

Es bildete große glänzende Blättchen, war praktisch unlöslich in Wasser und leicht löslich in heißem Alkohol.

4.751 mg Sbst.: 10.980 mg CO₂, 3.830 mg H₂O. — 2.710 mg Sbst.: 0.470 ccm N (23.5°, 759 mm).

C₁₁H₁₉ON₃. Ber. C 63.10, H 9.16, N 20.08. Gef. C 63.03, H 9.02, N 19.94.

Die gute Übereinstimmung der Analysenwerte des Semicarbazons beweist, daß die Synthese des 8.8-Dimethyl-[1.2.3]-bicyclooctanons-(2) oder Homoapocamphers gelungen war.

Durch Versetzen des Semicarbazons mit verd. Schwefelsäure und anschließende Wasserdampfdestillation wurde das Keton in Freiheit gesetzt. Es war ziemlich löslich in Wasser und erinnerte in Geruch und Aussehen an gewöhnlichen Campher. Die erhaltene geringe Menge erlaubte leider keine nähere Untersuchung.

Da unser Laboratorium mit den Präparaten bei einem Luftangriff zerstört wurde, besteht zur Zeit leider nicht die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit zu ergänzen und zu einem besseren Ende zu führen.

220. Hans Meerwein, Heinrich Rathjen*) und Hermann Werner**): Die Methylierung von RH-Verbindungen mittels Diazomethans unter Mitwirkung des Lichtes.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]
(Eingegangen am 10. November 1942.)

Die photochemische Zersetzung des Diazomethans im Gaszustand ist bereits von verschiedenen Seiten eingehend untersucht worden¹⁾, indem das Diazomethan mit oder ohne Trägergas bei niedrigen Drucken und mit hoher Strömungsgeschwindigkeit durch ein belichtetes Quarzrohr geleitet wurde. Hierbei entsteht als primäres Spaltungsprodukt des Diazomethans Methylen, was dadurch bewiesen wurde, daß die aus dem Belichtungsrohr austretenden Gase die Fähigkeit besitzen, Tellurspiegel unter Bildung von polymerem Tellurformaldehyd (CH₂Te)_x aufzulösen. Als weitere Umwandlungsprodukte des Methylen bzw. als Umsetzungsprodukte desselben mit Diazomethan wurden Äthylen, Propylen, Methan und Äthan erhalten; daneben entstanden geringe Mengen leicht kondensierbarer stickstoffhaltiger Produkte.

Demgegenüber ist die Zersetzung von gelöstem Diazomethan durch Licht bisher nur sehr wenig untersucht worden. Es ist zuerst von Hantzsch und Lehmann beobachtet worden, daß sich ätherische Diazomethanlösungen im Sonnenlicht rasch entfärbten²⁾. Hierbei entstehen nach Curtius³⁾ ganz überwiegend gasförmige Produkte. Beim Verdunsten der belichteten ätherischen Lösung hinterblieb nur eine sehr geringe Menge eines sich fettig anfüh-

*) Dissertat. Marburg 1939.

**) Dissertat. Marburg, 1939. Mein ausgezeichneter und begabter Mitarbeiter Dr. Hermann Werner starb als Feldwebel O.-A. am 8. September 1941 den Helden Tod.

¹⁾ Kirkbride u. Norrish, Journ. chem. Soc. London **1933**, 119; Pearson, Purcell u. Saigh, Journ. chem. Soc. London **1938**, 409.

²⁾ B. **31**, 2522 [1901]. Auch die Zersetzung des Diphenyldiazomethans wird durch Licht stark beschleunigt (Staudinger u. Mitarbb., B. **49**, 1933 [1916]).

³⁾ B. **41**, 3168, Anm. 2 [1908].

lenden, klebrigen Rückstands. Die Angaben von Hantzsch und Lehmann, die als Hauptprodukt der Lichtzersetzung ätherischer Diazomethanlösungen das 5-C-Amino-triazol-(1.3.4) nachgewiesen zu haben glaubten, vermochte Curtius nicht zu bestätigen. Es schien danach, daß das Diazomethan beim Belichten seiner ätherischen Lösung in Analogie mit dem katalytischen Zerfall vieler anderer aliphatischer Diazoverbindungen glatt in Äthylen und Stickstoff gespalten wird:



Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die katalytische Zersetzung des Diazomethans, über die in einer späteren Arbeit berichtet werden soll, haben wir auch die Einwirkung des Lichtes auf Diazomethanlösungen nochmals eingehend bearbeitet. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Hantzsch und Curtius fanden wir, daß ätherische Diazomethanlösungen im Sonnenlicht unter lebhafter Gasentwicklung ziemlich rasch entfärbt werden. Wir haben den Versuch in größerem Maßstab unter Verwendung von insgesamt 350 g Diazomethan und unter Auffangen der sich entwickelnden Gase durchgeführt. Der Diazomethangehalt der belichteten Lösung betrug etwa 3%. Um die Verwendung allzu großer Äthermengen zu vermeiden, wurde die Zersetzung der angegebenen Diazomethanmenge in drei Portionen durchgeführt, wobei nach erfolgter Zersetzung der größte Teil des Äthers unter Verwendung einer hohen Fraktionskolonne abdestilliert und für die nächste Diazomethanzersetzung wieder verwendet wurde.

Zunächst stellte sich heraus, daß die entwickelte Gasmenge in keiner Weise der bei einem Zerfall des Diazomethans in Äthylen und Stickstoff berechneten Menge entsprach. Es wurde vielmehr nur ungefähr die dem Stickstoffgehalt des angewandten Diazomethans entsprechende Gasmenge erhalten. Die Reaktion konnte also nicht in der von Curtius vermuteten Weise erfolgt sein.

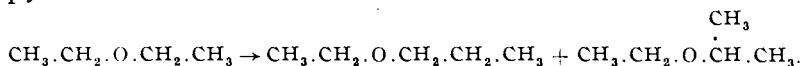
Die Analyse des erhaltenen Gases ergab, daß es außer Stickstoff nur Äthylen enthielt (identifiziert durch das Dibromid, Sdp. 130—130.7%). Propylen, das sich, wie schon erwähnt, bei der photochemischen Zersetzung gasförmigen Diazomethans bildet, war nicht entstanden. Die gebildete Äthylenmenge beträgt etwa 9.7% der bei einem quantitativen Zerfall des Diazomethans in Äthylen und Stickstoff berechneten Menge.

