

*p*-Chlorbenzoyl-bis-dimethylaminophenylmethan: 1.3 g *p*-Chlorphenacyl-pyridiniumbromid<sup>7)</sup>, 0.43 g Nitrosobenzol und 1 g Dimethylanilin erhitzt man in 15 ccm Alkohol 1 Stde. auf dem Wasserbad in der Druckflasche: 1 g = 61% d. Th. Gelbliche, prismatische Nadeln aus 50 Tln. Alkohol, Schmp. 148°; mit PbO<sub>2</sub>/Eisessig tiefblau. Kein Verlust.

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>2</sub>Cl (392.5). Ber. C 73.37, H 6.37. Gef. C 73.03, H 6.09.

Bis-*[p*-dimethylaminophenyl]-acetylthiophen: aus 2.26 g ω-Acet-thienonyl-pyridiniumbromid<sup>8)</sup>, 2 ccm Dimethylanilin und 1 g Nitrosobenzol in 18 ccm Alkohol durch 1-stdg. Rückfluß-Erhitzen: 1.35 g (46% d. Th.). Aus 125 Tln. Alkohol gelbliche Prismen und Blättchen vom Schmp. 168—169°. Kein Verlust.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>S (364). Ber. C 72.53, H 6.59. Gef. C 72.33, H 6.94.

Trimethylacetyl-bis-*[p*-dimethylamino-phenyl]-methan: aus Pinakolinylnyl-pyridiniumbromid<sup>7)</sup> in Alkohol mit Nitrosobenzol und Dimethylanilin durch 5-tägiges Stehenlassen bei 20°. Aus Alkohol feine, farblose Nadeln, leicht löslich in heißem Benzol; Schmp. 158—159°. Auch dieses, durch einen aliphatischen Acylrest substituierte Methan wird mit PbO<sub>2</sub>/Eisessig tiefblau.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>2</sub> (338). Ber. C 78.11, H 8.88. Gef. C 78.34, H 9.08.

## 292. Fritz Zetzsche und Artur Fredrich: Die Kennzeichnung von Carbonsäuren als Ureide mit Hilfe der Carbodiimide (V. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. August 1939.)

Kürzlich<sup>1)</sup> zeigten wir, daß das Carbodicyclohexylimid unter denselben Bedingungen, bei denen aus aromatischen Carbodiimiden (Tolyl- und Dimethylaminophenyl-imid) nahezu ausschließlich Ureide bei Gegenwart von Carbonsäuren gebildet wurden, hauptsächlich unter Übergang der Carbonsäure in Säureanhydrid zu Dicyclohexylharnstoff umgewandelt wurde.

Da schon früher<sup>2)</sup> beobachtet wurde, daß die Anhydridbildung nicht nur von der Natur des Carbodiimids und der Carbonsäure, sondern auch von der Umsetzungstemperatur und dem Lösungsmittel abhängig ist, haben wir uns bemüht, auch Carbodicyclohexylimid in Ureide überzuführen, mit dem Ergebnis, daß auch für dieses Carbodiimid die Reaktionsbedingungen weitgehend für die Umsetzungsrichtung maßgebend sind.

So neigt Benzoesäure unter gleichen Bedingungen mehr der Ureidbildung zu als die aliphatischen Säuren wie Buttersäure und Stearinsäure.

Die Ureidbildung ist ferner innerhalb jeder Säuregruppe begünstigt durch höhere Temperatur.

Schließlich ist die Natur des Lösungsmittels von wesentlichem Einfluß, unter denen besonders Pyridin aber auch Alkohole die Ureidbildung fördern. Die Wirkung des Pyridins war schon früher festgestellt und nutzbar<sup>3)</sup> gemacht worden. Die Anwendung von Alkoholen ist praktisch nur beim

<sup>7)</sup> B. **69**, 933 [1936].

<sup>8)</sup> B. **68**, 1189 [1935].

<sup>1)</sup> B. **72**, 1477 [1939].

<sup>2)</sup> B. **71**, 1089, 1517, 2096 [1938].

<sup>3)</sup> F. Zetzsche u. H. Lindlar, B. **71**, 2096 [1938].

