

Allen, George T., Jvy House, Bolton Road, Pentleton  
(durch W. H. Perkin jun., und A. Harden);

Eberle, Dr. Gustav, Silberburgstr. 129, Stuttgart (durch  
C. Hell und G. Lemme).

Der Vorsitzende:  
H. Landolt.

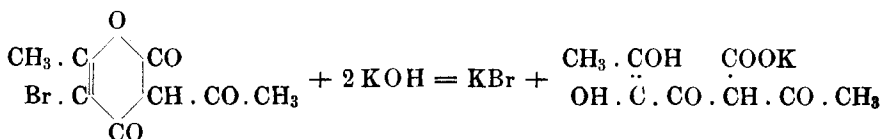
Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

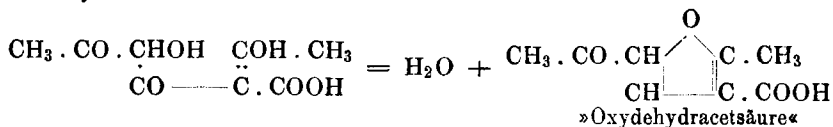
### 142. Franz Feist: Ueber den Abbau des Cumalinringes.

(Eingegangen am 18. März; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> gezeigt worden war, bleibt der Pyrononring des überhaupt so umwandlungsfähigen Methylacetylpyronons (Dehydracetsäure) bei Ersetzung eines eingeführten Bromatoms durch Hydroxyl nicht intact, sondern die dabei entstehende sog. »Oxydehydracetsäure« ist eine echte Monocarbonsäure, welcher — wie sich indirect beweisen liess — ein Ketofurfuranfünfring zu Grunde liegt. Die Reaction entsprach etwa folgenden Gleichungen:

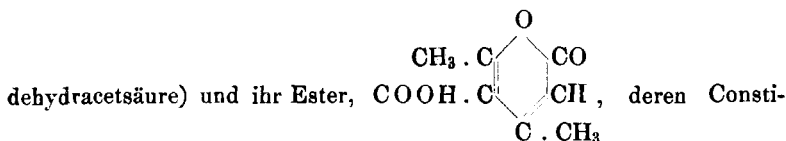


Bromdehydracetsäure.



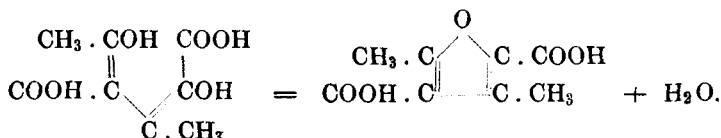
Da es damals nicht gelang, von dieser Verbindung aus bekannte Furfuranderivate zu gewinnen, so war es geboten, die gleiche Reaction an Verbindungen zu studiren, bei welchen die Bindungsstelle des eingetretenen Broms — und somit auch der Hydroxylgruppe — eindeutig bestimmbar ist und aus welchen die Bildung echter Furfuranderivate erwartet werden konnte. Solche Verbindungen sind nun in erster Linie die Cumalinderivate, die sich von einem, gegenüber den Pyrononen, um ein Sauerstoffatom ärmeren Ring ableiten. Als specielle Versuchsobjecte dienten die Dimethylcumalinsäure (Iso-

<sup>1)</sup> Feist, diese Berichte 25, 316.



tution durch die schönen Arbeiten von Hantzsch<sup>1)</sup> und von Anschütz, Bendix und Kerp<sup>2)</sup> sicher bewiesen ist.

In beiden Verbindungen ist nur noch ein an ein Ringkohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom durch Brom und weiterhin durch Hydroxyl ersetzbar und aus der so entstehenden Oxyverbindung könnte durch Umlagerung eine  $\alpha\beta$ -Dimethylfurfurandicarbonsäure — resp. aus dem Ester die Estersäure — gebildet werden, die als Stellungsisomere der Carboxypyrotritisäure einiges Interesse verdiente.



Durch Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure aus dieser Dicarbonsäure würde man weiterhin zu einer, der Pyrotritisäure (Uvinsäure) isomeren Dimethylfuran- ( $\alpha$  oder  $\beta$ ) monocarbonsäure, je nachdem das eine oder andere Carboxyl austritt, gelangen. Die Reaction verläuft nun in der That diesen Erwartungen entsprechend bei der freien Isodehydracetsäure, während ihr Ester andere, ganz unerwartete Umwandlungen erleidet, auf welche weiter unten eingegangen werden soll.

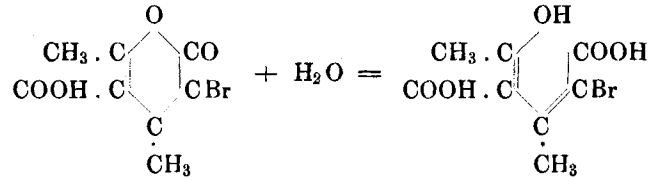
Im Allgemeinen zeigt sich, bei der Säure sowohl als auch beim Ester, dass die Substituenten am Cumalinring noch leichter austauschbar, noch labiler gebunden sind, als in der isomeren Dehydracetsäure und dass auch das Ringgefüge selbst chemischen Einwirkungen — namentlich Alkalien gegenüber — wenig Widerstand entgegensetzt, wie dies ja auch gelegentlich schon von Hantzsch und Anschütz constatirt worden ist.

Die freie Dimethylcumalinsäure zunächst liefert bei der Behandlung mit Brom und Wasser im ersten Stadium der Reaction wohl ein Monobromsubstitutionsproduct,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_4$ , aber der grösste Theil desselben wird alsbald weiter verändert, so dass es bestimmter Vorsichtsmaassregeln bedarf, um die gebromte Säure in grösseren Mengen zu isoliren. Das Wasser, im Verein mit der gebildeten Bromwasserstoffsäure, wirkt auf dieselbe vielmehr unter Sprengung der Lactonbindung ein und spaltet aus der derart intermediär sich bildenden offenen Kette sogleich — ohne dass also ein Alkali zu Hülfe genommen werden muss — ein Molekül Bromwasserstoff und ein Mo-

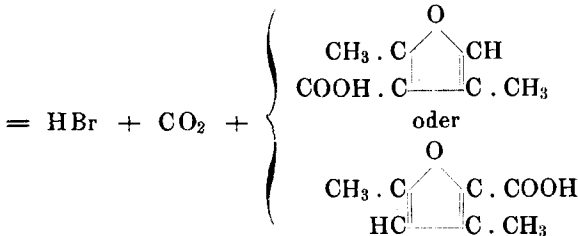
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 222, 1.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 259, 148.

lekül Kohlensäure ab. Es entsteht dabei eine einbasische Säure, die sich durch Zusammensetzung und Verhalten als ein der Uvinsäure isomeres Furfuranderivat erweist.



