola, B. **67**, 949 [1934].

2) a) Salmi, Dissertat., Turku 1932; Annal. Univ. Aboensis A **3**, Nr. 3 [1932]. — b) Palomaa u. Herna, B. **66**, 305 [1933]. — c) Palomaa u. Aalto, B. **66**, 468 [1933]. — d) Palomaa u. Salonen, B. **67**, 424 [1934]. — e) Palomaa u. Jaakkola, l. c.

3) vergl. Skrabal u. Hugetz, Monatsh. Chem. **47**, 17 [1926]. Aus der Steigerung wurde schon auf die Ähnlichkeit mit der sauren Äther-Verseifung geschlossen; vergl. auch Salmi, l. c., S. 44.

4) Hugo Olsson, Die Abhängigkeit der Hydrolysen-Geschwindigkeit der Ester von der Konstitution, Dissertat., Lund 1927; daselbst auch Literatur.

als Zeit-Einheit. Viele von den untersuchten Estern sind in Wasser nur spärlich löslich und die Messungs-Ergebnisse dementsprechend weniger genau.

Ver- bindung	Formel	$k_{15}$	$k_{25}$	$k_{35}$	$k_{25}/k_{15}$	$k_{35}/k_{25}$
I	$(\text{CH}_3)_3\text{C.O.CO.CH}_3$ . . . . .	0.00156	0.0080	0.0331	5.1	4.1
II	$(\text{CH}_3)_3\text{C.O.CO.CH}_2.\text{CH}_3$ . . . . .	0.00124	0.0053	0.0216	4.3	4.1
III	$(\text{CH}_3)_3\text{C.O.CO.CH}_2.\text{O.CH}_3$ . . . . .	0.00079	0.00363	0.0127	4.6	3.5
IV	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C.O.CO.CH}_3$ . . . . .	—	0.0264	0.100	—	3.8
V	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C.O.CO.CH}_2.\text{O.CH}_3$ . . . . .	0.00141	0.0073	0.0292	5.2	4.0
VI	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3.\text{O.CH}_2)\text{C.O.CO.CH}_3$ . . . . .	0.000543	0.00119	0.00255	2.2	2.1
VII	$(\text{CH}_3)_2\text{CH.O.CHO}$ . . . . .	0.072	0.176	0.367	2.4	2.1
VIII	$(\text{CH}_3)_2\text{CH.O.CO.CH}_3$ . . . . .	0.00140	0.00381	0.0093	2.7	2.4
IX	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH.O.CHO}$ . . . . .	0.064	0.181	0.355	2.8	2.0
X	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH.O.CO.CH}_3$ . . . . .	0.00129	0.00361	0.0084	2.8	2.3
XI	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH.O.CO.CH}_2.\text{O.CH}_3$ . . . . .	0.00091	0.00222	0.00553	2.4	2.5
XII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH.O.CHO}$ . . . . .	—	0.126	0.274	—	2.2
XIII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH.O.CO.CH}_3$ . . . . .	0.00107	0.00257	0.00502	2.4	2.0
XIV	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH.O.CO.CH}_2.\text{O.CH}_3$ . . . . .	0.00078	0.00192	0.00444	2.5	2.3
XV	$(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CH.O.CO.CH}_3$ . . . . .	0.00123	0.00293	0.0065	2.4	2.2
XVI	$(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CH.O.CO.CH}_2.\text{O.CH}_3$ . . . . .	0.00088	0.00201	0.00492	2.3	2.4
XVII	$\text{CH}_2:\text{CH.O.CO.CH}_3$ . . . . .	0.00320	0.0090	0.0235	2.8	2.6
XVIII	$\text{C}_6\text{H}_{11}.\text{O.CO.CH}_3$ . . . . .	—	0.00392	0.0087	—	2.2
XIX	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{O.CO.CH}_3$ . . . . .	0.00158	0.0423	0.0095	2.7	2.2
XX	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{O.CHO}$ . . . . .	0.078	0.199	0.403	2.6	2.0