Carbodicyclohexylimid möglich, da dieses im Gegensatz<sup>1) 4)</sup> zu den aromatisierten Carbodiimiden von Alkoholen auch bei mehrstündigem Sieden nicht verändert wird.

So gelang es uns, durch Anwendung höherer Temperatur und von Pyridin oder Alkoholen als Lösungsmittel die Ureidbildung in einigen Fällen zur Hauptreaktion zu machen und die Benzoesäure-, Buttersäure- und Stearinsäureureide des Dicyclohexylharnstoffs zu gewinnen, während die von uns bei den aromatischen Carbodiimiden üblicherweise angewandte Arbeitsmethode zur Darstellung von Ureiden in Äther, Benzol oder auch Aceton<sup>5)</sup> aber auch in Petroläther und Hexahydrobenzol oder ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur beim Carbodicyclohexylimid fast ausschließlich zur Anhydridbildung führt, besonders bei Verwendung von Fettsäuren.

Dieses Ergebnis läßt nun eine Deutung für die bei der Entsäuerung von Ölen und Fetten mit Carbodicyclohexylimid auftretenden Neben- und Folgereaktionen<sup>1) 6)</sup> zu. Es wird neben der Hauptreaktion: Bildung von Säureanhydrid und schwerlöslichem Dicyclohexylharnstoff eine gewisse aber kleine Menge der betreffenden Fettsäureureide gebildet. Je nach dem Hydroxygehalt des Öles oder Fettes, der Umsetzungstemperatur und der Reaktionsdauer kann eine bestimmte Menge des primär gebildeten Säureanhydrids zu Ester und freier Säure umgesetzt werden, welche letztere wiederum unter Verbrauch weiteren Carbodiimids den obigen Reaktionsfolgen unterliegen wird. So erklärt sich der von uns bei der Bestimmung überschüssigen Carbodiimids festgestellte Mehrverbrauch an Carbodiimid über das Mol.-Verhältnis von 1 Mol. Carbodiimid auf 2 Mol. Säure hinaus<sup>1)</sup>.

Die Verschiebung der Anhydrid- zur Ureidbildung in Alkoholen und Basen verhindert weiter eine annähernd quantitative Darstellung von Estern und substituierten Säureamiden aus je einem Mol. Carbonsäure und Carbodicyclohexylimid bei Gegenwart von Alkoholen oder Aminen.

Den von uns dargestellten Stearyl-dicyclohexylharnstoff prüften wir auf seine Löslichkeit in Olivenöl. Bei Raumtemperatur (18—22°) zeigte eine warm hergestellte Lösung bei einem Gehalt bis zu 1.8 % Ureid auch nach mehrtägigem Stehenlassen in Gegenwart von Impfkristallen keine Ausscheidung, höher prozentige Lösungen gaben Ausscheidungen warziger Krystallaggregate. Da beim Erwärmen selbst eine 10-proz. Lösung zwischen 50—60° völlig klar wird und der fragliche Stearylharnstoff bei 73—75° schmilzt, können die nach der Arbeitsweise von E. Schmidt und Mitarbeitern<sup>6)</sup> bei 70—80° erhaltenen schwerlöslichen krystallinen Ausscheidungen keine Ureide des Dicyclohexylharnstoffs sein, sondern sind, wie wir bereits<sup>1)</sup> mitteilten, Cyclohexylharnstoff selbst.

Die Schwerlöslichkeit des Dicyclohexylharnstoffs ermöglicht aber den bequemen Nachweis von freier Carbonsäure in Säureanhydriden, wobei nach unseren Beobachtungen sich ein Säuregehalt bis etwa 0.1% herunter durch rasche Abscheidung des Harnstoffs zu erkennen gibt. Während für die festen Säureanhydride der Schmelzpunkt einen recht guten Maßstab für den Reinheitsgrad abgibt, da Säure und Säureanhydrid im Gemisch miteinander eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung aufzuweisen pflegen, läßt sich der Reinheitsgrad der vielgebrauchten flüssigen Säureanhydride, Essig-, Propion- und Buttersäureanhydrid, nicht durch den Schmelzpunkt

<sup>4)</sup> F. Zetzsche, H. E. Meyer, H. Overbeck u. W. Neger, B. **71**, 1513 [1938].

