

Die Bildung dieser Benzylidenbase aus dem Reactionsproducte von Benzylmagnesiumchlorid und 1-N-Methyl-3,3-Dimethylindolinon, das Verhalten der Base bei der Oxydation, die Zusammensetzung und Eigenschaften ihrer Salze stehen in Uebereinstimmung mit dem von H. Decker und Th. Hock bezüglich der Umwandlungen der Cycloammoniumbasen aufgestellten sechsten Satze<sup>1)</sup>.

Innsbruck, Universitätslaboratorium.

### 235. Franz Henle: Reduction von Carbonsäurederivaten zu Aldehydderivaten.

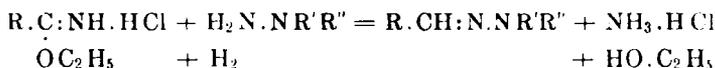
(2. Mittheilung.)

Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.]

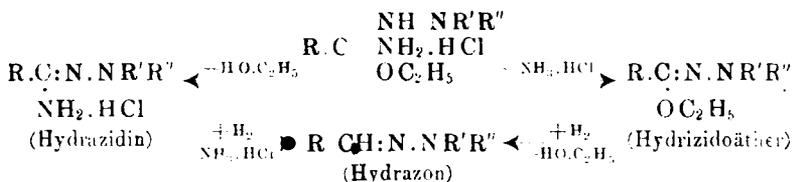
(Eingeg. am 17. März 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Wie schon früher<sup>2)</sup> mitgetheilt, lassen sich salzsaure Imidoäther in verdünnter, mineralsaurer Lösung durch 3-procentiges Natriumamalgam bei Gegenwart von Phenylhydrazin oder dergleichen in befriedigender Ausbeute zu Aldehydphenylhydrazonen etc. reduciren. Diese Beobachtung wurde inzwischen durch weiteres experimentelles Material gestützt; auch wurde das Verfahren verbessert.

Die Reaction entspricht der Gleichung:



Sie erklärt sich am einfachsten an der Hand der von Pinner festgestellten Regeln<sup>3)</sup> durch die Annahme eines Additionsproductes, das, je nach den Versuchsbedingungen, in doppeltem Sinn zerfallen kann, aber bei eintretender Reduction (durch weiteren Zerfall) doch nur zu einem einzigen Endproduct führt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1568 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 3039 [1902].

<sup>3)</sup> Pinner, »Imidoäther«, 1892, S. 10 bezw. 205.

Unter den bei unserem Reduktionsversuch vorliegenden Bedingungen bleiben die angenommenen Zwischenproducte in der Mineralsäure gelöst. Wenn aber, unter Fortlassung des Reduktionsmittels, an Stelle der Mineralsäure Essigsäure verwendet wird, fällt sofort freier Hydrizidoäther unlöslich aus. (Hydrazidin wurde nicht erhalten.) Für das Eintreten der angenommenen Zwischenreactionen sprechen auch die beim Vermischen der Componenten beobachteten Löslichkeitserscheinungen (s. unten).

Die Reduction gelang bisher bei den salzsauren Imidoäthyläthern<sup>1)</sup> aus: Acetonitril, Benzonitril, *p*-Tolanitril, Phenylacetonitril und Bernsteinsäurenitril. (Dagegen liess sich aus Malonitril, sowie aus Pentaacetylglucosäurenitril bis jetzt kein einheitlicher salzsaurer Imidoäther herstellen<sup>2)</sup>, ebensowenig aus dem Ferrocyanäthyl Freund's.) Das Additionsproduct von Alkohol und Salzsäure an Ferrocyanwasserstoff<sup>3)</sup>,  $\text{FeCy}_6\text{H}_4 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{HCl}$ , nach Freund ein salzsaurer Imidoäther, gab die Reaction nicht, was vorauszusehen war, da ihm nach v. Baeyer<sup>4)</sup> die Constitution eines Oxoniumsalzes zukommt.

