

schmolzenen Gefäß hat nämlich eine Probe (0.536 g) noch die theoretische Wasserstoffmenge absorbiert (540 anstatt ber. 530 ccm bei 23° und 720 mm), und das Reduktionsprodukt zeigte die Zusammensetzung des Cyclo-octans. Also war der ungesättigte Kohlenwasserstoff nicht in bicyclisches Isomeres umgewandelt, nicht einmal teilweise.

0.1879 g Sbst.: 0.5911 g CO₂, 0.2373 g H₂O.

C₈H₁₆. Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 85.79, » 14.13.

Das Cyclo-octan wies allerdings noch etwas deutlicher als sonst Beimischung von Isomeren auf. Es blieb flüssig, nur die letzten Tropfen bei der Destillation erstarrten beim Abkühlen krystallinisch.

67. Richard Willstätter und Victor L. King:
Über Dihydro-naphthalin¹⁾.

(Zweite²⁾ Mitteil. über Hydrierung aromatischer Verbindungen mit Platin und Wassersstoff.)

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 4. Februar 1913.)

Die Reduktion von Olefin-benzolen, Dihydro-naphthalin und Styrol, ist zum Vergleich mit dem Verhalten der aromatischen und der olefinischen Verbindungen geprüft worden.

Das Dihydro-naphthalin war noch nicht in einem für diese Untersuchung genügend reinen Zustand bekannt, wiewohl es bereits Gegeustand vieler Studien gewesen ist, namentlich in den ausgezeichneten Arbeiten von E. Bamberger über die Hydronaphthalin-Reihe. Der Anerkennung, die diesen gebührt, geschieht kein Abbruch, wenn nach mehr als zwei Jahrzehnten einige der älteren Methoden übertroffen werden.

Von den bekannten Bildungsweisen des Naphthalin-dihydrids sind die wichtigsten folgende:

1. Hydrierung des Naphthalins mit Natrium und Alkohol (oder Amylalkohol)³⁾.

¹⁾ Nach Versuchen, die zum größten Teil im Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt worden sind.

²⁾ I. Mitteilung von R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1471 [1912].

³⁾ E. Bamberger und W. Lodter, B. 20, 1705 u. 3075 [1887] und A. 288, 74 [1895].

2. Reduktion der beiden Naphthonitrile nach derselben Methode^{1).}
3. Abspaltung von Wasser aus *ac.*-Tetrahydro- β -naphthol^{2).}

Das Produkt der beiden ersten Reaktionen ist weder frei von Naphthalin³⁾, noch von Tetrahydro-naphthalin. Das Dihydro-naphthalin wird als ein schwach nach Naphthalin riechendes Öl beschrieben, das zu Tafeln vom Schmp. 15.5° oder 20° erstarrt. Gelegentlich ist bei der Reduktion ein in Tafeln vom Schmp. 43—44° krystallisierendes, vielleicht isomorphes Gemisch von Naphthalin und Dihydronaphthalin erhalten worden, das von dem Reduktionsmittel nicht weiter, also nicht zu reinem Dihydro-naphthalin, hydriert werden konnte^{4).}

Die Wasserabspaltung aus dem Tetrahydro-naphthol erfolgt nach Bamberger und Lodter beim Erwärmen mit festem Kalibhydrat; das gebildete Dihydro-naphthalin zeigt intensiven Naphthalin-Geruch und wurde mit seinem Bromid identifiziert. Wir fanden es erforderlich, einige Stunden mit frisch geschmolzenem Ätzkali auf eine Badtemperatur von 200° zu erhitzen, um einen großen Teil des Tetrahydro-naphthols zu zersetzen; durch fraktionierte Destillation mit Wasserdampf und fraktionierte Destillation im Vakuum konnten wir nur schwierig ein Präparat gewinnen, das 95% Dihydro-naphthalin enthielt.

Auf Grund von Erfahrungen, welche die Gewinnung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch erschöpfende Methylierung von cyclischen Basen ergeben hatte, z. B. zuletzt die Darstellung des Dihydro-benzols nach Willstätter und Hatt⁵⁾, sind wir nun vom *ac.*-Tetrahydro- β -naphthylamin ausgegangen und haben durch Destillation des entsprechenden quaternären Hydroxyds, und zwar im Vakuum, das Dihydro-naphthalin vollkommen rein erhalten. Der Schmelzpunkt des von Naphthalin freien Präparates liegt viel tiefer, als angenommen worden war, der Geruch erinnert nicht mehr an Naphthalin; die Addition von Brom verläuft quantitativ.