<sup>5)</sup> F. Zetzsche u. G. Röttger, B. **72**, 1599 [1939].

<sup>6)</sup> E. Schmidt, W. Hahn, H. Duttenhöfer u. J. Maerkel, B. **72**, 945 [1939].

prüfen, wohl aber durch die Harnstoffbildung auf Zusatz von Carbodicyclohexylimid beurteilen. Bis zu einem gewissen Grade kann die Reaktion auch quantitativ ausgestaltet werden. Sie kann aber auch benutzt werden, um säurehaltige Anhydride bequem in nahezu säurefreie Anhydride zu verwandeln.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Darstellung von Acyl-dicyclohexyl-harnstoffen.

a) Benzoylverbindung: In eine eben im Sieden gewesene Lösung von 1 g Carbodicyclohexylimid in 10 ccm Pyridin wurden anteilsweise 0.59 g Benzoesäure eingetragen und das Ganze 1 Stde. bei 100° gehalten. Nach dem Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wurde vom ausgeschiedenen Cyclohexylharnstoff (0.04 g) abgesaugt und das Filtrat im Vak. eingengt und mit Petroläther versetzt. Das ausgefallene Ureid (1.5 g = 94.4% d. Ber.) wurde aus wenig Methanol umkrystallisiert. Farblose Stäbchen vom Schmp. 160—161°, in der Wärme leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwerlöslich in Petroläther.

5.811 mg Sbst.: 0.441 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{20}H_{28}O_2N_2$  (328.2). Ber. N 8.53. Gef. N 8.66.

Es wurden erhalten in entsprechenden Versuchen und Aufarbeitung:

in Pyridin	(15 Stdn., Raumtemp.):	Harnstoff 41,	Ureid 55.5 %	d. Ber.
„ Aceton	( 7 „ „ 56° ):	„ 37,	„ 60 %	d. Ber.
„ Essigester	( 4 „ „ 77° ):	„ 37,	„ 41 %	„ „
„ Äther	( 5 „ „ 35° ):	„ 70,	„ 28 %	„ „
„ Cyclohexan	( 4 „ „ 81° ):	„ 73,	„ 18 %	„ „
„ Benzol	(15 „ „ Raumtemp.):	„ 86,	„ 15 %	„ „
„ „	( 8 „ „ 80° ):	„ 82,	„ 18 %	„ „
„ Methanol	(15 „ „ Raumtemp.):	„ 50,	„ 53 %	„ „
„ „	( 2 1/2 Stdn., 65° ):	„ Spur,	„ 92 %	„ „

Bei den Versuchen in Äther, Cyclohexan und Benzol wurde nach Abtrennung des Ureids aus den Petroläthermutterlaugen Benzoesäure-anhydrid isoliert.

Im letzten Versuch wurde die Benzoesäurelösung in Methanol innerhalb von 2 Stdn. zur siedenden Methanol-Lösung zugetropft.

b) Stearylverbindung: Darstellung wie unter a) aus 1 g Imid, 10 ccm Pyridin und 1.38 g Stearinsäure. Nach Abtrennung des Harnstoffs (0.1 g = 18% d. Ber.) wurde durch Zusatz von wenig Wasser das Ureid gefällt, gründlich ausgewaschen, auf Ton getrocknet (Ausb. 2.0 g = 83% d. Ber.), aus Petroläther und 3-mal aus Äther umkrystallisiert. Lange, dünne Stäbchen vom Schmp. 73—75°, leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, in der Wärme leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Petroläther.

6.662 mg Sbst.: 0.344 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{31}H_{58}O_2N_2$  (490.5). Ber. N 5.71. Gef. N 5.94.

