

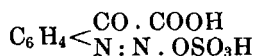
### 43. Philipp Schad: Synthese ringförmiger Verbindungen aus Benzolderivaten mit offenen Seitenketten.

(Eingegangen am 18. Januar.)

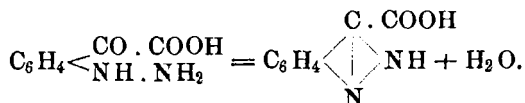
#### I. Indazolderivate aus Isatin.

Zur Darstellung des Indazols sind zwar schon mehrere Wege bekannt gegeben worden, indessen dürfte das im Folgenden beschriebene Verfahren zur Zeit die bequemste Indazolsynthese sein.

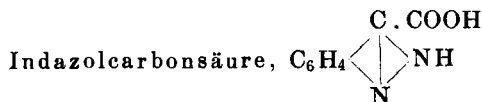
In sehr einfacher Weise kann man nämlich zum Indazol gelangen durch Reduction der aus Isatin erhaltenen Diazoverbindung, d. h. der *o*-Diazophenylglyoxylsäure. Dieselbe ist, wie schon von v. Baeyer und Fritsch (diese Berichte 17, 973) angegeben worden ist, nur in verdünnter saurer Lösung und in der Kälte beständig und besitzt in diesem Zustande wohl die Formel:



Dieselbe geht durch Reduction unter intermediärer Bildung der *o*-Hydrazinphenylglyoxylsäure direct über in Indazolcarbonsäure,



Es bildet sich also durch intramoleculare Wasserabspaltung der fünfgliedrige Indazolring und nicht, wie es auch möglich wäre, der sechsgliedrige Ring des Cinnolins.



Zur Darstellung der Indazolcarbonsäure löst man Isatin in verdünnter Natronlauge, setzt die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu und giesst die Mischung in überschüssige, stark abgekühlte, verdünnte Schwefelsäure. Diese saure Lösung sättigt man mit schwefliger Säure und fügt dann Zinnchlorür im Ueberschuss hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann die Indazolcarbonsäure als ein gelblichweisser, krystallinischer Körper aus. Dieselbe besitzt die unangenehme Eigenschaft, sehr hartnäckig Zinn zurückzuhalten, von welchem sie nur durch häufiges Umkrystallisiren aus Eisessig befreit werden kann. Die Anwendung eines anderen zinnfreien Reductionsmittels, wodurch dieser Umstand vermieden worden wäre, war nicht angängig.

Reine Indazolcarbonsäure bildet durchsichtige, rhombische Tafeln, welche bei 258—259° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist fast unlöslich in heissem Wasser, Benzol, Chloroform, Aether. Leicht löslich dagegen in Alkohol und heissem Eisessig.

Gef. Proc.: C 58.98, H 4.2, N 17.13; ber. für  $C_5H_6O_2N_2$  Proc.: C 59.25, H 3.7, N 17.28.

Dass hier eine echte Carbonsäure und nicht ein indifferentes, bezw. phenolartiges Cinnolinderivat vorliegt, bestätigt die Bildung beständiger Salze.

#### Ammoniaksalz der Indazolcarbonsäure,



Die Indazolcarbonsäure bildet ein schwer lösliches Ammoniaksalz, welches aus heissem Wasser in farblosen, durchsichtigen Nadeln krystallisiert, ein halbes Molekül Krystallwasser enthält und dasselbe beim Erhitzen auf  $100^\circ$  verliert, während sich das Ammoniak erst bei einer Temperatur von  $130^\circ$  abspaltet.

Gef. Proc.:  $H_2O$  4.89,  $NH_3$  9.76; ber. für  $C_8H_9N_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O$  Proc.:  $H_2O$  4.76,  $NH_3$  9.5.

Die neutrale Lösung der Säure giebt mit Kupfersalzen grüne, mit Silber-, Quecksilber- und Bleisalzen dagegen weisse Fällungen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung, dagegen beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Säure kein Nitrosoderivat, wie dies beim Indazol der Fall ist.

#### Indazol.

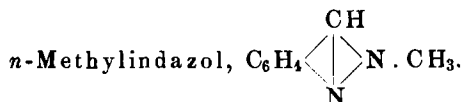
Erhitzt man Indazolcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie sich glatt in Indazol und Kohlensäure.