Bequemer als nach diesem Verfahren und ebenso rein haben wir dann den Kohlenwasserstoff auf einem zweiten Weg erhalten, nämlich aus seinem Dibromid, das aus einem unreinen Dihydrid-Präparat isoliert werden kann. Während nach Bamberger und Lodter das Bromid mit Zinkstaub neben einander Naphthalin und Dihydro-Verbindung liefert, kann man ihm mit einem etwas besseren Reagens die Bromatome in glatter Weise entziehen, nämlich durch Behandlung mit Zinkpulver und Alkohol bei 60°.

¹⁾ E. Bamberger und W. Lodter, B. 20, 1703 [1887]; E. Bamberger und O. Bockmann, B. 20, 1711 [1887].

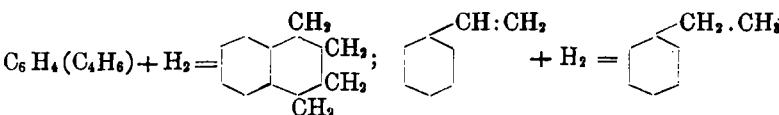
²⁾ E. Bamberger und W. Lodter, B. 23, 208 [1890].

³⁾ Siehe auch F. Küster, Ph. Ch. 8, 592 [1891].

⁴⁾ A. 288, 75, Fußnote 3 [1895]. ⁵⁾ B. 45, 1464 [1912].

Die Hydrierung von Dihydro-naphthalin verdient Interesse, weil der Vergleich von aromatischen Substanzen und olefinischen bei der Wasserstoffaufnahme mit Hilfe von Platin nach Überwindung einiger experimenteller Schwierigkeiten keine wesentlichen Unterschiede mehr erkennen ließ¹⁾. Wenn aber Benzol und Olefin in einem Molekül existieren, wird der Unterschied deutlicher: die Sättigung der olefinischen Bindung geht voran und erfolgt wesentlich schneller als die Hydrierung des aromatischen Kernes.

Beim Dihydro-naphthalin wie beim Styrol verläuft die Aufnahme des ersten Mols Wasserstoff sehr rasch, dann geht die Hydrierung viel langsamer weiter, bis auch der aromatische Kern perhydriert ist. In den beiden Fällen braucht man nur nach Absorption von 1 Mol. Wasserstoff die Hydrierung zu unterbrechen, um die gesättigten aromatischen Verbindungen:



in reinem Zustand zu isolieren. Daher ist es ja auch bei den Versuchen über die Hydrierung der Zimtsäure von Fokin²⁾, von Paal³⁾, Vavon⁴⁾ u. a. unbeobachtet geblieben, daß der Prozeß über die Bildung der Hydrozimtsäure hinausschreitet.

Nun ist es zwar bei einigen Polyolefinen ebenfalls beobachtet worden, z. B. beim Carvon von G. Vavon⁵⁾, daß zuerst eine bestimmte Kohlenstoff-Doppelbindung angegriffen wird, daß also eine Zwischenstufe der Hydrierung in einheitlichem Zustand auftritt, allein gerade in diesem Falle war gar keine Änderung der Geschwindigkeit während der ganzen Reduktion zu erkennen. Die Angaben von Vavon über das Verhalten von Carvon haben wir bestätigt gefunden. Und wenn in einem andern Falle, nämlich beim Limonen nach Vavon⁶⁾, ein Geschwindigkeitsunterschied für die Sättigung der beiden Doppelbindungen existiert, so ist es doch nur ein geringfügiger.

Das beobachtete Verhalten gegen Platin und Wasserstoff kennzeichnet also die aromatisch-olefinischen Körper. Darin unterscheiden sich Naphthalin und Dihydro-naphthalin scharf.

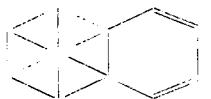
¹⁾ Siehe die voranstehende Mitteilung.

²⁾ JR. 40, 276 [1908]. ³⁾ C. Paal und J. Gerum, B. 41, 2273 [1908].