Von Basen erwiesen sich brauchbar: Semicarbazid und Phenylhydrazin (jedoch nicht in allen Fällen), besonders gut: substituirte Phenylhydrazine, wie Methyl-phenyl-, Diphenyl-, Benzyl-phenyl-Hydrazin. Keine fassbaren oder nur schmierige und auch nicht zu Aldehyd verseifbare Producte lieferten: Piperyl- und Benzyl-Hydrazin, sowie die Amine: Anilin, *p*-Toluidin, Mesidin,  $\alpha$  Naphthylamin, *al*-Tetrahydro- $\beta$ -Naphthylamin, Benzidin.

Bei Anwendung von verdünnter Essigsäure neben wenig Schwefel- oder Salz-Säure wurde *p*-Toluylaldehyd-phenylhydrazon in guter, Benzaldehyd-phenylhydrazon in schlechterer Ausbeute, Acetaldehyd-phenylhydrazon aber garnicht mehr erhalten. Das Natriumamalgam liess sich überhaupt durch kein anderes Reduktionsmittel ersetzen. Zinkstaub, Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure scheinen unter den gleichen Umständen nicht einzuwirken. Magnesiumpulver und verdünnte Schwefelsäure reagieren für sich zu heftig und liefern nur wenig und ganz unreines Reduktionsproduct. Magnesiumpulver und verdünnte Essigsäure reduciren nicht, sondern bewirken das Ausfallen von freiem Hydrizidoäther.

<sup>1)</sup> Benzamid und Benzamidin liessen sich, wenngleich in sehr schlechter Ausbeute, in Aldehydhydrazon überführen, nicht aber Acetamid und Acetamidin. Vergl. diese Berichte 35, 3039 [1902], Anm. 5.

<sup>2)</sup> Bei den dies-bezüglichen Versuchen wurde ich von H. Schupp dankenswerth unterstützt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 931 [1888].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 1201 [1902].

Energische Kühlung ist bei empfindlicheren Imidoäthern unerlässlich, da hierdurch die sonst sehr schnelle Hydrolyse bedeutend verlangsamt wird.

#### Ausführung der Reduction.

Zweckmässig verarbeitet man in einer Portion nur wenig (3–20 g) salzsauren Imidoäther mit der für 1 Mol. berechneten Menge Hydrazin-Chlorhydrat oder -Sulfat. Vom 3-procentigen Natriumamalgam und von der ca. zweifach-normalen Schwefelsäure (100 g Schwefelsäure auf 1 L gebracht) wird doppelt soviel angewendet, als zur Entwicklung von 2 At. Wasserstoff nöthig wäre. Man löst das Hydrazinsalz heiss in der Hälfte der Schwefelsäure — wenn nöthig unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol — kühlt in einem Stutzen unter Turbiniren auf  $-5^{\circ}$  bis  $-7^{\circ}$  ab, versetzt den dicken Krystallbrei auf einmal mit dem fein gepulverten salzsauren Imidoäther, wobei die Temperatur um ca.  $2^{\circ}$  sinkt und die Masse ganz bedeutend dünnflüssiger wird (Bildung eines Zwischenproductes, siehe oben), und giebt unter andauerndem Turbiniren die Hälfte des Natriumamalgams in haselnussgrossen Stücken zu, sodass die Temperatur möglichst nicht über  $0^{\circ}$  bis  $+10^{\circ}$  steigt. Hierauf wird die zweite Hälfte der Säure auf einmal, die zweite Hälfte des Amalgams wieder portionenweise eingetragen. — Schon nach den ersten Amalgamzusätzen tritt leichter Farbenumschlag und bald darauf ein voluminöser Niederschlag auf, der nach einiger Zeit compacter, hier und da auch etwas schmierig wird. Nach einigen Minuten ist das Amalgam verbraucht. Man verdünnt mit Wasser und kann nun, das Quecksilber im Stutzen zurücklassend, mit Leichtigkeit an der Pumpe absaugen. Man wäscht mehrmals mit schwacher Säure und Wasser nach. Die Ausbeute an lufttrocknem Rohproduct ist zwischen 50 pCt. und 95 pCt. der Theorie verschieden. Nach dem meist mit grossen Verlusten verbundenen Umkrystallisiren verbleiben 20–60 pCt der Theorie an reinem Hydrazon. Neben der Reduction geht immer in geringem Grade Verseifung des Imidoäthers zu Säureester her. — In einigen Fällen sind übrigens kleine Abweichungen von der hier angegebenen Vorschrift angezeigt.

