

aber sie bedarf doch noch der experimentellen Begründung. Durch Alkali in kalter, verdünnter, wässriger Lösung wird der Ester in eine krystallisirende Säure verwandelt, welche in kaltem Wasser schwer löslich ist, gegen  $180^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt, Carbonate leicht zersetzt und nicht mehr die Biuretfärbung zeigt.

Schwieriger als Ammoniak wirken die Ester der Aminosäuren auf den Carbäthoxylglycylglycinester ein, aber durch längeres Erhitzen des Letzteren mit Leucinester auf  $130^{\circ}$  ist uns doch die Vereinigung gelungen. Unter Alkoholaustritt entsteht ein Product vom Schmp.  $109-110^{\circ}$  und der Zusammensetzung  $C_{15}H_{27}O_6N_3$ , welches ebenfalls die Biuretreaction zeigt. Die ausführliche Beschreibung bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Das Gleiche gilt für den Körper, welcher beim Erwärmen des Alaninanhydrids mit alkoholischer Salzsäure entsteht und zweifelsohne das Analogon des Glycylglycinesters ist.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. O. Wolfes für die freundliche Hülfe bei obigen Versuchen besten Dank.

#### 442. N. Zelinsky: Ueber eine Synthese der cyclischen tertiären Alkohole mit Hülfe von Magnesiumhalogenalkylen.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 13. August 1901.)

Bis zur letzten Zeit fanden magnesium-organische Verbindungen für synthetische Reactionen fast gar keine Anwendung, obschon sie sich durch grosse Reactionsfähigkeit auszeichnen. Das Unbequeme bei den Arbeiten mit Magnesiumalkylen besteht darin, dass sie weder flüchtig, noch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich sind. Dass Magnesiumalkyle den Verlauf von Reactionen in derselben Richtung wie Zinkalkyle bedingen können, ist aus der Arbeit von Fleck<sup>1)</sup>, welche im Laboratorium des verewigten Lothar Meyer ausgeführt wurde, zu ersehen; er hat die Bildung von Trimethylcarbinol bei der Reaction des Magnesiummethyls auf Acetylchlorid nachgewiesen. Jedoch folgt aus den Untersuchungen von Fleck, dass freie Magnesiumalkyle in der Kohlenstoffchemie schwerlich denselben Werth, welchen die historisch so wichtigen zinkorganischen Verbindungen behalten haben, gewinnen werden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 134.

Unlängst erhielt Barbier<sup>1)</sup> Dimethylheptenol und benutzte dabei, anstatt des gewöhnlich in der Reaction von Saytzeff gebrauchten Zinks, Magnesium. Es ergab sich, dass keine Nothwendigkeit vorliegt, erst freies Magnesiummethyl darzustellen, sondern dass man mit Methyljodid auf die Aetherlösung von Methylheptenon in Gegenwart von Magnesium einwirken kann. Wie im vergangenen, so beweist Grignard<sup>2)</sup> auch in diesem Jahre in einer Reihe von Abhandlungen, dass Magnesium- und Alkyl-Jodid resp. -Bromid in Gegenwart von trockenem Aether sehr leicht reagiren und Verbindungen von der allgemeinen Formel  $R.Mg.Br(J)$ , die sich im Aether auflösen, bilden. Die ätherischen Auflösungen reagiren sehr gut auf Ketone, Aldehyde, Acetylchlorid, Ameisensäure- und Essigsäure-Ester, indem diese in die entsprechenden Alkohole umgewandelt werden. Blaise<sup>3)</sup> giebt an, dass Aether in diesem Falle nicht nur als einfaches Lösungsmittel auftritt, sondern an der Reaction des Aethyljodids auf Magnesium, wobei die Verbindung von der Formel:  $C_2H_5.Mg.J.(C_2H_5.O.C_2H_5)$  sich bildet, unmittelbar theilnimmt. Dass in den Reactionen mit Ketonen nicht Magnesiumalkyljodid, sondern dessen Verbindung mit Aether theilnimmt, wurde von Grignard für die Reaction von Magnesium und Methyljodid in Gegenwart von Aether auf Aceton bewiesen; er isolirte die Verbindung  $C_4H_8O.MgJ.(C_2H_5)_2O$ , die gut krystallisirt, jedoch nicht näher untersucht worden ist. Die Reaction von Grignard erregte grosses Interesse für magnesium-organische Verbindungen und rief eine ganze Reihe von Arbeiten anderer französischer Forscher: Béhal<sup>4)</sup>, Masson<sup>5)</sup>, Valeur<sup>6)</sup>, Moureu<sup>7)</sup> hervor; dieser Letztere studirte die Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Nitroäthan und Amylnitrit und erhielt Diäthylhydroxylamin.