⁴⁾ C. r. 149, 997 [1909]. ⁵⁾ C. r. 153, 68 [1911].

⁶⁾ C. r. 152, 1675 [1911].

Hinsichtlich der Natur des Naphthalins haben Willstätter und Waser¹⁾ eine kurze Betrachtung ihrer Untersuchung über Cyclooctatetraen angereiht und darin eine schon von C. Harries²⁾ vorgeschlagene olefinisch-aromatische Naphthalin-Formel erörtert:



Aber gerade bei der Erklärung des Naphthalins überschreitet man die Grenzen des Ausdrucksvermögens unserer Strukturformeln. Die unsymmetrische Formel hat durch unsere Beobachtungen über das Verhalten von Naphthalin und Dihydro-naphthalin gewiß nicht an Wahrscheinlichkeit gewonnen, indessen ist sie auch nicht dadurch widerlegt worden.

Wenn man die von Willstätter und Hatt³⁾ untersuchte Hydrierung des Naphthalins mit Wasserstoff und Platin bei irgend einem Punkte unterbricht, so findet man kein Tetrahydro-naphthalin, sondern nur Naphthalin und Perhydro-naphthalin im Gemische. Ist aber Naphthalin aromatisch-olefinisch konstituiert, so erwartet man zunächst, als Zwischenprodukt Tetrahydro-naphthalin zu fassen. Mißlingt dies, so ist eben jedes anhydrierte Molekül zu Ende hydriert worden, ehe der Prozeß ein folgendes Mol angegriffen hat. Im Fall des Dihydro-naphthalins hingegen reagiert die Ausgangssubstanz viel mehr ungesättigt als die Tetrahydro-Verbindung.

¹⁾ B. 44, 3430 [1911]; siehe auch R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1481 [1912]. Willstätter und Waser führen an, Bamberger habe aus seinen wichtigen Untersuchungen in der Naphthalinreihe gefolgert, da Benzol und Naphthalin gewisse Unterschiede zeigen und sie fahren fort: »Aber eben auf Grund dieser Erfahrungen schreibt Bamberger dem Naphthalin nicht eine andere Konstitution als dem Benzol zu, sondern eine gleichartige.« Dieser Ausdruck war nicht gut gewählt. Bamberger hat an Hand umfassenden experimentellen Materials die vielen feinen Unterschiede zwischen Benzol und Naphthalin klargelegt. Das ist eines der großen Verdienste jener grundlegenden Untersuchungen. Nur ist die aus den Arbeiten Bambergers hervorgegangene monocyclisch-zentrische Naphthalinformel



weil der zentrischen Benzolformel analog, nicht imstande, das Unterscheidende von Naphthalin und Benzol zum Ausdruck zu bringen. Und sie wird widerlegt durch die Beobachtungen über das Verhalten von Tetraen und Naphthalin gegen Wasserstoff.

²⁾ A. 343, 311, 396 [1905].

³⁾ B. 45, 1471 [1912].

Dihydro-naphthalin aus *ac*-Tetrahydro- β -naphthylamin.

Die alicyclische Base läßt sich quantitativ in das quaternäre Ammoniumsalz überführen, indem man iher siedende methylalkoholische Lösung abwechselnd mit Jodmethyl und mit Kaliumhydroxyd bearbeitet. Wenn sich aus einer Probe keine flüchtige Base mehr frei machen läßt, dampft man den Holzgeist ab und trennt das organische Jodid von dem anorganischen durch Aufnehmen des Salzrückstandes mit möglichst wenig heißem Wasser. Beim Erkalten fällt das Jodmethyлат in farblosen Öltropfen aus, die bald krystallinisch erstarrten. Es wurde wiederholt aus Wasser, worin es heiß sehr leicht, kalt schwer löslich ist, und aus Alkohol umkrystallisiert und dabei in schwalbenschwanzförmigen Zwillingskrystallen vom Schmp. 228° (korrig.) erhalten.

0.1685 g Sbst.: 0.1235 g AgJ. 0.1059 g Sbst.: 0.0780 g AgJ.

$C_{13}H_{18}N$. Ber. J 40.02. Gef. J 39.62, 39.79.