Polymethylen, $[\text{CH}_2]_x$, das sich aus der ätherischen Lösung während der Belichtung in feinen Flocken ausscheidet, entsteht gleichfalls nur in sehr geringer Menge. Aus 1 Mol Diazomethan (42 g) erhält man 0.2—0.3 g, was ungefähr der Menge entspricht, die sich auch bei der Dunkelzersetzung ätherischer Diazomethanlösungen bildet⁴⁾.

Nach dem Abdestillieren des Äthers von der belichteten Diazomethanlösung hinterbleibt der bereits von Curtius beschriebene, vaselinartige Rückstand in einer Menge von 1.43 g aus 42 g Diazomethan. Nimmt man an, was annähernd zutrifft, daß es sich bei diesem Produkt gleichfalls um einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $[\text{CH}_2]_x$ handelt, so entsprechen die 1.4 g 10.2% d. Theorie. Die Menge an basischen Produkten ist ebenfalls nur unbedeutend, was bereits aus der nahezu quantitativ entwickelten Stickstoffmenge hervorgeht.

⁴⁾ Vergl. Bamberger, B. 33, 956 [1900].

Zieht man die Bilanz aus den obigen Angaben, so sieht man, daß nur etwa 22% des mit dem Diazomethan in den Versuch eingebrachten Kohlenstoffs und Wasserstoffs in Form von Äthylen, Polymethylen und vaselinartigem Rückstand wiedergefunden wurden. Es war zunächst vollkommen unklar, wo der Hauptteil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs geblieben sein konnte. Nach langem vergeblichem Suchen stellten wir durch eine sorgfältige Fraktionierung des Äthers unter Verwendung einer hohen Destillationskolonne fest, daß als Hauptprodukte Äthyl-*n*-propyläther und Äthyl-*iso*-propyläther entstanden waren:



Das Diazomethan methyliert also unter Mitwirkung des Lichts auch CH-Gruppen mit nicht beweglichem Wasserstoffatom.

Die Menge an Äthylpropyläthern, die bei der Einwirkung des Lichts auf ätherische Diazomethanlösungen entstehen, läßt sich nicht genau angeben. Trotz mehrfacher Fraktionierung mit hohen Fraktionskolonnen war bei den zur Verfügung stehenden Mengen eine auch nur einigermaßen quantitative Abtrennung der beiden isomeren Äthylpropyläther von den großen Mengen Diäthyläther bisher nicht möglich.

Bei der Zersetzung von insgesamt 350 g Diazomethan (8.4 Mol) wurden ungefähr 154 g eines Gemisches von Äthyl-*n*-propyläther und Äthyl-*iso*-propyläther vom Sdp. 52—65° erhalten (Äthyl-*n*-propyläther, Sdp. 63.6°, Äthyl-*iso*-propyläther, Sdp. 54°); dabei betrug aber die Zwischenfraktion vom Sdp. 36—52°, die noch sehr beträchtliche Mengen von Äthyl-*iso*-propyläther enthielt, noch etwa 250 g.

Die Menge an Äthyl-*n*-propyläther scheint diejenige an Äthyl-*iso*-propyläther etwas zu übertreffen. Aus den 154 g der Fraktion vom Sdp. 52—65° konnten durch häufig wiederholte Destillation 30.8 g Äthyl-*iso*-propyläther vom Sdp. 52—55° und 42.3 g Äthyl-*n*-propyläther vom Sdp. 62—65° gewonnen werden. Daß es sich bei diesen beiden Fraktionen tatsächlich um die beiden isomeren Äthylpropyläther handelt, wurde zunächst durch die Analyse und die Bestimmung der physikalischen Konstanten einwandfrei nachgewiesen.

Äther	Sdp.	Spezif. Gew.	C	H
Erhaltener Äthyl- <i>n</i> -propyläther.....	62—65°	d ₄ ¹⁷ 0.7376	68.19	13.78
Erhaltener Äthyl- <i>iso</i> -propyläther	52—55°	d ₄ ¹⁷ 0.7288	68.04	13.76
Äthyl- <i>n</i> -propyläther (Lit.-Angaben)	63—64° ⁵⁾	d ₄ ¹⁸ 0.7375 ⁶⁾	68.10	13.73
Äthyl- <i>iso</i> -propyläther (Lit.-Angaben)....	54° ⁷⁾	d ₄ ¹⁸ 0.7283 ⁸⁾	68.10	13.73

Zur weiteren Charakterisierung der erhaltenen Äther wurden diese durch Erhitzen mit der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure gespalten und die entstehenden Jodide und Alkohole durch Umsetzung mit 3,5-dinitrobenzoësaurerem Silber bzw. 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in die bekannten Dinitro-

⁵⁾ Brüh1, A. 200, 177 [1879].

⁶⁾ Die Dichten sind von uns an synthetisch dargestellten Äthyl-propyläthern bestimmt.

⁷⁾ Lippert, A. 276, 158 [1893]; Markownikow, A. 138, 374 [1866].

benzoësäureester übergeführt. Auf diese Weise wurden neben dem aus beiden Ätherfraktionen entstehenden 3,5-Dinitro-benzoësäure-äthylester (Schmp. 93°), aus der Fraktion vom Sdp. 52—53° reiner 3,5-Dinitro-benzoësäure-isopropylester (Schmp. 123°), aus der Fraktion vom Sdp. 62—65° reiner 3,5-Dinitro-benzoësäure-*n*-propylester (Schmp. 74°) erhalten. Die Verbindungen gaben mit den aus reinen Alkoholen dargestellten Estern keine Schmelzpunktserniedrigung.