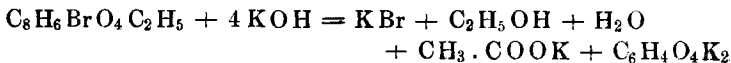
Bromisodehydracetsäure.



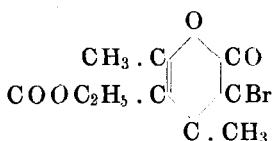
Erklärlicher Weise entsteht dieselbe Säure aus der isolirten Bromisodehydracetsäure mittels Kali bei gewöhnlicher Temperatur.

Als Verbindung mit geschlossenem Furfuranring reagirt die Säure mit Ammoniak nicht unter Bildung eines Pyrrol- oder Pyridinderivates, sondern ist völlig indifferent gegen dies Agens, was nicht der Fall sein dürfte, wenn sie noch den  $\delta$ -Lactonring der Isohydracetsäure unverändert enthielte. — In ihrem physikalischen Verhalten (Sublimirbarkeit, Flüchtigkeit mit Wasserdampf etc.) ähnelt die Säure sehr der Uvinsäure, und wie diese der Benzoësäure, letzterer zumal auch im Habitus und der Schmelzpunkt ist sogar der gleiche (122°). Die Erforschung dieser Säure und ihrer Umwandlungen, soweit sie nicht im experimentellen Theil niedergelegt ist, möchte ich mir für das nächste Wintersemester vorbehalten.

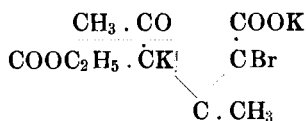
Weit interessanter und eingehender studirt sind die Umsetzungen des Isohydracetsäureesters. Derselbe liefert mit Brom ein, bereits von Hantzsch beschriebenes, Monobromsubstitutionsproduct, welches sich durch sein ganzes Verhalten (gegen Ammoniak u. s. w.) noch als  $\delta$ -Lactonderivat zu erkennen giebt. Wird dies nun mit überschüssigem Kali gekocht, so wird nicht allein der Ester verseift und das Brom herausgenommen, sondern auch ein Molekül Essigsäure abgespalten, und es resultirt eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , deren Bildungsprocess also durch folgende Gleichung sinnbildlich werden kann.



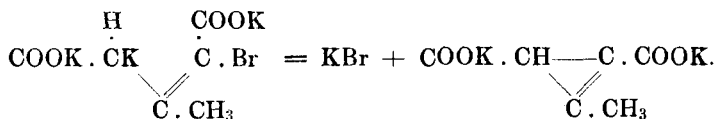
Wir dürfen wohl annehmen, dass im Bromisodehydracetsäureester das Brom den einzigen am Ringe noch übrigen Wasserstoff substituirt hat,



nicht aber in eine oder die andere Methylgruppe eingetreten ist, denn es entsteht bei der Bromirung des Esters unter allen Umständen nur eine einzige Bromverbindung und zwar eben ein Monobromderivat, während, wenn sich die Methylgruppen aufnahmefähig gegenüber dem Brom erwiesen, zwei verschiedene Mono- neben eventuell einem Dibromproduct gebildet werden würden<sup>1)</sup>. Denken wir uns nun in dem gebromten Ester obiger Formel zunächst durch die Wirkung des Kalis die Lactonbindung gespalten, so wird in dem so entstehenden Zwischenstadium, dem der Charakter eines substituirtten Acetessigesters zukommt, das einzig vorhandene Methylenwasserstoffatom sich gegen Kalium austauschen können:



Dass ein solches Kaliumsalz vorübergehend sich bildet, wird noch wahrscheinlicher gemacht durch eine schnell wieder schwindende prachtvolle Rothfärbung, die beim Uebergiessen des gebromten Esters mit der starken Kalilösung auftritt. Das in grossem Ueberschuss vorhandene Kali wirkt aber sofort auf obigen Complex weiter ein, unter Säurespaltung des substituirtten Acetessigesters in der in der Formel angegebenen Weise, sodass also ein Molekül Essigsäure gebildet wird. Ferner wird die Carboxäthylgruppe verseift und schliesslich spaltet sich, unter Bildung der zweibasischen Säure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , das am Kohlenstoff sitzende Kalium mit dem Bromatom ab.

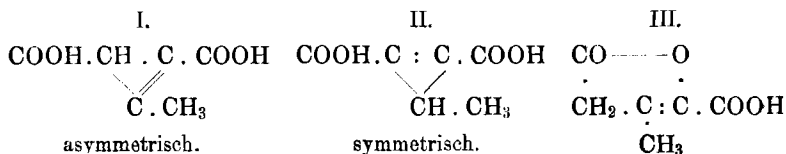


Oder, wie sich der Vorgang, wenn auch weniger plausibel, veranschaulichen lässt, das Brom wird gegen Hydroxyl ausgetauscht, sodass sich aus dem Complex

<sup>1)</sup> Wenn man selbst annimmt, das Brom träte in eine Methylgruppe, so führen die vorliegenden Facta der Einwirkung von Kali auf den gebromten Ester doch stets nur zu solchen zweibasischen Säuren  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , die einen Dreiring enthalten.



zur Erzielung von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , noch ein Molekül Wasser (bezw. KOH) abspalten muss. Dies kann auf dreierlei Art geschehen und führt zu folgenden Symbolen für die Verbindung:



Da die Verbindung, wie bereits erwähnt, eine Dicarbonsäure ist, so fällt Formel III ausser Betracht und es bleibt einzig und allein die Wahl zwischen den beiden stellungsisomeren Formen I und II, von welchen die II. durch das Verhalten des Körpers wahrscheinlicher gemacht wird. Er wäre also als »symmetrische Methyltrimethenylcarbonsäure« zu bezeichnen<sup>1)</sup>.

So befremdend auf den ersten Blick und so ohne Analogie dastehend die Bildung eines ungesättigten Dreirings in einem Falle erscheint, wo sich vor Abspaltung des Essigsäurerestes ein Fünfring schliessen könnte, so unabweisbar drängt die Entwicklung des Bildungsschemismus dieses Körpers zur Annahme einer der obigen Formeln. Man befindet sich hier in derselben Zwangslage, wie sie z. B. zur Annahme eines Dreirings in der Muttersubstanz der Glyoxylpropionsäure von L. Wolff oder der Brückenbindung im Tropin nach Merling, die sich ja täglich mehr Anerkennung unter den Fachgenossen erwirbt, geführt hat.