Entsprechende Ansätze je bei Siedetemp. in Äther und Essigester gaben 92 und 55% d. Ber. Harnstoff. Aus dem Ätherversuch wurde Stearinsäureanhydrid gewonnen. Ein Ansatz aus 2.1 g Imid, 40 ccm absol. Alkohol, zu dem während des Siedens anteilsweise 2.8 g Stearinsäure gegeben wurden, ergab nach 8-stdg. Kochen neben 0.55 g Harnstoff 3.2 g Ureid.

c) Butyrylverbindung: Zu einer siedenden Lösung von 1.4 g Imid in 22 ccm Methanol ließ man ein Gemisch von 0.6 g Buttersäure in 8 ccm Methanol langsam zutropfen. Nach 2-stdg. Kochen wurde in Eis gekühlt und das Ausgefallene abfiltriert. Die Mutterlauge wurde im Vak. eingedunstet und mit Petroläther versetzt. Beide Rückstände wurden mit Benzol ausgezogen, es blieben 0.4 g Harnstoff ungelöst. Die zur Trockne gebrachte Mutterlauge ergab 1.1 g Butyrylureid, das wiederholt aus wenig Methanol umkrystallisiert wurde. Ungleichförmige, kurze Stäbchen vom Schmp. 144–145°.

0.724 mg Sbst.: 0.5635 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{17}H_{30}O_2N_2$  (294.2). Ber. N 9.51. Gef. N 9.68.

## II) Darstellung von Benzoesäure-methylester.

Folgende Arbeitsweise ergab auf Grund zahlreicher Versuche noch die beste Ausbeute an Ester: 3.6 g Benzoesäure und 3.2 g Carbodicyclohexylimid wurden in 10 ccm Methanol 1 Stde. im Sieden gehalten. Dann wurden 1.6 g Imid zugesetzt und wiederum 1 Stde. erhitzt. Darauf wurden nach der zweiten und dritten Stunde nochmals je 0.8 g Imid hinzugefügt. Nach insgesamt 4-stdg. Kochen wurde nach dem Kühlen in Eis abgesaugt. Es wurden 7.7 g Harnstoff + Ureid erhalten. Die Mutterlauge wurde mit Äther verdünnt und mit Sodalösung ausgeschüttelt, aus der nur geringfügige Mengen Benzoesäure erhalten wurden. Aus der Ätherlösung wurden 2.4 g Benzoesäure-methylester erhalten. Die Anfarbung des obigen unlöslichen Rückstandes ergab neben 5 g Cyclohexylharnstoff 1.9 g Benzoesäure-ureid.

## III) Darstellung von Buttersäure-anilid.

Nach Vorversuchen ergab sich zur möglichsten Zurückdrängung der Ureidbildung folgende Arbeitsweise: 1.3 g Buttersäure, gelöst in 15 ccm Benzol, wurden durch Zugabe von 3.05 g Imid anhydriert. Nachdem die bis auf etwa 40° gestiegene Temp. wieder Raumtemp. erreicht hatte, wurde zu dem dicken Brei allmählich innerhalb von 1 1/2 Stdn. eine Lösung von 1.3 g Anilin in 15 ccm Benzol zugegeben, wobei die Temp. durch Kühlung nicht über 25° gebracht wurde. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde abgesaugt. Es wurden 2.1 g Harnstoff erhalten. Aus dem Filtrat wurden durch Verdunsten im Vak. bei Raumtemp. dicke Blöcke des Anilides erhalten, dessen Schmp. durch häufiges Umkrystallisieren aus Benzol auf 93–95°<sup>1)</sup> gebracht werden konnte. Die Trennung vom gleichzeitig gebildeten Buttersäure-ureid ist recht schwierig und verlustreich, so daß Gemische mit höherem Anteil an Ureid kaum zu trennen sind, wie sie besonders bei der Ausführung der Reaktion in der Wärme anfallen.

## IV) Nachweis freier Carbonsäure in Säureanhydriden.

Löslichkeit des Dicyclohexylharnstoffs: Es sind löslich in je 100 ccm: Dioxan (22.5°) 51.2 mg, Benzol (22.5°) 14.4 mg, Petroläther (24°) 2.8 mg, Äther (25°) 30.4 mg, Acetanhydrid (24°) 90.6 mg.

### a) Qualitativer Nachweis.

Man fügt zu einigen ccm eines flüssigen Anhydrids, das in einem gut verschlossenen Gefäß sich befindet, 0.1–0.2 g Carbodicyclohexylimid, worauf meist schon nach einigen Sekunden bei einem Gehalt an freier Säure die Ausscheidung des Harnstoffs in schönen, feinen Nadelchen beginnt. Bei einem Gehalt von etwa 5 und mehr Prozent bildet sich ein Brei aus.