Der nach dem Abdestillieren der Äthylpropyläther verbliebene, schon von Curtius erwähnte vaselinartige Rückstand (35.26 g aus 350 g Diazomethan) enthält eine Reihe höhermolekularer Äther, die offenbar durch den Eintritt mehrerer CH₂-Gruppen in das Molekül des Diäthyläthers entstanden sind. Wir haben zunächst die Fraktion vom Sdp. 80—94° (2.33 g) untersucht, die auf Grund des Geruchs, der Elementaranalyse und des Siedepunkts als ein Gemisch von Äthern der Zusammensetzung C₆H₁₄O (Dipropyläther bzw. Äthylbutyläther) anzusprechen ist. Eine exakte Konstitutionsbestimmung war bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht möglich. Nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im Vak. bis zu einer Badtemperatur von 200° hinterbleibt eine halbfeste bräunliche Masse mit einem Athoxylgehalt von 4.75%. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Isopropylalkohol erhält man Nadelchen einer farblosen Substanz, die unscharf zwischen 65° und 85° schmilzt. Nach der Analyse (Athoxylgehalt 3.42%) liegt in ihr ein sehr hochmolekularer Äther bzw. ein Äthergemisch vor. Das höchste Glied dieser homologen Reihe von Äthern scheint das schon erwähnte Polymethylen zu sein, das sich im Verlauf der Belichtung aus der ätherischen Diazomethanlösung abscheidet. Es unterscheidet sich von dem bei der katalytischen Zersetzung des Diazomethans entstehenden Polymethylen durch seine Löslichkeit in Butanol, aus dem es sich umkristallisieren lässt und seinen Athoxylgehalt (2.9%). Die Untersuchung dieser höhermolekularen Äther wird dadurch außerordentlich erschwert, daß sie von stickstoffhaltigen Substanzen begleitet sind, die so schwach basisch sind, daß sie sich weder durch wiederholte Behandlung mit 2-*n*. Schwefelsäure, noch mit Hilfe von Pikrinsäure oder Sulfosalicylsäure ganz entfernen lassen. Über die Natur dieser stickstoffhaltigen Substanzen, die offenbar auch eine homologe Reihe bilden, da sie in allen Ätherfraktionen auftreten, haben wir uns bisher noch kein experimentell begründetes Bild machen können. Ein Teil von ihnen wird bei der Behandlung mit Säuren unter Stickstoffabspaltung zersetzt. Dabei konnte als Spaltprodukt eine sehr geringe Menge Hydrazin nachgewiesen werden. Krystallisierende Salze dieser basischen Substanzen konnten bisher nicht erhalten werden.

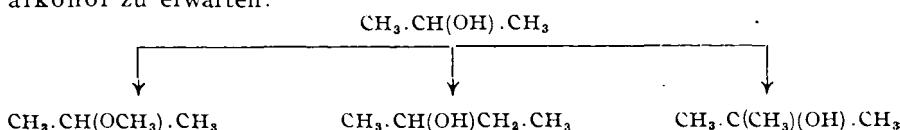
Was die Bildung dieser höhermolekularen Äther anbetrifft, so ist es wenig wahrscheinlich, daß diese aus den Äthylpropyläthern durch eine weitere Methylierung hervorgegangen sind. Dafür ist der Überschuß an Diäthyläther viel zu groß; bei der angewandten Konzentration von 30 g Diazomethan in 1 l Äther kommen nach vollständig beendeter Reaktion auf 1 Mol. entstandenen Äthylpropyläthers immer noch etwa 20 Mol. Diäthyläther. Wahrscheinlicher ist es, daß diese homologen Äther durch eine Art Kettenreaktion entstehen, wie sie für die katalytische Zersetzung des Diazomethans charakteristisch ist. Wir sehen aus Mangel an experimentellen Unterlagen vorerst davon ab, auf den möglichen Mechanismus dieser Kettenreaktion näher einzugehen.

Ganz ähnlich wie die Belichtung einer ätherischen Diazomethanlösung verläuft die Einwirkung des Lichtes auf eine Lösung von Diazomethan in Tetrahydrofuran (Tetramethylenoxyd). Die erhaltene Gasmenge entspricht größtenteils derjenigen bei dem Diazomethan-Äther Versuch. Das Gas enthielt wiederum nur eine geringe Menge Äthylen (3.8% d. Th.). Polymethylen entsteht nur in minimaler Menge.

Bei der Destillation der belichteten Lösung wurde nach dem Abtrennen des überschüssigen Tetrahydrofurans eine reichliche Fraktion vom Sdp. 77° bis 90° erhalten, die auf Grund der Analyse und ihrer Eigenschaften aus einem Gemisch von α - und β -Methyl-tetrahydrofuran (Sdp. 79° bzw. 86.5°) bestand. Die Ausbeute an dieser Fraktion betrug 20.6 g aus 61.8 g Diazomethan.

Ebenso wie bei dem in Äther durchgeführten Versuch entstehen auch bei dem Versuch in Tetrahydrofuran höhersiedende, ätherisch riechende Produkte, die wahrscheinlich die höheren Homologen des Tetrahydrofurans enthalten. Sie erwiesen sich durchweg als stickstoffhaltig und konnten bisher nicht in reinem Zustande abgetrennt werden; ihre nähere Charakterisierung steht daher noch aus.

Als weiteres Beispiel einer Methylierung mit Hilfe von Diazomethan im Licht, wählten wir dessen Einwirkung auf Isopropylalkohol. Hier waren als Methylierungsprodukte Methyl-isopropyläther, sek.- und tert.-Butylalkohol zu erwarten:



Alle drei Verbindungen wurden tatsächlich nachgewiesen. Die Reaktion verläuft äußerlich wie die Lichtzersetzung der ätherischen Diazomethanlösung. Auch die Zersetzungsgeschwindigkeit ist von der gleichen Größenordnung. Die entwickelte Gasmenge entspricht ungefähr dem Stickstoffgehalt des angewandten Diazomethans. Das Gas enthält 6% der theoretisch möglichen Menge an Äthylen.