Gef. Proc.: C 70.86, H 5.34, N 23.62, ber. für  $C_7H_5N_2$  Proc.: C 71.10, H 5.80, N 23.72.

Gegenüber Oxydationsmitteln zeigt sich das Indazol sehr unbeständig. Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird es vollständig verbrannt. Dieselbe Beobachtung hat E. Fischer bei der Indazolessigsäure und dem Methylindazol gemacht, welche er vergänglich zu der oben beschriebenen Indazolcarbonsäure zu oxydiren versuchte. Dagegen ist es Reductionsmitteln gegenüber sehr widerstandsfähig. Selbst durch Eintragen von Natrium in die kochende amyalkoholische Lösung wird es nicht verändert, ebenso wenig durch längeres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf  $250^\circ$ .

Das Nitrosoderivat des Indazols, welches von E. Fischer schon dargestellt und als sehr zersetzlich befunden worden ist, besitzt diese Eigenschaft in so hohem Grade, dass es durch Reduction auch nicht in Amidindazol übergeht, sondern unter Abspaltung der Nitrosogruppe in Indazol zurückverwandelt wird.

Lässt man auf Indazol Jodalkyle einwirken, so tritt die Alkylgruppe, wie E. Fischer gezeigt hat, an das dem Benzolkern entfernter liegende Stickstoffatom. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Indazol erhielt ich so das



Man erhitzt 1 Theil Indazol mit 4 Theilen Jodmethyl im Rohr 4 Stunden auf  $100^\circ$ , löst das Reactionsproduct in Wasser, übersättigt die Lösung mit Natron und schüttelt sie mit Aether aus. Das nach dem Verdunsten des Aethers resultirende Oel erstarrt bald krystallinisch und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, wobei es in grossen, glänzenden Blättern erhalten wird, welche bei  $35^\circ$  schmelzen.

Gef. Proc.: N 21.26; ber. für  $C_8H_9N_2$  Proc.: N 21.21

Das isomere Methylisindazol sollte, analog der Bildung des Indazols aus Isatin, aus *n*-Methylisatin, dem sogen. Methylpseudoisatin, erhalten werden. Es war also zunächst ein Nitrosoderivat aus dem Methylpseudoisatin darzustellen. Dasselbe entsteht, wie zu erwarten, unter Oeffnung des Ringes, ist also das

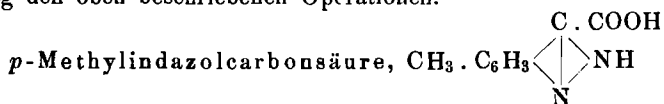
Nitrosamin der *o*-Methylamidophenylglyoxyssäure.

Man löst Methylpseudoisatin in verdünnter Natronlauge, setzt die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu und giesst das Gemisch in verdünnte, stark abgekühlte Schwefelsäure. Dieser sauren Lösung entzieht Aether ein röthlich gefärbtes Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Nach mehrmaligem Waschen mit Ligroïn und Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man das Nitrosamin in gelblich weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei  $107^\circ$  unter Zersetzung schmelzen und die Liebermann'sche Reaction sehr schön zeigen.

Gef. Proc.: C 52.20, H 4.16, N 14.83; ber. für  $C_9H_9N_2O_4$  Proc.: C 51.95, H 3.84, N 14.74.

Seiner geringen Beständigkeit wegen liess sich das Nitrosamin nicht reduciren. Selbst die schwächsten Reductionsmittel bewirkten eine Abspaltung der Nitrosogruppe und Rückbildung von Methylpseudoisatin. Die Versuche zur Darstellung des *n*-Methylisindazols auf diesem Wege waren also erfolglos.

Zu im Benzolkern substituirten Indazolderivaten kann man natürlich gelangen, wenn man die oben angegebene Synthese auf die betreffenden substituirten Isatine anwendet. Da mir etwas *p*-Methylisatin, dargestellt aus Dichloressigsäure und Paratoluidin, zur Verfügung stand, so führte ich dasselbe zunächst in *p*-Methylindazolcarbonsäure und dann in *p*-Methylindazol über. Diese Prozesse verlaufen völlig analog den oben beschriebenen Operationen.



zeigt, abgesehen von ihrer im Allgemeinen noch geringeren Löslichkeit, ganz das Verhalten der einfachen Indazolcarbonsäure. Sie kry-

stallisirt aus heissem Eisessig in farblosen, durchsichtigen Nadeln, welche bei 285—286° unter Zersetzung schmelzen.

