

sättigten Ketone und Säureester wandern, wo die grösste Elektrizitätsmenge nach aussen abgegeben wird, und nicht an den Carbonylsauerstoff. Die Energie, welche der Sauerstoff aufgenommen hatte, strömt an der Kohlenstoffdoppelbindung aus<sup>1)</sup>.

Eine ähnliche Betrachtung ergibt, dass Addenden bei der Einwirkung auf die Combination  $C_6H_5.C:C$  zunächst an die Kohlenstoffdoppelbindung der Seitenkette und nicht an den aromatischen Rest treten müssen, dass jedoch die Doppelbindung ohne Carbonyl bei weitem nicht die grosse Activität haben kann, welche an der Combination  $CO.C:C$  beobachtet wird.

Einzelheiten über die Vorzeichen der elektrischen Ladungen an den Addenden sind der Untersuchung nicht zugänglich; es ist möglich, dass Elemente, deren sogenannte basische bzw. positivirende Eigenschaften man entdeckt und bewiesen zu haben glaubt, negativ sind. Dagegen wird man das Additionspotential der ungesättigten Verbindungen für Säuren, Halogene und andere Addenden vielleicht quantitativ bestimmen können.

---

### 273. D. Vorländer und M. Schroedter: Einwirkung von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid auf Dibenzalaceton.

[Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 16. April 1903; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Dibenzalaceton ist gegen concentrirte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur sehr beständig. Aus einer Lösung des Ketons in der 6-fachen Menge 95-procentiger Schwefelsäure liess sich nach 1—2-monatlichem Aufbewahren das Keton mit Wasser unverändert abscheiden. Auch von Schwefelsäuremonohydrat wird das Dibenzalaceton schwer angegriffen; nach 4-wöchigem Stehen der Lösung entstand die Monosulfosäure des Ketons.

Essigsäureanhydrid wirkt auf Dibenzalaceton kaum ein. Wir liessen das Keton mit Essigsäureanhydrid 14 Tage stehen; die Lösung wurde am Rückflusskühler gekocht; wir setzten zu der kochenden Lösung wasserfreies Natriumacetat; bei allen Versuchen erhielten wir das Dibenzalaceton unverändert wieder.

Eine merkwürdige Reaction geht nun vor sich, wenn concentrirte Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid zusammen mit dem Keton in Berührung kommen. Nach wenigen Stunden wird das

---

<sup>1)</sup> Vergl. die Einleitung dieser Abhandlung.

Keton von der Schwefelsäure unter Bildung von Schwefeldioxyd oxydirt, vom Essigsäureanhydrid acetylirt und in eine in Wasser lösliche Sulfonsäure verwandelt. Diese bildet gut krystallisirende, farblose Salze von der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3\text{CO})\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2(\text{HSO}_3\text{M})$  oder  $(\text{CH}_3\text{CO})\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2(\text{HSO}_3\text{M})$  — auch die freie Sulfosäure lässt sich abscheiden — und geht beim Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung von Essigsäure und schwefliger Säure in ein Enol  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}(\text{OH})$  oder  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}(\text{OH})$  über. Das Vorhandensein des Hydroxyls folgt aus der Existenz von Monoacetyl- und Monobenzoyl-Derivaten, der Charakter als Enol bezw. Ketoenol ergibt sich aus den schwach sauren Eigenschaften der Substanz und aus ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid. Von den beiden möglichen Formeln, zwischen welchen die Analyse nicht mit Sicherheit entscheidet, ziehen wir die Erstere,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , vor.

Ueber den Verlauf der Reaction können wir ein endgültiges Urtheil nicht geben. Die Verbindung  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$  hat weder die Constitution als Oxydibenzalaceton, noch die Eigenschaften eines Cinnamoyl-acetophenons; Ersteres stellten wir zum Vergleich aus *p*-Oxybenzaldehyd, Monobenzalaceton und Alkalilauge dar, Letzteres aus Zimmtsäureester, Acetophenon und metallischem Natrium. Ausgeschlossen ist ferner eine Ortho-Condensation zwischen Carbonyl und aromatischem Rest, weil die Verbindung bei der Oxydation Kohlensäure, Oxalsäure und Benzoëssäure, aber nicht Phtalsäure liefert. Auf Grund von Spaltungsversuchen mit Alkalien kann man annehmen, dass eine Condensation der beiden Doppelbindungen des Dibenzalacetons stattgefunden hat, denn wir erhielten durch Kochen mit verdünnter Kalilauge Desoxybenzoïn, neben Acetophenon und anderen, nicht zu definirenden Producten, und durch Zersetzung mit concentrirter Kalilauge einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, anscheinend das bisher noch unbekannte 7-Methylstilben. Das Enol würde dann dem von Fr. Japp und seinen Mitarbeitern untersuchten Anhydroacetonbenzil<sup>1)</sup> nahestehen. Es ist jedoch auch möglich, dass das Kohlenstoffskelett des Desoxybenzoïns in der Verbindung  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$  ursprünglich nicht vorhanden ist, sondern unter der Einwirkung des Alkalis secundär entsteht.