Bei der Fraktionierung der aus 60 g Diazomethan und 750 ccm Isopropylalkohol erhaltenen Reaktionsprodukte wurden 15.2 g Methyl-isopropyläther vom Sdp. 32.5° und 22.7 g sekundärer Butylalkohol vom Sdp. 99—99.5° isoliert; letzterer wurde durch sein Dinitrobenzoat charakterisiert. Eine Abtrennung des tertiären Butylalkohols vom Isopropylalkohol war wegen der fast zusammenfallenden Siedepunkte nicht möglich. Wir haben daher zu seiner Identifizierung das von Denigès⁸⁾ angegebene Verfahren zum Nachweis tertiärer Alkohole neben primären und sekundären Alkoholen verwendet. Das Verfahren beruht darauf, daß tertiäre Alkohole, die in Olefine übergehen können, beim Erwärmen mit Mercurisulfat und verdünnter Schwefelsäure im Gegensatz zu den primären und sekundären Alkoholen charakteristische gelbe bis rötliche Fällungen vom Typus $R(O\underset{\text{Hg}}{<} \underset{\text{Hg}}{>} SO_4)_2$ liefern. Das Verfahren ist von Pukirew⁹⁾ speziell für den Nachweis von *tert.* Butylalkohol in Isopropylalkohol ausgearbeitet worden. Zur Prüfung auf

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 126, 1043 [1898].

⁹⁾ C. 1936 II, 3337.

tert. Butylalkohol wurde eine Probe des aus dem Belichtungsversuch regenerierten Isopropylalkohols mit dem nach Denigès dargestellten Reagens 10 Min. auf 50—53° erwärmt. Das Auftreten einer Trübung bzw. bei Verwendung größerer Substanzmengen, eines gelblichen Niederschlags zeigte das Vorhandensein von *tert.* Butylalkohol an. Eine mit reinem Isopropylalkohol angestellte Vergleichsprüfung verlief negativ. Da die Zusammensetzung der bei dem Verfahren von Denigès entstehenden Niederschläge mit den jeweiligen Reaktionsbedingungen wechselt, kommt eine quantitative Bestimmung durch Wägung nicht in Frage. Wir haben daher zur Ermittlung des Gehalts des Isopropylalkohols an *tert.* Butylalkohol die mit dem Reagens von Denigès bei geeigneter Verdünnung auftretenden Trübungen mit den aus künstlich hergestellten Gemischen erzeugten Trübungen verglichen. Die Untersuchung ergab eine ungefähre Gesamtmenge von 9.1 g *tert.* Butylalkohol. Isobutylalkohol, auf dessen Anwesenheit besonders sorgfältig geprüft wurde, konnte nicht gefunden werden.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen scheint hervorzugehen, daß unter Mitwirkung des Lichtes sämtliche RH-Verbindungen mittels Diazomethans methyliert werden können und nicht nur, wie bei der Einwirkung im Dunkeln, Verbindungen mit hinreichend beweglichem Wasserstoff. Der Mechanismus der Methylierungsreaktion dürfte in beiden Fällen der gleiche sein. Danach addiert sich in erster Phase die RH-Verbindung durch eine Wasserstoffbindung an das am Kohlenstoffatom der reaktionsfähigen Grenzform des Diazomethans befindliche unverbundene Elektronenpaar. Ist die RH-Verbindung hinreichend polar gebaut, so erfolgt unter deren polarisierendem Einfluß die Abspaltung des Stickstoffs. Ist dies nicht der Fall, so tritt die Stickstoffabspaltung erst ein, wenn das Diazomethan durch Licht aktiviert wird¹⁰⁾:



Zugleich mit der Stickstoffabspaltung erfolgt die Bindung des Restes R an das C-Atom des Diazomethans. Eine freies Methylenradikal, wie es bei der Lichtersetzung gasförmigen Diazomethans nachgewiesen worden ist, spielt offenbar bei der Methylierungsreaktion keine Rolle¹¹⁾. Sonst hätte man bei der Einwirkung von Diazomethan auf Isopropylalkohol auch die Entstehung von Isobutylalkohol durch Einschiebung von CH₂ zwischen das Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atom erwarten müssen, da die Trennungsarbeit der CO-Bindung in den Alkoholen um etwa 20 Cal kleiner ist als diejenige der CH- und OH-Bindung.

Es verdient, besonders hervorgehoben zu werden, daß eine Aktivierung des Diazomethans auf katalytischem Wege, bei der Methylierungs-

¹⁰⁾ Vergl. B. Eistert, Angew. Chem. **54**, 100 [1941].

¹¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei auch der Auffassung von E. Bergmann (B. **63**, 2580 [1930]) entgegengetreten, wonach bei der von H. Meerwein u. W. Burneileit (B. **61**, 1840 [1928]) beschriebenen Methylierung der Ketone mittels Diazomethans in Gegenwart von Wasser oder Alkoholen nicht das Aceton, sondern das Diazomethan aktiviert werden soll. Und zwar nimmt Bergmann an, daß unter dem katalytischen Einfluß der aus dem Wasser bzw. den Alkoholen stammenden Wasserstoff-Ionen das Diazomethan in Stickstoff und Methylen zerfällt, welch letzteres sich in nascierendem Zustande mit dem Keton unter Bildung von Äthylenoxyden oder homologen Ketonen vereinigt. Die Unrichtigkeit dieser Auffassung ergibt sich daraus, daß bei der Umsetzung von Diazomethan mit Aceton Wasser und *n*/₁₀-Natronlauge nahezu die gleiche katalytische Wirkung besitzen (P. Pöhls, Dissertat. Marburg 1934, S. 5 usw.).

reaktion grundsätzlich nicht möglich ist. Die in Frage kommenden Katalysatoren gehören durchweg zu den elektrophilen Substanzen, die das unverbundene Elektronenpaar des Diazomethans besetzen und damit den ersten Schritt der Methylierung, nämlich den Herantritt der RH-Verbindung an das Diazomethanmolekül, verhindern. Derartige Katalysatoren bewirken daher lediglich eine Beschleunigung der Zersetzung des Diazomethans; darüber wird demnächst ausführlich berichtet werden. Dagegen ist eine katalytische Aktivierung der RH-Verbindung durch geeignete Komplexbildner, die den polaren Charakter der RH-Verbindung vergrößern, möglich, wie bereits früher an einer Reihe von Beispielen gezeigt worden ist¹²⁾.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Qualitativ wurde bereits festgestellt, daß Lösungen von Diazomethan in Benzol, Toluol, Dioxan, Aceton und Ameisensäureester sich bei der Belichtung mehr oder weniger rasch zersetzen, wobei das entstehende Äthylen stets nur wenige Prozente der theoretisch möglichen Menge ausmacht. In allen Fällen scheint die Hauptreaktion in einer Methylierung der betreffenden Substanzen am Kohlenstoffatom zu bestehen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Diazomethans.

