

178. Frédéric Reverdin: Ueber einige Jodderivate
des Anisols und über einen Wanderungsfall des Jod-Atoms.
(Eingegangen am 26. März.)

In der Vermuthung, dass die Jodderivate des Anisols ein gewisses Interesse in Hinsicht der Therapeutik bieten könnten, sei es als Träger des Jods oder sei es, dass sie fähig sind (wenigstens, was die Ortho-Substitutionsproducte betrifft) sich im Organismus in Derivate des Guajacols zu verwandeln, dessen vortreffliche Wirkungen man kennt, habe ich einige dieser Substanzen dargestellt, mit welchen durch die liebenswürdige Vermittlung der »Farbwerke vormals Meister. Lucius & Brüning« Hr. Dr. Heinz gütigst auf physiologischem Wege experimentirt hat.

Mit dem *o*-Jodanisol haben auch die HH. Dr. Curchod und Dupraz Untersuchungen vorgenommen.

Obgleich die in Frage gestellten Producte mir in Hinsicht des Resultates der genannten Untersuchungen nicht fähig zu sein scheinen, eine praktische Anwendung zu erlangen, so erlaube ich mir doch über die chemischen Nachforschungen, welche ich bei dieser Gelegenheit gemacht habe, Rechenschaft abzulegen, denn diese Derivate sind meines Wissens noch nicht beschrieben worden und ferner haben auch diese Untersuchungen zu einem interessanten Wanderungsfall des Jodatoms geführt.

Ortho-jodanisol, $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot J$ 1. 2.

Dargestellt durch Zersetzung des Diazoderivates von *o*-Anisidin vermittelst Anwendung von Kaliumjodid. Es scheidet sich während der Reaction in Gestalt eines stark gefärbten Oeles ab, welches nach zwei Destillationen mit Wasserdampf in Gegenwart von Schwefelsäure farblos oder hell bernsteingelb wird.

Die Ausbeute beträgt 90 pCt. der Theorie.

o-Jodanisol ist ein schweres Oel, vom specifischen Gewicht 1.8 bei 20°, es destillirt bei 239—240° unter einem Druck von 730 mm und besitzt einen sehr durchdringenden aromatischen Geruch. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Essigsäure und Alkohol sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Ligroin und Benzol.

Es liefert mit concentrirter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eine Emulsion.

Ortho-jod-para-nitro-anisol, $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot J \cdot NO_2$. 1. 2. 4.

Ich habe diesen Körper dargestellt, indem ich einem auf 0° abgekühlten Gemisch von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) und Essigsäure, nach und nach zwei Theile *o*-Jodanisol zuführte, oder indem ich nach und nach rauchende Salpetersäure vom

gleichen spec. Gew. bei 0°, in eine Lösung von zwei Theilen *o*-Jod-anisol in einem Theil Essigsäure zuführte.

Im ersten Falle erstarrt das Gemisch im Allgemeinen nach Einführung des ersten Drittels von *o*-Jodanisol und man kann den Rest hinzufügen, indem man nur von Zeit zu Zeit erkalten lässt; im zweiten Falle muss man beim Ende der Operation einige Augenblicke im Wasserbade erhitzen, um die Reaction zu Ende zu bringen. Das Endproduct soll sich beim Erkalten ziemlich schnell in einen festen Körper verwandeln.

Nachdem man das Rohproduct mit Wasser sodann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen hat, lässt man es zweimal aus Alkohol krystallisiren, durch welchen man vorher einen Strom von schwefliger Säure geleitet hat.

Man erhält 60 pCt. der theoretischen Ausbeute an krystallisiertem *o*-Jod-*p*-nitranisol.

Dieser Körper krystallisiert sowohl aus Alkohol als aus Ligroin in schönen seidenglänzenden weissen Nadeln, die bei 95—96° schmelzen, er destilliert mit Wasserdampf.

Analyse: Ber. für $C_6H_3 \cdot OCH_3JNO_2$.

Procente: J 45.52.

Gef. » » 45.36.