Mit der weiteren Untersuchung der genannten Substanzen sind die HHrn. Heinrich von Liebig und G. Metge beschäftigt.

#### Natriumsalz, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{SNa}$ .

Man übergiesst 5<sup>0</sup> g reines, gepulvertes Dibenzalaceton mit 125 g Essigsäureanhydrid und lässt unter Kühlung mit Eis und fortgesetztem

<sup>1)</sup> Diese Ber. 18, 179 [1885]; Chem. Centr. 1887, I 386; 1896, II 171.

Umrühren 60 g concentrirte Schwefelsäure zutropfen. Das Dibenzalacetone löst sich anfangs unter Erwärmung auf, und dann krystallisirt das orange Hydrosulfat des Ketons,  $C_{17}H_{14}O \cdot H_2SO_4$ , aus. Nachdem etwa  $\frac{2}{3}$  der Schwefelsäure zugeflossen sind, hält man die Temperatur beim weiteren Zutropfen auf  $25 - 30^\circ$ . Schliesslich wird die Mischung in einer verschlossenen Flasche bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis das Sulfat sich aufgelöst hat und eine Probe der braunen, grün fluorescirenden Lösung mit Wasser ohne Abscheidung eines Niederschlages mischbar ist. Das Ende der Reaction ist meist nach etwa 2-stündigem Schütteln erreicht; erforderlichen Falles bleibt die Lösung noch 6—12 Stunden stehen. Man giesst nun die Lösung allmählich auf einen Brei von 560 g Krystallsoda und 650 ccm Eiswasser und saugt das ausgeschiedene rohe Natriumsalz nach 1—2-stündigem Stehen ab; erhalten 85—90 g lufttrocknes Salz.

Das bräunliche Salz wurde zur Reinigung aus der 4—5-fachen Menge eines Gemisches aus 4 Theilen Weingeist und 6 Theilen Wasser wiederholt mit Thierkohle umkrystallisirt und so vollständig entfärbt; weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln; Zersetzungspunkt etwa  $240^\circ$  nach vorhergehender Braunfärbung.

Das Salz verliert das Krystallwasser beim Stehen im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure.

$C_{19}H_{17}O_6SNa + 3H_2O$ . Ber.  $3H_2O$  12.0. Gef.  $3H_2O$  12.5, 12.7, 12.6.

Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz:

$C_{19}H_{17}O_6SNa$ . Ber. C 57.6, H 4.3, Na 5.8, S 8.1.  
Gef. » 57.5, 57.2, » 4.7, 4.6, » 5.8, 5.7, » 8.2, 8.1.

Nach kurzem Kochen mit verdünnter Alkalilauge oder Sodalösung enthält die Lösung essigsäures und schwefligsaures Alkali.

Ber.  $CH_3CO$  10.9,  $SO_2$  16.2.

Gef. » 11.7, » 15.6, 15.5, 15.8.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entwickelt sich kein Schwefeldioxyd; nach längerem Kochen wurde das Salz zersetzt unter Bildung brauner Substanzen. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine fast farblose Lösung. Alkalische Permanganatlösung wird reducirt.

Die Umsetzung des Dibenzalacetons mit Essigsäureanhydrid liess sich nicht erzielen durch Zugabe einer kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure (5 g Keton, 40 g Anhydrid, 1—4 Tropfen Schwefelsäure). Das Keton bleibt dabei entweder unverändert, oder es verwandelt sich in harzige Producte.

Concentrirte Schwefelsäure oder Monohydrat wirken auf das in Eisessig gelöste Keton kaum oxydirend ein.

Kaliumsalz,  $C_{19}H_{17}O_6SK$ .

Trägt man die oben erhaltene Mischung von Dibenzalacetone, Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid in Kaliumcarbonatlösung ein, so scheidet sich das Kaliumsalz der Sulfonsäure aus, welches in Wasser und besonders in Kaliumcarbonatlösung schwerer löslich ist als das Natriumsalz.

Es wurde aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt und an der Luft getrocknet.

$C_{19}H_{17}O_6SK + H_2O$ . Ber. C 53.0, H 4.4, S 7.4, K 9.1.  
Gef. » 52.5, 52.9, » 4.7, 4.8. » 7.6, » 9.0, 8.9.

