

durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt zu werden. Gegen Ende erlitzt man noch einige Zeit im Ölbade zum Sieden, saugt nach dem Abkühlen von dem abgeschiedenen Natriumbromid ab und wäscht mehrmals mit Toluol nach. Die toluolische Lösung wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und nach dem Abdampfen des Toluols im Vakuum destilliert. Man erhält das *o*-[β -Naphtho-methyl]-phenol als ein bei $189^{\circ}/2$ mm siedendes Öl, das beim Anreiben erstarrt und nach dem Umlösen aus Petroläther (Sdp. $70\text{--}80^{\circ}$) schöne Krystallnadeln bildet; Schmp. 69° .

0.0645 g Sbst.: 0.1409 g CO_2 , 0.0233 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 86.77, H 5.98. Gef. C 87.04, H 6.11.

Darstellung des *p*-[β -Naphtho-methyl]-phenols.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen bekannten Vorschriften zur Darstellung *p*-benzylierter Phenole verfahren wir folgendermaßen: 9 g Phenol werden auf dem Wasserbade mit 21 g β -[Brom-methyl]-naphthalin zusammengesmolzen und zur Mischung etwas Zink gegeben. Die Reaktion setzt dann unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung ein; läßt diese nach, so erwärmt man noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade und destilliert das Reaktionsprodukt ohne weitere Reinigung bei 2 mm Druck. Das *p*-[β -Naphtho-methyl]-phenol geht bei $192^{\circ}/2$ mm zunächst ölig über und scheidet sich aus Petroläther in weißen Nadeln vom Schmp. 96° ab.

0.0416 g Sbst.: 0.1328 g CO_2 , 0.0223 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 86.77, H 5.98. Gef. C 87.06, H 6.28.

69. Robert Schwarz und Heinz Achenbach: Über das Stickstoffperoxyd NO_3 .

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 18. Januar 1935.)

Im Anschluß an die kürzlich durchgeführte Darstellung des Schwefeltetroxyds¹⁾ stellten wir Versuche über die Wirkung der Glimmentladung auf Stickstoffdioxid-Sauerstoff-Gemische an. Wir hofften, auf diesem Wege ein bisher noch nicht isoliertes, mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen aber bereits mehrfach beobachtetes, höheres Oxyd des Stickstoffs zu erfassen. Es gelang in der Tat, unter geeigneten Versuchsbedingungen, dieses Oxyd, welches der Formel NO_3 entspricht, darzustellen und zu charakterisieren.

Daß bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf Gemische von Stickstoffdioxid und Sauerstoff unter Verschwinden der braunen Farbe ein neues Oxyd gebildet wird, hat bereits im Jahre 1881 Berthelot festgestellt²⁾. Im gleichen Jahre beobachteten Hautefeuille und Chappuis³⁾, daß das Spektrum eines neuen Oxyds auftrat, wenn sie ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff durch einen Siemens-Ozonisator leiteten. Sie gaben dem Oxyd, allerdings ohne nähere Begründung, die Formel N_2O_6 . Später

¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 271 [1934].

²⁾ Bull. Soc. chim. Paris [2] **35**, 227 [1881]; Ann. Chim. Phys. [5] **22**, 432 [1881].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **92**, 80, 134, **94**, 1111, 1306 [1881].