Ausserdem bilden sich in der Reaction Nebenprodukte; unter anderen ein Körper, der in schönen Prismen krystallisiert mit der Farbe des doppeltchromsauren Kalis, schmelzbar bei 63—64°. Dieser Körper enthält 67.7 pCt. Jod.

Ortho-jod-para-anisidin, $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot J \cdot NH_2$. 1. 2. 4.

Diese Base, dargestellt durch Reduction des Nitroderivats mittels Zinncchlorür und Salzsäure, ist in kaltem Wasser wenig löslich, jedoch löslich in einer grossen Menge kochenden Wassers, woraus sie sich in schönen weissen Nadeln abscheidet, die bei 74—75° schmelzen. Sie destilliert mit Wasserdampf und krystallisiert aus verdünntem Alkohol; im Aethyl- und Methylalkohol ist sie in der Kälte löslich und scheidet sich durch Hinzufügen von Wasser in Nadeln ab. Sie ist in heissem Ligroin löslich und setzt sich durch Erkalten in weissen Blättchen ab.

Wenn man zu der wässrigen Lösung von *o*-Jod-*p*-anisidin Eisenchlorid zufügt, bildet sich nach kurzer Zeit eine violette Färbung und nachher ein brauner flockiger Niederschlag. Sein Diazoderivat liefert mit Naphtolsulfosäure ($OH \cdot HSO_3$ 1. 4) einen rothen Farbstoff, dessen Nuance jenem ähnlich ist, welchen das Diazoderivat des *p*-Anisidin liefert.

Sein Sulfat, das weniger löslich ist als das Chlorhydrat, krystallisiert in schönen weissen Nadeln; sein Pikrat krystallisiert aus

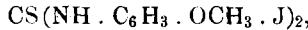
Wasser in schwefelgelben Prismen und aus Alkohol in glänzenden Prismen, es zersetzt sich bei 207°.

Analyse des Chloroplatinats: Ber. für $(C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot J \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Procente: Pt 21.65.

Gef. » » 21.34.

Der entsprechende Thioharnstoff,



krystallisiert in weissen Nadeln, die bei 194—195° schmelzen, in Wasser unlöslich sind und fast vollständig unlöslich in der Mehrzahl der übrigen Lösungsmitteln.

Sein Acetyl-derivat krystallisiert in Wasser in weissen, durchsichtigen Blättchen, die bei 152—153° schmelzen; erhitzt man dieses kurze Zeit mit Salzsäure, die mit ihrem Volumen Wasser verdünnt ist, so lässt es sich sehr leicht verseifen.

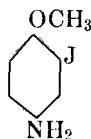
Analyse: Ber. für $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot JNH_2C_2H_5O$.

Procente: N 4.82.

Gef. » » 4.78.

Behandelt man das *o*-Jodanisidin in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so bildet sich *p*-Anisidin, welches sowohl durch seinen Schmelzpunkt seine Krystallform und die violette Färbung, welches es mit dem Eisenchlorid bildet, als auch durch seine übrigen Eigenschaften charakterisiert worden ist.

Es besitzt demnach folgende Zusammensetzung:



da die Stellung des Jods durch die Bildungsweise des Jodanisols, welches als Ausgangsmaterial für die Darstellung dient hat, bestimmt war.

Dijodanisol, $C_6H_3OCH_3JJ \cdot 1 \cdot 2 \cdot 4$.

Dieser Körper wurde dargestellt, indem man das Diazoderivat der obigen Base bei Gegenwart von Jodkalium zersetzte. Während der Reaction setzt es sich in Gestalt eines braunen Oels ab, welches beim Erkalten fest wird. Man reinigt dieses Oel am besten durch Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Schwefligesäure. Man erhält es ganz rein, indem man es in Essigsäure auflöst und aus dieser Lösung mit Wasser fällt, und nachher aus verdünntem Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert. Es krystallisiert in dicken, prismenförmigen Blättchen, die bei 68—69° schmelzen, in Wasser unlöslich sind, dagegen in organischen Lösungsmitteln sehr löslich sind; manchmal krystallisiert es auch aus Essigsäure in schönen weissen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot J_2$.

