

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

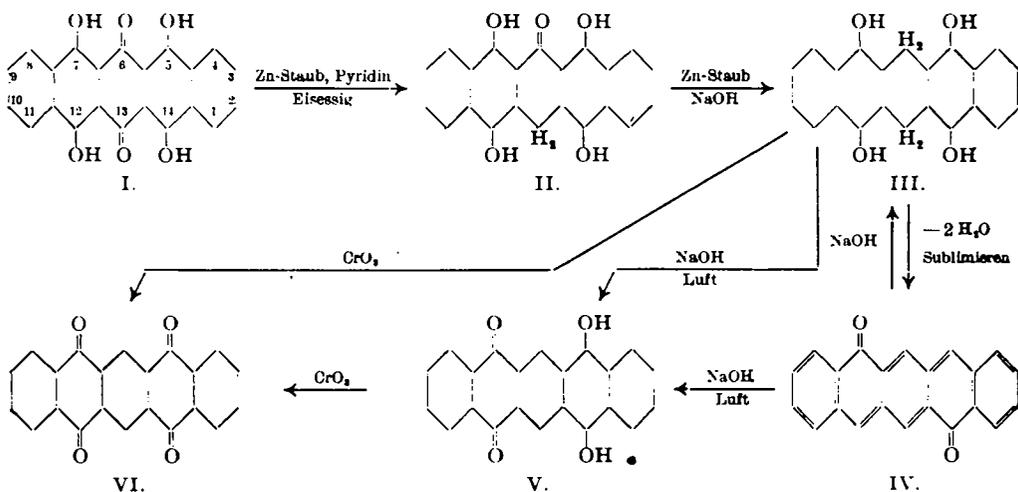
73. Jahrg. Nr. 5. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 409—562 — 1. Mai

## 70. E. Clar: Synthesen in der Pentacen-Reihe (Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, XXXI. Mittel.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretsch, Sudetenland.]  
(Eingegangen am 6. April 1940.)

Nach Bayer<sup>1)</sup> wird aus Leukochinizarin und Phthalsäureanhydrid ein Kondensationsprodukt erhalten, dessen Pentacen-Skelett I Ch. Marschalk<sup>2)</sup> bewies und dessen Darstellungsverfahren er wesentlich verbesserte. Damit wurde ein neuer Weg in die Pentacen-Reihe eröffnet. Von diesem Produkt ausgehend, wurden, wie im folgenden berichtet wird, einige in theoretischer Hinsicht bemerkenswerte Pentacen-Derivate dargestellt, deren Verhalten für die Pentacen-Reihe charakteristisch ist.

Bekanntlich ist Pentacenchinon-(6.13) nicht verküppbar und liefert bei energischerer Reduktion das entsprechende Anthron<sup>2)</sup>. Es wurde nun festgestellt, daß sich Tetraoxypentacenchinon I ganz ähnlich verhält. Nach dem Verfahren von R. Kuhn und A. Winterstein<sup>3)</sup> zur Darstellung von Leukoverbindungen mit Zinkstaub, Pyridin und Eisessig wird aus I bei etwas längerer Einwirkung das Anthron II erhalten, ohne daß ein Hydrochinon als Zwischenstufe auch nur andeutungsweise zu bemerken wäre. Anscheinend wird das Carbonyl für sich allein und nicht als Bestandteil eines Chinons reduziert.



<sup>1)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 298345, Beispiel 6; C. 1917 II, 256.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] 4, 1535 [1937].

<sup>3)</sup> B. 65, 1737 [1932].

Die Verbindung II ist etwas empfindlich gegen Luft, Licht und Umkrystallisieren bei höherer Temperatur, sie wurde als Tetraacetat zur Analyse gebracht. Bei weiterer Reduktion mit Natronlauge und Zinkstaub entsteht Tetraoxy-dihydropentacen III.