Somit erschienen in kurzer Zeit ziemlich viele Arbeiten über die Anwendung von magnesium-organischen Verbindungen für synthetische Zwecke; diese Arbeiten haben nachgewiesen, dass anstatt Zink in vielen Fällen Magnesium gebraucht werden kann, sowie dass mit Hilfe der Magnesiumalkyljodide die Reactionen schneller verlaufen und zu viel besseren Ausbeuten führen.

Schon lange Zeit<sup>8)</sup> mich mit dem Studium synthetischer Polymethylenkohlenwasserstoffe beschäftigend, suchte ich noch irgend eine bequeme Reaction, die den Uebergang von einem bestimmten Kohlenstoffringe zu seinen Derivaten mit einer grösseren Anzahl von Kohlen-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 128, 110.

<sup>2)</sup> ibidem 130, 1322; 132, 336, 558, 560. <sup>3)</sup> ibidem 132, 840.

<sup>4)</sup> ibidem 132, 480. <sup>5)</sup> ibidem 132, 483. <sup>6)</sup> ibidem 132, 833.

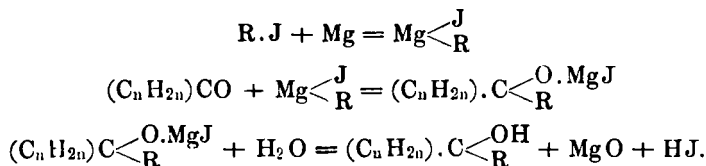
<sup>7)</sup> ibidem 132, 837.

<sup>8)</sup> Diese Berichte 28, 780, 1022, 1341, 2943 [1895]; 29, 214, 403, 729 [1896]; 30, 387, 1532, 1541 [1897]; 31, 3203, 3206 [1898].

stoffatomen ermöglichte. Eine solche Reaction ist von mir gefunden worden<sup>1)</sup>. Es ergab sich, dass alle Polymethylene von gesättigt-cyclischem Charakter mit der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$  die deutlich ausgeprägte Fähigkeit besitzen, mit Säure-Bromanhydriden oder -Chloranhydriden in Gegenwart von Aluminium-Bromid resp. -Chlorid zu reagiren; als Resultat dieser Reaction entstehen Ketone, ebenso wie dies von Friedel und Crafts für die aromatischen Kohlenwasserstoffe bewiesen ist. Ausführliche Daten über die von mir entdeckte Reaction werde ich mir erlauben, in nicht zu ferner Zukunft mitzutheilen.

Eine andere Reaction, die zu complicirteren Polymethylderivaten führen würde, könnte in der Umwandlung ihrer Ketone in tertiäre Alkohole bestehen. Jedoch zeigten meine Versuche, dass die bekannte Reaction von Saytzev — Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Alkyljodid und Keton unter gewöhnlichen Bedingungen — bei ihrer Anwendung auf cyclische Ketone keine gute Ausbeuten liefert, und deshalb war man genöthigt, eine andere Methode zu suchen und die Aufmerksamkeit auf die Reaction von Grignard zu richten.

