

2 g Phenylidihydrocumaralkohol werden in 10 g 2 proc. methylalkoholischer Salzsäure<sup>1)</sup> gelöst und dann 4 Stunden auf dem Drahtnetz am Rückflusskübler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine weisse Krystallmasse ab, welche aus Methylalkohol umkristallisiert wird. Ausbeute 1.6 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 44—45°. 7 ccm Alkohol nehmen bei 18° 1 g Substanz auf. Das Phenylidihydrocumaran ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Ligroin und Wasser, sehr leicht löslich; von Alkalien wird es nicht aufgenommen. Es besitzt einen angenehmen cumarinartigen Geruch und gibt mit conc. Schwefelsäure keine Färbung.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O.

Proc.: C 85.71, H 6.66, O 7.63.

Gef. « « 85.47, « 6.71, « 7.82.

#### 70. C. Harries und G. Eschenbach: Ueber Reduction ungesättigter Ketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar von Hrn. C. Harries.)

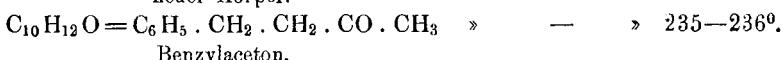
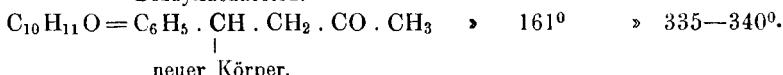
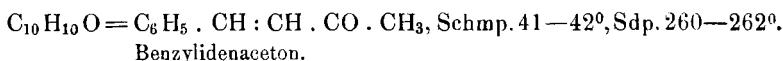
Die Beobachtungen, welche in der vorangehenden Abhandlung von Harries und Busse<sup>2)</sup> niedergelegt sind, dass bei der Reduction des Methyl- und Propyleumarketons nicht die Ketongruppe angegriffen, sondern die doppelte Bindung aufgehoben wird, gab Veranlassung den Versuch zu verallgemeinern, noch dazu neuerdings eine derartige Untersuchung durch die hervorragenden Arbeiten von Tiemann, Krüger und Semmler über ungesättigte Ketone, bei denen häufiger Reductionen vorgenommen wurden, an allgemeinerem Interesse sehr gewonnen hatte. Es wurde deshalb das Benzylidenaceton, das am leichsten zugängliche und wohl charakterisierte ungesättigte aromatische Keton bearbeitet. Die Reduction desselben mit Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung ist schon von den Entdeckern Engler und Leist<sup>3)</sup>, vorgenommen worden. Sie erhielten ein bei 68° schmelzendes Product, welches nach ihrer Meinung durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen aus dem Benzylidenaceton ent-

<sup>1)</sup> E. Fischer und Speier, diese Berichte 28, 3252.

<sup>2)</sup> Und diese Berichte 28, 501. <sup>3)</sup> Diese Berichte 6, 254.

standen und den secundären hydrirten Alkohol,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$  repräsentiren musste. Wir wiederholten den Versuch, erhielten jedoch hierbei nur harzartige Reductionsproducte.

Wenn man hingegen unter sorgfältiger Kühlung die Lösung mit verdünnter Essigsäure stets schwach sauer hält, so gelangt man zu einem Gemisch von mehreren Körpern. Zunächst erhält man das bereits bekannte Benzylaceton,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , in einer Ausbeute von circa 30 pCt., was also dem von Harries und Busse beobachteten Vorgange entsprechen würde. Sodann konnte aber auch leicht ein fester, sehr schön krystallisirender Körper in einer Ausbeute von ca. 16 pCt. isolirt werden, der bei  $161^\circ$  schmilzt, um circa  $100^\circ$  höher als das Benzylaceton siedet, äusserst beständig ist und unverkennbare Ketoneigenschaften hat, da er ein Phenylhydrazon und Oxim bildet, hingegen keine doppelte Bindung mehr besitzt, da er kein Brom aufnimmt. Nach der Analyse hat dieser Körper eine um ein Wasserstoffatom ärmere Bruttoformel, als das Benzylaceton, und eine um ein Wasserstoffatom reichere als das Benzylidenaceton:



Die empirische Formel, die unveränderten Ketoneigenschaften, sowie der um  $100^\circ$  höhere Siedepunkt machen die Annahme unumgänglich nothwendig, dass bei der Reduction zwei Moleküle Benzylidenaceton in der doppelten Bindung zusammen getreten seien, eine Beobachtung, welche allerdings bisher ohne Analogon dasteht, aber auf mancherlei bisher unaufgeklärte Reductionsvorgänge bei ungesättigten Ketonen Licht wirft, wie wir gleich weiterhin zeigen werden.