Den beiden stellungsisomeren Formeln (I und II) entsprechen jedenfalls zwei einander sehr ähnliche chemische Individuen, die sich unter Umständen werden in einander umwandeln lassen können. In der That gelang es nun, wenn auch in bescheidenem Maassstabe, die ersterzielte Dicarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , in eine isomere, ihr äusserst ähnliche Dicarbonsäure überzuführen, die ich trotz vieler übereinstimmender Eigenschaften doch für verschieden von ersterer anzusehen mich berechtigt halte. Wie hier vorgehend angeführt werden möge, ist nämlich

- 1) die Löslichkeit beider Säuren in Aether sehr verschieden,
- 2) die Krystallform der Calciumsalze eine total andere bei den beiden Säuren,

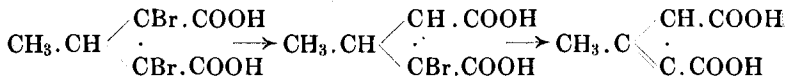
<sup>1)</sup> Geometrische Isomerie ist bei diesen Körpern, der Doppelbindung im Ringe wegen, unmöglich. Ein Blick auf die Modelle der zwei Formeln zeigt indessen die grosse Entfernung der Carboxylgruppen von einander, die bei der symmetrischen Form beide, bei der unsymmetrischen nicht alle beide in der Ringebene liegen. Diesen Spannungsverhältnissen entsprechend ist auch jeder Versuch zur Anhydridbildung erfolglos geblieben.

3) sublimirt die eine Säure bei vorsichtigem Erhitzen z. Th. unzersetzt, dagegen die andere nicht, und

4) besteht eine Schmelzpunktsdifferenz von  $11^{\circ}$ , die sich bei jeder neuen Darstellung ergab und sich beim Krystallisiren nicht verringern liess.

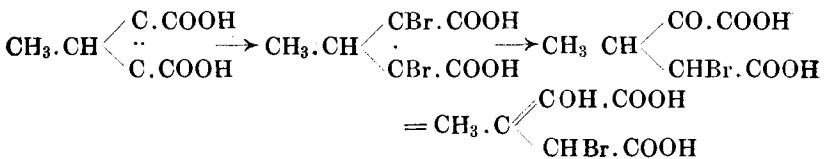
Die Umwandlung geschah auf folgende Weise:

Da sich die Säure  $C_6H_6O_4$  weder durch alkalische noch saure Mittel in ein gesättigtes Trimethylenderivat überführen liess, wurde versucht ob das Bromadditionsproduct derselben, wie in so vielen Fällen, der Reduction leichter zugänglich sei. Brom addirt die Säure als ungesättigtes Molekül quantitativ unter Bildung von  $C_6H_6Br_2O_4$ , aus welchem durch Natriumamalgam die beiden Bromatome auch leicht wieder zu eliminiren sind. Sie werden indessen nicht durch Wasserstoff ersetzt, sondern es entsteht eben jene isomere ungesättigte Säure  $C_6H_6O_4$ , was sich durch folgende Betrachtung erklären lässt. Im Dibromid z. B. der symmetrischen Form wird zunächst ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt, während das zweite sich mit dem schon vorhandenen Wasserstoff als HBr abspaltet, wie dies ja bei  $\beta$ -Halogensäuren eine häufige Erscheinung ist.

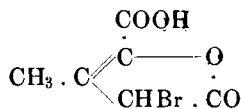


Durch diese Vorgänge zeigt sich also wieder die relative Stabilität des Dreiringcomplexes.

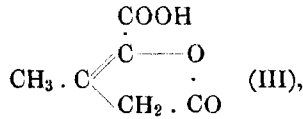
Weniger beständig ist das Gefüge gegen wässriges Brom, welches die Säure  $C_6H_6O_4$  in eine zweibasische Säure  $C_6H_7BrO_5$  mit offener Kohlenstoffkette verwandelt. Diese empirische Zunahme des Moleküls um HBrO geschieht jedenfalls derart, dass sich an  $C_6H_6O_4$  zunächst ein Molekül Brom anlagert und dann ein Bromatom unter gleichzeitiger Ringsprengung gegen Hydroxyl (vermittelt des Wassers) ausgetauscht wird, im Sinne folgenden Schemas:



Als  $\gamma$ -Oxysäure geht die Verbindung leicht unter Abgabe von einem Molekül Wasser in eine einbasische Lactonsäure über.



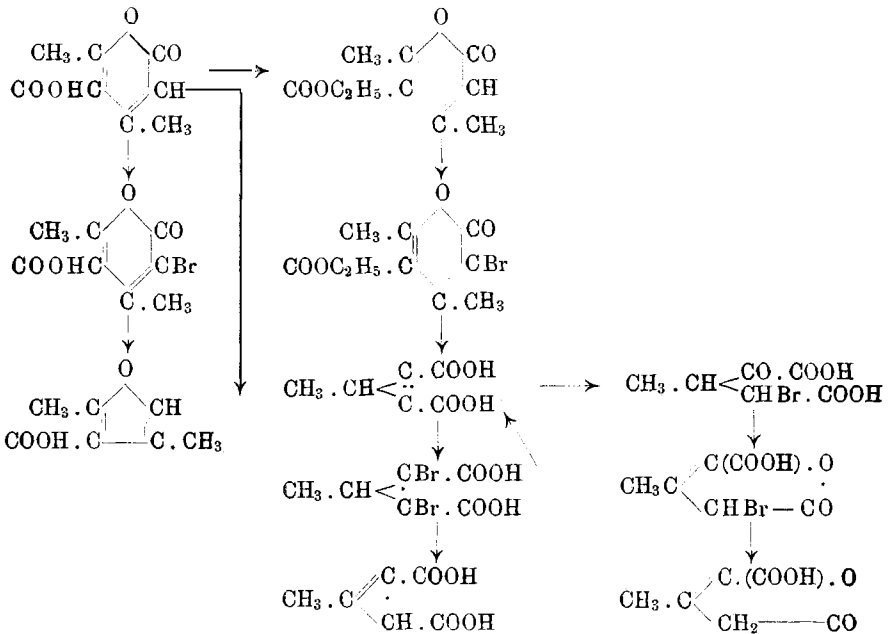
und, wenn diese schliesslich mittels Natriumamalgam reducirt wird, so gelangt man zu einer bromfreien Lactonsäure,



d. h. zu der dritten möglichen Isomeren von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , die sich in der That durch alle ihre Eigenschaften, wie auch ihr Bromsubstitutionsproduct, als einbasische Lactonsäure zu erkennen giebt.