Feste Anhydride werden in einem der obigen trocknen Lösungsmittel gelöst und mit dem Imid versetzt (je etwa 0.1 g in 1–2 ccm Lösungsmittel).

## b) Quantitative Bestimmung.

Zur quantitativen Bestimmung wurden in eine gutschließende, trockne Enghalsflasche 0.5—1 g Dicyclohexylimid gegeben. Nach dem Wägen derselben wurden etwa 2—5 g des flüssigen Anhydrids eingewogen und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit etwa 20 ccm Benzol (Essigsäure-anhydrid) oder Petroläther (Buttersäure-anhydrid) vermischt, einige Stunden in Eis gekühlt und durch einen tarierten Glasfrittziegel filtriert, mit je 10 ccm des angewandten Lösungsmittels gewaschen und der erhaltene Harnstoff nach dem Trocknen bei 100° gewogen. 103.1 g Imid = 112.1 g Harnstoff entspr. 1 Mol. Säure. Im Filtrat kann man sich durch Zugabe einer Messerspitze wasserfreier Oxalsäure von einem Überschuß an Imid überzeugen, der sich durch sofort einsetzende, lebhafte Gasentwicklung bemerkbar macht.

Es gaben:	Gefunden				
	g Anhydrid + g Imid + mg Harnstoff =	mg Säure =	% Säure		
1) Essigsäure-anhydrid puriss. „Kahlbaum“ .....	6.1777	1.0	246.7	132.1	2.14
2) Essigsäure-anhydrid pur. „Kahlbaum“ .....	6.3316	1.0	282.5	151.3	2.39
3) Frakt. I von Nr. 1 .....	9.2342	3.0	1102.6	590.5	6.39
4) „ II „ „ 1 .....	9.1656	1.0	949.7	508.6	5.55
5) „ III „ „ 1 .....	8.6823	1.0	306.6	164.2	1.89
6) „ IV „ „ 1 .....	7.8123	1.0	127.3	68.1	0.87
7) „ V „ „ 1 .....	18.3	1.0	32.8	17.6	0.10
(Kolbenrückstand)					
8) Buttersäure-anhydrid (Kahlbaum) .....	7.5409	0.5	337.4	265.1	3.51
9) Buttersäure-anhydrid (Kahlbaum) .....	7.0927	0.5	314.3	246.9	3.48
10) Buttersäure-anhydrid (Kahlbaum) .....	5.4180	0.5	240.2	188.7	3.48
11) Frakt. I von Nr. 8 .....	11.9688	2.0	1473.7	1157.7	9.67
12) „ II „ „ 8 .....	5.6839	0.5	94.2	74.0	1.30
13) „ III „ „ 8 .....	4.7327	0.5	13.0	10.2	0.22
14) „ IV „ „ 8 .....	11.1983	0.5	7.3	5.7	0.05
15) „ V „ „ 8 .....	4.7	0.5	7.4	5.8	0.12
(Kolbenrückstand)					
16) Frakt. I .....	3.60	0.2	2.0	1.6	0.05
17) „ II .....	3.5380	0.2	3.0	2.4	0.07
18) „ III .....	2.6169	0.2	5.0	3.9	0.15
19) „ IV .....	5.0183	0.2	5.9	4.6	0.09
20) „ V .....	ca. 3.0	enthielt 0.16 g Buttersäure-ureid			
(Kolbenrückstand)					

Bemerkungen: Bei Nr. 3—7 waren 53 g Essigsäure-anhydrid Nr. 1 langsam aus einem Ölbade bei Atm.-Druck fraktioniert worden. Bei Nr. 11—15 waren 40.0 g Buttersäure-anhydrid Nr. 8—10 im Vak. von 18 mm fraktioniert worden. Zu Nr. 16—20 waren 40 g Buttersäure-anhydrid Nr. 8—10 mit einem mittleren Gehalt von 3.5 % Buttersäure mit 1.8 g Imid (ber. 1.64 g) versetzt und nach dem Auflösen 1 Stde. bei Raumtemp. aufbewahrt worden. Dann war der ausgefallene Harnstoff abgesaugt und das Anhydrid wie für Nr. 11—15 fraktioniert worden. Es ist ersichtlich, daß man auf diese Weise bequem zu einem sehr hochprozentigen Anhydrid gelangen kann. Aus dem Kolbenrückstand schieden sich beim Abkühlen Krystalle aus, die sich auf Zusatz von Petroläther vermehrten. Sie erwiesen sich als das Buttersäure-ureid, ihre Menge von

0.16 g entsprach 0.048 g = 3.42 % der anfänglich in den 40 g Anhydrid vorhandenen Buttersäure.