Das Krystallwasser entweicht theilweise im Exsiccator und vollständig erst bei 100—130°. Ber.  $H_2O$  4.2. Gef.  $H_2O$  4.6, 4.8.

Durch Umsetzung der Alkalisalze mit Baryum-, Strontium-, Calcium-, Zink-, Blei- und Kupfer-Salzen entstehen die entsprechenden Salze der Sulfonsäure als krystallinische, in Wasser nicht leicht lösliche Niederschläge. Das Silbersalz ist in Wasser ziemlich löslich.

Das Baryumsalz krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden Schuppen, welche das Krystallwasser über concentrirter Schwefelsäure verlieren.

Ber.  $4H_2O$  7.5. Gef.  $4H_2O$  8.2.

$(C_{19}H_{17}O_6S)_2Ba$ . Ber. Ba 15.5. Gef. Ba 15.0, 14.9.

Die Sulfosäure entsteht als krystallinischer Niederschlag, wenn die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure versetzt wird, oder wenn man das Reactionsgemisch aus 20 g Dibenzalacetone, 60 g Essigsäureanhydrid und 25 g concentrirter Schwefelsäure in 150 ccm Eiswasser eingiesst. Die im letzteren Fall erhaltene Sulfosäure sieht roth aus. Man löst die Säure zur Entfärbung in wenig kaltem Wasser, filtrirt von einem rothen Rückstand ab und schüttelt das Filtrat mit Thierkohle. Die erhaltene farblose Lösung ergiebt nach dem Einengen im Vacuum bei 30—35° feine, weisse Nadeln der Sulfosäure; Schmelzpunkt etwa 109° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer löslich in Benzol, Aether u. a.

Dibenzalacetone-monosulfosäure entstand nach einmonatlichem Stehen einer Lösung von 20 g Dibenzalacetone in 200 g Schwefelsäuremonohydrat. Die gelbe Sulfosäure, die sich beim Eingiessen der Lösung auf 500 g Eis abschied (18 g), wurde aus der 4-fachen Menge Wasser umkrystallisirt; Schmelzpunkt gegen 140° unter Zersetzung nach vorhergehender Bräunung. Beim Eintragen der Sulfosäure in Sodalösung bildet sich das Natriumsalz; fast farblose Nadeln nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Ber.  $4H_2O$  17.6. Gef.  $4H_2O$  18.0, 16.4.

Nach dem Entwässern im Exsiccator:

$C_{17}H_{13}O.SO_3Na$ . Ber. C 60.7, H 3.9, S 9.5, Na 6.8.  
Gef. » 59.6, 60.4, » 4.7, 4.6, » 9.5, » 6.7.

Das Salz nimmt in wässriger Lösung 4 Atome Brom auf: Gef. 4.2, 4.1. Von den oben beschriebenen Salzen unterscheidet es sich dadurch, dass es sich in concentrirter Schwefelsäure mit oranger Farbe auflöst und beim Kochen mit verdünnter Alkalilauge kein Sulfit und kein Enol ergibt, sondern in anderer Richtung (Benzaldehyd, Benzalacetone) zersetzt wird.

#### Enol, $C_{17}H_{14}O_2$ .

Beim Erwärmen des Natriumsalzes  $C_{19}H_{17}O_6SNa$  mit Wasser und wenig Sodalösung oder Alkalilauge geht das Salz zunächst in Lösung, dann trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines Niederschlages, der aus dem Enol oder dessen Alkalisalzen besteht. Auf Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure scheidet sich das Enol fast vollständig aus.

Um das Enol in grösserer Menge darzustellen, giesst man die Reaktionsmischung aus 50 g Dibenzalacetone, 125 g Essigsäureanhydrid und 60 g Schwefelsäure unter Eiskühlung in eine Lösung von 270 g Kaliumcarbonat und 600 ccm Wasser. Das feuchte Kaliumsalz wird, nachdem es abfiltrirt und ausgepresst, aber nicht ausgewaschen ist, zerkleinert und in 3 L kochendem Wasser gelöst, welchem man vor dem Aufkochen Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction zusetzt. Man erhitzt zum Sieden, lässt wenige Minuten absitzen und giesst die heisse Lösung vom Harz ab. Die Lösung wird dann weiter erhitzt, mit einer heissen Lösung von 75 g Krystalsoda in 250 ccm Wasser vermischt, etwa 3 Minuten im Kochen gehalten und schliesslich mit Eisessig angesäuert. Der hellbraune, theilweise krystallinische Niederschlag wird nach dem völligen Erkalten abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 30—33 g lufttrocknes Enol. Zuweilen erhält man aus dem Harz durch wiederholtes Kochen mit Wasser und Sodalösung eine weitere Menge unreinen Enols.