Von dieser Lactonsäure aus liess sich aber schliesslich ein Uebergang zurück zur isomeren Dicarbonsäure mit dem Dreiring und zwar zu derjenigen, die direct aus dem Bromisodehydracetsäureester mit Kali entsteht (Schmp.  $200^\circ$ ), auffinden. Behandelt man die Lactonsäure nämlich mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung <sup>1)</sup> bei gewöhnlicher Temperatur, so zieht Aether aus der nach längerem Stehen angesäuerten Lösung eine stickstofffreie Substanz aus, die sich durch Zusammensetzung, den Schmelzpunkt ( $200^\circ$ ) und die Fähigkeit unter theilweiser Zersetzung in schönen Kryställchen zu sublimiren identisch mit jener Dicarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$  erweist.

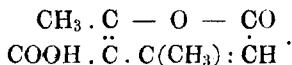
Die näheren Einzelheiten finden sich im experimentellen Theile, dem ich zur besseren Uebersicht hier noch ein Schema der ausgeführten Uebergänge vorzustellen möchte.



## Experimenteller Theil.

Dimethylcumalinsäure und ihr Aethylester wurden nebeneinander nach dem von Anschütz<sup>1)</sup> modificirten Hantzsch'schen Verfahren<sup>1)</sup> in den von ersterem angegebenen Ausbeuten erhalten.

Versuche mit Dimethylcumalinsäure,  
(Isodehydracetsäure)



Während Brom in Schwefelkohlenstofflösung die Säure schwer angreift, wirkt Bromwasser leicht auf sie ein. Nach Hantzsch soll mittels dieses Agens »Brommesitenlacton« (Bromdimethylcumalin) entstehen, also Kohlensäure abgespalten werden; ich beobachtete dies Product bei diesem Verfahren jedoch nie, vielmehr entstehen zwei andere Verbindungen, je nach den Versuchsbedingungen die eine oder die andere in überwiegender Menge.

I. Monobromisodehydracetsäure,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_4$ , bildet sich, wenn die mit Wasser übergossene bromfreie Säure, schwach erwärmt, tropfenweise mit Brom solange versetzt wird, bis letzteres nicht mehr entfärbt wird. Die erzielte klare Lösung giebt an Aether oder besser ein Chloroform-Aethergemisch ein farbloses, rasch zu weissen Krystallen erstarrendes Oel ab. Aus Benzol, unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 161—162° und bildet glänzende Blättchen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_4$

Procente: C 38.86, H 2.83, Br 32.3,

Gef. » » 38.75, » 3.19, » 32.5.

Die Säure löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton und in heissem Wasser, desgleichen in Alkalicarbonaten ( $\text{CO}_2$ -Entwicklung); sie ist fast unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Lygroin. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie in moosartigen Krystallaggregaten.

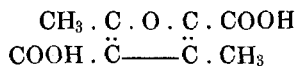
Verhalten gegen Kali: Die gebromte Säure (1 g) mit etwa 4 Mol. Kali (1 g), in 5 ccm Wasser gelöst, übergossen, färbt sich sofort hochroth und ein süsser acetonartiger Geruch ist bemerkbar. Nach zweitägiger Ruhe bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung, in welcher Brom als Ion nachweisbar war, angesäuert und mit Aether eine weisse krystallinische Substanz isolirt, welche im Capillarrohr erhitzt nicht schmilzt, sondern sich, bei 260° etwa, nach vorheriger Schwärzung zersetzt. Bei vorsichtigem Erhitzen liefert dieser Körper aber ein Sublimat von glänzenden Flittern, die der Benzoësäure täuschend ähneln und auch bei gleicher Temperatur schmelzen (121°).

<sup>1)</sup> loc. cit.



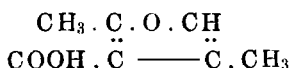
Der Geruch des Dampfes ist indessen ein anderer, ausserdem ist die Lösung des Sublimats in Soda gelb gefärbt.

Der Körper ist nach allen Eigenschaften identisch mit der zweiten aus Isodehydracetsäure mittels Bromwasser erhaltlichen Verbindung, der Dimethylfurfurancarbonsäure, während das hochschmelzende nicht näher untersuchte Zwischenproduct, jedenfalls die Dicarbonsäure



darstellt, deren Bildung im theoretischen Theile erläutert wurde.

## II. $\alpha\beta$ -Dimethylfurfuran- $\beta$ -carbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ .



erhält man am einfachsten durch Versetzen von pulverisirter Isodehydracetsäure (10 g) mit einem Molekül Brom (10 g) und 50 g Wasser in der Kälte. Die Säure löst sich rasch; die farblose klare Flüssigkeit erwärmt sich von selbst, entwickelt Kohlensäure und erstarrt plötzlich durch Abscheidung einer rein weissen krystallinischen Masse. Man saugt ab, erschöpft die Mutterlauge noch mit Aether und destillirt die gesammten Producte mit Wasserdampf, wobei der grösste Theil mit Leichtigkeit übergeht und sich schon im Kühler in glänzenden Krystallhaufen abscheidet. Dem wässrigen Destillat entzieht Aether weitere Mengen desselben Products, während aus dem klaren Destillationsrückstand etwas Bromisodehydracetsäure extrahirt werden kann.

Die mit Wasserdampf flüchtige Verbindung schmilzt bei 122°, sublimirt leicht in glänzenden Blättchen, ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, ebenso in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak und wird aus letzteren durch Säurezusatz unverändert ausgefällt. Beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung bleibt indessen die Säure in freiem Zustand zurück; das Ammonsalz ist also unbeständig.

Von der ihr in vielen Stücken so ähnlichen Benzoësäure unterscheidet sie sich durch die Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ .

Procente: C	60.00,	H	5.71,
Gef. » »	59.93, 59.89,	»	5.94, 5.53.

sie ist also isomer mit Pyrotitarsäure; ferner färben die Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan blassgrün. Die Verbindung ist eine einbasische Säure, wie durch eine Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge und Phenolphtaleïn ermittelt wurde.

Die Leitungsfähigkeit der Säure ist ziemlich gering, so dass ihr jedenfalls die obige Constitution einer  $\beta$ -Carbonsäure des Dimethylfurfurans zuertheilt werden muss, worin das Carboxyl von dem Brücken-

sauerstoff weiter entfernt ist. Für eine solche Säure ist aber eine Constante zu erwarten, die der gefundenen Grösse entspricht<sup>1)</sup>.

Der Güte des Hrn. Dr. Miolati danke ich folgende Messungen:

v	u	100 m	100 k
512	25.54	7.17	0.001083
1024	36.05	10.13	0.001140
$\mu_{\infty} = 356$		$K = 0.001112$ .	