glaubte F. Raschig⁴⁾, dieses Oxyd durch Versuche isoliert zu haben, in denen er unter flüssiger Luft einen Lichtbogen brennen ließ. Hierbei schieden sich blaugrüne Flocken ab, deren Analyse auf die Formel NO_3 bzw. N_2O_6 stimmen sollte. Daß diese Angabe nicht richtig ist, wurde einige Jahre später von Ernst Müller⁵⁾ nachgewiesen. Er stellte fest, daß der hohe Sauerstoffgehalt des vermeintlichen Oxydes auf einer Beimengung von Sauerstoff in N_2O_3 beruhte, eine Annahme, die durch die von Helbig⁶⁾ durchgeführte Synthese des N_2O_3 mit Hilfe des Hochspannungs-Lichtbogens unter flüssiger Luft bekräftigt wurde. Durch spektroskopische Untersuchungen wurde von Warburg und Leithäuser⁷⁾ nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von Ozon auf Stickstoffpentoxyd ein neues Oxyd entsteht. Diese Befunde haben in neuester Zeit H. J. Schumacher und G. Sprenger⁸⁾ bestätigt. Sie haben außerdem eine eingehende kinetische Untersuchung über den Reaktionsverlauf zwischen N_2O_5 und O_3 angestellt. Aus Analogie zu den Spektren von NO_2 und N_2O_4 folgern sie, daß dem Oxyd die monomere Formel NO_3 zuzuschreiben sei.

Zu beachten ist, daß die genannten früheren Autoren bereits Formeln für das neue Oxyd aufstellten, ohne eine experimentelle Begründung dafür zu haben, denn eine Isolierung und Analysierung der Substanz war bisher nicht erfolgt.

Wir benutzten für unsere Versuche die gleiche Apparatur, deren wir uns kürzlich zur Synthese des Schwefeltetroxyds mit Erfolg bedient hatten. Ein Gemisch von NO_2 und O_2 im Verhältnis 1:20 strömte mit einem Druck von etwa 1 mm durch die Apparatur; die Glühladung wurde mit einer Spannung von 6.5 KV betrieben. In der mit flüssiger Luft gekühlten, an das Entladungsrohr angeschlossenen Falle F 1 (Fig. 1) sammelte sich allmählich ein Kondensat an, das in einigen Teilen weiß, in anderen hellblau gefärbt war. Es stellte also vermutlich ein Gemisch von N_2O_3 mit höheren Oxyden, wie N_2O_4 und N_2O_5 , dar. Die Analyse des Gemisches, dessen Gesamt-oxydationswert zunächst interessierte, wurde so vorgenommen, daß in die evakuierte Falle eine abgemessene Menge eingestellter Zinnchlorür-Lösung eingelassen wurde. Die Falle wurde dann mit einem mit Kalilauge beschickten Azotometer in Verbindung gebracht. Mit Hilfe eines Kohlendioxyd-Stromes wurde das bei der Reaktion entstandene Stickoxydul N_2O in das Azotometer getrieben, die Zinnchlorür-Lösung wurde mit Jodlösung zurücktitriert. Nach diesem Verfahren ist es nach F. Raschig möglich, alle höheren Oxyde des Stickstoffs zur Stufe des Stickoxyduls zu reduzieren. Durch die von uns vorgenommene gleichzeitige Messung der entstandenen Menge Stickoxydul und der verbrauchten Menge Zinnchlorür gelang es, das Verhältnis $\text{N}_2:\text{O}$ in dem vorliegenden Oxyd-Gemisch zu bestimmen. Dieses ergab sich in einem Versuch zu 1:4.82, in einem anderen zu 1:5.5. Es lag hier also ein Gemisch verschiedener Oxyde vor, das im ersten Falle nahe an die Zusammensetzung des N_2O_5 herankam, im zweiten Falle dieses bereits überschritten hatte. Aus diesen Versuchen ging zwar eindeutig hervor, daß bei der Einwirkung der Glühladung auf das Gasgemisch neben bekannten

4) Ztschr. angew. Chemie **20**, 694 [1907]; Ztschr. anorgan. allgem. Chemie **84**, 115 [1914].

5) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **76**, 324 [1912], **86**, 230 [1914].

6) Ztschr. Elektrochem. **16**, 205 [1910].

7) Ann. Physik **20**, 743 [1906], **23**, 209 [1907].

8) Ztschr. physikal. Chem. **136**, 77 [1928]; Ztschr. Elektrochem. **37**, 674 [1931].