Für den Zusammentritt der beiden Benzylidenacetonmoleküle fanden sich zwei Möglichkeiten, wie sie in folgenden Formeln wiedergegeben werden:

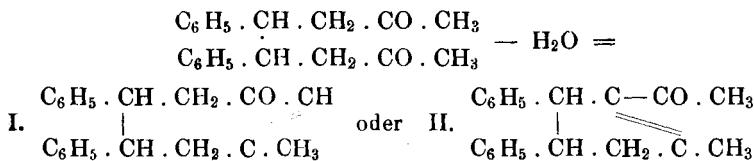


Es würde so das erste Mal ein 4,5-Diphenylocta-2,7-dion, das zweite Mal ein 3,4-Dibenzylhexa-2,5-dion entstehen. Der Beweis entschied für das Diphenyloktadion, insofern die Verbindung nämlich unter keinen Umständen in ein Pyrrolderivat überzuführen war, was bei einem Dibenzylhexadion nach den bekannten Arbeiten von Knorr<sup>1)</sup>, Paal und Schneider<sup>2)</sup> leicht hätte bewirkt werden müssen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 46.      <sup>2)</sup> 19, 3157.

Eine andere merkwürdige Eigenthümlichkeit zeigt aber unser Körper. Er geht nämlich unter der Einwirkung von Natriumalkoholat durch Abspaltung von Wasser in ein cyklisches Gebilde<sup>1)</sup>, welches unzersetzt bei fast derselben Temperatur, wie das Diphenyloktadion, bei circa 330—335° siedet, über, ganz ähnlich, wie es die durch die Arbeiten von Knoevenagel<sup>2)</sup> bekannt gewordenen 1,5-Diketone thun.

Auch dieser Vorgang lässt sich nach zwei Weisen formuliren:



Das eine Mal würde ein Abkömmling des Suberons, das andere Mal ein Cyclopentenderivat entstehen. Einen strengen Beweis für eine der beiden Formeln zu führen, ist uns bisher noch nicht möglich gewesen.

War diese Interpretation des Reductionsvorganges beim Benzylidenacetone richtig, so konnte ein solches Diketon unter den seiner Zeit von Hrn. Claisen beschriebenen Reductionsproducten des Mesityloxyds, einem aliphatischen Analogon des Benzylidenacetons,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ <sup>3)</sup> zu finden sein. Wir wiederholten daher den Claisen'schen Versuch unter den von uns beim Benzylidenacetone angegebenen Bedingungen beim Mesityloxid, bekamen aber nur dieselben Producte, wie Claisen. Claisen hat nach seinen Analysen für das von ihm isolirte Reductionsproduct die Bruttoformel  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  aufgestellt. Aber auch diese Formel lässt sich nach unserer Reaction erklären.

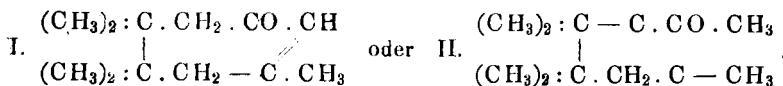
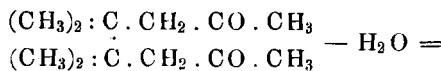
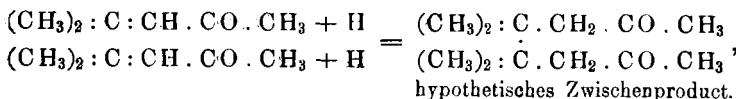
Man braucht nämlich nur anzunehmen, dass zuerst zwei Moleküle Mesityloxid analog dem von uns bei dem Benzylidenacetone beobachteten Vorgange in der doppelten Bindung unter Addition von zwei Atomen Wassertoff zusammentreten und dass dann gleichzeitig intramolekular ein Molekül Wasser bereits ohne die Einwirkung von Natriumalkoholat abgespalten wird.