*p*-Toluylaldehyd-phenylhydrazon<sup>1)</sup> aus *p*-Tolimidoäther.

5 g salzsaurer Imidoäther, 10 g Phenylhydrazinsulfat, 10 g Eisessig, 80 ccm Wasser. Ausbeute an Rohproduct ca. 95 pCt. der Theorie. Ans Sprit umkrystallisirt: gelbliche Blättchen vom Schmp.  $108^{\circ}$ , identisch mit dem von Hanzlik und Bianchi<sup>1)</sup> beschriebenen Hydrazon.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1286 [1899].

0.0928 g Sbst.: 11.4 ccm N (13°, 718 mm).

$C_{14}H_{14}N_2$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.70.

### Phenylacetaldehyd-Derivate aus Phenylacetimidoäther

Phenylacetaldehyd-phenylhydrazon<sup>1)</sup>. 10 g salzsaurer Imidoäther, 10 g Phenylhydrazinsulfat, 100 ccm zweifach *n*-Schwefelsäure, 160 g 3-procentiges Natriumamalgam. Ausbeute an Rohproduct 9 g. Man krystallisirt sofort aus Gasolin um, bei Gegenwart von gekörntem Chlorcalcium, und erhält so ca. 30 pCt. der Theorie an reinem Hydrazon. Farblose Prismen (Schmp. 62—63°), die an der Luft schnell roth werden und verschmieren. Directer Vergleich mit dem nach E. Fischer und Schmidt<sup>1)</sup> aus den Componenten dargestellten Hydrazon ergab völlige Identität. Der Schmelzpunkt des sorgfältig gereinigten Vergleichspräparates wurde ebenfalls zu 62—63° gefunden, während E. Fischer und Schmidt 58° angeben. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid entsteht keine intensive Färbung. Alkoholisch alkalische Silberlösung wird schon in der Kälte kräftig reducirt.

0.1737 g Sbst.: 0.5033 g CO<sub>2</sub>, 0.1072 g H<sub>2</sub>O. — 0.2216 g Sbst.: 25.9 ccm N (7.8°, 718 mm).

$C_{14}H_{14}N_2$ . Ber. C 80.00, H 6.67, N 13.33.

Gef. » 79.97, » 6.86, » 13.34.

Durch kurzes Erhitzen mit concentrirter Oxalsäurelösung entsteht in sehr guter Ausbeute  $\alpha$ -Phenylindol<sup>1)</sup> (Schmp. 88—89°), identisch mit dem nach E. Fischer und Schmidt<sup>1)</sup> durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure zur Controlle dargestellten Präparat.

0.1359 g Sbst.: 0.4335 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O. — 0.1254 g Sbst.: 7.9 ccm N (6°, 718 mm).

$C_{14}H_{11}N$ . Ber. C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 87.00, » 5.91, » 7.25.

Phenylacetaldehyd-diphenylhydrazon<sup>2)</sup>,  $C_6H_5.CH_2.CH:N.N(C_6H_5)_2$ . 5 g salzsaurer Imidoäther, 5 g *as*-Diphenylhydrazin-chlorhydrat, 2 ccm Sprit, 50 ccm zweifach *n*-Schwefelsäure, 80 g Amalgam. Ausbeute an Rohproduct 7 g, bei Gegenwart von Chlorcalcium aus 15 ccm Ligroin umkrystallisirt: 3.2 g = 44 pCt. der Theorie reines Hydrazon. Zur Analyse wurde nochmal aus Sprit umkrystallisirt. Farblose Krystalle (Schmp. 101—102°), ziemlich haltbar, in den üblichen Solventien löslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv gelbroth; ihre Färbung geht langsam in violett über, schnell auf Zusatz von Eisenchlorid (Bülow'sche Reaction). Die farblose Lösung in kaltem Eisessig wird beim Erwärmen intensiv blaugrün.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1811 [1888].    <sup>2)</sup> Bisher noch nicht dargestellt.