Oxyden auch ein neues, sehr sauerstoff-reiches Oxyd gebildet sein mußte, seine Isolierung gelang auf diesem Wege jedoch nicht. Trotz vielfältiger Variationen der Versuchs-Bedingungen in bezug auf Mischungs-Verhältnis und angelegte Spannung erhielten wir stets in der Falle ein durch die Anwesenheit des blauen N_2O_3 gekennzeichnetes Gemisch. Durch Abänderung der Apparatur konnte diese Schwierigkeit jedoch überwunden werden. Wie in Fig. 1

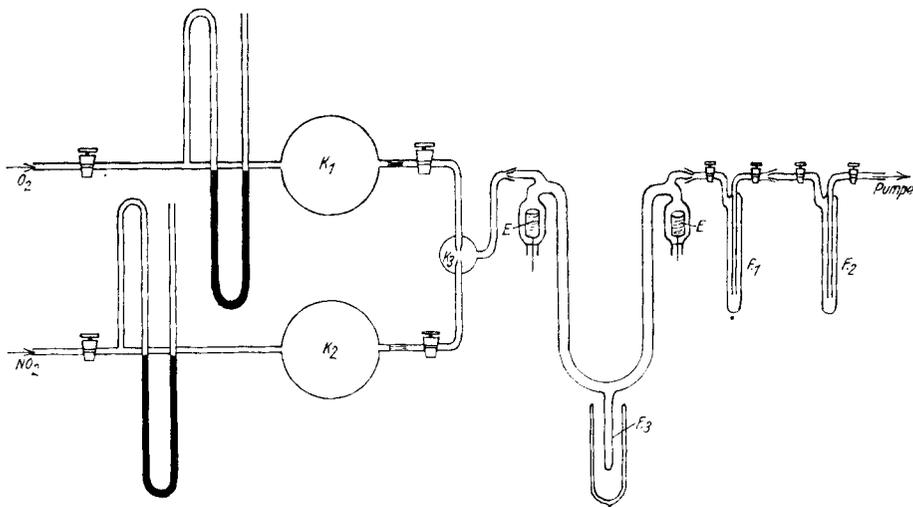


Fig. 1.

wiedergegeben, statteten wir das Entladungsrohr mit einer Falle F_3 aus, die im Entladungsraum selbst angebracht war. Wurde diese während des Versuchs mit flüssiger Luft gekühlt, so schied sich in ihr bei geeignetem Mischungs-Verhältnis der Gase ein rein weißes Kondensat aus. Bei Anwendung eines größeren Sauerstoff-Überschusses als es dem Verhältnis $\text{NO}_2 : \text{O}_2 = 1 : 20$ entsprach, wurde in der Falle flüssiges Ozon beobachtet. Wurde das Gemisch sauerstoff-ärmer gehalten, so trat die Bildung des festen blauen N_2O_3 in Erscheinung.

Die Analyse des weißen Kondensats wurde so vorgenommen, daß die mit flüssiger Luft gekühlte Falle am Entladungsrohr abgeschnitten und in ein mit Zinnchlorür-Lösung beschicktes Rohr gebracht wurde. Wiederum wurde die Menge des Stickoxyduls volumetrisch, die Menge des Sauerstoffs titrimetrisch durch Rücktitration des Zinnchlorürs gemessen. Die Analysen ergaben das Verhältnis $\text{N}_2 : \text{O} = 1 : 6$, wodurch bewiesen war, daß dem neuen Oxyd die Formel NO_3 zuerteilt werden muß.