Folgende Reihe cyclischer Ketone wurde in die entsprechenden tertiären Alkohole übergeführt, und diese dienten mir als Ausgangsmaterial für weitere Reactionen. Die Umwandlung der cyclischen Ketone erfolgt gemäss folgenden Gleichungen:



Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt. Die theoretische Menge (1 At.-Gew.) Magnesium wurde mit einem Ueberschusse von trockenem Aether übergossen und die berechnete Menge Alkyljodid (1 Mol.-Gew.) eingetragen. Die Reaction beginnt sofort, und der Kolben, an einem Rückflusskühler angebracht, ist mit Wasser abzukühlen. Nachdem die Reaction zu Ende gekommen und fast alles Magnesium in Lösung übergeführt ist, wird durch einen Tropftrichter das Keton (1 Mol.-Gew.), gleichfalls in Aether aufgelöst, allmählich unter Abkühlung hinzugefügt, wobei jeder Tropfen der Ketonlösung sofort in Reaction mit dem Magnesiumalkyljodid tritt. Das Reactionsproduct bleibt entweder aufgelöst oder scheidet sich theilweise in Krystallen aus, was von dem Charakter des zur Reaction verwendeten Ketons, sowie von der Menge des angewandten Aethers abhängt. Die entstandene complexe Verbindung von Keton, Magnesiummethyljodid und Aether wird durch ein wenig, mit Schwefelsäure oder

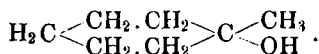
<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 30, 340; 31, 402.

Essigsäure angesäuertes Wasser unter Abkühlung zersetzt. Der entstandene Alkohol bleibt in der Aetherlösung, welche gewaschen und mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet wird. Nach der Entfernung des Aethers wird destillirt. Die Ausbeuten sind in den meisten Fällen fast so gross wie die theoretischen. Diese Reaction verläuft so glatt und rasch, dass sie als sehr guter Vorlesungsversuch, der den Uebergang von Ketonen in Alkohole zeigt, dienen kann. Die unten beschriebenen tertiären Alkohole von cyclischer Structur stellen grösstentheils ölartige Substanzen dar, die sich durch einen angenehmen, erfrischenden, aromatischen Geruch auszeichnen.

1. Cyclohexanon (synthetisches),  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CO}$ ,  
Sdp.  $155.4^0$  (corr.).

Es wurden in oben angegebener Weise 0.7 g Magnesium (in Bandform) und 4.5 g Methyljodid zusammengebracht und dann 2.9 g Cyclohexanon hinzugefügt. Hieraus wurden 2.2 g Alkohol, der bei  $156-158^0$  siedete, gewonnen.

Dieser Alkohol ist der Methyl-(1)-cyclohexanol,



0.2312 g Subst.: 0.6229 g  $\text{CO}_2$ , 0.2500 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ . Ber. C 73.68, H 12.28.

Gef. » 73.48, » 12.01.

Spec.-Gew.  $d_{40}^{26^0} = 0.9194$ .  $n_D^{26^0} = 1.4558$ ;  $R^2 = 33.84$ ; ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ :

$R^2 = 33.74$ .

2. Methylcyclohexanon-(3) (aus Pulegon)<sup>1)</sup>,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ , auf Magnesiummethyljodid unter oben beschriebenen Bedingungen reagirend, liefert 90 pCt. der theoretischen Ausbente an Alkohol, dessen Analyse folgendes Resultat hatte:

0.2039 g Subst.: 0.5637 g  $\text{CO}_2$ , 0.2270 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. C 75.00, H 12.50.

Gef. » 75.39, » 12.37.

Es liegt mithin das Dimethyl-(1.3)-cyclohexanol-(3),  
 $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , vor. Derselbe siedet bei  $67-68^0$

( $B = 16$  mm);  $d_{40}^{23^0} = 0.8983$ .  $n_D^{23^0} = 1.4523$ .  $R^2 = 38.49$ .

Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ :  $R^2 = 38.35$ .

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 289, 338. Zelinsky, diese Berichte 30, 1532 [1897]

Der erhaltene Alkohol besitzt ein sehr schwaches Drehungsvermögen:  $\alpha = +0^{\circ} 10'$  (ungefähr) bei  $l = 0.25$  dm.

Durch Erhitzen auf  $100^{\circ}$  mit einem Ueberschuss von concentrirter Bromwasserstoffsäure wurde er in das Bromid übergeführt, dessen Sdp.  $70^{\circ}$  ( $B = 16$  mm) und  $[\alpha]_D = +7.28^{\circ}$  war.

3. Dasselbe Methyl-(1)-cyclohexanon-(3), auf Magnesiumäthyljodid reagirend, giebt eine gute Ausbeute an Methyl-(1)-äthyl-(3)-cyclohexanol-(3),  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ .

0.1365 g Sbst.: 0.3799 g  $\text{CO}_2$ , 0.1545 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 76.05, H 12.67.

Gef. » 75.90, » 12.57.

Sdp.  $80-81^{\circ}$  ( $B = 16$  mm).  $d_{40}^{26^{\circ}} = 0.8995$ .  $n_D^{26^{\circ}} = 1.4545$ .  $R^2 = 42.78$ . Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ :  $R^2 = 42.94$ .  $[\alpha]_D = +1.48^{\circ}$ .

4. Dasselbe Methyl-(1)-cyclohexanon-(3) reagirt ebenso leicht in Gegenwart von trockenem Aether auf Magnesiumpropyljodid. Aus 16.8 g Keton wurden 9 g Methyl-(1)-propyn-(3)-cyclohexanol-(3),  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , das bei  $94-96^{\circ}$  ( $B = 18$  mm) siedet, erhalten. Unter gewöhnlichem Druck scheint es fast ohne Zersetzung bei  $198-200^{\circ}$  zu siedeln.

0.1252 g Sbst.: 0.3539 g  $\text{CO}_2$ , 0.1458 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ . Ber. C 76.92, H 12.82.

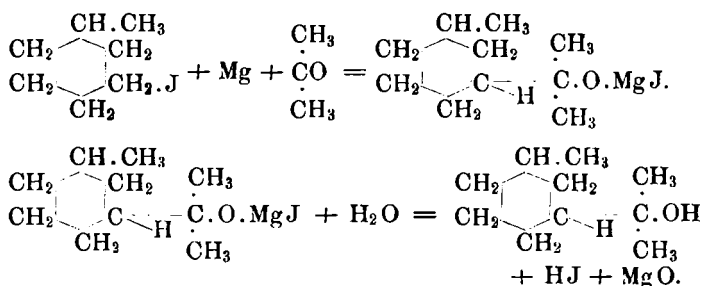
Gef. » 77.09, » 12.94.

$d_{40}^{24^{\circ}} = 0.8903$ .  $n_D^{24^{\circ}} = 1.4566$ .  $R^2 = 47.69$ .

Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ :  $R^2 = 47.55$ .

Ein weniger befriedigendes Resultat erhält man, wenn man das Propyljodid durch Isopropyl-Bromid oder -Jodid ersetzt. Magnesiumisopropyl-Bromid resp. -Jodid, in Reaction mit Methyl-(1)-cyclohexanon-(3) tretend, bildet, ausser dem erwarteten Alkohol, noch hochsiedende Producte. Neben dem Alkohol vom Sdp.  $81-83^{\circ}$  ( $B = 14$  mm) oder  $186-188^{\circ}$  (unter gewöhnlichem Druck) tritt noch eine Fraction vom Sdp.  $152-153^{\circ}$  ( $B = 14$  mm) in vorwiegendem Maasse auf. Diese hochsiedende Fraction scheint ein complicirter Kohlenwasserstoff zu sein. Bei der Analyse des Alkohols wurden erhalten: 76.01 pCt. Kohlenwasserstoff und 12.43 pCt. Wasserstoff, während die Theorie für  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  76.92 pCt. Kohlenstoff und 12.82 pCt. Wasserstoff fordert. Bei Verwendung grösserer Mengen als uns zur Verfügung standen, darf man hoffen, diesen Alkohol in reinem Zustande zu gewinnen.