Procente: J 70.55.

Gef. » » 70.47.

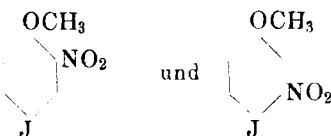
Das Dijodanisol hat nach seiner Bildungsart folgende Zusammensetzung:



Para-Jodanisol, $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot J$. 1.4.

Die Darstellung des *p*-Jodanisols ist der seiner Isomeren völlig ähnlich, aber dieses Derivat, welches man gleichfalls am besten durch Destillation mit Wasserdampf reinigt, ist ein fester Körper. Es kry stallisiert in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die beim Anfassen fettig sind, bei $51 - 52^\circ$ schmelzen und bei 237° unter einem Druck von 726 mm sieden. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, aus denen es leicht kry stallisiert. Es besitzt einen Geruch, der an Anis erinnert.

Die Nitrirung des *p*-Jodanisols hat zu einem unerwarteten Resultat geführt und zwar in dem Sinne, dass ich an Stelle der beiden theoretisch möglichen isomeren Mononitroderivate



aus dem Reactionsproduct einen bei $95 - 96^\circ$ schmelzbaren Körper absondern konnte, welcher das *o*-Jod-*p*-nitranisol ist, und einen zweiten, schmelzbar bei 73° , welcher vielleicht das *p*-Jod-*o*-nitroanisol ist.

Wenn man nach und nach zwei Theile fein pulverisiertes *p*-Jodanisol in einen Theil Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 einführt, die seit Beginn durch ein Gemisch von Eis und Salz stark abgekühlt ist, so ruft das erste Zugeben eine ziemlich heftige Reaction hervor und Entwicklung von Joddämpfen tritt ein. Nachdem man aber das erste Drittel von *p*-Jodanisol zugegeben hat, kann man die Operation nach der für das Orthoderivat angegebenen Weise weiter ausführen.

Nachdem man das Rohproduct mit Wasser gewaschen, sodann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, lässt man es mehrere Male aus schweflige Säure enthaltendem Alkohole kry stallisieren.

Um es vollständig rein zu erhalten, muss man es noch in zehn Theilen Essigsäure, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt

ist, krystallisiren lassen. Das Mononitroderivat setzt sich dann in schönen weissen Nadeln ab, schmelzbar bei 95—96°. Es besitzt genau dieselben charakteristischen Eigenschaften wie das Jodnitranisol, welches man erhält, wenn man vom *o*-Jodanisol ausgeht.

Analyse: Ber. für $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot J \cdot NO_2$.

Procente: J 45.52.

Gef. » » 45.10.

Dieses Derivat ist in eine Base umgewandelt worden, die mit dem *o*-Jod-*p*-Anisidin absolut identisch befunden worden ist.

Analyse des Chloroplatinats: Ber. für $(C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot J \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 21.65.

Gef. » » 21.44.

Das Chlorhydrat dieser Base, das Chloroplatinat, das Sulfat, das Pikrat, der entsprechende Thiobarnstoff, das Acetyl derivat und das Dijodanisol haben genau dieselben Eigenschaften wie die entsprechenden Derivate der *o*-Jod-*p*-anisidin.

Analyse des Acetyl derivats: Ber. für $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot JNH_2C_2H_3O$.

Procente: N 4.82.

Gef. » » 5.06.

Endlich gab die genannte Base durch Reduction mittels Natriumamalgam das *p*-Anisidin, welches durch seinen Schmelzpunkt, seine Krystallform und seine violette Färbung mit Eisenchlorid identifizirt worden ist.

Um noch sicherer zu sein, habe ich Hrn. Francis Pearce, Assistent des Hrn. Prof. Duparc, gebeten, die Pikratkrystalle, welche man aus diesen Basen dargestellt hatte, ausgehend vom Nitroderivat des *o*- und *p*-Jodanisol messen zu wollen, und es ergaben sich folgende Resultate, welche er mir gütigst mittheilte und wofür ich ihm hier meinen herzlichen Dank ausspreche.