Auch hier zeigt sich, daß die Bildung eines rein aromatischen Pentacen-Skelettes vermieden wird und die Reduktion sofort zum Dihydro-Körper führt. III ist besonders im feuchten Zustande luftempfindlich, auch läßt es sich wegen seiner Zersetzlichkeit nicht aus hochsiedenden Lösungsmitteln umkrystallisieren. Hingegen ist sein Tetraacetat beständig und gut krystallisierend.

In verd. Natronlauge wird III durch Luft leicht zu Dioxypentacen-chinon V bzw. dessen grünblauem Dinatriumsalz oxydiert, die beide schon längere Zeit bekannt sind<sup>4)</sup>. Bei weiterer Oxydation mit Chromsäure entsteht das ebenfalls bekannte Pentacendichinon<sup>4)</sup>, das auch durch direkte Oxydation aus III erhalten wird. Damit sind die Strukturformeln der Reduktionsprodukte bewiesen.

Beim Erhitzen spaltet Tetraoxy-dihydropentacen III leicht Wasser ab und gibt das interessante Pentacenchinon-(5.12) IV. Dieses rote, in Lösung grünfluoreszierende Chinon ist der erste Vertreter dieser Art. Beim Kochen mit verd. Natronlauge nimmt es langsam wieder Wasser auf unter Bildung von III, das bei Zutritt von Luft wieder zum Dinatriumsalz von V oxydiert wird.

Ch. Dufraise und J. Houpillart<sup>5)</sup> haben kürzlich das Tetracen-chinon-(5.11) (Naphthacendiachinon) dargestellt, das sich vom bisher unbekanntem 1.5-Naphthochinon durch zwei linear angeordnete Benzolkerne ebenso unterscheidet, wie das Pentacenchinon-(5.12) IV vom unbekanntem 1.5-Anthrachinon. Durch die Einlagerung von je einer Doppelbindung in die hinzukommenden zwei Ringe werden die unbekanntem, aber zweifellos wenig beständigen Ringsysteme des 1.5-Naphthochinons und 1.5-Anthrachinons stabilisiert.

Es ist bemerkenswert, daß Pentacenchinon-(5.12) IV nicht küpt. Es wird nur von Natronlauge allein, wie erwähnt, verändert. Bei der Verküpfung müßte wieder ein Dioxypentacen mit rein aromatischem Skelett entstehen, was auch hier nicht der Fall ist.

Vor längerer Zeit haben R. Seka und K. Sekora<sup>6)</sup> ein Tetraoxypentacen (Dinaphthanthracen-dihydrochinon) und sein Tetraacetat beschrieben, die sie durch Reduktion aus Pentacendichinon VI erhielten. Diese beiden Verbindungen sind mit den hier beschriebenen, Tetraoxy-dihydropentacen III bzw. seinem Tetraacetat, in ihren Eigenschaften identisch. Abgesehen von den erwähnten Reaktionen lassen auch die Wasserstoffwerte in den Analysen der beiden Autoren bei den in Frage kommenden geringen Unterschieden die Deutung zu, daß beide Körper Dihydroverbindungen sind. Ein Tetraoxypentacen müßte ein blauer bis blaugrüner, höchst reaktionsfähiger Körper sein, da sich nach dem Anellierungsprinzip<sup>7)</sup> für Oxypentacene eine weitere

<sup>4)</sup> Phillipi, *Monatsh. Chem.* **32**, 631 [1911]; **34**, 705 [1913].

<sup>5)</sup> *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 756 [1938].