Diese Färbung wird durch Alkalien aufgehoben und durch Säuren wieder hergestellt.

Dasselbe Hydrazon wird direct aus 0.5 g Phenylacetaldehyd und 1 g rohem *as*-Diphenylhydrazin durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade und Digeriren mit verdünnter Essigsäure als schnell erstarrendes Oel in quantitativer Ausbeute erhalten, wie zum Vergleich ausdrücklich festgestellt wurde.

0.1672 g Sbst.: 0.5148 g CO<sub>2</sub>, 0.0979 g H<sub>2</sub>O. — 0.2747 g Sbst.: 23.7 ccm N (11.2°, 727 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 83.92, H 6.29, N 9.79.  
Gef. » 83.97, » 6.51, » 9.83.

Phenylacetaldehyd-benzylphenylhydrazon<sup>1)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:N.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>. 10 g salzsaurer Imidoäther, 12 g *as*-Benzylphenylhydrazin-chlorhydrat, 100 ccm Säure, 160 g Amalgam. Ausbeute an Rohproduct 13 g = 87 pCt. der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus 3 Theilen Sprit 8.7 g = 58 pCt. der Theorie an reinem Hydrazon. Farblose Nadeln (Schmp. 80–81°), in Aethyl- oder Methylalkohol, Ligroin, Gasolin in der Hitze, in den übrigen organischen Solventien schon in der Kälte leicht löslich. Alkoholisch-alkalische Silberlösung wird beim Erwärmen kräftig reducirt.

0.1372 g Sbst.: 0.4226 g CO<sub>2</sub>, 0.0848 g H<sub>2</sub>O. — 0.1843 g Sbst.: 15.5 ccm N (14°, 711 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 84.00, H 6.67, N 9.33.  
Gef. » 84.00, » 6.87, » 9.24.

Phenylacetaldehyd-semicarbazon<sup>1)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:N.N.CO.NH<sub>2</sub>. 5 g salzsaurer Imidoäther, 5 g salzsaures Semicarbazid, 20 g 30-procentige Schwefelsäure + 30 g Wasser, 125 g 3-procentiges Natriumamalgam. (Die bedeutende Löslichkeit des Semicarbazids sowohl als auch des Semicarbazons lässt bei diesem Versuch eine stärkere Concentration der Flüssigkeit angezeigt erscheinen.) Ausbeute an sehr gut aussehendem Rohproduct 4 g = 80 pCt. der Theorie. Aus Essigester umkrystallisirt: schweres, weisses Krystallpulver (Schmp. 156°). Das Semicarbazon ist leicht in heissem, schwer in kaltem Essigester, Alkohol, Benzol, Xylol, Chloroform löslich, sehr schwer löslich selbst in heissem Ligroin und Gasolin, sehr leicht löslich schon in kaltem Eisessig und Aceton. Heisses Wasser löst leicht unter spurenweiser Zersetzung.

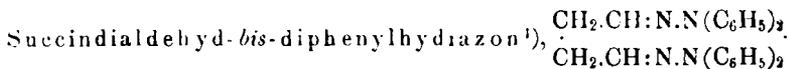
0.2138 g Sbst.: 0.4784 g CO<sub>2</sub>, 0.1218 g H<sub>2</sub>O. — 0.1468 g Sbst.: 31.0 ccm N (10.5°, 715.5 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 61.02, H 6.21, N 23.73.  
Gef. » 61.03, » 6.33, » 23.74.

<sup>1)</sup> Bisher noch nicht dargestellt.

## Succindialdehyd-Derivate aus Succinimidoäther.

Das *Bis*-Phenylhydrazon scheint sich zu bilden, aber sofort weiter zu verändern. Das *Bis*-Semicarbazon wurde nicht erhalten.