Das Enol krystallisirt aus Alkohol nach Entfärbung mit Thierkohle in weissen Nadeln, aus Eisessig in prismatischen Krystallen; wenig löslich in kochendem Wasser. Schmp. 176°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunviolett gefärbt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist nahezu farblos. Als schwache Säure löst sich die Verbindung in Alkalilauge, aber wenig in Sodalösung auf, und wird aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure ausgefällt.

$C_{17}H_{14}O_2$ . Ber. C 81.6, H 5.6.  
Gef. » 81.5, 80.9, 80.9, » 5.9, 5.8, 6.0.

#### Acetylrung des Enols.

##### Verbindung $C_{19}H_{16}O_3$ .

Das Enol geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, mit Natriumacetat-Essigsäureanhydrid oder beim Schütteln der alkalischen Lösung

mit Essigsäureanhydrid in die Monoacetylverbindung über. Die Verbindung, welche z. B. bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen von 1 Theil Enol mit 4 Theilen Essigsäureanhydrid entsteht, ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt aus Eisessig oder Weingeist in farblosen Tafeln und schmilzt bei  $145^{\circ}$ . Sie ist unlöslich in Alkalilauge; ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

$C_{19}H_{16}O_3$ . Ber. C 78.1, H 5.5  
Gef. » 77.9, 78.2, 78.4, 78.1, » 5.6, 5.8, 5.7, 5.8.

$CH_3CO$ . Ber. 14.7. Gef. 14.8.

Mol.-Gew. in Benzollösung: Ber. 292. Gef. 281, 280

Durch 1-stündiges Kochen mit verdünnter Kalilauge wird die Acetylverbindung in Essigsäure und das ursprüngliche Enol zerlegt; Schmp.  $175-176^{\circ}$ .

$C_{17}H_{14}O_2$ . Ber. C 81.6, H 5.6.  
Gef. » 80.9, » 5.8.

#### Oxydation des Enols.

Das Enol ist sehr reactionsfähig; es lässt sich bromiren, oxydiren, reduciren u. s. w. Durch unterbromigsaures Alkali oder durch Chlorkalklösung wurde es ziemlich schwer angegriffen; wir beobachteten dabei weder Bromoform noch Chloroform. Bei der Oxydation mit Permanganat in kalter, alkoholischer Lösung entstehen verschiedene ölige und feste Substanzen, unter denen sich, ausser Oxalsäure, Benzaldehyd und Benzoësäure, eine Ketonsäure befindet; doch wurde vergebens nach Benzoylameisensäure gesucht, der aus Cinnamoylacetophenon zu erwartenden Säure. Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung in der Wärme ( $50-55^{\circ}$ ) erhielten wir aus 10 g Enol 5.2 g Benzoësäure, 1.2 g Oxalsäure (als Calcium-Salz) und Kohlensäure. Die Benzoësäure löste sich leicht und ohne Rückstand in Chloroform auf<sup>1)</sup> (Abwesenheit von *o*-Phtalsäure). Die gleichen Oxydationsproducte gewinnt man auch beim Kochen mit verdünnter 20-procentiger Salpetersäure; doch war die Benzoësäure vermisch mit Nitrobenzoësauren (*p*-Nitrobenzoësäure, Schmp.  $228-230^{\circ}$ . Ber. N 8.4, gef. N 8.2. Aequiv.-Gew. ber. 167, gef. 167).

#### Spaltung des Enols mit concentrirter Kalilauge.

Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{14}$ (?).

10 g Enol wurden mit 200 ccm 50-procentiger Kalilauge in einer Kupferflasche 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man destillirt dann das Wasser mit nach unten gerichtetem Kühler ab und ergänzt es zugleich mittels Tropftrichter in der Kupferflasche. Im trüben,

<sup>1)</sup> Zincke und Breuer, Ann. d. Chem. 226, 53 [1884].

nach Acetophenon riechenden Destillate (2 L) und im Kühler bilden sich farblose Oeltröpfchen, welche bald krystallinisch erstarren. Erhalten 1.0—1.3 g; Schmp. 75—78°. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 80-procentigem Methylalkohol 4-seitige weisse Blättchen, Schmp. 81°; löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist farblos.

$C_{15}H_{14}$ . Ber. C 92.8, H 7.2.

Gef. » 92.5, » 7.5.

Mol.-Gew. in Benzollösung. Ber. 194. Gef. 182.