Die Mutterlaugen enthielten eine kleine Menge eines zweiten Jodids, das immer gelblich bleibende, kurze Prismen vom Schmp. 205° bildete. Es war wichtig, dieses Nebenprodukt vollständig abzutrennen; denn das ihm entsprechende Ammoniumhydroxyd lieferte bei der Destillation Naphthalin und zwar schon sehr bald, wenn nur die verdünnte Lösung bei 25—30° eingeengt wurde. Wahrscheinlich ist dem in üblicher Weise gewonnenen Tetrahydro-naphthylamin etwas Dihydrobase beigemischt und das leichter lösliche Jodid ist ihr quaternäres Derivat.

0.1530 g Sbst.: 0.1138 g AgJ.

$C_{13}H_{18}N$. Ber. J 40.32. Gef. J 40.21.

Die Ammoniumbase erhielten wir aus dem reinen Jodmethyлат (Schmp. 228°) durch Schütteln mit aufgeschämmtem Silberoxyd, das frisch gefällt und gut ausgewaschen war. Das Filtrat destillierten wir im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Zuerst ging mit dem Wasser eine Spur Naphthalin über, dann destillierte reines Wasser und schließlich erfolgte die Spaltung der quaternären Verbindung, unter 12 mm Druck bei einer Temperatur von 30—32° in der Flüssigkeit (Bad von 48°). Die Vorlage war stark gekühlt, so daß auch das Dihydro-naphthalin in iher erstarrte. Nach dem Auftauen wurde der Koblenwasserstoff mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter verminderter Druck über Natriummetall destilliert. Er ging in der ganzen Menge bei konstanter Temperatur über. Die Ausbeute betrug 16.25 g aus 69 g Jodid (d. i. gegen 60% der Theorie).

Das Dihydro-naphthalin ist eine farblose, süßlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 84.5° unter 16 mm Druck und von $d_4^{20} = 0.9974$.

Es krystallisiert in der Kälte in großen, naphthalinähnlichen Blättern, die bei -9° schmelzen. Der reine Kohlenwasserstoff ist ganz beständig, er zeigt keine Neigung, Naphthalin zu bilden.

0.2073 g Sbst.: 0.7050 CO₂, 0.1435 g H₂O.

C₁₀H₁₀. Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » 92.75, » 7.75.

Besser als es durch die Elementaranalyse möglich ist, wurde die Reinheit des Koblenwasserstoffs in mehreren Proben durch die ziemlich genau ausführbare Titration mit Brom in Chloroformlösung bei 0° festgestellt. Die Bromlösung fügten wir durch den Rührer hinzu bis zum deutlichen Stehenbleiben der Farbe und titrierten dann den Überschuß mit Jodkalium und Thiosulfat zurück.

0.4078 g Sbst. addierten 0.500 g Brom anstatt ber. 0.501 g. — 0.5278 g Sbst. addierten 0.648 g Brom anstatt ber. 0.649 g.

Wir erhielten ebenso wie E. Bamberger und W. Lodter¹⁾ das Dibromid nicht ganz einheitlich. Aus 8 g Dihydro-naphthalin (welche statt ber. 9.85 fast 10 g Brom entfärbten) gewannen wir bei fraktionierter Krystallisation aus Petroläther (Alkohol muß vermieden werden) 16.5 g bei 70° schmelzendes Dibromid (Schmelzpunkt des Bromids von Bamberger und Lodter¹⁾ 73.5—74°) und 1.05 g eines langsam krystallisierenden Öls, in welchem wir eine *cis-trans*-isomere Form des Bromids vermuten.

Darstellung von Dihydro-naphthalin aus seinem Dibromid.

Nach Bamberger und Lodter liefert das Bromid bei der Reduktion in siedender alkoholischer Lösung mit Zinkstaub ein Gemenge von Naphthalin und seinem Dihydrid. Man braucht aber nur statt des Zinkstaubs, dessen basische Bestandteile störend wirken, Zinkpulver anzuwenden und die Temperatur etwas niedriger zu halten, um aus dem Bromid reines Dihydro-naphthalin zu erhalten.

Bei einer Badtemperatur von 55—60° haben wir 50 g gepulvertes Zink in 30 ccm käuflichem absolutem Alkohol mittels des Rührers bewegt und das Bromid (8—10 g) feingepulvert während zweier Stunden in kleinen Mengen eingetragen. Die Reduktion mußte danu weitere 2 Stunden fortgesetzt werden, bis eine isolierte Probe sich als halogenfrei erwies. Der fast quantitativ isolierte Kohlenwasserstoff destillierte unter 24 mm Druck zwischen 89—90° und schmolz bei -8 bis -9° . Er gab keine Verbindung mit Pikrinsäure und mit

¹⁾ B. 20, 1706 [1887].