In einfacher Weise lässt sich dieser Vorgang in folgenden Formeln veranschaulichen.

<sup>1)</sup> Um unsere Erklärung für eine solchermaassen eingetretene intramolekulare Wasserabspaltung zu stützen, untersuchten wir, ob sich etwa zwei Moleküle des Benzylidenacetons selbst in derselben Weise mittels Natriumäthylat unter einander durch Wasseraustritt verkuppeln liessen; wir erhielten aber nur unangegriffenes Benzylidenacetone zurück.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 281, 25.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 180, 7.



Dass diese Formeln richtig sind, beweist die Bildung des später beschriebenen Oxims, durch welches die darin vorhandene Ketongruppe nachgewiesen werden konnte.

### Experimenteller Theil.

**Reduction des Benzylidenacetons:** 100 g Benzylidenacetone werden in 300 ccm Alkohol gelöst, mit 50 prozentiger Essigsäure schwach angesäuert und 1500 g 2½ prozentiges Natriumamalgam allmählich unter stetem Schütteln eingetragen. Die Flüssigkeit hält man durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure stets neutral und ausserdem durch Kühlung auf einer Temperatur von 10—15°. Nachher wird das Ganze mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mehrfach ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein Oel, das zum Theil erstarrt. Der feste Körper lässt sich sehr leicht durch Waschen mit Alkohol von dem anhaftenden Oel reinigen. Man erhält so aus 100 g Benzylidenaceton ca. 10 g desselben.

Da inzwischen die Arbeit von Hans Wislicenus und Ludwig Kaufmann: »Amalgamirtes Aluminium mit Wasser als neutrales Reductionsmittel<sup>1)</sup> veröffentlicht ist, haben wir auch auf diese Weise das Benzylidenaceton zu reduciren versucht und erhielten auch hier-nach auf bedeutend bequemere Weise dasselbe Diketon.

100 g Benzylidenaceton werden in 500 ccm absolutem Aether gelöst und nach und nach 160 g Aluminiumamalgam hinzugegeben. Es ist nötig, nach dem Abfiltriren der ätherischen Lösung den Aluminiumschlamm mehrmals mit Alkohol tüchtig auszukochen, da in demselben fast die ganze Menge des neuen Körpers enthalten ist und hartnäckig zurückgehalten wird. Die weitere Verarbeitung des Rohproductes ist dieselbe wie bei der Reduction mit Natriumamalgam. Das von den Krystallen durch Waschen mit Alkohol befreite Oel wird nach dem Vertreiben des Alkohols fractionirt. Dabei geht bei 235—236° ein Oel über, das mit  $\text{NaHSO}_3$  eine gut krystallisirende Verbindung liefert und auch sonst die Eigenschaften des Benzyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1323.

acetons aufweist. Hierbei soll bemerkt werden, dass bei der Reduction mit Aluminiumamalgam die Ausbeute an Benzylaceton ganz unbedeutend ist, während man beim Arbeiten mit Natriumamalgam in saurer Lösung aus 100 g Benzylaceton ca. 30 g desselben in ganz reinem Zustande erhält. Es würde sich daher das letztere Verfahren jetzt als einfachste Darstellungsmethode des Benzylacetons empfehlen.

Dann wird weiter unter stark vermindertem Druck destilliert, wobei ein Oel übergeht, aus dem nach dem Erkalten noch beträchtliche Mengen des bei 161° schmelzenden Körpers herauskrystallisiren, die ebenfalls durch Waschen mit Alkohol leicht vom Oel zu befreien sind.

Das 4.5-Diphenylocta-2.7-dion schmilzt bei 161° und siedet unzersetzt bei gewöhnlichem Druck bei 335 — 340°, bei 10 mm bei 221 — 222°. 1 g des Körpers ist in 17.5 ccm heissem Alkohol und in 400 ccm Alkohol von 15° löslich, ferner wird er leicht von heissem Benzol und Eisessig, schwer von Aether, fast garnicht von Ligroin aufgenommen. Aus Eisessig krystallisiert er in durchsichtigen, über centimeterlangen, farblosen Parallelepipeden ohne terminale Begrenzung.