Das Diazoniethan wurde aus Nitrosomethylharnstoff und 40-proz. Kalilauge nach der Vorschrift von F. Arndt u. J. Amende¹³⁾ hergestellt. Durch eine geringe Abänderung konnte die Ausbeute an Diazomethan gegenüber den Angaben der genannten Autoren um über 10% gesteigert werden. Wir stellten nämlich fest, daß die Ausbeute an Diazomethan um so mehr sinkt, je länger die äther. Lösung mit der Kalilauge in Berührung bleibt, und haben daher folgendermaßen gearbeitet: In eine mit Rührer, Thermometer und Pulvertrechter versehene Woulfsche Flasche bringt man 200 ccm 40-proz. Kalilauge und 1000 ccm Äther. Unter kräftigem Rühren und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz trägt man 103 g Nitrosomethylharnstoff (1 Mol) durch den Pulvertrechter so rasch ein, daß die Temperatur immer bei etwa —3° gehalten wird, wozu etwa 10 Min. erforderlich sind. Dann trennt man die äther. Lösung ab und trocknet sie 2 Stdn. über Ätzkali in Pastillenform. Die getrocknete Diazomethanolösung wird dann noch destilliert. Da hierbei das Diazomethan zum großen Teil gleich zu Anfang übergeht, gibt man in die gut gekühlte Vorlage 200 ccm Äther und läßt das Ablaufrohr des Kühlers in den Äther eintauchen. Um jeglichen Verlust zu vermeiden, wird noch eine mit Äther-Kohlensäure gekühlte Vorlage angeschlossen, in der sich ebenfalls etwas Äther befindet. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 32—33 g = 0.8 Mol Diazomethan.

Die Darstellung der Tetrahydrofuran-Diazomethan-Lösung kann in ähnlicher Weise erfolgen, nur verwendet man, da das Tetrahydrofuran mit Wasser mischbar ist, zweckmäßig eine 50-proz. Kalilauge. Die Temperatur hält man durch entsprechendes Eintragen des Nitrosomethylharnstoffs auf 0° und nicht darunter, da die Reaktion sonst so langsam verläuft, daß man eine unvollständige Umsetzung befürchten muß. Die Ausbeute an Diazomethan betrug in diesem Fall 73.7%.

¹²⁾ Vergl. H. Meerwein, A. 255, 234 [1927]; 484, 3 [1930].

¹³⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 445 [1930].

Bei dem Belichtungsversuch in Isopropylalkohol wurde das Diazomethan aus Nitrosomethylurethan und Natriumglykolatlösung nach H. Meerwein und W. Burnelet¹⁴⁾ entwickelt und in den Isopropylalkohol eingeleitet.

Einwirkung des Lichts auf eine Lösung von Diazomethan in Diäthyläther.

Die Belichtung erfolgte in einem mit Wasser berieselten 5-l-Glaskolben, der mit 4000 ccm Äther und etwa 120 g Diazomethan beschickt wurde. Ein Ersatz des Glaskolbens durch einen Quarzkolben ergab keinen erkennbaren Vorteil. Das aus dem Belichtungskolben entweichende Gas passierte zunächst eine mit etwas Äther beschickte mit Äther-Kohlensäure gekühlte Vorlage und hierauf eine mit einer gemessenen Menge verd. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Schwefelsäure zurücktitriert und so die Menge an mitgerissenem, nicht in Reaktion getretenem Diazomethan ermittelt. Das aus der Waschflasche austretende Gas gelangt über einen Dreiwegehahn zum Auffanggasometer. Die dritte Bohrung des Dreiweghahns ist mit einem offnen, mit Quecksilber gefüllten Manometer verbunden, wodurch dauernd der in der Apparatur herrschende Druck abgelesen werden kann. Die Geschwindigkeit des aus dem Gasometer ausfließenden Wassers ergibt ein Maß für den Verlauf der Zersetzung. Durch zwei zwischengeschaltete Glasspiralen wird die Starrheit der Apparatur gemildert. Zur Belichtung verwandten wir im allgemeinen Sonnenlicht. Gelegentlich fand auch eine Solluxlampe von 1000 Watt Verwendung. Mit UV-Lichtquellen wurden wesentlich schlechtere Ergebnisse erzielt. Die Farbintensität der Diazomethanolösung nimmt im Verlauf der Zersetzung zunächst nur unmerklich ab, erst ganz gegen Schluß des Versuchs tritt dann innerhalb weniger Stunden die Entfärbung ein. Benutzt man den Äther, der schon für eine Lichtzersetzung gedient hat, nach dem Abdestillieren erneut für weitere Lichtzersetzungen, so beobachtet man, daß die Geschwindigkeit in dem schon gebrauchten Äther nach und nach ein wenig abnimmt. Bei Gelegenheit der in einer späteren Arbeit zu behandelnden Zersetzung von Diazomethanolösungen durch Katalysatoren, bei der diese Erscheinung in außerordentlich starkem Maße auftritt, wird auf dieses interessante Verhalten näher eingegangen werden.

Insgesamt wurden etwa 350 g Diazomethan (8.37 Mol), dargestellt aus 1050 g Nitrosomethylharnstoff (10.19 Mol), in drei Einzelversuchen zersetzt. Die Belichtungszeit, die ein Versuch bis zur vollständigen Entfärbung der Diazomethanolösung erfordert, ist je nach den Wetterverhältnissen sehr verschieden. Im Sommer bei normaler Sonnenscheindauer sind etwa 3—4 Tage für einen Versuch erforderlich. Nach jeder Zersetzung wurde der größte Teil des Äthers, etwa 3.5 l, unter Verwendung eines langen Widmer-Aufsatzen abdestilliert und für die nächste Lichtzersetzung wieder verwendet.

Aufgefangen wurden 194.4 l Gas (ber. für den Stickstoffgehalt des Diazomethans 187.6 l) mit einem Äthylengehalt von 4.6%. Das beim Durchleiten des Gases durch Brom erhaltene Äthylenbromid (72 g) siedete konstant bei 130—130.5°; d_4^{18} : 2.1679. Propylen war demnach nicht entstanden.