Um genauere Kenntnis über die Eigenschaften des Peroxyds zu erhalten, führten wir eine thermische Zersetzung in der Weise durch, daß die das Oxyd enthaltende, von der Apparatur abgeschnittene Falle in eine mit Quecksilber-Manometer versehene Vakuum-Apparatur, deren Konstruktion aus Figur 2 hervorgeht, eingebracht wurde. Mit Hilfe eines Pentan-Kältebades wurde die Temperatur unter gleichzeitiger Beobachtung des Druckes langsam gesteigert. Bei einer Temperatur von -142° wurde ein

Druck von 0.5 mm bemerkbar. Dieser vermehrte sich bei Temperatur-Erhöhung dauernd und erreichte bei -14° einen Druck von 22 mm. Bei dieser Temperatur war die feste, weiße Substanz verschwunden und der Gasraum mit braunem Stickstoffdioxyd erfüllt. Hiernach ist also das Stickstoffperoxyd nur bei Temperaturen unter -142° beständig, es zersetzt

sich oberhalb dieser Temperatur langsam unter Sauerstoff-Abgabe und Bildung von NO_2 .

Die große Unbeständigkeit des Oxyds machte leider eine Bestimmung seiner Molekülgröße sowohl durch Dampfdichte - Messung als auch durch Messung der Gefrierpunkts-Erniedrigung in einem Lösungsmittel unmöglich. Im Hinblick auf den sehr tiefliegenden Kondensationspunkt des Oxyds sind wir allerdings der Meinung, daß es sich um monomeres NO_3 handeln wird. Diese Annahme würde mit den oben erwähnten, aus den spektroskopischen

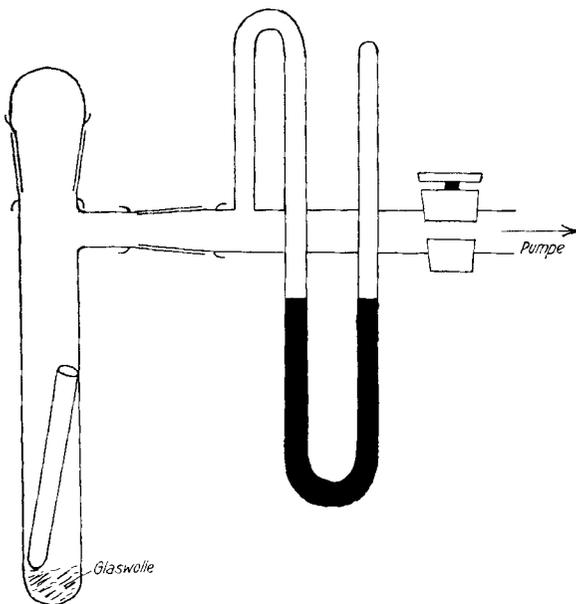


Fig. 2.

Daten abgeleiteten Anschauungen von H. J. Schumacher und G. Sprenger übereinstimmen. Weiterhin spricht für den monomeren und damit koordinativ ungesättigten Charakter des Oxyds die Tatsache, daß es sich aus wäßrigem Medium mit Äther ausschütteln läßt. Das Verteilungs-Verhältnis zwischen Wasser und Äther ist etwa 1:3.

Um einen Einblick in das Oxydationsvermögen des Stickstofftrioxyds in wäßrigem Medium zu bekommen, lösten wir es in 2-n. Salpetersäure, ließen die Lösung auf $15-20^\circ$ kommen, versetzten mit überschüssiger Jodkalium-Lösung und entnahmen von Zeit zu Zeit Proben zur Bestimmung des ausgeschiedenen Jods. Die Jod-Ausscheidung tritt sofort auf, erreicht aber erst nach 30 Min. ihr Maximum. Ist kein Reduktionsmittel vorhanden, so erweist sich das NO_3 in wäßrigem Medium als verhältnismäßig beständig. Es zeigte sich, daß bei der Auflösung in $n/5$ -Schwefelsäure der Oxydationswert in Lösung gegenüber Zinnchlorür erst in etwa 50 Stdn. auf Null sinkt. Diese Angabe bezieht sich auf $15-20^\circ$. Wurde die NO_3 -haltige Lösung aufgekocht, so trat sogleich restlose Zersetzung des NO_3 ein.