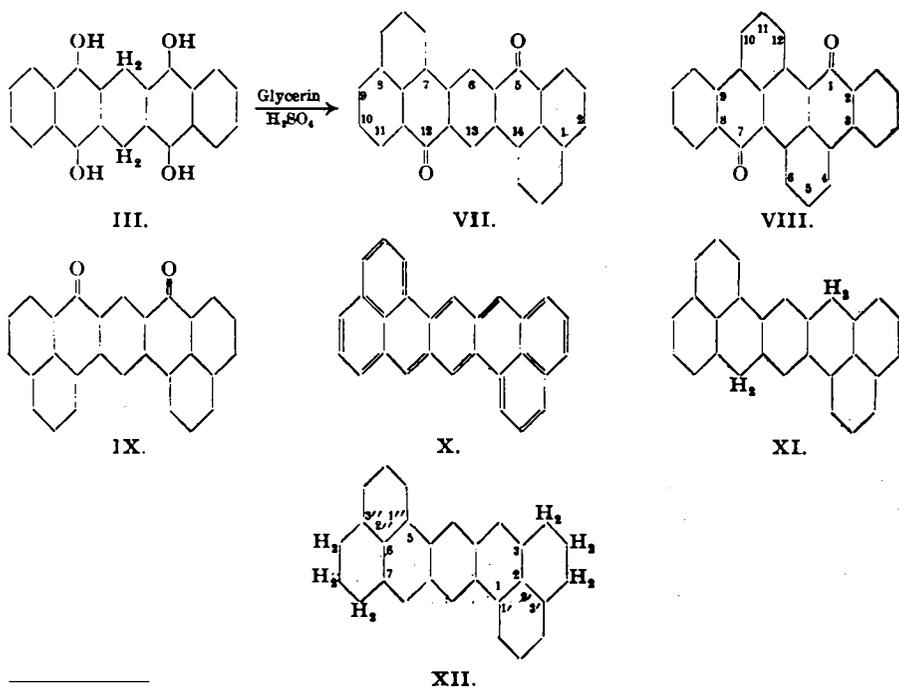
<sup>6)</sup> *Monatsh. Chem.* **47**, 519 [1927].

<sup>7)</sup> E. Clar, *B.* **69**, 607, 1671 [1936]; *B.* **73**, 81 [1940]; *Atti d. X. Congresso Intern. d. Chimica Roma*, Bd. II, S. 213 [1938].

Steigerung der hohen Reaktivität und tiefen Farbe des Pentacens voraussagen läßt, etwa in dem Maße, wie beim Übergang vom Anthracen zum Anthrahydrochinon. Wahrscheinlich sind solche Verbindungen überhaupt nicht beständig. Der vorliegende Tetraoxy-Körper ist hingegen nur schwach graugelb gefärbt und seine Eigenschaften lassen sich aus der Formel (III) zweier 1,4-Dioxy-naphthaline, die durch 2 Methylene-Gruppen verknüpft sind, gut erklären. Derselbe Stoff III dürfte auch entstehen, wenn Pentacendichinon VI über V hinweg verköpft wird.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei der Reduktion von Pentacenchinonen keine Hydrochinone entstehen. Durch Ausweichreaktionen bilden sich stets weitere Reduktionsprodukte. Kürzlich konnte über die zahlenmäßigen Zusammenhänge zwischen Kohlenwasserstoffen und ihren Chinonen berichtet und gezeigt werden wie die höheren Acenchinone in zunehmendem Maße diketonähnlicher werden. Es wurde auch für Pentacenchinon-(6.13) ein Reduktionspotential von rund  $-1$  V berechnet<sup>6)</sup>. Es ist einleuchtend, daß unter diesen Umständen die Reduktion einzelner Carbonyle leichter erfolgt, als in ihrem Zusammenhang als Bestandteile eines *p*-Chinons.

Läßt man auf Tetraoxy-dihydropentacen III Glycerin und Schwefelsäure einwirken, so erhält man durch doppelte Benzanthron-Synthese 1.14, 7.8-Dibenz-pentacenchinon-(5.12) VII. Die Bildung von 2.3, 8.9-Dibenzperylenchinon-(1.7) VIII muß nach dem Verlauf der Reduktion (s. u.) ausgeschlossen werden. Die Entstehung des ebenfalls möglichen IX ist wenig wahrscheinlich, da ja auch die Wasserabspaltung aus III bei der Bildung von Pentacenchinon-(5.12) in symmetrischer Weise erfolgt. Doch wird in geringer Menge ein Nebenprodukt erhalten, das möglicherweise IX sein könnte.



<sup>6)</sup> E. Clar, B. 73, 104 [1940].