Gef. Proc.: C 61.63, H 4.94, N 15.94; ber. für  $C_8H_9N_2O_3$  Proc.: C 61.42, H 4.54, N 15.90.

#### *p*-Methylindazol.

Beim Erhitzen der Methylindazolcarbonsäure in farblosen, durchsichtigen Nadeln sublimirend, schmilzt es bei 115° und verhält sich im Uebrigen wie Indazol.

Gef. Proc.: N 21.34; ber. für  $C_8H_8C_2$  Proc.: N 21.21.

### II. $\beta$ -Diamidodiphensäure und Versuche zur intramolecularen Condensation derselben.

Bekanntlich entstehen nach G. Schultz (Ann. d. Chem. 208, 108) durch Nitriren von Phenanthrenchinon 2 isomere Dinitrodiphensäuren, deren eine, die sogenannte  $\alpha$ -Dinitrophensäure, wegen ihrer Ueberführbarkeit in Benzidin, das *p*-Diamidodivat darstellt, während die Constitution der sogenannten  $\beta$ -Dinitrodiphensäure noch nicht festgestellt worden ist.

Es war nun mit Rücksicht darauf, dass die Nitrogruppen zu den Carboxylgruppen bekanntlich meist Metastellung einnehmen, nicht unwahrscheinlich, dass hier die *o*-Dinitrodiphensäure vorläge.

Bei der Darstellung der  $\beta$ -Diamidodiphensäure, welche von G. Schultz nicht näher charakterisirt worden ist, ist es unbedingt erforderlich, eine nach den Angaben von G. Schultz durch wiederholtes Umkrystallisiren des Baryumsalzes völlig gereinigte  $\beta$ -Dinitrodiphensäure zu verwenden, da man sonst bei der Reduction ein von Zinn kaum zu befreiendes Product erhält.

Dagegen giebt die reine Nitrosäure, in der bekannten Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt und vom Zinn befreit das

Salzsaure Salz der  $\beta$ -Diamidosäure,  $C_{14}H_{12}N_2O_4 + 2HCl$ .

Es bildet farblose Prismen, welche man durch Umkrystallisiren aus heisser, concentrirter Salzsäure reinigen kann. Beim Erhitzen auf 150° spaltet es sich quantitativ in Salzsäure und  $\beta$ -Diamidophensäure.

Gef. Proc.: HCl 21.13, 21.10, 21.27; ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_4 + 2HCl$  Proc.: HCl 21.15.

Um festzustellen, dass die Abnahme des Gewichts beim Erhitzen lediglich durch Entweichen von Salzsäure veranlasst werde, wurde diese letztere in einer anderen Probe durch Fällen mit Silbernitrat bestimmt.

Gef. Proc.: HCl 20.92; ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_4 + 2HCl$  Proc.: HCl 21.15.

Auch durch Kochen mit Wasser wird das salzsaure Salz in derselben Weise zerlegt wie beim Erhitzen.

Gef. Proc.: C 61.42, H 4.63, N 10.62; ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  Proc.: C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Die  $\beta$ -Diamidodiphensäure ist so gut wie unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Sie stellt in der Regel nur ein weisses, unkrystallinisches Pulver dar und kann nur krystallisiert werden, wenn man die heisse Lösung ihres Ammoniaksalzes mit Essigsäure ansäuert. Alsdann scheidet sie sich in feinen farblosen Nadeln aus, welche beim Erhitzen über  $300^{\circ}$  verkohlen, ohne vorher zu schmelzen.

Merkwürdiger Weise lässt sich aus ihr durch Destillation mit Kalk oder Baryt weder Diamidodiphenyl noch eine stickstoffhaltige organische Verbindung erhalten. Die Säure verkohlt bei dieser Operation vollständig unter reichlicher Ammoniakentwicklung. Dieser Umstand deutet indessen gerade auf die der Säure oben beigelegte Constitutionsformel als *o*-Diamidodiphensäure hin, denn es ist bekannt, dass *o*-Diamidodiphenyl beim Erhitzen in Carbazol übergeht, dieses aber durch Glühen mit Kalk unter Ammoniakentwicklung zerstört wird.