Als Furfurancarbonsäure tauscht die Verbindung beim Behandeln mit Ammoniak kein Sauerstoffatom gegen die Imidogruppe aus, sie bleibt vielmehr, einerlei ob sie mit überschüssigem conc. wässrigem Ammoniak im Rohr auf 120° oder mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 160°, ja auf 250° erhitzt wurde, unverändert. Beim Eindampfen der alkoholischen Ammonlösung bleibt sogar direct die freie Säure, nicht ein Ammonsalz, zurück.

Einige Versuche, um aus der Säure das ihr zu Grunde liegende  $\alpha\beta$ -Dimethylfurfuran zu erhalten, sind noch nicht sehr erfolgreich gewesen, sollen aber gelegentlich wiederholt werden.

Beim Erhitzen einer Probe mit Zinkstaub entwickeln sich Dämpfe, die einem mit conc. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv rothe Färbung verleihen, die bald in dunkles Violett übergeht.

Wird die Säure mit Kalkmilch einige Stunden im Rohr auf 100° erwärmt, der Inhalt dann zur Trockne gedampft und trocken destillirt, so geht ein dunkles aromatisch riechendes Destillat in ziemlich guter Ausbeute über, das bei nochmaliger Destillation bei 230—260° unter einiger Verkohlung als hellgelbes Oel übersiedet. Allmählich färbt es sich indessen wieder dunkel.

Mit rauchender Salpetersäure benetzt, verpufft die Säure lebhaft. Trägt man sie unter Eiskühlung in conc. Salpetersäure ein, so tritt

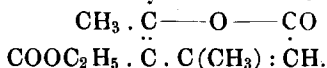
<sup>1)</sup> Auf den ersten Blick scheint die geringe Dissociationsconstante — die nur doppelt so gross ist als die der Dehydracetsäure, aber 64mal kleiner als die der Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure (Brenzschleimsäure 0.0707) — nicht für die Natur der Verbindung als Carbonsäure zu sprechen. Unsere Verbindung unterscheidet sich aber von Brenzschleimsäure durch den Mehrgehalt von zwei Methylgruppen und durch die entferntere ( $\beta$ -)Stellung der Carboxylgruppe vom Bindesauerstoff. Ermittelt man nun die schwächenden Einflüsse dieser Differenzen auf die Leitfähigkeit, beispielsweise aus der analogen Reihe der Pyrrolcarbonsäuren, so gelangt man zum gleichen Grössenverhältniss der Constanten von 60:1. (Bei den Indolcarbonsäuren ist es noch bedeutend grösser.)

Pyrrol- $\alpha$ -carbonsäure	K = 0.00403	} ca. 20:1 } } ca. 3:1 } ca. 60:1
$\alpha\beta$ -Dimethylpyrrol- $\alpha$ -carbonsäure	K = 0.000215	
$\alpha\beta$ - » - $\beta$ - »	K = 0.000075	

Die absoluten Zahlen der homologen Pyrrolcarbonsäuren sind, des schwächeren positiven Charakters des Stickstoffs wegen, natürlich noch weit kleiner als die Constante unserer Säure.

jedesmal Zischen und Rothfärbung der Flüssigkeit ein. Wird die Säure dann abgestumpft und mit Aether extrahirt, so erhält man farblose Nadelchen, die stickstofffrei sind und bei 178° schmelzen.

Versuche mit Isodehydracetsäureäthylester,

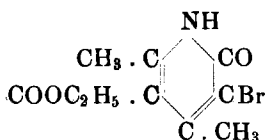


Die Bromirung dieses Esters verläuft glatt bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel<sup>1)</sup>, doch fand ich es vorthellhaft, nicht die berechnete Brommenge, sondern einen Ueberschuss davon zu verwenden. Die Ausbeute überstieg 80 pCt. der Theorie bei Anwendung von 16—17 g Brom (5 ccm) und 50 ccm Schwefelkohlenstoff auf 20 g Ester. Die Eigenschaften des Bromisodehydracetsäureesters sind die von Hantzsch angegebenen.

Seine unveränderte  $\delta$ -Lactonnatur geht ferner aus seinem Verhalten gegen Ammoniak hervor:

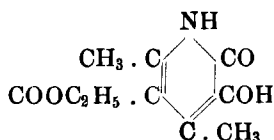
Mit wässrigem conc. Ammoniak in grossem Ueberschuss auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht, löst sich der Ester und nach mehreren Stunden ist Brom aus der Lösung durch Silbernitrat fällbar. Beim Abkühlen scheiden sich glitzernde Krystalschuppen ab, die in einzelnen Fällen völlig bromfrei waren, beim Arbeiten mit grösseren Mengen jedoch ein Gemisch dieses bromfreien mit einem bromhaltigen Körper darstellten, das sich durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser trennen lässt. Beide Verbindungen enthalten Stickstoff und sind neutral: es sind Carbonsäureester des Dimethylpyridons und zwar ist das bromhaltige, in Wasser schwerer lösliche Product einfach durch Austausch des Lactonsauerstoffs im Bromisodehydracetsäureester durch die Imidogruppe entstanden (I), während die leichter lösliche bromfreie Verbindung statt des Broms noch eine Hydroxylgruppe enthält (II).

I.



Bromdimethyl- $\alpha$ -pyridon-carbonsäureester (Schmp. 155°).

II.



Oxydimethyl- $\alpha$ -pyridon-carbonsäureester (Schmp. 118°).

Die ammoniakalische Mutterlauge beider Körper liefert beim Ansäuern eine weisse, flockige Fällung einer sauren bromhaltigen Verbindung, die gegen 195° unter Zersetzung schmilzt, ihrer geringen Menge wegen indessen nicht weiter berücksichtigt wurde.

<sup>1)</sup> Vergl. Hantzsch, loc. cit.

Bromdimethylpyridoncarbonsäureester,  $C_{10}H_{12}BrNO_3$ , bildet selbst in heissem Wasser schwer lösliche, lange, weisse Nadeln vom Schmp.  $155^{\circ}$ ; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}BrNO_3$ .

Procente: C 43.79, H 4.38, N 5.11, Br 29.19.

Gef. (bei  $80^{\circ}$  getrocknet) » » 43.75, » 4.42, » 5.24, » 29.16.

Die lufttrockne Verbindung scheint  $\frac{2}{3}$  Mol. Wasser zu enthalten.

Ber. Procente:  $H_2O$  4.21.

Gef. » » 4.72, 4.10, 4.04.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren.