1.14,7.8-Dibenz-pentacenchinon-(5.12) VII ist wie das Pentacenchinon-(5.12) IV mit gleicher Stellung der Carbonyle unverküpbar. Bei längerer Einwirkung von Zinkstaub, Pyridin und Eisessig entsteht eine hellere luftempfindliche Lösung, die wahrscheinlich durch einzelne Reduktion der beiden Benzanthron-Komplexe für sich entstanden ist, aber keine tiefer farbige Küpe. Wird VII, das sich auch sonst wie ein Benzanthron-Derivat verhält (Fluoreszenz in Lösung u. konz. Schwefelsäure) nach dem neuen Verfahren der Zinkstaubschmelze<sup>9)</sup> reduziert, so entsteht 3.3',7.3''-Bis-[trimethylen]-1.2,5.6-dibenz-anthracen XII. Wenn auch die Bildung des rein aromatischen Grundkohlenwasserstoffes X, wie aus der Unverküpbarkeit von VII zu schließen, kaum zu erwarten war, so muß es doch überraschen, daß die Reduktion über die Benzanthren-Stufe XI hinaus geht. Allerdings ist zu bemerken, daß auch Benzanthren-Derivate eine große Neigung haben in 1.10-Trimethylen-phenanthrene überzugehen<sup>10)</sup>. 1.10-Trimethylen-phenanthren (Graebes Isochrysofluoren<sup>11)</sup>) selbst entsteht durch Pyrokondensation aus  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin, ohne daß Wasserstoff abgespalten wird. Nun mag es wohl sein, daß diese Neigung bei Verschmelzung zweier Benzanthren-Komplexe noch verstärkt wird. XII addiert wie 1.2, 5.6-Dibenz-anthracen im Mittelkern endocyclisch Maleinsäureanhydrid.

Obwohl diese Dibenzpentacene eine andere Verteilung der Doppelbindungen in den 5 linear anellierten Ringen wie die entsprechenden Pentacene haben müssen, so ist doch die Neigung der Pentacene, dem reinaromatischen Skelett auszuweichen, noch vorhanden.

### Beschreibung der Versuche.

#### 5.14,7.12-Tetraoxy-pentacenchinon-(6.13), I.

Diese Verbindung wurde mit einigen Änderungen nach Marschalk<sup>2)</sup> dargestellt:

50 g Leukochinizarin und 65 g Phthalsäureanhydrid werden 3 Stdn. auf 280—300° erhitzt. Man gießt die Schmelze auf ein Blech und pulvert sie nach dem Erkalten. Das Pulver wird mit soviel verd. Natronlauge ausgekocht, daß gerade Phthalsäure, Leukochinizarin und Chinizarin in Lösung gehen und das Pentacen-Derivat eben noch ungelöst bleibt. Nach dem Waschen und Trocknen erhält man 55 g Rohprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol 46 g reine, lebhaft grünschillernde Blättchen ergibt.

#### 5.14,7.12-Tetraoxy-6.13-dihydro-pentacenon-(6), II.

20 g Tetraoxypentacenchinon I werden mit überschüssigem Zinkstaub und einer Spur Kupfersulfat in 200 ccm Pyridin zum Sieden erhitzt. Man läßt langsam 70-proz. Essigsäure zutropfen, bis nach etwa 2 Stdn. die schillernden Blättchen des Ausgangsmaterials verschwunden sind und eine braungelbe Lösung entstanden ist. Während des Kochens fügt man dann langsam das doppelte Vol. Wasser hinzu, wobei ein gelbes Krystallpulver ausfällt. Dieses wird mit dem Zinkstaub abfiltriert, gewaschen und am besten noch feucht der nächsten Reduktion unterworfen.

<sup>9)</sup> E. Clar, B. **72**, 1645 [1939].

<sup>10)</sup> E. Clar u. Fr. Furnari, B. **65**, 1420 [1932]; E. Clar, B. **68**, 2066 [1935].

<sup>11)</sup> Graebe, B. **27**, 953 [1894].