Uebrigens liess sich auch durch trockene Destillation des Silber-salzes nicht Carbazol gewinnen, es wurde hierbei überhaupt kein Destillat erhalten, sondern es trat wiederum fast vollständige Verkohlung ein, und ganz ähnlich ungünstig verlief auch die Destillation mit Zinkstaub.

Nach E. Täuber (diese Berichte 24, 197 und 25, 3287) bildet sich beim Erhitzen von *o*-Diamidodiphenyl mit 15 pCt. Salzsäure im Rohr auf  $200^{\circ}$  glatt Carbazol. Die Diamidodiphensäure wurde indess durch längeres Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf  $250^{\circ}$  nicht verändert, auch nicht durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter denselben Umständen. Die Säure scheint also im Vergleich zu der freien Base grosse Beständigkeit zu besitzen.

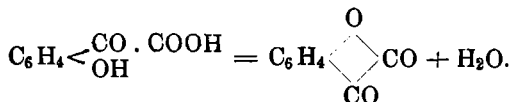
Versuche zur intramolecularen Condensation der  $\beta$ -Diamidodiphensäure blieben auch erfolglos.

Dieselbe ist unempfindlich gegen Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Phosphorchloride und concentrirte Schwefelsäure in der Kälte. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verkohlt sie vollständig.

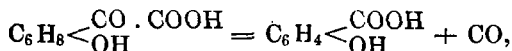
Diese Indifferenz der *o*-Diamidodiphensäure erscheint weniger auffallend, wenn man sich daran erinnert, dass die derselben vergleichbare *o*-Amidophenylbenzoëssäure nach den inzwischen publicirten Untersuchungen von Pictet und Ankersmit (Ann. d. Chem. 266, 138) auch nur ganz minimale Ausbeute an ihrem inneren Anhydrid, dem Oxyphenanthridin liefert.

### III. Zur Synthese ringförmiger Ketone.

Zuerst wurde versucht, die Oxyphenylglyoxylsäure zu ihrem, dem Isatin vergleichbaren Lacton zu anhydrisiren.



Allein die Oxyphenylglyoxylsäure, nach v. Baeyer u. Fritsch (diese Berichte 17, 973) aus der  $\alpha$ -Diazophenylglyoxylsäure dargestellt, condensirte sich weder durch wasserentziehende Mittel, wie Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Phosphorchloride und concentrirte Schwefelsäure, noch bei der trockenen Destillation. Beim Destilliren verwandelt sie sich in Salicylsäure



welche sich bei dieser hohen Temperatur allerdings zum grössten Theil in Kohlensäure und Phenol spaltet. Wegen der Erfolglosigkeit, das Lacton zu erhalten, wurde vermuthet, dass die äusserst schwer rein darzustellende und deshalb auch noch nicht analysirte Säure vielleicht bereits das Lacton sein könnte. Allein diese Annahme wurde widerlegt durch die Analyse des

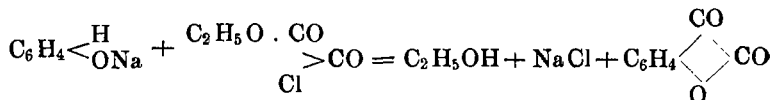
#### Phenylhydrazons der Oxyphenylglyoxylsäure,



Gef. Proc.: C 64.12, H 4.90, N 11.00; ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  Proc.: C 63.93, H 4.91, N 10.94; ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Proc.: C 69.02, H 4.42, N 12.38.

Nach Fehrlin (diese Berichte 23, 1575) existirt das Phenylhydrazon der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure in zwei isomeren Formen. Das eine, aus essigsäurem Phenylhydrazin direct erhaltene, niedragschmelzende Hydrazon geht nämlich beim Behandeln mit Alkali und nachherigem Ausfällen mit Säure in das höher schmelzende Hydrazin über. Eine analoge Beobachtung konnte bei dem Phenylhydrazon der Oxyphenylglyoxylsäure nicht gemacht werden. Das ursprünglich erhaltene Product wurde durch Behandeln mit Alkali in keiner Weise verändert.