Oxydimethylpyridoncarbonsäureester,  $C_{10}H_{13}NO_4$ , krystallisirt in feinen, glänzenden Flittern, die sich an der Luft rosa färben. Der Ester löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht aber in Soda oder Alkali; er schmilzt bei  $118^{\circ}$  und sublimirt leicht.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}NO_4$ .

Procente: C 56.87, H 6.16, N 6.63.

Gef. » » 56.65, 56.35, » 6.36, 6.38, » 6.90, 6.99.

Sehr merkwürdig — aber analog dem Verhalten des Isodehydracetsäureesters selbst — verläuft die Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf Bromisodehydracetsäureester. In einer etwas mehr als 2 Mol. entsprechenden Menge alkoholischen Ammoniaks löst er sich rasch mit gelber Farbe, nach einigen Minuten erstarrt aber die ganze Masse zu einem dicken, weissen Krystallbrei. Aetherzusatz macht die Abscheidung nahezu quantitativ. Man saugt rasch ab und erhält so ein bei  $100^{\circ}$  etwa unter Ammoniakentwicklung schmelzendes, leicht verwitterndes Ammonsalz. Ueber Schwefelsäure getrocknet wird es äusserst hygroskopisch. Ganz frisch bereitet, mit Aether gewaschen, an der Luft schnell getrocknet und gleich analysirt ergibt es die Zusammensetzung  $C_{10}H_{19}BrN_2O_5$ , d. h. an 1 Mol. Bromisodehydracetsäureester,  $C_{10}H_{11}BrO_4$ , haben sich 2 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Wasser anaddirt. Die beiden Ammoniakmoleküle sind indessen verschieden gebunden, indem nur eines mit Salzsäure<sup>1)</sup> titrirbar ist.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{19}BrN_2O_5$ .

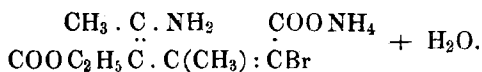
Proc.: C 36.697, H 5.81, Br 24.46, N 8.56,  $1NH_3$  5.19.

Gef. » » 37.37, » 5.99, 5.13, » 24.33, » 8.7, 8.33,  $NH_3$  5.15.

Beim Behandeln des Salzes in ätherischer Suspension mit Salzsäuregas oder durch Zerlegen mit wässriger Salzsäure und Ausziehen mit Aether erhält man eine in feinen, farblosen Nadeln krystallisirende, in Soda und Alkalien nicht lösliche Substanz, die sowohl noch Brom als Stickstoff enthält und in rohem Zustande gegen  $140^{\circ}$  schmilzt. Sie ist höchst wahrscheinlich nichts anderes als Bromdimethylpyridoncarbonsäureester (Schmp.  $155^{\circ}$ ) (vgl. d. S. oben).

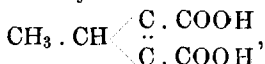
<sup>1)</sup> Lakmus als Indicator.

Nach Allem ist die Constitution des Ammonsalzes wohl folgende:



Die wichtigste Umsetzung des Bromisodehydracetsäureesters ist aber diejenige durch Kali, wobei die

Methyltrimethenyldicarbonensäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ ,



erzeugt wird. Aus einer grossen Zahl von Versuchen ergab sich folgende Darstellungsweise, wobei bis gegen 60 pCt. der theoretischen Ausbeute erzielt wurden, als die beste. 20 g gepulverter Bromester werden mit 40 g Kali (= 8 Mol.), in 100 g Wasser gelöst, übergossen. Sofort tritt eine prachtvolle Rothfärbung auf, die rasch wieder schwindet. Man kocht nun eine halbe Stunde, wobei sich der Ester völlig löst und die Masse dunkelbraun wird. Alkoholdämpfe entweichen. Neutrale Producte lassen sich aus dieser alkalischen Lösung mittels Aether nicht extrahiren. Es wird nun mit der berechneten Menge Schwefelsäure (ca. 16 g concentrirte Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) angesäuert und mit Aether extrahirt. Die Säure geht zum grössten Theil sehr rasch in den Aether<sup>1)</sup> und hinterbleibt daraus, gemengt mit viel Essigsäure, als braunes Oel, welches im Vacuum ziemlich rasch zum grossen Theil krystallisirt. Man nimmt in Wasser auf, kocht mit Thierkohle und dampft ein bis zur beginnenden Krystallisation. Schliesslich wird die Säure noch aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt und so in gut ausgebildeten kleinen Krystallen erhalten, die bei 200° schmelzen und sich einige Grade höher unter starker Gasentwicklung total zersetzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure in Nadeln unter theilweiser Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ .

Proc.: C 50.70, H 4.22.

Gef. » » 50.5, 50.72, » 4.82, 4.17.

Die Säure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser; diese Lösung reagirt stark sauer. In Aether, warmem Alkohol, Chloroform, Aceton löst sie sich leicht, ebenso in Soda und Ammoniak, schwer dagegen in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, kaltem Benzol. Das Moleculargewicht wurde nach der Siedemethode in Aether bestimmt: Ber. 142 =  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ ; gef. 143.4.

Die Säure ist zweibasisch und zwar zufolge

1. ihrer elektrischen Leitfähigkeit,

<sup>1)</sup> Unterschied von der isomeren Säure S. 762.

2. einer Titration mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Natronlauge und Phenolphthaleïn,
3. einer Titration mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Barytlösung und Phenolphthaleïn,
4. der Zusammensetzung ihrer Calcium- und Baryumsalze.

Die Messung der Leitfähigkeit verdanke ich Herrn Dr. A. Miodati:

$\nu$	$\mu$	$\mu_{\infty} = 356.$ 100 m	100 K
64	62.77	17.63	0.05898
128	83.36	23.42	0.05724
256	113.5	31.87	0.05822
512	150.1	42.16	0.06002
1024	191.9	53.91	<u>0.06156</u>

Mittel 0.05920

$$K = 0.05815.$$

Die Säure zeigt eine rasche Zunahme der Leitfähigkeit, welche möglicherweise ein zweites dissociirbares Wasserstoffatom andeutet. Die Säure ist etwa zehnmal stärker als Benzoëssäure . . .

Citraconsäure ist etwa sechsmal stärker (0.340), Mesaconsäure etwa gleich stark (0.0790); Itaconsäure etwa fünfmal schwächer (0.0120).\*

Titration mit Baryt: verbr. 21.07 ccm, ber. 21.52 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-Lsg. für 2 Aeq.  
Titration mit Natron: » 28.00 » » 25.4 » » » » » » » »

Das Calciumsalz, durch Sättigen mit Calciumcarbonat bereitet, ist das charakteristischste. Es ist ziemlich beträchtlich in Wasser löslich und krystallisirt daraus in ausgezeichnet ausgebildeten monoklinen Kryställchen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, wovon zwei sehr leicht entweichen, das dritte aber äusserst schwer selbst bei 195—200° zu verjagen ist.