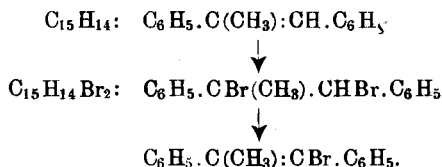
Der Kohlenwasserstoff nimmt in eiskalter, trockner Chloroformlösung 2 Atome Brom auf (gef. 2.3). Beim Abdunsten der Chloroformlösung im Exsiccator hinterbleibt das krystallinische Dibromid, vermischt mit wenig Oel. Es wurde aus warmem Petroläther umkrystallisirt; Schmp. 127° unter Zersetzung.

$C_{15}H_{14}Br_2$ . Ber. C 50.9, H 3.9, Br 45.2.

Gef. » 51.8, 50.9, » 4.3, 4.3, » 46.5.

Das Dibromid verliert beim Kochen mit Alkohol oder beim Schmelzen leicht Bromwasserstoff und verwandelt sich in ein beständiges, bromhaltiges Oel, welches bei 7—8-stündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge nur wenig Brom abgibt.

Vermuthliche Reactionsfolge:



Oxydirende oder hydrolytische Spaltung kann vom Methylstilben (bezw. von dessen Derivaten) zu dem im Destillat nachgewiesenen Acetophenon führen. Im Rückstand der Wasserdampfdestillation befanden sich Benzoësäure, Oxalsäure und braune Zersetzungsproducte.

Spaltung des Enols mit verdünnter Kalilauge.

Ueberführung in Desoxybenzoïn.

20 g Enol werden in der Kupferflasche mit 700 g 15-procentiger Kalilauge 15—20 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann mit Wasserdampf destillirt (5—6 L). Man bringt die alkalische, zurückbleibende Flüssigkeit auf das ursprüngliche Volumen und erhitzt wiederholt am Rückflusskühler und mit Wasserdampf, bis die Destillation nicht mehr lohnt. Die trüben Destillate klären sich unter Bildung farbloser Krystallblättchen. Im Wasser befindet sich Acetophenon, dessen Hydrazone (2.2 g, entsprechend 1.2 g Keton) auf Zusatz von

essigsäurem Phenylhydrazin ausfällt; Schmp. 104<sup>o</sup> nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol; ber. N 13.3, gef. N 13.9; zerfliesst nach ein-tägigem Aufbewahren.

Der krystallinische, farblose Körper (5 g) wurde mehrmals aus einer Mischung gleicher Volume Alkohol und Wasser umkrystallisirt; er schmilzt bei 55<sup>o</sup> und besitzt Zusammensetzung und Eigenschaften des Desoxybenzoins.

$C_{14}H_{12}O$ . Ber. C 85.7, H 6.1.  
Gef. » 85.5, 85.9, » 6.3, 6.3.

Mol.-Gew. in Benzollösung: Ber. 196. Gef. 184, 184.

Das Phenylhydrazon des Ketons schmilzt bei 106<sup>o</sup>; es zerfliesst nach einigen Tagen zu einer braunen Masse.

Das Oxim des Ketons krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in Nadeln; Schmp. 96<sup>o</sup>; löslich in Alkalilauge und concentrirter Salzsäure; schwer löslich in verdünnter Salzsäure.

$C_{14}H_{13}NO$ . Ber. C 79.6, H 6.2, N 6.6.  
Gef. » 79.7, » 6.2, » 7.0.

Zur Identificirung unseres Ketons mit Desoxybenzoïn stellten wir schliesslich das Chlorbenzyl-desoxybenzoïn nach der Vorschrift von Klages und Knoevenagel<sup>1)</sup> dar. Die Substanz bildete sich beim Stehen der mit Chlorwasserstoff gesättigten ätherischen Lösung von Benzaldehyd und Keton; Schmp. 172<sup>o</sup> nach dem Umkrystallisiren aus Benzol (ber. HCl 11.4, gef. HCl 11.7). Zerfiel beim Erhitzen im Vacuum in Benzoylchlorid und Stilben (Schmp. 124<sup>o</sup>).

## 274. Paul Groebel: Ueber Dibenzalacetone-dibromid.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingeg. am 16. April 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Das Tetrabromid des Dibenzalacetons ist von Claisen und Claparède beschrieben worden<sup>2)</sup>. Lässt man statt 2 Mol. nur 1 Mol. Brom auf das Keton einwirken, so erhält man das bisher unbekannte Dibromid,



welches bei weiterer Einwirkung von Brom in das Tetrabromid übergeht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 447 [1893]; Klages und Tetzner, diese Berichte 35, 3965 [1902]; Stobbe und Niedenzu, diese Berichte 34, 3898 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 2461 [1881]; Ann. d. Chem. 223, 142 [1884].