Das sich im Laufe der Zersetzung in feinen Flocken abscheidende Polymethylen (2.69 g) wurde abfiltriert und 3-mal aus Butanol umkristallisiert (je 120 ccm für 1 g Polymethylen). Bei der Schmelzpunktsbestimmung be-

¹⁴⁾ B. 61, 1845 [1828].

ginnt es bei 95° zu sintern, die Hauptmenge ist bei 110° geschmolzen, ein sehr geringer Rest schmilzt erst bei 135—145°.

0.0215 g Sbst.: 0.06511 g CO₂, 0.02648 g H₂O. — 68.82 mg Sbst.: 0.635 ccm N₂ (21°, 750 mm). — 40.92 mg Sbst.: 1.63 ccm n/10-Thiosulfat.

Gef. C 82.59, H 13.78, N 1.06, OC₂H₅ 2.99.

Verhältnis von C : H = 1 : 2.02. Das rohe Polymethylen enthält geringe Mengen Polyoxymethylene.

Von den vereinigten äther. Lösungen wurde zunächst der Äther unter Verwendung einer 1 m langen Perlenkolonne und eines Hahn'schen Aufsatzes bis auf 2 l abdestilliert. Der Rückstand wird zur Entfernung der basischen Bestandteile einmal mit 100 ccm, dann noch 6-mal mit je 25 ccm 2-n. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Bei der Zugabe der Säure tritt lebhafte Stickstoffentwicklung auf; gleichzeitig scheiden sich geringe Mengen einer weißen amorphen Substanz ab, die nicht näher untersucht wurde. In dem Säureauszug ließen sich mit Hilfe von Salicylaldehyd geringe Mengen Hydrazin nachweisen¹⁵⁾; Schmp. des Salicylaldzins 220—221°.

Die nach Möglichkeit von basischen Substanzen befreite äther. Lösung wurde 3-mal mit 2-n. Natronlauge und schließlich gründlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Äther einer mehrfachen fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

Faktion	Sdp.	g	Faktion	Sdp.	g
I	36—52°	250	IV	62—65°	42.3
II	52—55°	30.8	Rückstand	—	35.26
III	55—62°	81			

Untersuchung der Fraktionen II und IV.

Fraktion II, Sdp. 52—55°, besteht aus nahezu reinem Äthyl-isopropyläther, d₄¹⁷ 0.7288; Literaturangaben¹⁶⁾: Sdp. 54°, d₀ 0.7447.

14.29 mg. Sbst.: 35.65 mg CO₂, 17.58 mg H₂O.

C₅H₁₂O. Ber. C 68.11, H 13.73. Gef. C 68.04, H 13.76.

Fraktion IV, Sdp. 62—65°, besteht aus nahezu reinem Äthyl-n-propyläther, d₄¹⁷ 0.7376; Literaturangaben¹⁷⁾: Sdp. 63—64°, d₄¹⁹ 0.7386.

17.26 g Sbst.: 43.15 mg CO₂, 21.26 mg H₂O.

Gef. C 68.19, H 13.78.

Spaltung der Äther mit Jodwasserstoff¹⁸⁾.

Bei der Spaltung der beiden isomeren Äthyl-propyläther durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge Jodwasserstoff, die wir zunächst mit synthetisch

¹⁵⁾ Feigl, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 471 [1939].

¹⁶⁾ Lippert, A. **276**, 158 [1893]; Markownikow, A. **138**, 374 [1866].

¹⁷⁾ Brühl, A. **200**, 177 [1879].

¹⁸⁾ Die Angaben Eltekoffs (B. **10**, 1902 [1877]), daß der Äthyl-isopropyläther durch 3—4-stdg. Erhitzen mit etwa 2-proz. Schwefelsäure auf 150° glatt in Äthyl- und Isopropylalkohol gespalten wird, während der Äthyl-n-propyläther hierbei unverändert bleibt, können wir nicht bestätigen. Erst nach 15-stdg. Erhitzen mit 4-proz. Schwefelsäure auf 180° vermochten wir eine Spaltung des Äthyl-isopropyläthers zu erzielen, wobei jedoch neben Äthylalkohol nur Propylen erhalten wurde. Der Äthyl-n-propyläther bleibt, entsprechend den Angaben von Eltekoff, auch unter diesen extremen Bedingungen unverändert.

dargestellten Äthern ausprobierten, stellte es sich heraus, daß bei beiden Äthern die vier möglichen Spaltprodukte, d. h. also jeweils die beiden Jodide und die beiden Alkohole nebeneinander entstehen. Wir fanden weiter, daß auch nach praktisch vollständigem Verbrauch des Jodwasserstoffs ein nicht unbeträchtlicher Teil der Äther unverändert bleibt, ein Zeichen dafür, daß die entstehenden Alkohole sich nachträglich mehr oder weniger weitgehend mit dem Jodwasserstoff zu den entsprechenden Jodiden umsetzen. Die Menge der erhaltenen Alkohole war demgemäß stets erheblich kleiner als die Menge der Jodide. Der Verlauf der Spaltung der Äther mit Jodwasserstoff ist demnach keineswegs so einfach, wie es nach den Arbeiten von Lippert¹⁹⁾ den Anschein hat.

Die entstandenen Alkohole und Jodide wurden durch Überführung in die 3,5-Dinitro-benzoesäureester identifiziert, die sich nach Reichstein²⁰⁾ entweder als solche oder in Form ihrer Molekülverbindungen mit α -Naphthylamin besonders gut zur Charakterisierung der Alkohole eignen.

a) Untersuchung der Ätherfraktion vom Sdp. 52—55° (Äthyl-isopropyläther). In 8.8 g der Ätherfraktion (0.1 Mol), die sich in einem 2 cm weiten und 20 cm langen Einschmelzrohr befanden, wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz 14.2 g Jodwasserstoff (ber. 12.7 g) eingeleitet. Die zunächst auftretende Emulsion trennt sich bald in eine schwere braune Schicht und eine darüber befindliche, fast farblose. Wenn diese nur noch etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtflüssigkeit ausmacht, ist die äquivalente Menge Jodwasserstoff aufgenommen. Nach dem Zuschmelzen und Herausnehmen aus der Kältemischung wird der Rohrinhalt beim Durchschütteln homogen, und schon bald setzt unter erheblicher Wärmeentwicklung die Reaktion ein. Zur Vollendung derselben wird noch 2 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt in einen Scheidetrichter entleert und der nicht umgesetzte Jodwasserstoff mit Natronlauge zurücktitriert; verbraucht wurden 3.20 ccm $n_{1/4}$ -Natronlauge = 0.41 g Jodwasserstoff. Das abgeschiedene Jodid wird abgetrennt und 8-mal mit je 5 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die Jodide werden über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert. Erhalten wurde: (I) 4.9 g Äthyljodid vom Sdp. 71—73° und (II) 0.83 g Isopropyljodid vom Sdp. 87—91°.