1. 0.2900 g lufttrocknes Salz verlieren bei 120° 17.45 pCt. H<sub>2</sub>O und ergeben einen Calciumgehalt von 17.1 pCt. des lufttrocknen resp. 20.71 pCt. des getrockneten Salzes.

Ber. auf (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ca + 3 H<sub>2</sub>O) Proc.: 3 H<sub>2</sub>O 23.07, 2 H<sub>2</sub>O 15.4, Ca 17.09.

Ber. auf (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ca + H<sub>2</sub>O) Proc.: Ca 20.20.

2. 0.1802 g Salz verloren bei 195° 22.14 pCt. H<sub>2</sub>O und enthielten Ca 16.53 pCt. des lufttrocknen resp. 21.24 pCt. des getrockneten Salzes.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ca enthält 22.22 pCt. Ca.

Das Baryumsalz, mittels Carbonat dargestellt, krystallisirt in leicht löslichen weissen Krusten.

Analyse: Ber. für (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ba).

Procente: Ba 49.45.

Gef. » » 49.00.

In der neutralen Ammonsalzlösung der Säure erzeugt Silbernitrat einen dicken, käsigen, in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag, Bleiacetat eine weisse, im Ueberschuss lösliche Fällung, Mercuronitrat einen gallertartigen Niederschlag.

$\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$  fällen die Säure nicht.

Es gelang weder durch Erhitzen mit Acetylchlorid, noch mit Essigsäureanhydrid die Säure in ein Anhydrid überzuführen<sup>1)</sup>.

Die Säure entfärbt Bromwasser, sowie alkalische Permanganatlösung mit Leichtigkeit und ist also ungesättigt. Trotzdem gelang es nicht, mit Natriumamalgam in saurer oder alkalischer Lösung, noch auch mittels Natrium und Amylalkohol oder Zinkstaub und Schwefelsäure Wasserstoff anzulagern<sup>2)</sup>. Dagegen wird Brom addirt unter Bildung eines Dibromids,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_4$  (s. unten). Mit conc. Salzsäure auf  $70^\circ$ , oder mit conc. Schwefelsäure auf  $80-100^\circ$  erwärmt, löst sich die Säure, wird aber nach dem Verdünnen durch Aether wieder unverändert ausgezogen; bei höherer Temperatur wird sie zersetzt.

Erhitzt man die Säure über den Schmelzpunkt, so entsteht bei schwacher Bräunung der Masse heftige Gasentwicklung, nach deren Beendigung die Substanz glasig spröde erstarrt. Sie zieht in diesem Zustand Wasser an und wird zähe. Dies nicht krystallisirbare Product ist in Wasser und Aether leicht löslich und hat noch sauren Charakter. Es treibt Kohlensäure aus Soda aus und liefert eine rothe Lösung. Auch die Ammonsalzlösung ist röthlich. Aus dieser fällen Silbernitrat, Bleiacetat und Mercuronitrat weisse Niederschläge und — zum Unterschied von der Säure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$  — fällt Kupfersulfat einen apfelgrünen Niederschlag eines basischen Salzes (47.47 pCt. Cu). Ein gleiches Kupfersalz lässt sich aus den Mutterlaugen der Darstellung der Säure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$  gewinnen. Durch Ueberführen des Ammonsalzes in das Baryumsalz und Fällen von dessen Lösung mit Bleiacetat wurde ein Bleisalz gewonnen, dessen Bleigehalt (45.74 pCt.) der Zusammensetzung  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Pb}$  entspricht (ber. 45.69 pCt. Pb). Möglicherweise liegt also in dem harzartigen Zersetzungsproduct der Dicarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$ , die um ein Molekül Kohlensäure ärmere Monocarbonsäure,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$ , vor.

Dibrommethyltrimethylen dicarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_4$ , wird durch einstündiges Erwärmen der zweibasischen Säure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$  mit einem bedeutenden Bromüberschuss (etwa 10 ccm) im Rohr auf  $100^\circ$ , wobei wenig Bromwasserstoff gebildet wird, und Abdunstenlassen des unverbrauchten Broms in quantitativer Ausbeute gewonnen. Sie stellt ein feines, weisses Pulver dar; aus Wasser krystallisirt sie in Körnern, die bei  $240^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

<sup>1)</sup> vergl. S. 751.

<sup>2)</sup> Jodwasserstoff und Phosphor (bei  $170^\circ$ ) liefern keine guten fassbaren Producte.

Analyse: Ber. für  $C_6H_6Br_2O_4$ .

Procente: C 23.84, H 1.98, Br 52.98.

Gef. » » 24.81, » 2.05, » 52.32.

Die Säure entfärbt Permanganat bei Gegenwart von Soda selbst nach vielen Stunden nicht, ist also gesättigt und somit ist bewiesen, dass in der Säure  $C_6H_6O_4$  eine doppelte Bindung vorhanden ist, die durch Addition von einem Molekül Brom gesättigt worden ist.

Reduction von  $C_6H_6Br_2O_4$ . Das Brom dieser Verbindung wird durch Natriumamalgam (4 pCt.) leicht herausgenommen. Nach dem Ansäuern zieht Aether äusserst schwer eine bromfreie, farblose Säure aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den constanten Schmelzpunkt  $189^{\circ}$  zeigt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Aether<sup>1)</sup>, sehr schwer in kaltem Chloroform<sup>1)</sup>. Sie ist isomer mit der Methyltrimethenyldicarbonensäure und wie diese ungesättigt, indem sie Bromwasser und Permanganat rasch entfärbt. Nach den im theoretischen Theil entwickelten Ansichten sei sie als asymmetrische Methyltrimethenyldicarbonensäure bezeichnet.

Analyse: Ber. für  $C_6H_6O_4$ .

Procente: C 50.70, H 4.22.

Gef. » » 50.73, 49.96, » 4.29.

Die Titration mit Baryt und Phenolphthaleïn ergab die Bibasicität der Säure.

Verbraucht 17.4 ccm, ber. 2 Aequiv. 18.2 ccm.

Das Calciumsalz, mittels Calciumcarbonat bereitet, ist äusserst leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in weissen Krusten. Es enthält, wie das isomere Salz  $3 H_2O$ , von welchen bei  $120^{\circ}$  zwei entweichen.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_4O_4Ca + 3 H_2O)$ .

Procente:  $2 H_2O$  15.4, Ca 17.09.

Gef. » » 16.9, » 16.73.

Der Habitus der zwei isomeren Kalksalze ist total verschieden, so dass sie auf den ersten Blick zu unterscheiden sind.