Brom lieferte er wieder das gleiche Dibromid. Die Titration mit Brom erwies seine Reinheit.

0.2240 g Sbst. addierten 0.278 g Brom anstatt ber. 0.275 g.

Hydrierung von Dihydro-naphthalin mit Platin und Wasserstoff.

Das Dihydrür absorbiert bei Gegenwart von Platin 4 Mole Wasserstoff, z. B. nahmen 2.9 g (in 10 ccm Eisessig mit 0.5 g Platin, einem träge wirkenden Präparat) bei 21° unter 725 mm Druck 2300 statt ber. 2256 ccm auf.

Das isolierte Perhydro-naphthalin war permanganatbeständig und gesättigt gegen Brom; es destillierte zwischen 190 und 191° (unter 720 mm).

Bei dieser Hydrierung zeigt sich eine bedeutende Verzögerung der Absorption nach Aufnahme des ersten Moles Wasserstoff; die graphische Darstellung unserer Ablesungen ließ allerdings das Sinken der Geschwindigkeit schon etwas früher, nach Absorption von 0.9 Mol., erkennen.

Das erste Mol. Wasserstoff wurde bei einem Versuche in 45 Minuten absorbiert, das zweite in 105, das dritte in 100 Minuten usw.; bei einem zweiten Versuche hat das zweite Mol. viermal soviel Zeit erfordert als das erste.

Es gelingt daher leicht, als Zwischenprodukt der Reduktion reines Tetrahydro-naphthalin zu fassen, wenn man gerade die theoretische Menge Wasserstoff einwirken lässt. Wir haben diesen Versuch mit 4 g Dihydro-naphthalin (in 15 ccm Eisessig, 0.8 g Pt) und mit 785 ccm Wasserstoff (bei 18.5° und 717 mm, ber. 780 ccm) ausgeführt. In der Tat erwies sich der wieder isolierte Kohlenwasserstoff als beständig gegen Brom und Permanganat, sein Geruch war ganz verändert, der Siedepunkt konstant bei 204—205°. Die Tetrahydroverbindung stimmt überein mit den Angaben von J. v. Braun und H. Deutsch¹), die den von E. Bamberger und M. Kitschelt²) zuerst beschriebenen Kohlenwasserstoff rein dargestellt haben.

0.1554 g Sbst.: 0.5205 g CO₂, 0.1277 g H₂O.
 $C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.84, H 9.16.
 Gef. • 91.35, • 9.20.

Zur Hydrierung des Naphthalins.

Entgegengesetzt dem beschriebenen Gang der Reduktion des Dihydrürs ist der Verlauf beim Naphthalin.

¹) B. 45, 1270 [1912]. ²) B. 28, 1561 [1890].

Wir unterbrachen bei diesem die Wasserstoffaddition, als gerade das zwei Molen Wasserstoff entsprechende Volumen (1280 ccm für 3.2 g $C_{10}H_8$) absorbiert war und erkannten das Reaktionsprodukt als ein Gemisch von nur zwei Komponenten, Naphthalin und Dekahydro-naphthalin. Zur Trennung dieser beiden Bestandteile haben wir in die siedende ätherische Lösung des Gemisches pulverisierte Pikrinsäure (über 4 g) eingetragen; nach dem Erkalten und Abfiltrieren haben wir diese Behandlung noch mehrere Male wiederholt, so daß beim Abkühlen der ätherischen Lösung die auskristallisierende Pikrinsäure die Reste des Naphthalins zur Abscheidung brachte. Aus dem Pikrat und der überschüssigen Pikrinsäure ist mit Alkali Naphthalin frei gemacht worden. Nach dem Umkristallisieren war sein Schmp. 80—81° und seine Menge 1 g.

Schließlich ist die pikrinsäurehaltige Lösung des hydrierten Kohlenwasserstoffs mit Alkali gewaschen und das Perhydro-naphthalin nach dem Destillieren analysiert worden.