5. In der Absicht, die Isopropylgruppe in den Hexamethylenring einzuführen, versuchte ich unter Anderem folgende Reaction zu Stande zu bringen:



3.6 g Magnesium wurden mit trockenem Aether übergossen und 33.6 g Jodid (Sdp. 86—87° bei B = 16 mm) des Methyl-(1)-cyclohexanols-(3) hinzugefügt. Die Reaction verläuft rasch, und es ist nothwendig abzukühlen. Nachdem fast alles Magnesium sich aufgelöst hatte, wurde eine ätherische Acetonlösung in langsamem Strome hinein gegossen. Das Reactionsproduct wurde durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser zersetzt. Leider wurde der Alkohol nur in geringer Menge gewonnen, und es gelang vorläufig nicht, ihn in reinem Zustande auszuscheiden. Als Hauptproduct der Reaction erscheint ein Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}$  vom Sdp. 260°.

0.1309 g Sbst.: 0.4137 g  $\text{CO}_2$ , 0.1618 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}$ . Ber. C 86.33, H 13.67.

Gef. » 86.19, » 13.73.

Brom addirt der Kohlenwasserstoff nicht. Schon der erste Tropfen trocknen Broms ruft Substitution hervor. Gegen Permanganat verhält sich der Kohlenwasserstoff passiv.

$$d_{40}^{27} = 0.8703. \quad n_D^{27} = 1.4720.$$

Möglich wäre es, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff ein Hexahydriditerpen darstellt, dessen Structur noch aufzuklären ist.

6. Menthon vom Sdp. 206—207° besass ein schwaches Drehungsvermögen nach rechts: 0° 40' bei  $l = 0.25$  dm.

Es wurden 6.5 g Menthon, 1 g Magnesium und 6 g Methyljodid in Reaction gebracht. Ausbeute: 5 g Alkohol vom Sdp. 100° (B = 20 mm).

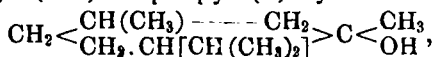
0.1840 g Sbst.: 0.5232 g  $\text{CO}_2$ , 0.2071 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ . Ber. C 77.64, H 12.90.

Gef. » 77.53, » 12.50.

Demnach muss der Alkohol das

Dimethyl-(1.3)-isopropyl-(4)-cyclohexanol-(3),



sein.

$$d_{40}^{25.0} = 0.8952; [\alpha]_D = + 12^\circ 22'.$$

7. Fenchon<sup>1)</sup> (Rechts-),  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , vom Sdp.  $193^\circ$ , der Einwirkung von Magnesiummethyljodid unterworfen, lieferte sehr gute Ausbeuten an einem Alkohol, der bei  $100\text{--}102^\circ$  unter 22 mm Druck und bei  $208\text{--}209^\circ$  unter gewöhnlichem Druck siedete. Die Analyse stellte für ihn die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$  fest.

0.1354 g Subst.: 0.3919 g  $\text{CO}_2$ , 0.1447 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ . Ber. C 78.57, H 11.90.

Gef. » 78.94, » 11.89.

Es liegt mithin ein Methylfenchylalkohol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array}$ , vor.

Sein Schmelzpunkt liegt bei  $51\text{--}52^\circ$ . Das spezifische Drehungsvermögen, in Alkohollösung, bei  $l = 1\text{ dm}$  und  $c = 2.454$ , ist gleich  $+ 11^\circ$ .