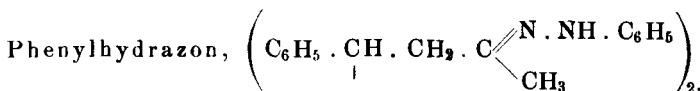
Nach Beobachtungen, die Hr. Dr. Klautzsch, Assistent am hiesigen Mineralogischen Institut, die Liebenswürdigkeit hatte, vorzunehmen, ergab sich als einziger, allerdings nur ungefähr messbarer Winkel, der Winkel der breiteren Säuleufläche zur schmaleren mit 89° 10', resp. 90° 25'. Es sei die breitere Fläche als  $\infty P \bar{\infty}$ , die schmalere als  $\infty P \infty$  aufgefasst. Das Krystallsystem ergibt sich nach optischer Untersuchung mittels des Klein'schen Drehapparates in einem Medium gleicher Brechbarkeit (Cassiaöl) als triklin. Auf allen Flächen stets schiefe Auslöschung, so auf  $\infty P \bar{\infty}$  zur c-Axe mit 46°, auf  $\infty P \infty$  zur c-Axe mit 50°. Beim Drehen des Krystals um seine c-Axe erfolgte ein excentrischer Axenaustritt mit deutlicher Dispersion der Axe,  $\rho < r$ .

Mit Wasserdampf ist das Diketon nicht flüchtig. Bei Behandlung im Einschlussrohr mit essigsaurem oder alkoholischem Ammoniak liefert es kein Pyrrol- oder Pyridinderivat. Mit NaHSO<sub>3</sub> geht es keine Verbindung ein. Von conc. Schwefelsäure wird es mit grüner Farbe aufgenommen.

Die Versuche, die Molekulargrösse mittels Raoult'scher Gefrierpunktserniedrigung in Benzol und Eisessig zu ermitteln, scheiterten an der geringen Löslichkeit der Substanz in den üblichen Lösungsmitteln.

Analysen der bei 105° getrockneten Substanz: Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>.

Procente:	C 81.63,	H 7.48.
Gef.	» 81.85, 82.03, 82.06,	» 7.72, 7.70 7.75.



Das Diketon wird in der 20fachen Menge Alkohol gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin in der Siedehitze hinzugegeben. Die Krystallisation beginnt sofort. Ausbeute über 90 pCt. der Theorie. Das Phenylhydrazone löst sich sehr schwer in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln und zersetzt sich anscheinend bei dem Versuch es umzukrystallisiren. Daher mussten wir uns zu seiner Reinigung darauf beschränken, dasselbe wiederholt mit Alkohol auszukochen. Es schmilzt dann gegen 194°, nachdem es sich schon bei 170° gebräunt hat. Die Resultate der Analyse sind deshalb nicht ganz scharf.

Analysen des im Vacuum getrockneten Körpers. Ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4$ .

Procente: C 81.01, H 7.17, N 11.83.

Gef.      »      80.33, 81.25, 80.20, » 7.49, 8.52, 8.03, » 11.58.

Es gelang uns nicht, ein Hydrazon zu erhalten, in der nur eine Hydrazongruppe eingetreten war; vielmehr entstand, als wir die genau auf  $\frac{1}{2}$  Mol. berechnete Menge Phenylhydrazin anwandten, das Dihydrazone, nur in genau halb so grosser Ausbeute.

Oxim,  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \underset{|}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3]_2$ .

1 g des Diketon werden in 20 ccm heissem Alkohol gelöst und 1.5 g salzaures Hydroxylamin und die berechnete Menge Kalilaage oder überschüssige Soda zugegeben. Das Oxim fällt schon in der Wärme aus. Es wird in viel Alkohol gelöst und der Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft; auf diese Weise gewinnt man ein ziemlich reines Product. Es sintert bei 200° zusammen, schmilzt aber erst bei 235—237°.

Analysen der bei 105° getrockneten Substanz: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ .

Procente: C 74.07, H 7.41, N 8.64.

Gef.      »      » 73.79, 74.53, » 7.54, 7.97, » 8.64.

Es wurde ebenfalls wie beim Hydrazon kein Monoxim beobachtet.