Von den vereinigten wäsr. Lösungen wurden zur Gewinnung der Alkohole etwa 10 ccm abdestilliert und das Destillat mit Kaliumcarbonat gesättigt. Die abgeschiedenen Alkohole wurden ebenfalls fraktioniert destilliert. Erhalten wurden: (Ia) 1.5 g Äthylalkohol vom Sdp. 77—79° und (IIa) 0.6 g Isopropylalkohol vom Sdp. 81—83°. 1.3 g Äthyl-isopropyläther wurden zurückgewonnen.

Zur Überführung in die 3,5-Dinitro-benzoesäureester wurden 0.002 Mol der beiden Jodide mit 0.0022 Mol 3,5-dinitro-benzoesaurem Silber und 20 ccm Äther in ein Rohr eingeschmolzen und in einem Bombenschüttelofen 2—3 Stdn. auf 100° erwärmt. Die Umsetzung war dann praktisch vollständig. Die in üblicher Weise isolierten Ester wurden bis zum konstanten Schmelzpunkt aus Benzin vom Sdp. 60—70° umkristallisiert.

¹⁹⁾ A. **276**, 148 [1893]; vergl. Michael u. Wilson, B. **39**, 2569 [1906].

²⁰⁾ Helv. chim. Acta **9**, 799 [1926]; Furter, ebenda **21**, 878 [1938].

Zur Überführung der Alkohole in die 3.5-Dinitro-benzoësäureester versetzt man eine Probe derselben mit einem geringen Überschuß an 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in Benzol (1 g Chlorid in 10 ccm Benzol) und gibt die theoretische Menge trocknen Pyridins hinzu. Ein Überschuß an Pyridin ist zu vermeiden, da sonst leicht das 3.5-Dinitro-benzoësäureanhydrid entsteht. Die Reaktion setzt sofort ein und ist nach kurzer Zeit beendet. Nach Zugabe von Äther wird der Ester in üblicher Weise isoliert und durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzin gereinigt.

Zur Gewinnung der charakteristischen α -Naphthylaminverbindungen löst man eine Probe des Esters in möglichst wenig Äther und versetzt mit einem großen Überschuß einer Lösung von α -Naphthylamin in 80-proz. Alkohol. Die rote Molekülverbindung krystallisiert nach kurzer Zeit quantitativ aus. Sie ist meist sofort rein, kann aber gegebenenfalls aus Petroläther umkristallisiert werden.

Die Schmelzpunkte der erhaltenen 3.5-Dinitro-benzoësäureester und ihrer α -Naphthylamin-Verbindungen sind in der folgenden Tafel zusammengestellt:

Fraktion	Schmp. der 3.5-Dinitro-benzoësäureester	Schmp. der α -Naphthylaminverbindung
Jodid I	93°	121°
Jodid II	122°	143°
Alkohol I	nicht rein erhalten	—
Alkohol II	123°	143°

Schmp. des reinen 3.5-Dinitro-benzoësäure-äthylesters 93—94°, α -Naphthylaminverbindung 121—122°; Schmp. des reinen 3.5-Dinitro-benzoësäure-isopropylesters 121—123°, α -Naphthylaminverbindung 143—144° (Reichstein²⁰).

b) Untersuchung der Ätherfraktion IV vom Sdp. 62—65° (Äthyl-n-propyläther). Aus 8.8 g der Ätherfraktion wurden bei der Spaltung mit Jodwasserstoff erhalten: (I) 0.87 g Äthyljodid vom Sdp. 72—74°, (II) 2 g n-Propyljodid vom Sdp. 101—102°, (Ia) 0.4 g Äthylalkohol vom Sdp. 77—79°, (IIa) 0.4 g n-Propylalkohol, Sdp. oberhalb 93°. 3 g Äther wurden zurückgewonnen.

In der folgenden Tafel sind die Schmelzpunkte der aus den Jodiden und Alkoholen erhaltenen 3.5-Dinitro-benzoësäureester und deren α -Naphthylaminverbindungen zusammengestellt:

Fraktion	Schmp. der 3.5-Dinitro-benzoësäureester	Schmp. der α -Naphthylaminverbindung
Jodid I	93°	120°
Jodid II	74°	104°
Alkohol I	92.5°	121°
Alkohol II	73.5°	103°

Schmp. des 3.5-Dinitro-benzoësäure-n-propylesters 74—75°, Schmp. der α -Naphthylaminverbindung 103—104° (Reichstein).

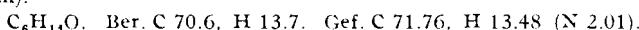
c) Untersuchung des Destillationsrückstandes. Von dem von den Äthylpropyläthern befreiten, oberhalb 65° siedendem Destillationsrückstand (35.26 g) wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vak. bis zu einer Badtemperatur von 200° abdestilliert, das Destillat mehrfach mit 2-n. Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Hierbei wurden die folgenden Fraktionen erhalten:

Fraktion I	65 - 70°, 5.75 g	Fraktion IV	94.5 - 107.5°, 0.51 g
Fraktion II	70 - 80.5°, 2.41 g	Fraktion V	121 - 180°, 1.02 g
Fraktion III	80.5 - 94°, 2.33 g	Rückstand	11.65 g

Die niedriger siedenden Fraktionen besitzen einen ätherischen, die höheren einen fruchtartigen Geruch. Sämtliche Fraktionen enthalten Stickstoff und Äthoxyl.

Analysiert wurde die Fraktion III, die auf Grund ihres Siedepunkts aus einem Gemisch von Äthern der Zusammensetzung $C_6H_{14}O$ (Äthylbutyläther bzw. Dipropyläther) bestehen sollte.