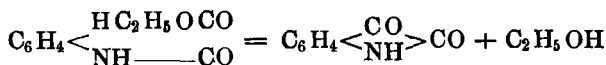
Um das Lacton der Oxyphenylglyoxylsäure darzustellen, wurde noch ein anderer Weg eingeschlagen. Dasselbe sollte sich aus Phenolnatrium durch Einwirkung von Chloroxaläther bilden können, gemäss der Gleichung



Bei dieser ziemlich heftig verlaufenden Reaction entsteht aber nur das bereits von Nenki (Journ. f. prakt. Chem. 25, 282) dargestellte Diphenyloxalat vom Schmelzpunkt 134—135°.

Gef. Proc.: C 69.67, H 4.40; Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$  Proc.: C 69.42, H 4.13.

Ein Versuch, Oxanilsäureester zu Isatin gemäss der Gleichung:



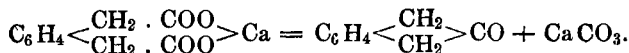
zu condensiren, gelang ebenfalls nicht.

IV. Synthese von Ketonen der Indenreihe durch Ringschliessung zwischen Kohlenstoffatomen.

$\beta$ -Ketohydrinden aus Phenylendiessigsäure,



Analog der Bildung des Subérons aus Korksäure (Boussingault, Ann. d. Chem. 19, 308 und Tilley, 39, 166) entsteht bei der trocknen Destillation des Kalksalzes der Phenylendiessigsäure  $\beta$ -Ketohydrinden nach folgender Gleichung:



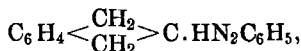
Das Kalksalz der Phenylendiessigsäure zerfällt allerdings beim Erhitzen keineswegs quantitativ, sondern verkohlt vielmehr zum grossen Theil.

Das directe Destillat ist ein dunkelbraunes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch einmalige Destillation mit Wasserdampf kann das Keton vollständig rein erhalten werden. In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in Aether und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in farblosen, durchsichtigen Nadeln, welche bei 58° schmelzen. Von Alkalien wird es in der Kälte nicht angegriffen, erst durch längeres Kochen mit Natron wird es zersetzt, was man an der Braunfärbung des Natrons erkennen kann.

Gef. Proc.: C 81.93, H 6.24; ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$  Proc.: C 81.81, H 6.06.

Beim Kochen des Ketons mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhält man das

Phenylhydrazon des  $\beta$ -Ketohydrindens,



welches aus Alkohol in gelblichen, flachen Tafeln vom Schmp. 120° krystallisirt.

Das

Oxim des  $\beta$ -Ketohydrindens,

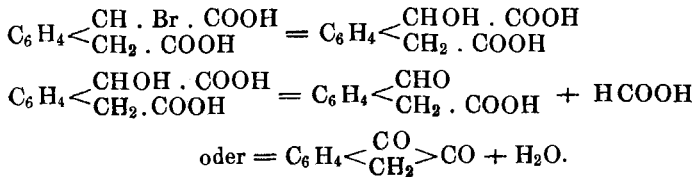
entsteht beim Erwärmen des Ketons mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung, es wird durch Salzsäure krystallinisch gefällt und krystallisirt aus wässrigem Alkohol in langen farblosen Nadeln, welche bei 152° unter Zersetzung schmelzen.

Gef. Proc.: N 9.64; ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$  Proc.: N 9.52.

Versuche, das  $\alpha$ - $\beta$ -Diketohydrinden aus dem  $\beta$ -Ketohydrinden durch Vermittlung von salpetriger Säure oder aus der Phenylbrenztraubensäure durch intermoleculare Condensation darzustellen, blieben erfolglos.