Wie die früher<sup>2e)</sup> untersuchte Verbindung I, besitzen auch die anderen [Trialkyl-carbin]-ester II—V hohe Temperatur-Koeffizienten. Die Mittelwerte sind 4.8 für  $k_{25}/k_{15}$  und 3.9 für  $k_{35}/k_{25}$ , die größten Abweichungen + 0.4 und — 0.5 resp. + 0.2 und — 0.4. Die entsprechenden Mittelwerte der [Dialkyl-carbin]-ester VII—XVI sind 2.5 und 2.2 mit den größten Abweichungen + 0.3 und — 0.2. Soweit man von diesen Zahlen schließen darf, sind die [Trialkyl-carbin]-ester und die [Dialkyl-carbin]-ester durch erheblich verschiedenen Temperatur-Koeffizienten der sauren Hydrolyse gekennzeichnet. Die [Monoalkyl-carbin]-ester kommen in dieser Hinsicht, wie die schon vorhandenen Zahlen<sup>5)</sup>, und auch die für die Verbindung XX gefundenen, erkennen lassen, den [Dialkyl-carbin]-estern gleich. Dasselbe gilt für das Cyclohexylacetat (XVIII), Phenylacetat (XIX) — trotz des scheinbar tertiär-gebundenen Hydroxyls im Phenol — und weiter innerhalb der Fehlergrenzen auch für das Vinylacetat (XVII).

Die Temperatur-Koeffizienten sprechen folglich dafür, daß beim Übergang von den [Dialkyl-carbin]-estern zu den [Trialkyl-carbin]-estern die Ester-Hydrolyse in die Acetal(=Äther)-Hydrolyse verwandelt wird. Dieser Schluß wird weiter dadurch gestützt, daß der Einfluß der Alkyl-Substitution auf die Hydrolyse in den beiden Estergruppen ein ganz verschiedener ist. Der Austausch der Methylgruppe gegen die Äthylgruppe auf der Alkohol-Seite bewirkt bei den [Dialkyl-carbin]-estern, wie man beim Vergleich der Formiate VII, IX und XII, der Acetate VIII, X und XIII und der Methoxy-acetate XI und XIV unter sich findet, eine deutliche Herabsetzung der Hydrolysen-Geschwindigkeit (der

<sup>5)</sup> s. z. B. International Critical Tables VII, 132 [New York u. London, 1930].

$k_{25}$ -Wert für IX und der davon abhängige Koeffizient 2.8 sind wahrscheinlich zu hoch). Derselbe Austausch bei den [Trialkyl-carbin]-estern ruft dagegen eine besonders starke Erhöhung der Hydrolysen-Geschwindigkeit hervor. Die Reaktions-Geschwindigkeiten verhalten sich beim Übergang  $(\text{CH}_3)_3\text{C}- \rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}-$  für die Ester I und IV etwa wie 1:3, und für die Ester III und V etwa wie 1:2. Eine Erhöhung dieser Größe bei vermehrter Alkylierung ist früher bei den acetal-artigen Verbindungen angetroffen worden.

Eine beim ersten Blick merkwürdige Ausnahme bildet die Verbindung VI. Trotz der tertiären Natur der in dem Ester vorhandenen Alkohol-Komponente sind die Temperatur-Koeffizienten nur etwa halb so groß wie die der [Trialkyl-carbin]-ester I—V, und somit denjenigen der Ester-Hydrolyse gleich (vergl. u. a. die Größen für die Verbindungen VII—XVI). Ferner bedeutet die vermehrte Substitution  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$  (VIII)  $\rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3.\text{O}.\text{CH}_2)\text{C}-$  (VI) nicht eine Zunahme der Reaktivität, wie z. B. bei  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$  (VIII)  $\rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-$  (I) oder  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}-$  (IV), sondern eine wesentliche Abnahme. Diese Abnahme sowohl der Reaktions-Geschwindigkeit, als auch der Temperatur-Koeffizienten ist eine Folge der Abstandswirkung  $\overset{1}{\text{O}} \dots \overset{4}{\text{O}}$  in der Atom-Kette. Im [Dimethyl-(methoxy-methyl)-carbin]-acetat,  $\text{CH}_3.\overset{1}{\text{O}}.\overset{2}{\text{CH}_2}.\overset{3}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2.\overset{4}{\text{O}}.\text{CO}.\text{CH}_3$  (VI), hat man also strukturell zwei entgegengesetzt wirkende Faktoren, die tertiäre Bindung der Alkohol-Komponente und den Abstand  $\overset{1}{\text{O}} \dots \overset{4}{\text{O}}$  in der Atom-Kette, zu unterscheiden. Der letztgenannte Faktor überwiegt den erstgenannten in solchem Grade, daß der Reaktions-Typus von der Acetal-Hydrolyse in die Ester-Hydrolyse umschlägt. Derselbe Effekt wurde in bezug auf den Ketten-Abstand  $\overset{1}{\text{O}} \dots \overset{4}{\text{O}}$  wahrgenommen<sup>2b)</sup>. Bei welchem Abstand der Effekt ausbleibt, ob z. B. schon bei  $\overset{1}{\text{O}} \dots \overset{5}{\text{O}}$ , soll durch fortgesetzte Untersuchungen entschieden werden.