16.5 mg Sbst.: 42.43 mg CO_2 , 19.46 mg H_2O . — 43.12 mg Sbst.: 0.8 ccm Stickstoff (18°, 732 mm).



Die Analysen stimmen nicht gut, da die Substanz ziemlich stark stickstoffhaltig ist, doch kann das Vorliegen eines Äthergemisches von der Formel $C_6H_{14}O$ wohl nicht zweifelhaft sein.

Der halbfeste Destillationsrückstand (11.65 g) wurde 3-mal aus Isopropylalkohol umkristallisiert; er bildet dann farblose Nadelchen vom Schmp. 65° bis 85°. Die Substanz enthält Stickstoff und Äthoxyl, muß aber auf Grund der Analyse noch anderen ätherartig gebundenen Sauerstoff enthalten.

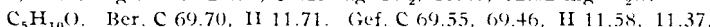
37.23 mg Sbst.: 104.73 mg CO_2 , 46.66 mg H_2O . — 43.90 mg Sbst.: 2.00 ccm $n/10$ -Thiosulfat. — 61.70 mg Sbst.: 1.42 ccm Stickstoff (11.5°, 744 mm).
Gef. C 76.72, H 14.03, OC_2H_5 3.42, N 2.71.

Einwirkung des Lichts auf eine Lösung von Diazomethan in Tetrahydrofuran.

Eine Lösung von 61.8 g Diazomethan (1.47 Mol), dargestellt aus 206 g Nitrosomethylharnstoff (2 Mol), in 2.6 l Tetrahydrofuran, wurden dem Sonnenlicht ausgesetzt. Erhalten wurden 33.74 l Gas (0°, 760 mm) mit einem Äthylengehalt von 1.9%, entsprechend 3.8% der theoretisch möglichen Menge.

Bei der wiederholten Fraktionierung der entfärbten Lösung wurden 20.60 g einer Fraktion vom Sdp. 77—90° erhalten, die auf Grund der Analyse aus einem Gemisch von α - und β -Methyl-tetrahydrofuran (Sdp. 78—80°²¹⁾ bzw. 86.5—87°²²⁾) bestand.

11.29, 11.83 mg Sbst.: 28.79, 30.13 mg CO_2 , 11.69, 12.02 mg H_2O .



Die Fraktion enthielt geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Substanz (Stickstoffgehalt 0.5%), die sich durch Behandlung mit Salicylsäure oder

²¹⁾ Schuikin u. Mitarb., C. 1938 I, 594.

²²⁾ Harries, A. 383, 170 [1911].

Sulfosalicylsäure nicht entfernen ließ. Auch die höher siedenden Produkte erwiesen sich als mehr oder weniger stickstoffhaltig und wurden daher nicht näher untersucht.

Einwirkung des Lichts auf eine Lösung von Diazomethan in Isopropylalkohol.

In 750 ccm gereinigten Isopropylalkohol wurden 60 g Diazomethan in Portionen von 10 g eingeleitet und die erhaltenen Lösungen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Zersetzung von 10 g dauerte $1\frac{1}{2}$ —2 Tage.

Die aufgefangene Gasmenge betrug 34.5 l (0° und 760 mm), während sich aus dem Stickstoffgehalt des angewandten Diazomethans 32 l berechnen. Der Äthylengehalt betrug $1.74 \text{ l} = 2.18 \text{ g}$.

Bei der vielfach wiederholten Fraktionierung der isopropylalkohol. Lösung wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I Sdp. 32.5° , 15.2 g (Isopropylmethyläther)

Fraktion II Sdp. 80— 81° , 450 g (Isopropylalkohol + *tert.* Butylalkohol)

Fraktion III Sdp. 99— 99.5° , 22.7 g (*sek.* Butylalkohol)

Fraktion I erwies sich als Isopropylmethyläther, für den in der Literatur der Sdp. 32.5° angegeben wird.

Fraktion III wurde durch die Analyse und die Darstellung des 3.5-Dinitro-benzoats als *sek.* Butylalkohol identifiziert.

13.29 mg Sbst.: 31.64 mg CO₂, 16.2 mg H₂O. — 227.83 mg Sbst.: 70.6 ccm CH₄ (14° , 744 mm).

C₄H₁₀O. Ber. C 64.8, H 13.6, akt. H 1.35. Gef. C 64.9, H 13.6, akt. H 1.28.

Der in üblicher Weise mit Hilfe von 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Pyridin dargestellte 3.5-Dinitro-benzoësäureester schmolz nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 76—76.5°; Schmp. des Esters aus reinem *sek.* Butylalkohol 76.5°, Mischschmp. 76.5°.

Der Nachweis und die annähernd quantitative Bestimmung des *tert.* Butylalkohols in der Fraktion II vom Sdp. 80— 81° erfolgte nach der von Pukirew⁹⁾ speziell für den vorliegenden Fall ausgearbeiteten Methode von Denigès. Zur Herstellung der Mercurisulfatlösung wurden 50 g Quecksilberoxyd in 200 g Schwefelsäure und 1 l Wasser gelöst. Zunächst wurde festgestellt, daß beim 10 Min. Erwärmen von 0.5 ccm Isopropylalkohol mit der Mercurisulfatlösung auf 50—53° keine Spur einer Trübung entsteht, während mit der fraglichen Fraktion II ein gelblicher Niederschlag erhalten wurde. Zur quantitativen Bestimmung wurde die Fraktion so weit mit Isopropylalkohol verdünnt, daß kein Niederschlag, sondern nur eine mehr oder weniger starke Trübung entsteht, was dann der Fall ist, wenn in 100 ccm Isopropylalkohol nicht mehr als 0.1—1.0 g *tert.* Butylalkohol enthalten sind. Zur Auswertung der erhaltenen Trübungen wurden 10 Vergleichslösungen mit einem Gehalt von 0.1—1.0 g *tert.* Butylalkohol hergestellt. Die Bestimmung verlief einwandfrei. Die Trübungen der zu untersuchenden Lösungen ließen sich in die Trübungen der Vergleichslösungen exakt einordnen. Auf diesem Wege wurde in den 450 ccm der Fraktion II vom Sdp. 80— 81° ein Gehalt von 9.1 g *tert.* Butylalkohol festgestellt.