»Diese beiden Körper scheinen, soweit man darüber urtheilen kann, vom krystallographischen Standpunkte aus identisch zu sein; die Winkel, welche weiter unten angegeben sind, sind das Resultat eines Mittelmaasses, welches auf einer grossen Anzahl Krystalle einer jeden Art genommen wurde. Die Unterschiede, welche bei den beiden Krystallarten beobachtet wurden, betragen nur einige Minuten, in diesem Falle kann man sie Versuchsfehlern zuschreiben, da gewisse Flächen gestreift oder unvollkommen waren. Dies geht übrigens noch aus einer Reihe von directen und umgekehrten Berechnungen hervor, welche gemacht wurden, indem man von der Fläche [$b^{1/2} = (111)$] als Grundfläche ausging, aber indem man in den verschiedenen Berechnungen die verschiedenen Winkel, welche diese Fläche bilden, wählte.

In den verschiedenen Fällen hat man sehr annähernde Werthe für die Parameter gefunden und die umgekehrten Berechnungen haben

erlaubt, das Zutrauen zu beurtheilen, welches man in die Messungen haben könnte.

Neue Messungen führen zu den Winkeln, welche weiter unten angeführt sind. Diese Krystalle sind ziemlich gross, von gelbbrauner Farbe, im Allgemeinen in senkrechter Richtung in die Länge gewachsen und zusammengedrückt nach $b_2 = (100)$; sie weisen die Flächen des Makoprismas dar, $h_3 = (210)$, der Pinakoïde $h_1 = (100)$ und die Protopyramide $b^{1/2} = (111)$.

Die Brachydiagonale ist x-Axe.

Man beobachtet eine Spaltung nach g_1 und die Fläche h_1 ist im Allgemeinen gestreift.

System: Rhombisch.

$$a : b : c = 1.7800 : 1 : 0.5265.$$

Winkel der Normalen:

Beobachtet	Berechnet
$b^{1/2} b^{1/2} = (111)(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 53^\circ 14'$	—
$b^{1/2} b^{1/2} = (111)(\bar{1}11) = 29^\circ 21'$	—
$b^{1/2} b^{1/2} = (111)(\bar{1}\bar{1}1) = 62^\circ 20'$	$62^\circ 16'$
$h_1 b_3 = (100)(210) = 41^\circ 54'$	$41^\circ 40'$
$h_3 b^{1/2} = (210)(111) = 60^\circ 43'$	$60^\circ 44' 30''$
$h_3 b^{1/2} = (210)(\bar{1}\bar{1}1) = 83^\circ 22'$	$83^\circ 37'$

Optische Eigenschaften.

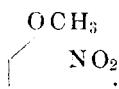
»Auf b_1 -, p- und g_1 -Auslöschungen zu 0° .

Im convergirenden Lichte sieht man, dass h_1 senkrecht auf die spitze Halbirungslinie fällt.

Polychroismus auf g_1 , die Schwingung des Axenplanes ist gelbgrünlich, $nm =$ gelbbraun.

Die optischen Eigenschaften sind dieselben für die beiden Krystallarten.«

Alle diese Thatsachen gestatten die Vermuthung, dass das Jodnitroderivat, welches unter den angegebenen Bedingungen als Hauptproduct der Nitrirung des *p*-Jodanisols entsteht, das *o*-Jod-*p*-nitranisol darstellt, demnach würde es sich bilden in Folge der Wanderung des Jodatoms von der Stelle 4, welche es ursprünglich in dem Molekül inne hatte an die Stelle 2, was der Nitrogruppe gestatten würde, in die Stellung 4 einzutreten:



J

Angesichts dieser Thatsache wird es von Wichtigkeit sein, die genaue Structurformel des zweiten Jodnitroderivats vom Schmp. 73° .

festzustellen, welches sich während der Reaction bildet; bis jetzt ist mir dieser Versuch aus Mangel an Material noch nicht gelungen.