Zur Reindarstellung muß vor dem Ausfällen mit Wasser unter Kohlendioxyd vom Zinkstaub filtriert werden. Das gelbe, unter Kohlensäure getrocknete Krystallpulver löst sich in verd. Natronlauge braun und wird von Luft leicht unter Bildung des violetten Na-Salzes von I oxydiert. Zur Darstellung des Tetraacetates wird es mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Pyridin  $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle ab, die mit konz. Schwefelsäure eine rote Lösung mit roter Fluoreszenz geben, die beim Erwärmen grün wird. Im geschlossenen Schmelzpunktsrohr werden sie ab  $230^{\circ}$  violettrot, beginnen bei  $255^{\circ}$  zu schmelzen und bei  $280^{\circ}$  unter Dunkelwerden Gas zu entwickeln.

21.37 mg Sbst.: 53.96 mg  $\text{CO}_2$ , 8.15 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_9$  (526.18). Ber. C 68.42, H 4.22. Gef. C 68.87, H 4.27.

#### 5.14,7.12-Tetraoxy-6.13-dihydro-pentacen, III.

Das noch feuchte, gewaschene und zinkstaubhaltige Rohprodukt der vorigen Operation wird unter Zusatz von frischem Zinkstaub und verd. siedender Natronlauge weiter reduziert. Die Lösung wird dabei heller braungelb. Wenn eine entnommene Probe an der Luft keinen violetten Niederschlag mehr, sondern einen grünen ausfallen läßt, wird noch 1 Stde. weiter erhitzt und nach etwa 8 Stdn. im Vakuum noch heiß in viel Salzsäure filtriert. Der schwach graugelbliche Niederschlag wird nach dem Waschen bei  $100^{\circ}$  im Vakuum im  $\text{CO}_2$ -Strom getrocknet. Ausb. 15 g.

Im trocknen Zustand ist das Reduktionsprodukt einigermaßen haltbar, wird aber feucht bei Berührung mit Luft bald braunrot. In verd. Natronlauge wird es durch Luft schnell zum grünblauen Na-Salz des 5.14-Dioxy-pentacenchinon-(7.12) V, und weiterhin mit Chromsäure in Eisessig oder in schwefelsaurer Suspension zum Pentacendichinon-(5.14,7.12) VI oxydiert, die beide in allen Eigenschaften mit den bekannten Stoffen<sup>4)</sup> übereinstimmen.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Reduktionsprodukt braun, beim Erwärmen grün. In geschlossenem Schmelzpunktsrohr sintert es bei  $230^{\circ}$  und schmilzt unter Zers. bei etwa  $315^{\circ}$ . In niedrig siedenden Lösungsmitteln ist es kaum löslich und zersetzt sich in höher siedenden, z. B. Nitrobenzol.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Pyridin entsteht ein in langen, gelblichen Nadeln krystallisierendes Tetraacetat, das, nochmals aus Essigsäureanhydrid umgelöst, im geschlossenen Schmelzpunktsrohr ab  $280^{\circ}$  braun, dann immer dunkler wird, ohne bis  $370^{\circ}$  ganz geschmolzen zu sein. In konz. Schwefelsäure löst es sich erst braun, beim Erwärmen grün werdend.

Die Eigenschaften des Tetraoxy-dihydropentacens und seines Tetraacetates stimmen mit den von R. Seka und K. Sekora<sup>6)</sup> für ihre auf anderem Wege gewonnenen Produkte angegebenen Eigenschaften bis auf Abweichungen der allerdings sehr unscharfen Zersetzungspunkte im wesentlichen überein. Bezüglich des von ihnen angenommenen Mindergehaltes von 2H vergl. S. 410.

23.26 mg Sbst. (Tetraacetat): 60.26 mg  $\text{CO}_2$ , 9.95 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_8$  (512.19). Ber. C 70.29, H 4.72. Gef. C 70.66, H 4.79.