### Beschreibung der Versuche.

Von den untersuchten Estern werden die neuen Verbindungen kurz beschrieben, die bereits bekannten nur ausnahmsweise vergleichshalber erwähnt. Die Reinheit der selbst hergestellten oder gekauften (XVII) Ester wurde maßanalytisch und refraktometrisch geprüft. Die Molarität der Ester ( $c_E$ ) in der wäßrigen Lösung variierte in den Grenzen 0.015—0.05. Die Normalität der Katalysator-Säure ( $c_{\text{HCl}}$ ) betrug rund 0.1 oder 0.25. Die Konstanten  $k$  der Hydrolysen-Geschwindigkeit sind, wie schon erwähnt, mit 1 Min. als Zeit-Einheit berechnet und auf 1-n. Salzsäure reduziert. Sie sind in der obigen Tabelle zu finden.

#### [Trimethyl-carbin]-acetat<sup>3)</sup> <sup>4)</sup> <sup>2e)</sup> <sup>6)</sup> (I).

Ein Präparat früherer Darstellung<sup>2e)</sup>. —  $k_{15} = 0.00156$  (0.00175<sup>2e)</sup>),  $k_{25} = 0.0080$  (0.00758<sup>3)</sup>, 0.00740<sup>4)</sup>, 0.00826<sup>2e)</sup>),  $k_{35} = 0.0331$  (0.0366<sup>2e)</sup>). —  $k_{25}/k_{15} = 5.1$  (4.72<sup>2e)</sup>),

<sup>6)</sup> Norris u. Rigby, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2097 [1932]. — Es wird in dieser Arbeit u. a. angegeben, daß die Spaltung des *tert.*-Butyl-methyl-äthers zu 25% durch Salzsäure 3.5 Stdn., die des *tert.*-Butyl-äthyl-äthers dagegen nur 0.83 Stdn. dauert. Diese Größen-Folge der Reaktions-Geschwindigkeit der Methyl- und Äthyl-Verbindung ist ebenfalls bei der Hydrolyse der Acetale gefunden worden. Die Gleichheit der Äther- und Acetal-Hydrolyse findet hierdurch eine weitere Stütze.

$k_{35}/k_{25} = 4.1$  (4.43<sup>2e</sup>). —  $c_E \sim 0.026$ ,  $c_{HCl} = 0.1061$  (0.0434 u. 0.0869<sup>3</sup>), 0.177<sup>4</sup>), 0.2268<sup>2e</sup>)

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß bei den unabhängigen Bestimmungen schon die zweite wichtige Ziffer unsicher ist. Dieses kann neben anderen Ursachen darauf beruhen, daß die Geschwindigkeit der Acetal-Hydrolyse nicht parallel mit der Konzentration der Katalysator-Säure, sondern stärker wächst<sup>2d</sup>). Als Mittel für  $k_{25}$  erhält man von den obigen Werten 0.0078, eine Zahl, die dem neuen Wert 0.0080 nahe kommt. Ein fehlerhafter  $k_{25}$ -Wert bedingt in erster Linie wegen seiner Mittelstellung die oft vorkommenden großen Differenzen der  $k_{25}/k_{15}$ - und  $k_{35}/k_{25}$ -Werte<sup>2e</sup>). Nimmt man im vorliegenden Falle die Mittel  $(5.1 + 4.1)/2$  und  $(4.72 + 4.43)/2$ , so kommt man zu dem gleichen Mittelwert 4.6.