Interessant wird es auch sein, ähnliche Fälle aufzusuchen, sowohl in den Jodnitroderivaten, die durch Nitrirung der Jodderivate dargestellt sind, als auch in den Chlor- und Bromnitroderivaten; ich behalte mir vor, in dieser Richtung neue Nachforschungen vorzunehmen. Diese Themas könnten in Hinsicht der Feststellung der Structurformel eine gewisse Wichtigkeit haben und ihre Tragweite könnte zur Prüfung einiger Structurformeln führen, die nach der Bildungsweise aufgestellt sind und bisher angenommen wurden.

Jodnitranisol, Schmp. 73°, $C_6H_3OCH_3JNO_2$, 1 . 4 . 2 (?).

Dieses Product wurde aus den alkoholischen und essigsauren Lösungen des isomeren Körpers vom Schmp. 95—96° gewonnen, wo es sich mit einem Nebenproduct gemischt vorfindet, das bei 86—87° schmilzt.

Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol hat man es davon abgesondert, sodann aus verdünnter Essigsäure und endlich aus Ligroin krystallisiert. Es ist löslicher als sein Isomeres und krystallisiert aus Ligroin in schönen Nadeln, die hellgelb gefärbt sind und bei 73° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3OCH_3JNO_2$.

Procente: J 45.52.

Gef. » » 45.45.

Dieses Derivat reducirt sich etwas schwieriger als sein Isomeres, denn während der Reaction schmilzt es zu einem Oel, welches langsam angegriffen wird, die Base, die daraus hervorgeht, destillirt mit Wasserdampf über und giebt Salze, welche leichter löslich scheinen als die des Isomeren, sein Diazoderivat liefert durch Zersetzung mittels Kaliumjodid ein Dijodanisol, welches in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit dieselben Eigenschaften wie das Dijodanisol, $C_6H_3OCH_3JJ$, 1 . 2 . 4 zeigt, welches schon beschrieben worden ist, was vermuten liesse, dass das Jodnitranisol vom Schmp. 73° die angegebene Constitution besitze; wenn ich diese mit Vorbehalt gebe, so meine ich, dass noch neue Nachforschungen in Betreff dieses Gegenstandes notwendig sind.

Endlich das dritte Product, welches ich in geringer Menge aus den verschiedenen Mutterlaugen gewonnen habe, krystallisiert am Besten aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol oder auch aus Alkohol; nach wiederholten Reinigungen zeigt es sich in völlig weissen Nadeln vom Schmp. 87°, welche bei der Analyse 11.89 pCt. und 11.93 pCt. Jod gegeben haben. Es enthält Stickstoff und stellt vielleicht nach der Weise, nach der es sich bei der Reduction verhält, ein Gemisch von Dinitranisol und von einem Jodnitro- oder einfacherem Jodproduct dar, welches mit Energie gebunden wurde.

Hr. Dr. Heinz hat mir, wie folgt, die Resultate der physiologischen Versuche, welche er mit einer gewissen Zahl der behandelten Derivate vorgenommen hat, mitgetheilt.

•*o*-Jodanisol; braunrothe, stark riechende Flüssigkeit; ohne bemerkenswerthe innere Wirkung; stark antiseptisch, aber local heftig reizend.

p-Jodanisol, Schmp. 52°; stark riechend; ohne innere Wirkung; vermag Bacterienwachsthum und Fäulniss aufzuhalten, aber doch nicht ganz zu unterdrücken, wirkt dabei localreizend.

Dijodanisol; ohne innere Wirkung, von noch mässigerer antibakterieller Wirkung als voriger Körper, local nur wenig reizend.

p-Jodacetanisidin; local nicht reizend; von nur sehr schwacher antibakterieller Wirkung; in grossen Dosen nur ganz geringe Betäubung erzeugend.

Jodacetanisidin (aus *p*-Jodanisol dargestellt)¹⁾; local nicht reizend; von sehr geringer antibakterieller Wirkung; innerlich in grossen Dosen geringe Betäubung erzeugend.