Wenn man sich für die monomere Form entscheidet, bleibt für die Konstitution des Oxyds nur die Formel $\text{O} : \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ übrig. In diesem Fall könnte in wäßrigem Medium eine Hydrolyse erfolgen, bei der neben NO_2 Hydro-

peroxyd gebildet würde. Eine solche Reaktion tritt jedoch, wie das Verhalten der wäßrigen Lösung gegenüber Titansulfat und Kaliumpermanganat beweist, nicht ein. Es erfolgt weder eine Gelbfärbung des ersten Reagenses, noch eine Umsetzung mit Permanganat, und zwar auch dann nicht, wenn man gemäß unseren früheren Erfahrungen⁹⁾ der Lösung als Katalysator eine kleine Menge Ammoniummolybdat zusetzt.

Damit ist auch erwiesen, daß dem Oxyd nicht die Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ zukommen kann. Es ist nicht identisch mit dem bimeren Oxyd N_2O_6 , das nach J. Trifonow¹⁰⁾ bei der Umsetzung von N_2O_5 mit H_2O_2 als Anhydrid der von Raschig¹¹⁾, Schmidlin¹²⁾, D'Ans¹³⁾, Pollack¹⁴⁾ und Fichter¹⁵⁾ bearbeiteten Persalpetersäure, HNO_4 , entsteht.

Es bleibt noch die Frage offen, ob das NO_3 als Anhydrid einer Persäure $\text{H}_2\text{N(IV)O}_4$ zu fungieren vermag. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, wurde das Peroxyd in Wasser und auch in verd. Natronlauge gelöst. Bei der Umsetzung mit Wasser tritt saure Reaktion ein, und die Lösung zeigt oxydierende Eigenschaften. Das Verhältnis der Säure zum Oxydationswert — gemessen an der Reaktion mit Zinnchlorür — entspricht jedoch nicht dem nach der Gleichung $\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{NO}_4$ zu fordernden Zahlen-Verhältnis $2\text{H} : 1\text{O}_a$. Beim Einbringen des Oxyds in eine gemessene Menge $n/10$ -NaOH ergab sich folgendes: Die Lauge wurde zum Teil neutralisiert, in der Lösung waren Nitrat und Nitrit nachweisbar, daneben blieb peroxydische Reaktion bestehen. Das Verhältnis von gebildeter Säure ($\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$) zum Oxydationswert betrug anfänglich $2 : 5.8$ und veränderte sich allmählich derart, daß auf je 1 Atom verschwindenden aktiven Sauerstoffs 2 Atome Säure-Wasserstoff gebildet wurden (vergl. Tabelle 4). Hieraus folgt, daß das NO_3 nicht das Salz einer entsprechenden Säure bildet, sondern sich nach $2\text{NO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{O}$ umsetzt. Es tritt also eine Disproportionierung nach Nitrat und Nitrit unter gleichzeitiger Abgabe von Sauerstoff ein. Dieser Vorgang verläuft sowohl mit Wasser als auch mit Natronlauge nur langsam. Auch nach 3 Tagen ist eine peroxydische Reaktion noch festzustellen. Bei der allmählichen Umsetzung tritt eine entsprechende Steigerung des Säure-Wertes der Lösung in stöchiometrischem Verhältnis zu der Verminderung des Oxydationswertes ein. Wenn das Oxyd glatt unter Bildung eines Salzes wie Na_2NO_4 reagieren würde, müßte das Verhältnis von Alkaliverbrauch zu Oxydationsvermögen den Zahlen $2\text{H} : 1\text{O}$ entsprechen, und zwar sowohl in der ursprünglichen als auch in der gealterten Lösung. In diesem Fall müßte auch die Bildung von Nitrit ausbleiben.