#### [Trimethyl-carbin]-propionat (II).

In analoger Weise wie der vorige Ester dargestellt. — Sdp.<sub>763</sub> 120—121°. —  $d_4^{20} = 0.8647$ . —  $n_D^{20} = 1.39320$ . —  $M_D = 35.93$  (ber. 36.18). — 0.3593 g Sbst. verbraucht. 9.15 ccm 0.2936-*n*. Lauge; ber. 9.41 ccm.

#### [Trimethyl-carbin]-ester der Methoxy-essigsäure (III).

Zu einem Gemisch von *tert.*-Butylalkohol und Dimethyl-anilin wurde die berechnete Menge Methoxy-essigsäure-chlorid langsam hinzuge tropft, der gebildete Ester in absol. Äther aufgenommen und in üblicher Weise gereinigt.

Sdp.<sub>22-23</sub> 62—64°. —  $d_4^{20} = 0.9563$ . —  $n_D^{20} = 1.40967$ . —  $M_D = 37.83$  (ber. 37.82). — 0.5068 g Sbst. verbraucht. 11.96 ccm 0.2865-*n*. Lauge; ber. 12.11 ccm.

#### [Dimethyl-äthyl-carbin]-ester der Methoxy-essigsäure (V).

Analog wie der vorige Ester dargestellt. — Sdp.<sub>16</sub> 71—73°. —  $d_4^{20} = 0.9467$ . —  $n_D^{20} = 1.41844$ . —  $M_D = 42.66$  (ber. 42.44). — 0.5647 g Sbst. verbraucht. 11.93 ccm 0.2865-*n*. Lauge; ber. 12.31 ccm.

#### [Dimethyl-(methoxy-methyl)-carbin]-acetat (VI).

Dieser Äther-ester wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf ein Gemisch von Dimethyl-[methoxy-methyl]-carbinol<sup>7</sup>), Diäthyl-anilin und absol. Äther gewonnen und durch Destillation in mäßigem Vakuum gereinigt.

Sdp.<sub>755</sub> 143—144.5°. —  $d_4^{20} = 0.9522$ . —  $n_D^{20} = 1.40499$ . —  $M_D = 37.62$  (ber. 37.82). — 0.6878 g Sbst. verbraucht. 16.40 ccm 0.2865-*n*. Lauge; ber. 16.44 ccm.

Für das Isopropyl-acetat (VIII) hat man früher gefunden<sup>5</sup>):

$k_{25} = 0.00370$ , 0.00360, 0.00350. Der neue Wert 0.00381 ist erheblich höher. —  $c_E = 0.08$ ,  $c_{HCl} = 0.1948$ .

#### [Methyl-äthyl-carbin]-formiat<sup>8</sup>) (IX).

Aus *sek.*-Butylalkohol (inaktiv) und wasser-freier Ameisensäure unter Zusatz von Zinkchlorid dargestellt, siedete der Ester bei 94.5—95°/760 mm.

$d_4^{20} = 0.8803$ . —  $n_D^{20} = 1.38973$ . —  $M_D = 26.97$  (ber. 26.94). — 0.1692 g Sbst. verbraucht. 5.58 ccm 0.2936-*n*. Lauge; ber. 5.65 ccm.

<sup>7</sup>) Palomaa, Chem.-Ztg. **1904**, 20; Annal. Acad. Scient. Fennicae A **10**, Nr. 17 [1917]. — Béhal u. Sommelet, Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 300 [1904].

<sup>8</sup>) Über die *d*-Form des Esters: Pickard, Kenyon u. Hunter, Journ. chem. Soc. London **123**, 9 [1923].

[Methyl-äthyl-carbin]-ester der Methoxy-essigsäure (XI).