Knoevenagel hat seine 1.5-Diketone mittels der Oxime in Pyridinderivate übergeführt, wir konnten bei unserem Oxim kein entsprechendes stickstoffhaltiges Product erhalten. Auch konnte daselbe durch Erhitzen mit Wasser nach Auwers<sup>1)</sup> nicht in sein zugehöriges Anhydrid übergeführt werden.

Reductionsversuche mit dem Diketon: Die Reduction des Diketons mit metallischem Natrium in siedendem Alkohol und ebenso mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 810.

Temperatur lieferte ein nicht krystallisirendes Product und in saurer Lösung das unveränderte Diketon zurück. Bei 12 stündigem Kochen mit Zinkstaub und sehr starker alkoholischer Salzsäure scheint es sich dagegen zu einem anderen festen Körper vom Schmp. 120° zu verändern, der noch nicht weiter untersucht worden ist.

**Oxydationsversuche:** Die Oxydation lieferte bisher keine greifbaren Resultate. Mit unterchlorigsaurem Natron nach der Vorschrift von Diehl und Einhorn<sup>1)</sup> behandelt, bleibt das Diketon ganz unverändert. Ebenso verhält es sich gegen Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure, 1 : 5<sup>2)</sup>, und gegen Kaliumbichromat und Eisessig. Mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung ging die Oxydation sofort bis zur Benzoësäure. Mit conc. Salpetersäure entstehen zwei stickstoffhaltige, gelb gefärbte Producte, von denen das eine schon bei gelindem Erwärmen, das andere beim Kochen sich bildet. Die Schmelzpunkte liegen bei ca. 130°, bzw. 67—68°.

#### Innere Condensation des 4.5-Diphenyl-Okta-2.7-dions mittels Natriumäthylat.

2 g Diketon wurden in 800 ccm absolutem Alkohol kalt gelöst und unter Kühlung 3 g festes, alkoholfreies Natriumäthylat hinzugegeben. Die Flüssigkeit trübt sich anfangs, wird aber nach 12—24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und öfterem Schütteln klar. Es wird alsdann mit Eisessig neutralisiert, der Alkohol abdestillirt, zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft, gepulvert und das feste Product in einem Extractionsapparat mit Aether ausgekocht. Zur Reinigung von etwa unverändertem Diketon werden die Krystalle mit heißem Ligroin behandelt, worin sich das erstere nicht löst. Ausbeute ca. 70—80 pCt. der Theorie. Auf die Ausbeute ist es ohne Einfluss, ob man eine grössere oder kleinere, als die berechnete Menge Natriumäthylat anwendet. 1 g des neuen Körpers löst sich in 2½ ccm heißem Alkohol und krystallisiert dann in hellen, durchsichtigen Tafeln vom Schmp. 87°, die unter einem Druck von 8.5 mm bei ca. 214—215°, bei gewöhnlichem Druck bei ca. 330—335° sieden und beim Erkalten sofort erstarren. Er ist geruchlos und nicht flüchtig mit Wasserdampf.

#### Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers.

Analyse: Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O.

Procente: C 86.95, H 7.25, O 5.80.

Gef.      »      » 87.04, » 7.28, » 5.68.

Bisher ist es nicht gelungen, ein krystallisirendes Oxim oder Hydrazon des Ringkörpers zu isoliren.

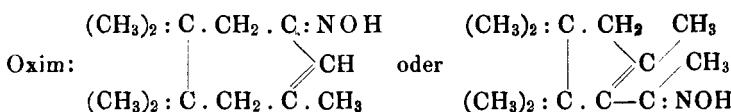
<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2324.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 161, 293.

Gegen Oxydationsmittel verhält er sich ähnlich, wie das Diketon. Während er nämlich von Kaliumbichromat und Eisessig selbst bei vierstündigem Kochen nicht angegriffen wird, oxydirt ihn Chromsäure in eisessigsaurer Lösung schon in der Kälte zu Benzoësäure. Auch glückte es nicht, durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder Jod und Natronlauge in methylalkoholischer Lösung Chloroform oder Jodoform abzuspalten, und so die Acetylgruppe der Formel II nachzuweisen, der Körper blieb hierbei ganz unverändert. Bei der Behandlung mit conc. Salpetersäure entsteht ein stickstoffhaltiges Product.