Das Peroxyd ist also ebensowenig wie das ihm zugrunde liegende Stickstoffdioxid als Anhydrid einer Säure zu bezeichnen. Es zersetzt sich vielmehr auch in wäßrigem Medium unter Abgabe von Sauerstoff und Bildung von Stickstoffdioxid, welches letzteres dann weiter unter Nitrat- und Nitrit-Bildung reagiert.

⁹⁾ R. Schwarz u. H. Giese, B. **66**, 311 [1933].

¹⁰⁾ J. Trifonow, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **124**, 123 [1922].

¹¹⁾ Raschig, B. **40**, 4585 [1907].

¹²⁾ J. Schmidlin u. P. Massini, B. **43**, 1162 [1910].

¹³⁾ J. D'Ans, Ztschr. Elektrochem. **17**, 850 [1911]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **73**, 344 [1912].

¹⁴⁾ F. Pollack, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **143**, 143 [1925].

¹⁵⁾ F. Fichter u. E. Brunner, Helv. chim. Acta **12**, 305 [1929].

Beschreibung der Versuche.

1) Apparatur: In Fig. 1 ist die verwendete Apparatur schematisch wiedergegeben. In den an das Entladungsrohr angeschlossenen Fallen F 1 und F 2 scheidet sich ein Gemisch von Stickoxyden ab, während in der an das Entladungsrohr angeschmolzenen Falle F 3 reines NO_3 kondensiert wird. Die Elektroden bestehen aus Aluminiumblech.

2) Analyse des NO_3 : Die vom Entladungsrohr abgeschnittene Falle F 3 wurde in ein mit einer bestimmten Menge eingestellter Zinnchlorür-Lösung beschicktes Rohr gebracht. Dieses gestattete, nach Verschluss mit einer Schriffkappe, ein Hindurchleiten von Kohlendioxyd und somit ein Wegführen des gebildeten Stickoxyduls in ein Azotometer. Das Rohr wurde bereits vor dem Einbringen der Falle mit luft-freiem CO_2 gefüllt. Ein kräftiger Strom dieses Gases, der während des Abnehmens der Verschlusskappe bei Einführung der Falle durch die Apparatur strömte, verhinderte das Eindringen von Luft.

Analysen-Beispiele:

1) Vorgelegt: 5 ccm SnCl_2 -Lösung, entspr. 209.15 ccm n_{10} -Jodlösung. Zur Rücktitration verbraucht: 204.5 ccm n_{10} -Jodlösung. Oxydationswert: 4.65 ccm n_{10} -Jodlösung. Im Azotometer gemessen: 11.2 ccm N_2O (758 mm, 22°). Molverhältnis als $\text{N}_2\text{O}:\text{O} = 1:4.95$, $\text{N}_2:\text{O} = 1:5.95$.

2) Vorgelegt: 5 ccm SnCl_2 -Lösung, entspr. 248.8 ccm n_{10} -Jodlösung. Zur Rücktitration verbraucht: 243.6 ccm n_{10} -Jodlösung. Oxydationswert: 5.2 ccm n_{10} -Jodlösung. Im Azotometer gemessen: 12.6 ccm N_2O (764 mm, 23°). Molverhältnis also $\text{N}_2:\text{O} = 1:5.97$.

3) Thermische Zersetzung des NO_3 : Hierbei wurden die aus Tabelle 1 ersichtlichen Werte erhalten (Apparatur s. Fig. 2).

Tabelle 1.

Temperatur	Druck mm	Temperatur	Druck mm
—160°	0.0	—	—
—145°	0.0	—39°	16.5
—142°	0.5	—34°	20.0
—140°	1.0	—27°	21.0
—130°	2.5	—21°	21.5
—120°	7.5	—14°	22.0
—96°	12.0	—9°	22.8
—54°	14.0	0°	27.0
—47°	15.0	+2°	27.5

4) Die Zersetzungs-Geschwindigkeit des in 2-n. Salpetersäure gelösten NO_3 bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure geht aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2a.