Ein Gemisch von *sek.*-Butylalkohol (20 g), Methoxy-essigsäure (24.5 g) und wasser-freiem Kupfersulfat (5 g) wurde 12 Stdn. stehen gelassen, dann mehrere Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, der resultierende Ester mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert, wobei er größtenteils bei 168—168.5<sup>0</sup>/756 mm überging.

$d_4^{20} = 0.9522$ . —  $n_D^{20} = 1.40741$ . —  $M_D = 37.83$  (ber. 37.82). — 0.7400 g Sbst. verbraucht. 17.51 ccm 0.2865-*n.* Lauge; ber. 17.68 ccm.

[Diäthyl-carbin]-formiat (XII).

Sdp.<sub>.768</sub> 116.5—117.5<sup>0</sup>. —  $d_4^{20} = 0.8729$ . —  $n_D^{20} = 1.39625$ . —  $M_D = 31.79$  (ber. 31.66). — 0.1704 g Sbst. verbraucht. 4.87 ccm 0.2936-*n.* Lauge; ber. 5.00 ccm.

[Diäthyl-carbin]-ester der Methoxy-essigsäure (XIV).

Analog wie die Verbindung XI dargestellt. — Sdp.<sub>.761</sub> 184.5—185<sup>0</sup>. —  $d_4^{20} = 0.9420$ . —  $n_D^{20} = 1.41324$ . —  $M_D = 42.39$  (ber. 42.44). — 0.3330 g Sbst. verbraucht. 7.17 ccm 0.2865-*n.* Lauge; ber. 7.26 ccm.

[Methyl-*n*-propyl-carbin]-ester der Methoxy-essigsäure (XVI).

In analoger Weise wie die Verbindung XI dargestellt. — Sdp.<sub>.765</sub> 185.5—186<sup>0</sup>. —  $d_4^{20} = 0.9391$ . —  $n_D^{20} = 1.41244$ . —  $M_D = 42.46$  (ber. 42.44). — 0.5631 g Sbst. verbraucht. 12.00 ccm 0.2865-*n.* Lauge; ber. 12.20 ccm.

Vergleichshalber sei weiter angeführt: Vinyl-acetat (XVII),  $k_{25} = 0.0090$  (0.00813<sup>9)</sup>),  $c_E = 0.042$ ,  $c_{HCl} = 0.1061$  (0.05 u. 0.1<sup>9)</sup>). — Phenyl-acetat (XIX),  $k_{25} = 0.00423$  (0.00398<sup>10)</sup>, 0.00469<sup>9)</sup>, 0.0046<sup>11)</sup>),  $c_E = 0.037$ ,  $c_{HCl} = 0.2438$  (0.1<sup>10)</sup>, 0.1<sup>9)</sup>, 1.0<sup>11)</sup>).

## 60. Aristid v. Grosse: Zur Herstellung von Protactinium.

[Aus d. Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1934.)

Die gelungene Herstellung von 500 mg Protactinium in Form reiner Salze im O. Hahnschen Institut durch seine Mitarbeiter G. Graue und H. Käding<sup>1)</sup>, unter Mitwirkung von O. Erbacher, begrüßen wir auf das aufrichtigste, umso mehr als hierbei unser technisches, sowie Laboratoriums-Verfahren benutzt worden ist. Da die genannten Forscher hierbei auf einige Schwierigkeiten gestoßen sind, möchten wir kurz auf diese eingehen.

Unser technisches Verfahren ist im Jahre 1928 im Hauptlaboratorium der I.-G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen a./Rh., bei der Verarbeitung von etwa  $\frac{1}{2}$  Tonne Joachimsthaler Radium-Rückstände und Isolierung der ersten 40 mg Protactinium ausgearbeitet worden. Die Arbeit ist durch die Vermittlung von Hrn. O. Hahn und das freundliche Entgegenkommen der HHrn. V. Villiger, K. H. Meyer, H. Mark und Osthelder von der

<sup>9)</sup> Skrabal u. Zahorka, Monatsh. Chem. 48, 459 [1927]. <sup>10)</sup> Löwenherz, Ztschr. physikal. Chem. 15, 389 [1894]. <sup>11)</sup> Smith u. Paterson, Journ. chem. Soc. London 1926, 940.

<sup>1)</sup> II. Auflage, Band 8, S. 641, 1931.