Der Versuch, den Körper in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium zu reduciren, hat bisher kein befriedigendes Ergebniss geliefert.

#### Reduction des Mesityloxyds.

Bei der Wiederholung des Claisen'schen Versuches<sup>1)</sup> das Mesityloxyd zu reduciren, wandten wir der grösseren Bequemlichkeit wegen Aluminiumamalgam an, statt des dort empfohlenen Natriumamalgams. 10 g Mesityloxyd werden in 25 ccm absolutem Aether gelöst und 30 g Aluminiumamalgam zugegeben, nach einer Stunde abfiltrirt und der Schlamm öfter mit Aether ausgekocht. Das Oel wird nach dem Verdampfen des Aethers fractionirt und die Fraction 210—220° besonders aufgefangen.



Als geeignete Darstellung hat sich folgendes Verfahren ergeben. Man erhitzt das Gemisch von 10 g des bei 210—220° siedenden Oeles in 10 ccm Alkohol mit einer conc. Lösung von 8 g salzaurem Hydroxylamin und 6.4 g Aetzkali in einem Einschlussrohr 24 Stunden im Wasserbade. Das Reactionsproduct wird schwach angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein Liquidum, welches alsbald theilweise erstarrt. Man befreit die Krystalle vom Oel durch Abpressen auf der Saugpumpe oder durch Aufstreichen auf Thontellern.

Die Ausbeute betrug 25—30 pCt. Auch noch aus der Fraction 220—240° des Reductionsproductes des Mesityloxyds konnte auf dieselbe Weise ein Oxim dargestellt werden, das sich als identisch mit dem ersten erwies. Die Oximbildung geht sehr langsam von statten, denn das von den Krystallen abgesaugte Oel gab bei aber-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 180, 7.

maligem 24-stündigen Erhitzen mit salzaurem Hydroxylamin noch eine zweite kleinere Ausbeute an demselben Oxim.

1 g des Oxims löst sich in  $1\frac{1}{2}$  ccm heissem Alkohol, aus dem es sich bei langsamter Krystallisation in centimetergrossen, schönen breiten Prismen absetzt, die leider wegen ihrer Unklarheit nicht messbar waren. Der Schmelzpunkt liegt bei 156—157°. Die Substanz riecht noch ziemlich stark nach Campher, fängt schon bei gelinder Wärme an sich zu verflüchtigen und destillirt in kleinen Portionen unzersetzt. Sie wird nicht schwer von Aether, Ligroin, verd. Schwefelsäure und verd. Natronlauge aufgenommen und von Fehling'scher Lösung nicht angegriffen.

Die Zahlen der Aanalyse stimmen auf einen Körper der Formel  $C_{12}H_{21}NO$  mit einem Molekül Wasser; es gelang uns nicht wegen der Flüchtigkeit der Substanz, dasselbe durch Trocknen zu entfernen.

Analysen des im Vacuum getrockneten Körpers.

Ber. für  $C_{12}H_{21}NO + H_2O$ .

Procente: C 67.60, H 10.79, N 6.57.

Gef. » » 67.57, 67.77, » 10.57, 10.83, » 7.17.

Das Oxim löst sich in conc. Salzsäure, bleibt aber selbst bei mehrtätigem Stehen damit unverändert. Kocht man hingegen mit 10 procentiger Salzsäure eine Stunde lang am Rückflusskübler, so scheidet sich eine Oelschicht ab, welche ausgeäthert und destillirt das regenerirte, stark campherartig riechende Keton  $C_{12}H_{20}O$  liefert.

In der ausgeätherten Salzsäure bleibt ein basisches Product zurück, welches jedenfalls daher röhrt, dass ein Theil des Oxims unter dem Einfluss der Salzsäure eine Umlagerung erlitten hat, wie dies Beckmann und Mehränder<sup>1)</sup> letzthin beim Methonoxim beobachtet haben.

Wir behalten uns die weitere Bearbeitung dieses noch lange nicht abgeschlossenen Themas, wie auch die Reduction der ungesättigten Aldehyde, die in ähnlicher Weise vor sich zu gehen scheint, vor.

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 289, 386.

---