Die letztgenannten 4 Körper besitzen nur sehr schwache directe antiseptische Wirkung. Es wurde untersucht, ob sie — wie Jodform — unter gewissen Bedingungen Jod abspalten. Dies ist nicht der Fall; namentlich nicht in Berührung mit thierischen Geweben: bei Einverleibung der betreffenden Substanzen unter die Haut, bezw. in Wundböhlen, fand kein Freiwerden von Jod statt, indem im Harn kein Jodalkali zu finden war (während bei Jodabspaltung das an das Alkali des Körpers festgebundene Jod im Harn ausgeschieden wird.)

Schliesslich wurde auf eventuelle Heilwirkung direct geprüft, indem künstlich infizierte Wunden etc. mit den betreffenden Körpern behandelt wurden; keiner derselben vermochte die Eiterung aufzuhalten.«

Unter Anderem scheinen mir aus den Arbeiten des Hrn. Dr. Heinz zwei Thatsachen zu folgen, welche für zukünftige Nachforschungen von Interesse sein können. Erstens, dass die Stellung (ortho oder para) des Jods im Jodanisol einen Einfluss hat auf das antiseptische Vermögen und auf den reizenden Charakter des Körpers und zweitens, dass die Einführung eines zweiten Atoms Jod in das Molekül diese Eigenschaften vermindert.

Nach den physiologischen Nachforschungen des Dr. Curchod und Dupraz scheint das *o*-Jodanisol nicht aktiv auf die tuberkulosen Thiere zu wirken, wenigstens in Einspritzungen angewendet, und verhältnissmässig ist es wenig giftig.

¹⁾ Diese Substanz ist eigentlich dieselbe wie die vorige; Hr. Dr. Heinz hat sie untersucht, bevor ich die Identität der beiden Producte festgestellt habe, und in Wirklichkeit waren die Resultate der physiologischen Untersuchungen dieselben.

Ich will nicht schliessen, ohne meinem Assistenten Dr. H. Kauffmann, welcher die Güte hatte, die Analysen der behandelten Derivate vorzunehmen, meinen Dank auszusprechen.

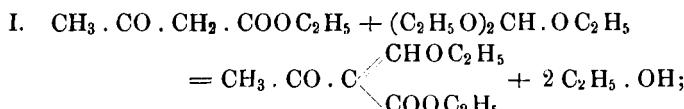
Genf, März 1896.

179. L. Claisen: Ueber die Einwirkung des Orthoameisenäthers auf Ketonsäureäther, Ketone und Aldehyde.

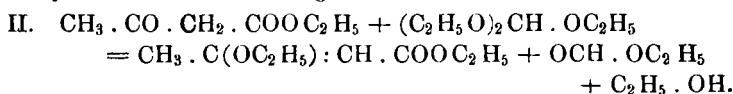
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 26. März.)

Vor einiger Zeit¹⁾) habe ich über die Einwirkung des Orthoameisenäthers auf den Acetessigäther berichtet und gezeigt, dass dieselbe in doppelter Weise verlaufen kann. Unter gewissen Bedingungen findet Condensation zu Aethoxymethylene-Acetessigäther statt:



unter anderen Bedingungen wird das *o*-Aethyl derivat des Acetessigäthers, der schon durch Friedrich's Untersuchungen²⁾) bekannte Aethoxycrotonsäureäther, gebildet:



Ans dem Aethoxycrotonsäureäther kann durch Verseifung leicht die freie Säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$, und aus dieser durch Abspaltung von Kohlensäure der Aethyläther des Isoacetons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2$, (Siedep. 62°) gewonnen werden.

Die durch Gleichung II ausgedrückte Reaction habe ich nun noch auf einige andere Ketonsäureäther angewandt. Acetondicarbonäureäther liefert sehr glatt das entsprechende *o*-Aethyl derivat $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ (farbloses, in Alkalien unlösliches Oel vom Siedepunkt 146—147° bei 11 mm); durch Verseifung entsteht daraus die krystallinische, unscharf und unter Kohlensäureentwicklung bei 182—183° schmelzende *o*-Aethylacetondicarbonäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. — Aus Benzoylessigäther wurden die folgenden Verbindungen dargestellt:

¹⁾ Diese Berichte 26, 2729.

²⁾ Ann. d. Chem. 219. 333.