8. Gewöhnlicher Campher, unter oben angegebenen Bedingungen mit Magnesiummethyljodid behandelt, liefert eine complexe ternäre Verbindung, die, wenn kein zu grosser Ueberschuss von Aether gebraucht worden ist, sich in gut ausgebildeten, grossen Krystallen, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen, ausscheidet. Diese Krystalle können in trockenem Aether lange aufbewahrt werden; an der Luft aber ziehen sie Feuchtigkeit an und werden bald matt, gelb und zerfliessen. Rasch zwischen Fliesspapier ausgepresst und auf eine kurze Zeit in einen luftleeren Raum über concentrirte Schwefelsäure gebracht, wurden diese Krystalle zur Bestimmung des Gehaltes an Jod der Analyse unterworfen. 0.5006 g Subst. wurden mit Wasser, das etwas mit Salpetersäure angesäuert war, zer setzt; das Jod wurde mit Silbernitrat gefällt. Gewicht des gefundenen  $\text{AgJ} = 0.2934\text{ g}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ,  $\text{MgJ}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Ber. J 32.39. Gef. J 31.67.

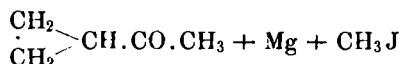
Wegen der raschen Zersetzung dieser complicirten Verbindung unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit darf das angegebene Resultat der Analyse als ziemlich befriedigend gelten.

Nach der Zersetzung mit Wasser erhält man aus dieser Verbindung einen krystallinischen Alkohol, der mit Wasserdampf destillirt wird; er schmilzt bei  $154\text{--}156^\circ$  und sublimirt äusserst leicht. Sein Siede-

<sup>1)</sup> Dies Präparat ist mir in liebenswürdiger Weise von Hrn. Tschugajew zugestellt worden, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

punkt liegt bei ca. 193°. Bei der Destillation ist geringe Zersetzung unter Wasserausscheidung zu bemerken.  $[\alpha]_D$  in Alkohollösung = 30°79'. Dieser Alkohol muss Methylborneol sein; die Untersuchung darüber wird fortgesetzt werden.

9. Acetotrimethylen wurde nach Lipp<sup>1)</sup> und Wagner<sup>2)</sup> dargestellt; die Siedetemperatur des Präparates war 112—114° (B = 748 mm). 14 g Acetotrimethylen, mit Magnesiummethyljodid nach der Gleichung:



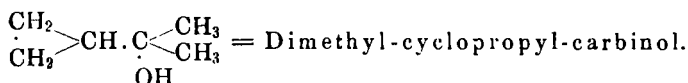
zur Reaction gebracht, gaben nach Zersetzung mit Wasser als Reactionproduct 9 g Alkohol vom Sdp. 123° bei 740 mm.

0.172 g Sbst.: 0.4541 g CO<sub>2</sub>, 0.1819 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 72.00, H 12.00.

Gef. » 72.00, » 11.75.

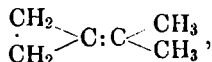
Die Constitution dieses Alkohols ist durch folgende Formel auszudrücken:



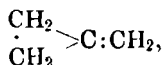
$$d_{40}^{24} = 0.8791. \quad n_D^{24} = 1.4309. \quad R^2 = 29.43.$$

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O: R<sup>2</sup> = 29.14.

Die Synthese des Alkohols von solcher Structur war für mich wichtig wegen des theoretisch möglichen Ueberganges von ihm zum Isopropyltrimethylen, auch zu dem ungesättigten Kohlenwasserstoffe



welcher ein sehr nahes Derivat des vorläufig noch unbekannten, aber vom theoretischen Standpunkte aus recht interessanten Methylentrimethylens,



wäre.

Den Herren stud. D. Alexandrow und J. Gutt spreche ich meinen besten Dank für ihre Mithilfe bei einigen von den oben beschriebenen Versuchen aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 1197 [1889].

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 259.