Zeit	ccm n_{50} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
0 Min.	1.6
10 „	2.0
20 „	2.3
30 „	2.6
40 „	2.7
50 „	2.8
70 „	2.8
100 „	2.9
230 „	3.1
20 Stdn.	3.4

Tabelle 2b.

Blindversuch mit gleichen Mengen 2-n. HNO_3 und HJ.	
Zeit	ccm n_{50} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
0 Min.	0.0
60 „	0.05
150 „	0.05
6 Stdn. 30 Min.	0.05
20 Stdn.	0.25

Die nach 50 Min. noch fortschreitende Jod-Ausscheidung beruht, wie der Blindversuch zeigt, auf der Oxydation der Jodwasserstoffsäure durch Luft-Sauerstoff.

5) Die Zersetzungs-Geschwindigkeit nach Auflösen des NO_3 in $n/5$ -Schwefelsäure wurde so gemessen, daß Proben von je 10 ccm nach bestimmten Zeiten mit SnCl_2 -Lösung versetzt und in CO_2 -Atmosphäre mit $n/50$ -Jodlösung zurücktitriert wurden. Die Resultate zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Zeit	ccm $n/50$ -Jod	Zeit	ccm $n/50$ -Jod
0 Min.	3.5	6 Stdn.	1.5
30 „	3.0	23 „	1.0
60 „	2.0	30 „	0.6
2 Stdn.	1.8	47 „	0.3
3 „	1.6	60 „	0.0

6) Bei Auflösen des NO_3 in Wasser und gleichzeitiger Titration der gebildeten Säure mit $n/50$ -NaOH und des Oxydationswertes mit Zinnchlorür und $n/50$ -Jodlösung in je 10 ccm wurden folgende Werte erhalten:

Sofort verbraucht 9.8 ccm $n/50$ -NaOH, 7.0 ccm $n/50$ -Jodlösung.
Nach 17 Stdn. verbraucht .. 10.2 „ „ „ „ 5.0 „ „ „

Wurde das NO_3 in einer bestimmten Menge $n/10$ -Natronlauge aufgelöst und durch Rücktitration der $n/10$ -NaOH mit $n/10$ - H_2SO_4 die gebildete Säure-Menge und durch Titration mit SnCl_2 und $n/50$ -Jodlösung der Oxydationswert bestimmt, so ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 4.

Zeit	gebildete $n/10$ -Säure	verbrauchtes $n/50$ -Jod	Verhältnis 2H:O
0	0.2 ccm $n/10$ -	2.9 ccm	2:5.8
21 Stdn.	0.3 „	2.4 „	3:4.8
47 „	0.4 „	1.9 „	4:3.8
69 „	0.5 „	1.4 „	5:2.8

70. K. v. Auwers und O. Ungemach: Zur Zerreißbarkeit der Kohlenstoffkette in Bernsteinsäure-Derivaten.

(Eingegangen am 22. Januar 1935.)

Vor einem Jahr¹⁾ teilten wir mit, daß in den aromatischen Monamiden und Imiden der Oxy-trimethyl-bernsteinsäure die Kohlenstoffkette auffallend leicht zerrissen wird, wenn man auf diese Substanzen heiße Augen einwirken läßt. So werden z. B. aus der *p*-Tolilsäure und dem *p*-Tolil jener Säure durch alkohol. Alkali schon bei Wasserbad-Temperatur reichliche Mengen des *p*-Toluidids der Isobuttersäure gebildet. Es fragte sich, ob diese Erscheinung allgemein bei hochsubstituierten Bernsteinsäuren auftritt, oder ob Natur und Zahl der Substituenten dabei eine Rolle spielen.

Um dies zu entscheiden, haben wir zunächst entsprechende Derivate der Tri- und Tetramethyl-bernsteinsäure, sowie der *asymm.* Dimethyl-

¹⁾ B. 67, 249 [1934].