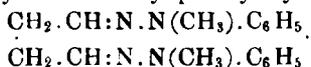


3 g salzsaurer Imidoäther, 5 g *as*-Diphenylhydrazin-chlorhydrat, 2 ccm Spirit, 50 ccm zweifach *n*-Schwefelsäure, 80 g Amalgam. Das schmierige, stark durch Diphenylhydrazin-chlorhydrat verunreinigte Rohproduct wurde im Soxhlet-Extractionsapparat, bei Gegenwart von etwas Chlorcalcium, mit Gasolin extrahirt. Durch Einengen wurde 1 g = etwas über 20 pCt. der Theorie an reinem Hydrazon erhalten. Zur Analyse wurde noch einmal aus Spirit umkrystallisirt. Farblose, lange Nadeln (Schmp. 120°), löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien, ziemlich schwer in Gasolin; unlöslich in Wasser, schwer in kalter, concentrirter Salzsäure. Die Salzsäure-, nicht aber die Eisessig-Lösung, färbt sich beim Erhitzen intensiv roth; concentrirte Schwefelsäure erzeugt die gleiche Färbung schon in der Kälte.

0.1472 g Sbst.: 0.4344 g CO<sub>2</sub>, 0.0837 g H<sub>2</sub>O. — 0.1616 g Sbst.: 19.38 ccm N (14°, 722 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 80.38, H 6.22, N 13.40.

Gef. • 80.48, » 6.32, » 13.39.

Succindialdehyd-*bis*-methylphenylhydrazon<sup>1)</sup>,

12 g salzsaurer Imidoäther, 12 g käufliches *as*-Methylphenylhydrazin (Base), 100 ccm zweifach *n*-Schwefelsäure, 160 g Amalgam. (Der sonst günstig wirkende Ueberschuss an Amalgam und Säure erhöhte hier die Ausbeute nicht.) Das reichliche, aber schmierige Rohproduct lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Spirit 3.3 g = 24.5 pCt. der Theorie an reinem Hydrazon. Zur Analyse wurde noch einmal aus Ligroin + Gasolin umkrystallisirt. Schöne, farblose Prismen (Schmp. 86°), ziemlich schwer löslich in Gasolin, leicht in den übrigen gewöhnlichen Solventien, unlöslich in Wasser und stark verdünnten Säuren. Die völlig farblose Lösung in concentrirter Salzsäure, ebenso die Eisessiglösung, wird beim Erwärmen intensiv roth. Die Färbung wird durch Alkalien aufgehoben, durch Säuren wieder hergestellt. Die missfarben gelb-braune Lösung in concentrirter Schwefelsäure giebt mit Eisenchlorid keine intensive Färbung.

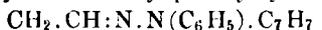
<sup>1)</sup> Bisher noch nicht dargestellt.

0.1494 g Sbst.: 0.4015 g CO<sub>2</sub>, 0.1034 g H<sub>2</sub>O. — 0.1203 g Sbst.: 20.5 ccm N (11°, 720 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 73.47, H 7.48, N 19.05.

Gef. » 73.29, » 7.69, » 19.23.

Succindialdehyd-*bis*-benzylphenylhydrazon<sup>1)</sup>,



6 g salzsaurer Imidoäther, 12 g *as*-Benzylphenylhydrazinchlorhydrat 100 ccm Säure, 160 g Amalgam. Ausbeute an gut aussehendem Rohproduct 6 g = 55 pCt. der Theorie. Aus Amylalkohol umkrystallisirt, mit Sprit gewaschen, 2.2 g = ca. 20 pCt. der Theorie an reinem Hydrazon. Zur Analyse wurde noch einmal aus Ligroin umkrystallisirt: Fast farblose Krystalle (Schmp. 147—148°). Schwer löslich in Alkohol, Aether, Aceton, leicht in heissem Essigester, Chloroform, Benzol. Die farblose, kalt bereitete Eisessiglösung färbt sich beim Erwärmen intensiv roth. Heisse Salzsäure erzeugt rothviolette Färbung.

0.1233 g Sbst.: 0.3638 g CO<sub>2</sub>, 0.0771 g H<sub>2</sub>O. — 0.1193 g Sbst.: 13.7 ccm N (15°, 725 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 80.72, H 6.72, N 12.56.

Gef. » 80.47, » 6.94, » 12.82.