Schliesslich wurde noch versucht, ob es nicht vielleicht möglich sei, aus der Phenylendiessigsäure das  $\alpha$ - $\beta$ -Diketohydrinden auf folgende Weise zu erhalten:

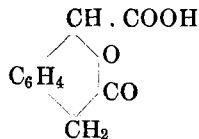
Phenylendiessigsäure sollte in der Seitenkette bromirt und unter Ersatz des Broms durch eine Hydroxylgruppe in eine Oxysäure, beziehungsweise deren Lacton übergeführt werden. Letztere hätte vielleicht analog den verwandten  $\alpha$ -Oxyfettsäuren, unter Umständen in Ameisensäure und eine Aldehydsäure, beziehungsweise sogleich in das Lacton zerfallen können



Zur Bromirung wurde Phenylendiessigsäure nach der Methode von Volhard (Ann. d. Chem. 242, 144) mit trockenem rothen Phosphor gemischt, Brom langsam hinzugefügt, das gebildete Bromid durch Behandeln mit Wasser zersetzt und die wässrige Lösung mit Aether extrahirt. Das nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene krystallinische Product erwies sich merkwürdiger Weise als bromfrei; es war bereits die Lactonsäure der Phenylessigglycolsäure.

In der zuerst entstandenen Monobromsäure, beziehungsweise deren Bromid, ist selbst durch kaltes Wasser bereits das Bromatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt und die gebildete Phenylessigglycolsäure spontan lactonisirt worden.

Lactonsäure der Phenylessigglycolsäure,



Bei der Darstellung empfiehlt es sich, die doppelte Menge des berechneten Broms anzuwenden, da sonst ein beträchtlicher Theil der Säure unverändert zurückerhalten wird. Immerhin ist die Ausbeute an Lactonsäure keine gute, da sich beim Zersetzen des Bromids mit Wasser eine ziemlich bedeutende Menge Harz bildet. Von der unveränderten Phenylendiessigsäure lässt sich die Lactonsäure leicht trennen, wegen ihrer geringeren Löslichkeit in kaltem Wasser.



Die Lactonsäure ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht auch in kaltem Wasser, schwer löslich dagegen in Benzol und Chloroform und krystallisirt aus Wasser in langen, gut ausgebildeten, concentrisch gruppirten Nadeln, welche  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser enthalten und bei  $85^{\circ}$  schmelzen.

Gef. Proc.: C 54.9, 55.41, H 4.77, 5.07; Wasserbestimmung:  $H_2O$  11.93, 12.02; ber. für  $C_{10}H_8O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$  Proc.: C 54.8, H 5.02; Wasserbestimmung  $H_2O$  12.37.

Die wasserfreie Lactonsäure schmilzt bei  $140^{\circ}$ .

Um festzustellen, dass nicht etwa statt der Lactonsäure mit  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallwasser die Phenylessigglycolsäure mit  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser vorliege, wurde die Substanz in wässriger Lösung in der Kälte mit  $\frac{1}{10}$  normal Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titirt.

Das Resultat bestätigt den einbasischen Charakter.

Gef. Proc.: 0.02 g NaOH; ber. für  $C_{10}H_7O_4Na$  Proc.: 0.0196 g NaOH. Für die Lactonformel spricht auch die Zusammensetzung des



Man erhält es, wenn man die wässrige Lösung der Lactonsäure mit Baryumcarbonat digerirt. Aus dem Filtrat krystallisirt das Salz in grossen, flachen, farblosen Tafeln, welche 4 Moleküle Krystallwasser, aber nur ein Aequivalent Baryum enthalten.

Gef. Proc.: C 39.69, H 3.64, Ba 23.45; Wasserbestimmung:  $H_2O$  12.22; ber. für  $Ba_{20}H_{14}O_8 \cdot Ba + 4H_2O$  Proc.: C 40.60, H 3.70, Ba 23.10; Wasserbestimmung:  $H_2O$  12.18.

Erst durch Kochen mit Alkali wird der Lactonring aufgespalten unter Bildung des betreffenden Salzes der Phenylessigglycolsäure, beim Neutralisiren der Lösung tritt aber sofort wieder Lactonbildung ein.

Die Lactonsäure mit 15 procentiger Salzsäure oder Schwefelsäure im Rohr erhitzt, bleibt bei  $100-120^{\circ}$  unverändert bei  $150-160^{\circ}$  verkohlt sie vollständig.

Es gelang daher nicht, aus derselben durch Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser eine Aldehydsäure zu erhalten, aus welcher sich das  $\alpha$ - $\beta$ -Diketohydrinden hätte bilden können.

Zürich, den 5. December 1892.