0.1608 g Sbst.: 0.5105 g CO_2 , 0.1890 g H_2O .

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 86.86, H 13.14.

Gef. » 86.58, » 13.15.

Nach Willstätter und Hatt¹⁾ enthält das beste Naphthalin des Handels eine die Hydrierung nach der Platinmethode hindernde Verunreinigung; 0.25 % Schwefel ist in einem Präparat gefunden worden. Ganz schwefelfrei haben wir auf keine Weise den Kohlenwasserstoff zu erhalten vermocht. Indessen sinkt der Schwefelgehalt schon bei einmaligem geschickten Umkristallisieren aus Alkohol beträchtlich. Hr. Prof. Constan batte die Freundlichkeit, in der Eidgen. Prüfungsanstalt für Brennstoffe in Zürich mittels Verbrennung größerer Substanzmengen in der Calorimeterbombe uns einige genaue Schwefelbestimmungen auszuführen, wofür wir ihm verbindlichen Dank sagen. Danach betrug der Schwefelgehalt eines von Kahlbaum neu bezogenen reinen Naphthalinpräparates 0.15 %, nach einmaligem Umkristallisieren nur 0.031 %. Für die Hydrierung haben wir eine weitergehende Reinigung durch mehrmaliges Umkristallisieren vorgenommen.

Willstätter und Hatt bemerken, daß die Geschwindigkeit bei der Reduktion von Naphthalin vom Anfang bis zum Ende konstant sei, daß also in gleichen Zeiten gleiche Mengen von Perhydro-naphthalin entstehen. Diese Beobachtung haben wir bei einem Versuch in größerem Maßstabe bestätigt gefunden. 50 g Naphthalin, suspendiert in 250 ccm Eisessig, wurden bei Gegenwart von 20 g Platin hydriert. Das erste Mol (9.9 l bei 22°, 724 mm) erforderte 135 Minuten, das zweite 120, das dritte 105, das vierte 120 Minuten. Kleine Schwan-

¹⁾ B. 45, 1474 [1912].

kungen sind durch Unregelmäßigkeiten beim Schütteln des Reduktionskolbens und beim Nachfüllen des Gases bedingt.

Reduktion von Styrol.

Unter gleichen Bedingungen wie Dihydro-naphthalin haben wir Styrol mit Wasserstoff behandelt. Die Absorption des ersten Moles erforderte 55, die des zweiten aber 515 Minuten.

Das Reduktionsprodukt war Äthyl-cyclohexan vom Sdp. 128° (bei 724 mm), übereinstimmend mit den Angaben von Sabatier und Senderens¹⁾.

0.1077 g Sbst.: 0.3362 g CO₂; 0.1386 g H₂O.
 C_8H_{16} . Ber. C 85.61, H 14.39.
 Gef. » 85.71, » 14.30.

Als wir bei einem weiteren Versuche dem Styrol nur die molekulare Wasserstoffmenge zuführten (900 ccm für 3.64 g), enthielt das Reduktionsprodukt nur noch eine Spur Olefin. Durch Ausschütteln mit Sodalösung und Behandeln mit Kaliumpermanganat ließ es sich reinigen, und es verbrauchte dabei weniger als 10 ccm Permanganatlösung. Aufs neue isoliert, war der Kohlenwasserstoff reines Äthylbenzol vom Sdp. 133—134° bei 725 mm Druck.

68. Richard Willstätter und Theodor Wirth: Über Vinyl-acetylen.

[Mitteilung²⁾ aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]
 (Eingegangen am 4. Februar 1913.)

In den Beispielen der Cycloheptene, des Cyclobutens, der Cyclooctene, des Dihydro-benzols und Dihydro-naphthalins hat sich als die beste Methode für die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit empfindlichen Atomgruppen die Spaltung der Ammoniumbasen nach A. W. Hofmann bewährt. Einen großen Fortschritt in der Ausbildung dieses Verfahrens bedeutet die Anwendung sehr niedriger Drucke³⁾, wodurch die Dissoziationstemperaturen der quaternären

¹⁾ C. r. 132, 566 [1901].

²⁾ Die mitgeteilten Versuche sind im Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt worden.

³⁾ R. Willstätter und E. Waser, B. 44, 3426 [1911]; R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1464 [1912]; s. ferner die beiden voranstehenden Mitteilungen.