#### Spaltung des Trimethenylringes.

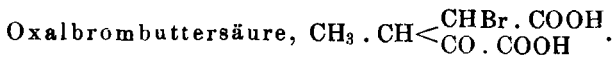
Die aus dem Bromisodehydracetsäureester mit Kali direct erhaltene »symmetrische« Dicarbonensäure entfärbt, wie erwähnt, Bromwasser, wobei ein Molekül Brom verbraucht wird. Der farblosen Lösung entzieht Aether mit Leichtigkeit eine farblose, in Wasser, Alkohol und Aether nicht lösliche Substanz, die in reinem Zustand bei  $138-139^{\circ}$  unter stürmischer Gasentwicklung schmilzt. Die mit Aether extrahirte wässrige Lösung hinterlässt beim Eindampfen auf dem Wasserbad eine andere, ebenfalls bromhaltige Substanz vom

<sup>1)</sup> Unterschiede von der isomeren Säure.



Schmelzpunkt 168°. Dieser Körper entsteht überhaupt als einziges Product, wenn die Bromirung in der Wärme vorgenommen oder die Lösung, ohne sie mit Aether zu extrahiren, direct eingedampft wird. Schliesslich entsteht sie beim Sublimiren des erstgenannten Körpers (Schmp. 138—139°) neben Wasser in Form glitzernder Krystalle.

Beide Verbindungen haben Säureeigenschaften und zwar ist erstere eine zweibasische Säure,  $C_6H_7BrO_5$ , letztere eine um 1 Mol. Wasser ärmere einbasische Lactonsäure,  $C_6H_5BrO_4$ .



Schmp. 138—139°

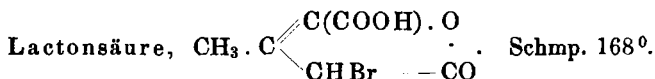
Analyse: Ber. für  $C_6H_7BrO_5$ .

Procente: C 30.12, H 2.93, Br 33.47.

Gef. » » 30.04, » 3.29, » 33.29.

Titration mit Natronlauge und Phenolphthaleïn:

Ber. für  $C_4H_5BrO(COOH)_2$ : 12.39 ccm, verbraucht 11.82 ccm.



Analyse: Ber. für  $C_6H_5BrO_4$ .

Procente: C 32.58, H 2.26, Br 36.20.

Gef. » » 31.98, » 2.24, » 36.49.

Die Basicität wurde sowohl durch Titration mit Ammoniak und Rosolsäure, als mit Natronlauge und Phenolphthaleïn in der Weise bestimmt, dass zuerst in der Kälte titrirt, dann ein Ueberschuss an Alkali zugegeben, gekocht und dann mit Säure zurücktitrirt wurde.

0.1556 g verbrauchten in der Kälte 8.5 ccm, in der Wärme 15.7 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Ammoniak; ber. pro Aequiv. 7.04 ccm.

0.1572 g verbrauchten in der Kälte ca. 8 ccm, in der Wärme 15.1 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Natronlauge; ber. pro Aequiv. 7.1 ccm.

Die Säure ist also einbasisch, geht aber beim Kochen mit Alkali unter Sprengung der Lactonbindung in die zweibasische Oxy- bzw. Ketonsäure über.

Durch überschüssiges (4procentiges) Natriumamalgam wird die Bromlactonsäure leicht reducirt. Man stumpft öfter das Alkali mit Schwefelsäure ab, beendet die Reaction auf dem Wasserbad, säuert mit concentrirter Schwefelsäure unter Aether an und zieht dann sehr häufig mit Aether oder besser mit Aether-Chloroform die bromfreie Lactonsäure,  $CH_3 \cdot C \begin{cases} \text{C(COOH) \cdot O} \\ \text{CH}_2 \quad \text{CO} \end{cases}$ , aus, welche in Wasser und Alkalicarbonaten leicht, schwer in Aether löslich ist und bei 141° glatt und ohne Zersetzung schmilzt. Auch diese Verbindung ist  $C_6H_6O_4$  zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_6O_4$ .

Procente: C 50.70, H 4.22.

Gef. » » 50.28, » 4.37.

Titration mit Ammoniak und Rosolsäure: 0.1489 g brauchen in der Kälte 10.95 ccm, in der Wärme 20.40 ccm Ammoniak, berechnet pro Aequivalent: 10.48 ccm. Folglich ist die Säure eine einbasische Lactonsäure.

In der Idee, aus dieser Lactonsäure ein Oximanhydrid,

COOH

$CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} \overset{\cdot}{C} : N \\ \underset{CH_2}{\cdot} \cdot CO \end{array} \right\rangle O$ , zu gewinnen, wurde sie mit salzsaurem

Hydroxylamin in Gegenwart überschüssiger Soda behandelt. Nach 24 Stunden Stehen wurde angesäuert und ausgeäthert und so eine weisse krystallinische, aber sonderbarerweise stickstofffreie Substanz in geringer Menge erhalten, die bei  $195^\circ$  schmolz, theilweise sublimirbar war und nach der Analyse die Zusammensetzung  $C_6H_6O_4$  besitzt.

Analyse: Ber. Procente: C 50.70, H 4.22.

Gef. » » 50.71, » 4.30.

Zu weiteren Untersuchungen dieser Verbindung reichte das Material nicht aus; es ist aber sehr möglich, dass die Substanz identisch mit der hochschmelzenden Methyltrimethenyldicarbonsäure ist.

Ich beabsichtige zu untersuchen, ob sich von der Cumalinsäure und eventuell der Cinchonsäure aus den hier angeführten analog verlaufende Reactionen bewerkstelligen lassen, und bitte die Fachgenossen, mir dies Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

Zürich. Eidgen. Polytechnikum.

#### 143. Emil Fischer: Ueber eine neue Bildungsweise des Isochinolins.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.; eingegangen am 23. März.]

Der Gedanke, die aromatischen Derivate des Amidoacetaldehyds oder des Acetalamins durch Condensationsmittel in Isochinolin resp. dessen Abkömmlinge umzuwandeln, liegt so nahe, dass ich es für überflüssig hielt, meine darauf zielenden Versuche in den früheren Mittheilungen anzukündigen.

Da aber von anderer Seite die gleiche Absicht ausgesprochen wurde<sup>1)</sup>, so glaube ich, um Collisionen zu vermeiden, die bisher gewonnenen Resultate kurz mittheilen zu sollen.

Das Hydrochlorat des Benzylamidoaldehyds, welches aus dem entsprechenden Acetal leicht dargestellt werden kann, löst sich in ab-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 421.