Phenylacet-phenylhydridido-äthyläther<sup>1)</sup>,



wurde in guter Ausbeute statt eines Reductionsproductes erhalten, wenn 5 g Phenylacetimidoäther-chlorhydrat und 5 g Phenylhydrazinsulfat in 40 ccm 4-procentiger Essigsäure (= 1.6 g Eisessig) unter Kühlung und Turbiniren mit 0.7 g Magnesiumpulver allmählich versetzt wurden. Das Magnesium bewirkt nur die Abstumpfung der nicht durch das abgespaltene Ammoniak gebundenen Mineralsäure.

Derselbe Körper entsteht aus Imidoäther-chlorhydrat und Phenylhydrazin (Base) in verdünnter Essigsäure ohne Magnesium, unter sonst gleichen Umständen.

Das Rohproduct bildet einen dicken, weissen Krystallbrei, der an der Luft in wenigen Secunden unter Rothfärbung zu verschmieren beginnt. Durch Ueberschichten mit Gasolin kann dies fast ganz verhütet werden. Man krystallisirt aus Gasolin um, das erste Mal unter Zusatz von Chlorcalcium. Lange, farblose Nadeln (Schmp. 76°). Das reine Product ist im Vacuum-Exsiccator einige Tage haltbar. Leicht löslich, schon in der Kälte, in den gewöhnlichen organischen

<sup>1)</sup> Bisher noch nicht dargestellt.

Solventien, ausser Gasolin. Unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, ziemlich löslich in 30-procentiger, leicht in concentrirter Schwefelsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid tritt Violettrothfärbung ein (Bülow'sche Reaction).

0.1576 g Subst.: 0.4358 g CO<sub>2</sub>, 0.1024 g H<sub>2</sub>O. — 0.2070 g Subst.: 20.8 ccm N (12°, 717 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 75.59, H 7.09, N 11.02.

Gef. » 75.42, » 7.22, » 11.24.

Mit dem gleichen Gewicht Oxalsäure vermischt, der Wasserdampfdestillation unterworfen, liefert der Hydrizidoäther in reichlicher Ausbeute Phenylessigsäureäthylester, identificirt durch die mit Natriumäthylat bewirkte Verseifung zu Phenylessigsäure (Schmp. 77°).

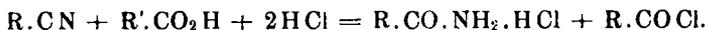
### 236. Franz Henle und Gustav Schupp:

#### Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Gemenge von Nitrilen und Aldehyden bezw. Ketonen.

Aus dem chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissenschaften in München. Eingeg. am 17. März 1905; mitgeth. in d. Sitzg. von Hrn. J. Meisenheimer.)

Als wir nach dem Pinner'schen Verfahren aus Benzonitril und Tolunitril statt der Imidoäthyläther- die Imidobenzyläther-Chlorhydrate darstellen wollten, von denen nach Analogie der Imidobutyläther etwas grössere Beständigkeit erwartet wurde, traten an ihrer Stelle Toluyramid und Benzamid in grosser Menge auf, neben Benzylchlorid. Während die Imidoäthylätherchlorhydrate erst beim Erwärmen in Amid und Chloräthyl zerfallen, wird also Benzylalkohol (höchstens) intermediär angelagert, und die entsprechende Spaltung findet schon unter den Reactionsbedingungen statt.

Der Vorgang erinnert an die Reaction von Colson<sup>1)</sup>, der aus molekularen Gemengen von Nitrilen und Carbonsäuren durch trocknen Chlorwasserstoff Amidchlorhydrate und Säurechloride erhielt:



Hiernach wäre zu erwarten, dass Aldehyde und Ketone<sup>2)</sup>, aus denen mit Chlorwasserstoff Wasser entstehen kann, in ähnlicher Weise mit Nitrilen und Chlorwasserstoff reagiren.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 121, 1155 [1895]; Ann. de Ch. et de Ph. [7] 12, 250 [1897].

<sup>2)</sup> Hier fehlt zwar das Hydroxyl, doch könnte vielleicht Chlorwasserstoff zur vorübergehenden Bildung von  $RR'C < \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix}$  führen.