Versucht man Tetraoxy-dihydropentacen III direkt durch Reduktion von I mit Natronlauge und Zinkstaub darzustellen, so kann man beobachten, daß die Reduktion nur sehr langsam vor sich geht. Die Lösung ist nach etwa

20 Stdn. fast entfärbt und das alkaliunlösliche Reduktionsprodukt befindet sich im Zinkschlamm. Die Reaktion verläuft demnach anders und unter Verlust der Hydroxyle, wobei die oben beschriebenen Reduktionsstufen anscheinend nicht durchlaufen werden.

#### Pentacenchinon-(5.12), IV.

Wird 5.14, 7.12-Tetraoxy-6.13-dihydro-pentacen III im Vak. im  $\text{CO}_2$ -Strom erhitzt, so spaltet es über  $200^\circ$  Wasser ab. Bei weiterem Erhitzen sublimiert ein in schönen roten Nadeln krystallisierter Körper unter Hinterlassung von etwas kohligem Rückstand. Nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Eisessig und Nitrobenzol erhält man braunseidig glänzende Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure grün mit roter Fluoreszenz lösen, im geschlossenen Schmelzpunktsrohr bei  $280^\circ$  unter Dunkelwerden sintern und bei  $310\text{--}315^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzen. Die orangegelbe Lösung in Xylol zeigt eine prächtig grüne Fluoreszenz. Beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht langsam eine braungelbe Lösung, die bei Berührung mit Luft einen grünblauen Niederschlag von V ausfallen läßt. Das Chinon selbst küpt nicht. Mit Pyridin, Zinkstaub und Eisessig wird die zuerst rote Lösung hellgelb, ohne daß ein tief farbiges Hydrochinon als Zwischenstufe zu beobachten wäre.

21.27 mg Sbst.: 66.68 mg  $\text{CO}_2$ , 7.95 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (308.10). Ber. C 85.69, H 3.93. Gef. C 85.50, H 4.18.

#### 1.14, 7.8-Dibenz-pentacenchinon-(5.12), VII.

Man vermischt 60 g Wasser, 300 g konz. Schwefelsäure und 60 g Glycerin. Dabei steigt die Temperatur auf  $110^\circ$ . Nun trägt man in diese Mischung 10 g gepulvertes 5.14, 7.12-Tetraoxy-6.13-dihydro-pentacen III ein. Das Gemisch ist zuerst braun und wird bei  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf  $120\text{--}125^\circ$  unter  $\text{SO}_2$ -Entwicklung rot. Nach dem Eingießen in Wasser wird filtriert und gewaschen. Das Rohprodukt (11 g) wird mit verd. Natronlauge unter Zusatz von wenig Natriumhydrosulfit ausgekocht, filtriert und gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus 600 ccm Nitrobenzol erhält man 5.2 g braungelbe Nadeln. Der Anteil aus der Mutterlauge enthält noch rote leichter lösliche Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure im Gegensatz zum Hauptprodukt blau lösen und im Vak. etwas leichter sublimieren. Diesem Produkt, das ebenfalls unverküpbar ist, aber wegen seiner geringen Mengen nicht näher untersucht werden konnte, kommt möglicherweise Formel IX zu.

1.14, 7.8-Dibenz-pentacenchinon-(5.12), VII, sublimiert im Vak. im  $\text{CO}_2$ -Strom bei etwa  $350^\circ$  in schönen orangegelben Nadeln, die nicht küpen. Mit Pyridin, Zinkstaub und Eisessig entsteht beim Kochen ohne Übergangsfarbe eine schwachgelbe Lösung. In konz. Schwefelsäure löst sich der Stoff rot mit orangeroter Fluoreszenz und schmilzt nicht bis  $370^\circ$ .

21.08 mg Sbst.: 67.88 mg  $\text{CO}_2$ , 7.07 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (382.11). Ber. C 87.93, H 3.69. Gef. C 87.82, H 3.75.