Zur Kontrolle der Bestimmungen wurden 2 Proben der Fraktion IV, Nr. 19, mit Buttersäure versetzt.

1) 3.5234 g Buttersäure-anhydrid mit einem Gehalt von 3.3 mg Buttersäure wurden mit 182.9 g Buttersäure vermischt. Gesamtmenge Säure: 186.2 mg = 4.93 %. Angew. 0.4 g Imid. Gef. 228.9 mg Harnstoff = 179.8 mg Säure = 4.85 %.

2) 3.3063 g Buttersäure mit einem Gehalte von 3.1 mg Säure wurden mit 398.9 mg Buttersäure vermischt. Gesamtsäuremenge: 402.0 mg = 10.85 %. Angew. 0.8 g Imid. Gef. 528.4 mg Harnstoff = 415.1 mg Säure = 11.20 %.

Infolge der geringfügigen Ureidbildung und der Löslichkeit des Harnstoffs in den Anhydriden selbst und dem Anhydrid-Verdünnungsmittelgemisch dürfte die Genauigkeit der Methode stark vom individuellen Charakter der Säure und des Anhydrids abhängen und im allgemeinen nicht die Genauigkeit der schon bekannten Methoden<sup>7) 8) 9)</sup> voll erreichen.

### 293. Ernst Weitz und Fritz Schmidt: Über das Auftreten von Farbe bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen; Analogie zwischen der Wirkung von Adsorption und von Komplex-Bildung (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 23. August 1939.)

Bekanntlich bilden die (farblosen) Triarylmethyl-halogenide mit verschiedenen anorganischen Halogeniden, wie  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$  usw., farbige „Doppelsalze“, die ebenso wie die an sich bereits farbigen Triarylmethylnitrate, -perchlorate, -bisulfate usw. als heteropolare Verbindungen, d. h. als Salze des Triarylmethyl-Kations formuliert werden. Wie wir nunmehr gefunden haben, treten die gleichen Färbungen auf, wenn man die Triarylmethyl-halogenide in Benzol- oder Chloroform-Lösung mit scharf getrocknetem<sup>1)</sup> Silica-Gel oder (weniger gut) mit oberflächlich-aktivem Aluminiumoxyd<sup>2)</sup> zusammenbringt.

Gießt oder saugt man — nach der bei der chromatographischen Analyse üblichen Arbeitsmethode — die Lösung des Triphenylmethyl-halogenids in die vorher trockne Säule des Adsorptionsmittels, so bildet sich eine obere, farbige Schicht, in der die gelöste Substanz restlos zurückgehalten wird, während der farblos bleibende untere Teil der Säule nur mehr das Lösungsmittel enthält. Durch Zusatz von Alkohol oder Aceton, d. h. von Lösungsmitteln, in denen auch die Komplexverbindungen der Triarylmethyl-halogenide nicht existenzfähig sind, wird die Färbung der oberen Schicht zerstört und die beiden Komponenten der Komplexe werden herausgelöst (eluiert).

Wie die Triarylmethyl-halogenide verhalten sich auch die Tetraarylp-xylylen-dihalogenide (I, worin X ein Halogen und Ar ein Arylrest),

<sup>7)</sup> Mentschutkin u. Vasiliev, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **21**, 190 [1889].

<sup>8)</sup> K. F. P. Orton u. H. E. Bradfield, Journ. chem. Soc. London **1927**, 983.

<sup>9)</sup> D. M. Smith u. W. M. D. Bryant, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2452 [1936].

<sup>1)</sup> Das Silica-Gel wurde zermahlen, in einer Porzellanschale unter Umrühren auf etwa 200° erhitzt und bis zur Verwendung über  $P_2O_5$  aufbewahrt.

<sup>2)</sup> „Zur chromatographischen Adsorptionsanalyse“ nach Brockmann.