#### 3.3', 7.3''-Bis-[trimethylen]-1.2, 5,6-dibenz-anthracen, XII.

3 g aus Schwefelsäure gefälltes und fein gepulvertes 1.14, 7.8-Dibenz-pentacenchinon-(5.12) VII, 5 g Natriumchlorid, 25 g schwach feuchtes Chlorzink und 5 g Zinkstaub werden zusammen innig verrieben und unter

Rühren bei 210° zum Schmelzen gebracht. Man steigert die Temperatur in  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 290° und läßt dann erkalten. Die Schmelze wird in verd. Salzsäure aufgelöst und der Rückstand gewaschen und getrocknet. Er wird bei etwa 250° im Vak. im CO<sub>2</sub>-Strom sublimiert. Die gelben Krystalle werden noch 2-mal aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält so lange, blaßgelbe Nadeln, die im geschlossenen Schmelzpunktsrohr bei 255—256° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure grünblau mit roter Fluorescenz, beim Erwärmen olivgrün lösen. Die Lösung in Xylol zeigt eine lebhaft violettblaue Fluorescenz. Mit Maleinsäureanhydrid in Xylol gekocht entsteht ein farbloses Additionsprodukt.

20.62, 21.14, 21.69, 5.167\*) mg Sbst.: 70.75, 72.58, 74.52, 17.800\*) mg CO<sub>2</sub>, 11.18, 11.24, 11.38, 2.730\*) mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub> (358.18). Ber. C 93.81,

H 6.19.

Gef. „ 93.58, 93.64, 93.71, 94.00\*), „ 6.07, 5.95, 5.87, 5.91\*).

\*) Analyse von Dr. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.

## 71. Karl Weber und Maria Pichler: Über Hemmungserscheinungen bei der katalysierten Oxydation des Jodions mit Chlorat, III. Mittel.\*): Osmiumtetroxyd und EisenIII-chlorid als Katalysator.

[Aus d. Institut für Physikal. Chemie d. techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Jugoslaw.]  
(Eingegangen am 4. März 1940.)

In Fortführung der Untersuchungen über Hemmungserscheinungen bei der Oxydation des Jodions mit Kaliumchlorat in salzsauren wäßr. Lösungen wurden Versuche über die Reaktionsgeschwindigkeit (R. G.) bei Verwendung von Osmiumtetroxyd bzw. EisenIII-chlorid als Katalysatoren und verschiedenen anorganischen Salzen als Fremdstoffen durchgeführt. Die Versuchsergebnisse, die sich von denen, die bei Verwendung von Vanadylsulfat bzw. Rutheniumchlorid als Katalysatoren erhalten wurden, in mancher Hinsicht unterscheiden, werden im folgenden mitgeteilt.

Das Osmiumtetroxyd ist von den bisher für den genannten Zweck erprobten Stoffen der beste Katalysator der Reaktion:  $6J^- + ClO_3^- + 6H^+ = 3J_2 + Cl^- + 3H_2O^1$ ). So genügen z. B. bei der Temperatur von 25°, gleiche Versuchsbedingungen vorausgesetzt, etwa 20-mal kleinere Konzentrationen des OsO<sub>4</sub> als des RuCl<sub>3</sub>, um gleiche Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion zu erzielen. Auch dem Vanadylsulfat ist das OsO<sub>4</sub> in dieser Beziehung etwas, wenn auch nicht im oben angeführten Verhältnis, überlegen. Allerdings machen sich in den vorgeschrittenen Stadien der Reaktion bei Verwendung von OsO<sub>4</sub> als Katalysator sehr ausgeprägte Hemmungserscheinungen geltend, die die R. G. weitgehend beeinflussen. Da diese Hemmung der ursprünglichen R. G. jedoch — wie wir sehen werden — anscheinend durch eine chemische Umsetzung des OsO<sub>4</sub> bedingt ist, beeinträchtigt sie die obige Feststellung über die vorzügliche katalytische Wirksamkeit dieses Stoffes gegenüber der erforschten Reaktion nicht. Die Säurekonzentration spielt auch hier eine große und teilweise merkwürdige Rolle. Die R. G. nimmt mit zunehmenden

\*) II. Mittel.: B. 72, 1488 [1939].

<sup>1)</sup> Bezüglich der Literatur über diese Reaktion vergl. die II. Mittel.